

Apparate.

S. Böhm, *Doppeltes Wasserstrahlgebläse*. Das Gebläse (Fig. 31) wird mit dem Wasserleitungshahn fest verbunden, und der Wasserdruck auf das höchste gestellt. Durch den Wasserdruck werden große Luftmengen durch die Öffnungen an den Düsen mitgerissen, welche sich dann in dem Windkessel mit Wasser wieder scheiden. Die Luft entweicht durch die am oberen Teile des Windkessels angebrachte Schlaucholive, von wo sie in den Gasbrenner geleitet wird. Mit einem geeigneten Brenner kann man so hohe Hitzegrade erzeugen, daß man selbst größere Glasapp. mit dem Gebläse herstellen kann. Das Gebläse wird von SEPT. BÖHM jr., Ernstthal a. Rennsteig, hergestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 496. 12/9. [9/8.]) JUNG.



Fig. 31.

Eva v. Bahr, *Über ein Rückschlagventil*. In dem Ventil von BÖLSING (Ztschr. f. angew. Ch. 12. 711; C. 99. II. 506) wird die Glasplatte durch einen Glaskörper von besonderer Gestalt ersetzt. (Physikal. Ztschr. 14. 908. 15/9. [Juli.] Berlin.) BYK.

Henri Vigreux, *Rektifikationsaufsatz mit Mantel*. Vf. hat den früher beschriebenen App. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 1116; C. 1904. II. 1359) etwas verbessert. Der Durchmesser ist von 15—16 auf 22—23 mm vergrößert worden, wodurch es möglich wurde, jede Scheibe u. jeden Ring mit 8 anstatt mit 4 Spitzen zu versehen. Außerdem hat die Kolonne für oberhalb 100° sd. Fl. einen gläsernen Mantel erhalten. Der App. ist im Original durch eine Fig. abgebildet. Zu beziehen von LEUNE, Paris. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 868—69. 20/8.) DÜSTERBEHN.

R. V. Stanford, *Ein Verdünnungscolorimeter, nebst Bemerkungen über die Ver- suchsfehler des colorimetrischen Vergleiches*. Nach einer allgemeinen Erörterung der Gesichtspunkte, nach denen die bis dahin bekannten Colorimeter gebaut sind, wird ein *Verdünnungscolorimeter* beschrieben, das nach dem Prinzip gebaut ist, bei Anwendung gleicher Schichtendicke die stärkere der beiden Vergleichslsgg. zu verdünnen, bis beide gleich hell erscheinen. Der App. ist von A. KRÜSS, Hamburg, zu beziehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 159—70. 11/9. [14/7.] Cardiff. City Mental Hospital.) FÖRSTER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Kremann, *Chemische Dynamik und Kinetik*. Bericht über Fortschritte von Dezember 1912 bis Juni 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 85—106. 1/10.) BLOCH.

N. Bohr, *Über die Konstitution der Atome und Moleküle*. 2. (Vgl. 1. Teil S. 1006.) Vf. zeigt, daß die Anwendung der Planckschen Strahlungstheorie auf das Rutherford'sche Atommodell und die Einführung der Hypothese einer universellen Konstanz des Winkelmoments der gebundenen Elektronen zu Resultaten führt, die mit den experimentellen Tatsachen übereinstimmen. Sowohl die chemischen Eigenschaften der Elemente als auch die radioaktiven Vorgänge lassen sich von diesem Gesichtspunkt aus erklären. Es ist ferner möglich, aus der vom Vf. entwickelten Theorie die kleinste Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen zu berechnen, die nötig ist, um aus dem betreffenden Element die charakteristische X-Strahlung hervorzurufen; die theoretischen Werte stimmen hierbei annähernd mit den experimentell gefundenen überein. (Philos. Magazine [6] 26. 476—502. Sept. Kopenhagen.) BUGGE.

P. von Weimarn, *Beiträge zur dispersoidologischen Theorie der wahren Lösungen*. Die vorliegende Abhandlung des Vfs. hat zum Zweck, einige Beiträge und Verallgemeinerungen zu der *dispersoidologischen Theorie der Lsgg.* zu geben, deren anfängliche Grundzüge äußerst kurz und nur nebenhin in der bereits referierten Arbeit (Kolloidchem. Beih. 4. 178; C. 1913. I. 1383) dargestellt waren. Auf Grund der Gesamtheit der physiko-chemischen Kenntnisse, besonders auf Grund der Erscheinungen der *dispersoiden Peptisation* und der Bedingungen der Stabilität dispersoider Lsgg. stellt Vf. folgende These auf: Feste Stoffe sind praktisch unl. in denjenigen Fl., mit denen sie nicht imstande sind, sich zu solvatisieren (für W. hydratisieren) und überhaupt, denen gegenüber sie chemisch indifferent sind.“ Die *typische Löslichkeitskurve* eines in W. l. Stoffes wird eine gebrochene Kurvenlinie sein, deren Abschnitte der Sättigung im Verhältnis zu den verschiedenen Krystallhydraten entsprechen; die Menge des W. in diesen Krystallhydraten verringert sich mit der Verschiebung in das Gebiet der höheren Temp.; der letzte Abschnitt der Kurve bei höheren Temp. entspricht dem Gleichgewicht mit dem wasserfreien Stoff, und der letzte Abschnitt der Kurve, der bei den niedrigsten Temp. im Gebiet der starken Überkältung liegt, entspricht dem maximal wasserhaltigen Hydrat. Wird um ein solches Kurvensystem eine umschreibende Kurvenlinie gezogen, so, daß die wahre Kurve der Löslichkeit sie nur in wenigen ihrer Punkte berührt, und alsdann diese umschreibende Kurve (indem dem Kryohydratpunkt ausgewichen wird) nach rechts bis zur Temperaturachse verlängert, so wird eine solche umschreibende Kurve für den zu untersuchenden typischen Fall der Löslichkeit fester Stoffe in Fl. „bei mittleren Temp. ein Maximum haben, und wird zu beiden Seiten dieses Maximums zur Temperaturachse abfallen und an ihren Enden diese Achse fast berühren“. Diese theoretische Löslichkeitskurve wird diskutiert, und folgende Schlüsse werden daraus gezogen: „Ein Stoff, der W. äußerst fest (statisch-chemisch) in grobdispersen Krystallhydraten in weitem Temperaturintervall festhält, wird in diesem Temperaturintervall wenig löslich sein, wenn der Stoff vollkommen oder fast vollkommen mit W. gesättigt ist; dagegen wird ein Stoff, welcher in weitem Temperaturintervall sich aus der Lsg. in wasserfreien Krystallen ausscheidet, und Krystallhydrate nur bei sehr niedrigen Temp. ausscheidet, merklich löslich sein“.

Als Beispiele von Stoffen der ersten Kategorie können $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ und $MnSO_4 \cdot H_2O$ bei hohen Temp. dienen ($MnSO_4 \cdot H_2O$ -Löslichkeit bei 200° praktisch gleich Null); zur zweiten Kategorie kann man z. B. NaCl und KCl rechnen, in deren Lsg. zweifellos Hydrate mit stark abgeschwächter (dynamisch-chemischer) Bindung vorhanden sind. Des weiteren leitet Vf. ab, daß „die Löslichkeit bedingt ist durch das W. mit abgeschwächter (dynamisch-chemischer) Bindung, wobei die Bedeutung der Intensität dieser abgeschwächten Bindung sich in bestimmten Grenzen befinden muß; ein Überschreiten derselben bedeutet eine Verringerung

der Löslichkeit, eine vollkommene Abschwächung oder eine Vernichtung der Hydratbildung, ebenso wie auch ihre feste Verb. (maximal mögliche Wassermenge) ein Fallen der Löslichkeit bis zum Nullwert bedeuten“. Auf Grund der Unters. der ultramikroskopischen Struktur der wahren Lsgg. und ihrer Veränderung nach der oben angeführten idealen Löslichkeitskurve (*Lsgg. von NaCl in 99,4 und 99% A. und zwei Lsgg. von S. in 99,4% A.*) wird geschlossen, daß „die maximale Löslichkeit eines festen Stoffes des besprochenen Typus dadurch erreicht wird, daß die Hydratteilchen sich, soweit ihnen das ihren physikalischen Eigenschaften nach möglich ist, den Tröpfchen des reinen Lösungsmittels derselben Masse, die wir in Gedanken im Innern des Lösungsmittels ausscheiden, nähern“. Auf die Frage, warum man die großen Hydratteilchen im Ultramikroskop nicht wahrnehmen kann, antwortet der Vf. dahin, daß zur Sichtbarmachung der Teilchen im Ultramikroskop ein bedeutender Unterschied der optischen Eigenschaften der dispersen Phase und des Dispersionsmittels erforderlich ist, welcher in dem betrachteten Falle fehlt.

Im letzten Abschnitt der Abhandlung bespricht Vf. den Mechanismus des wahren Lösens; *Unterschiede zwischen den Grenzfällen wahrer und dispersoider Lsgg., sowie statische und dynamische chemische Verbb.* Die hier erhaltenen Schlußfolgerungen können dahin zusammengefaßt werden, daß: 1. „Energetisch besteht der Prozeß des Lösens in der Veränderung der Oberflächenenergie auf dem Wege der Verminderung der Oberflächenspannung und darauffolgender Kompensation des Kontraktionsbestrebens der übrig gebliebenen Oberflächenenergie durch die Energie der Bewegung der Fl.“ 2. „Im typischen Fall einer wahren Lsg. wird das kontraktive Bestreben der Oberflächenenergie vollständig durch die Bewegungsenergie der Fl. kompensiert, wobei die Menge der Oberflächenenergie, die der Kompensation unterliegt, sehr klein ist; daher ist verständlich, daß die homogene Verteilung der dispersen Phase sich mit der Zeit nicht ändert.“ (Die sekundären Prozesse, wie z. B. Hydrolyse mit B. eines Nd., sind ausgeschlossen.) „Im typischen Fall der dispersoiden Lsg. eines zum Dispersionsmittel praktisch vollständig indifferenten Stoffes kann das kontraktive Bestreben des ungeheueren Vorrates an Oberflächenenergie nicht durch die Bewegungsenergie der Fl. kompensiert werden, und daher können derartige Lsgg. die homogene Verteilung der dispersen Phase auf bemerkbare Zeitintervalle nur bei außerordentlich geringen Konzentrationen bewahren.“

Das Vorhandensein des Prozesses *des dispersoiden Parasitismus* und anderer stabilisierender Prozesse, wie *der Erscheinungen der Übersättigung* und ähnlicher, gleichen die Unterschiede zwischen diesen beiden äußersten Fällen der wahren und der dispersoiden Lsgg. aus. Die solvatierten Teilchen, die sich in wahren Lsgg. befinden, muß man, zum Unterschiede von den gewöhnlichen *statischen* (Verbb. im Sinne WALD-OSTWALDS) *chemischen Verbb., dynamische chemische Verbb.* nennen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 298—308. Juni. [8/4.] St. Petersburg. Berginst. Physik.-Chem. Lab.) FISCHER.

A. Gorbow und W. Mitkiewicz, *Über die Verbrennung der Luft im elektrischen Bogen.* Die vorliegende Arbeit bezweckt, eine möglichst genaue Beschreibung des *Verbrennungsprozesses der Luft im elektrischen Bogen* zu geben, welcher in den technischen App. stattfindet. Die zahlreichen experimentellen Resultate der Vf. sind erhalten worden für einen Ofen von BIRKELAND-EYDE (kleines Modell) u. mehrere Öfen der Konstruktion der Vf. (vgl. SSAPOSHNIKOW: „Salpetersäure und Salpeter aus Luft“, St. Petersburg 1911, in russischer Sprache). Die allgemein erhaltenen Resultate sind die folgenden: Die Abhängigkeit zwischen den resultierenden Prozenten c an Stickoxyd, welches sich im Bogen bildet, dem Volumen der durchgeströmten Luft δ in 1 Stde. für jedes Kilowatt ($\delta = \frac{v}{h \cdot kw}$)

und der Anzahl Grammen an erhaltener HNO_3 kann durch die Gleichung: $\frac{8}{225} G = c \delta$ (I.) wiedergegeben werden. Diese Relation ist nicht nur der Form nach, sondern auch dem Sinn nach analog der Gasgleichung von CLAPEYRON: $RT = pv$. Die Gleichung ist ganz allgemein, und sie enthält keine Größen, welche von der Ofenkonstruktion abhängen. Aus dieser Gleichung lassen sich zwei allgemeine Schlußfolgerungen ziehen, welche gleichfalls vom App. unabhängig sind, nämlich: 1. Daß bei gegebener Durchströmungsgeschwindigkeit der Luft durch den Ofen (bei konstantem Gehalt an NO) die Ausbeute an Grammen HNO_3 pro 1 Kilowatt um so größer ist, je kleiner die den Bogen speisenden Kilowatte sind. Als minimale Grenze der anzuwendenden Kilowatt ist diejenige zu betrachten, wo der Bogen reißt. 2. Dieselbe Ausbeute an HNO_3 läßt sich erreichen bei verschiedenen Konzentrationen von NO, wenn bei konstanter Intensität des Bogens der %-Gehalt an NO umgekehrt proportional ist der Geschwindigkeit der durchströmenden Luft. Die allgemeine Abhängigkeit zwischen der Durchströmungsgeschwindigkeit und dem %-Gehalt an NO in den Gasen, welche den Ofen verlassen, kann a priori abgeleitet werden, wenn man annimmt, daß die Abweichung der technischen Vorrichtungen von den idealen darin besteht, daß zu der in Wirklichkeit angewandten Durchströmungsgeschwindigkeit sich eine weitere hinzuaddiert. Berücksichtigt man dieses, so kann bei den praktisch zu erhaltenden Konzentrationen der Stickoxyde diese Abweichung wiedergegeben werden durch $c = \frac{b}{\delta + \alpha}$ (II.), wo b die maximale Anzahl Gramme HNO_3 , welche der gegebene Ofen in 128 Sek. produzieren kann, α eine Größe, welche äquivalent ist einer gewissen Durchströmungsgeschwindigkeit der Luft, und die die Abweichung des Ofens von den idealen Anforderungen charakterisiert, bedeuten. Durch b und α wird der Nutzeffekt bestimmt. Aus Gleichung II. folgt, daß $\delta = \frac{\alpha (b' - c)}{c}$ (II. bis). Aus den Gleichungen I. und II. bis kann man ableiten, daß:

$$G = \frac{225}{8} \alpha (b' - c) \quad \text{(III.)} \quad \left(b' = \frac{b}{\alpha} \right),$$

d. h. den Zusammenhang zwischen der Anzahl Gramme HNO_3 pro 1 Kilowatt h u. den Prozenten an NO. Die Gleichungen I. und II. ergeben den Zusammenhang zwischen der Anzahl Gramme HNO_3 in 1 Kilowattstunde und:

$$\delta \cdot G = \frac{225}{8} \cdot \frac{b}{\delta + \alpha} \cdot \delta \quad \text{(IV.)}$$

Nach der Ansicht der Vff. sind die Gleichungen II., II. bis, III. u. IV. gleichfalls allgemein und für jede Ofenkonstruktion anwendbar. Aus der Gleichung III. und der oben angeführten Folgerung aus Gleichung I. läßt sich ableiten, daß für jede Ofenkonstruktion nicht eine Gleichung vom Typus III. gültig ist, sondern deren mehrere, entsprechend der verschiedenen Ausnutzung der Energie. Der „normalen Intensität“ entspricht ein Maximum der Energieausnutzung, und „normale“ Konstanten der Gleichungen II., III. und IV. Auf Grund ihrer experimentellen Resultate kommen die Vff. zu derselben Ansicht wie GRAU, RUSS u. BRION, daß in dieser Reihe der Gleichungen bei variablem α und b (innerhalb gewisser Konzentrationen) ihr Verhältnis dasselbe bleibt, entsprechend dem theoretischen Wert an Prozenten NO, d. h.: $\frac{b''}{\alpha''} = \frac{b'''}{\alpha'''} = \text{Konst.} = b' = C_{\text{max}}$. Die Konstanz der Größe b' folgt aus den oben angeführten Gleichungen. Des weiteren kommen Vff. zu der Schlußfolgerung, daß die Konzentration der Stickoxyde im

Moment des „Abreißens“ des Bogens nicht von dessen Intensität abhängig ist und fast nicht von der Konstruktion des Ofens abhängt, dieselbe charakterisiert nur den „Typus“ des Ofens. Obige konstante Größe ist dermaßen charakteristisch, daß Vf. unter Zugrundelegung derselben das praktisch erreichbare Maximum der Ausbeute an HNO_3 pro 1 Kilowatt und Stunde berechnen konnten. Bezüglich der Größen b , b' und α wird angegeben, daß dieselben hauptsächlich die Dichte der Energie in demjenigen Gebiet charakterisieren, wo sich NO bildet; bei dem gegenwärtigen Stande der Öfen können diese Größen noch erhöht werden; es ist vorteilhaft, die Größe α möglichst klein zu erhalten.

Zum Schluß weisen die Vf. auf einige von ihnen nicht berührte Umstände bei der Verbrennung von Luft im elektrischen Bogen, hauptsächlich bezüglich der Anlage und Größenverhältnisse der Öfen. Die sehr zahlreichen Messungen der Vf. sind in Diagramme aufgetragen, auf die hier nur hingewiesen werden kann. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1109—36. 20/8. [4/4.] St. Petersburg.) FISCHER.

P. Kandidow, *Über den Einfluß der Temperatur auf elektrocapillare Erscheinungen*. In der Literatur sind keine Angaben vorhanden, welche den *Einfluß der Temp. auf elektrocapillare Erscheinungen* behandeln. Die Lücke versucht Vf. auf Veranlassung von LASAREW auszufüllen durch Best. der Angaben eines OSTWALD'schen *Capillarelektrometers* bei verschiedenen Temp. Eine große Anzahl von Best., mit drei Elektrometern verschiedener Empfindlichkeit, ergaben, daß der Einfluß der Temp. im Temperaturintervall $17-65^\circ$ ein minimaler ist und 1% nicht übersteigt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 45. 207—9. September. Moskau. Städt. Univ. von SCHANIAWSKI. LEBEDEW-Lab.) FISCHER.

R. A. Millikan, *Über die elektrische Elementarladung und die Avogadro'sche Konstante*. (Vgl. MILLIKAN und FLETCHER, Physikal. Ztschr. 12. 161; C. 1911. I. 1027.) Vf. sucht die direkte Best. des elektrischen Elementarquantums so weit zu verfeinern, daß es als Grundwert für die absol. Atomgrößen, z. B. die Anzahl der Moleküle im Mol, dienen kann. Die von ihm vorgenommenen Verbesserungen sind die folgenden. Der Koeffizient der inneren Reibung der Luft, in der die Tropfen fallen und steigen, wird neu bestimmt. Das optische System wird verbessert, wodurch eine genauere Best. des Tropfenradius erzielt wird. Er trifft eine Anordnung zur Geschwindigkeitsbeobachtung bei allen Drucken u. schaltet durch gute Temperaturkonstanz die Konvektion vollkommener aus. Der experimentelle Nachweis für die der Methode zugrunde liegenden Annahmen wird erbracht, nämlich daß eine Ladung die Bremswrkg. des Mediums auf den geladenen Körper nicht ändert, daß die Öltropfen wesentlich wie feste Kugeln wirken, und daß die D. der Öltropfen dieselbe ist wie die des Öles in großer Menge. Vf. erhält so die folgenden Fundamentalwerte: Elektrische Elementarladung $e = 4,744 \pm 0,009 \cdot 10^{-10}$, Anzahl der Moleküle im Grammmolekül $N = 6,062 \pm 0,012 \cdot 10^{23}$, kinetische Energie der Bewegung eines Moleküls bei 0° $E = 5,621 \pm 0,010 \cdot 10^{-4}$, PLANCK'sches Wirkungsquantum $h = 6,621 \pm 0,025 \cdot 10^{-27}$, Konstante des WIEN'schen Verschiebungsgesetzes $c_2 = 1,4470 \pm 0,0030$. (Physikal. Ztschr. 14. 796—812. 1/9. [3/6.] Univ. Chicago. RYERSON Physical Lab.) BYK.

E. M. Wellisch und J. W. Woodrow, *Experimente über „kolonnenförmige“ Ionisation*. (Philos. Magazine [6] 26. 511—28. Sept. [4/6.] Yale Univ. Sloane Lab.; — C. 1913. II. 1191.) BUGGE.

R. D. Kleeman, *Die unstabile Natur des Ions in einem Gas*. Im allgemeinen wird angenommen, daß die Ionen in einem Gas bei konstanter Temp. stabil sind.

Dies trifft jedoch nicht zu, wie sich aus thermodynamischen Überlegungen ergibt. Es läßt sich zeigen, daß ein komplexes Ion sich hinsichtlich des Grades seiner Komplexität ständig ändert, und daß diese Änderungen denselben Gesetzen der Thermodynamik u. Massenwirkung gehorchen wie die Erscheinungen der chemischen Dissoziation. Die „Lebensdauer“ eines elementaren negativen Ions oder eines Ionenaggregates hängt sehr von der Natur des Gases ab, in dem die Ionenbildung stattfindet. Sie wird ferner stark beeinflußt durch geringe Beimischungen eines anderen Gases. Der Wert für die Lebensdauer eines Ionenaggregats in einem Gas bei gewöhnlichem Druck kann zwischen mehreren Sekunden und Bruchteilen einer Sekunde liegen. Der Größenordnung nach ist die Lebensdauer eines elementaren negativen Ions ca. $\frac{1}{100}$ von der Lebensdauer eines Ionenaggregats. Diese Feststellungen sind von Wichtigkeit für die Unters. der Bewegung eines negativen Ions in einem Gas unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes, sowie für die Deutung der Resultate der Unterss. über Ionisation durch Stoß (TOWNSEND). Über die Lebensdauer eines positiven elementaren Ions oder eines Ionenaggregats läßt sich nichts Sicheres aussagen; wahrscheinlich ist sie größer als die der negativen Ionen. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 263—79. 8/9. [19/5*.] EMMANUEL COLL.)

BUGGE.

O. W. Richardson, *Die Ionen aus heißen Salzen*. (Vgl. folg. Referat.) Vf. ermittelte die spezifische Ladung (das „elektrische Mol.-Gew.“) der Ionen, die aus folgenden Salzen beim Erhitzen auf Platin emittiert werden: *Zinkjodid, Cadmiumjodid, Calciumjodid, Calciumbromid, Calciumfluorid, Strontiumjodid, Bariumjodid, Ferrichlorid und Manganochlorid*.

1. Positive Ionen. ZnJ_2 gibt, frisch erhitzt, Ionen vom elektrischen At.-Gew. $m/H = 31,6$ ab; der Wert für Zn_{++} würde 32,7 sein. Ältere Präparate gaben Ionen vom elektrischen At.-Gew. 19,2 ab; dieser Wert deutet auf die Ggw. von Na als Verunreinigung hin. Praktisch sind also alle emittierten Ionen Zn_{++} und nicht Zn_+ . CdJ_2 . Einwertige Ionen (Cd_+) wurden nicht beobachtet; die emittierten Ionen sind zweiwertig (Cd_{++}); außerdem treten K_+ und Na_+ als Verunreinigungen auf. SrJ_2 gibt eine Emission von Ionen, für die m/H einen Wert hat, der Sr_+ entspricht (87,6). $FeCl_3$ gibt bei niedriger Temp. (518°) kurze Zeit positive Ionen ab, deren m/H -Werte nur die Ggw. von K_+ als Verunreinigung anzeigen. $MnCl_2$ emittiert Ionen, deren elektrisches Mol.-Gew. von 33,9 auf 79,4 ansteigt und dann wieder auf 39,2 fällt. Wahrscheinlich liegt eine Emission von gemischten Ionen vor ($Mn_{++} = 27,5$, $Mn_+ = 55$, $MnCl_+ = 90,4$, $Na_+ = 23$, $K_+ = 39,1$).

2. Negative Ionen. Außer verschiedenen Oxyden haben folgende Salze die Fähigkeit, bei relativ niedriger Temp. negative Ionen zu emittieren: CaJ_2 , SrJ_2 , BaJ_2 , CdJ_2 , CaF_2 , $CaBr_2$, $MnCl_2$ und $FeCl_3$. Im allgemeinen sind nicht alle von diesen Verb. abgegebenen negativen Ionen Elektronen, sondern zum Teil bestehen sie aus Gemischen von Elektronen und schweren Ionen. Genauer untersucht wurde das Verhältnis zwischen negativen Elektronen u. schweren negativen Ionen unter verschiedenen Bedingungen beim CaJ_2 . Bei niederen Temp. besteht die negative Emission vorwiegend aus schweren Ionen. Mit wachsender Temp. nimmt die Emission rapide zu, wobei aber der Anteil der schweren Ionen sich beständig verringert, und derjenige der Elektronen zunimmt. Bei ca. 700° wird praktisch der ganze Strom von Elektronen getragen. Messungen von m/H bei 325°, wo die Ggw. von Elektronen vernachlässigt werden kann, zeigten, daß die emittierten negativen Ionen bei dieser Temp. Jodatome sind, die mit einem Elektron verbunden sind (J_-). Ähnliche Resultate ergab die Unters. von SrJ_2 u. BaJ_2 . CdJ_2 erwies sich nur einer qualitativen Unters. zugänglich, deren Ergebnisse auf analoge Verhältnisse wie bei den Erdalkalijodiden hinwiesen. $FeCl_3$ gab eine vorübergehende negative Emission, die aber nicht gemessen werden konnte. Die mit $MnCl_2$ erhaltenen Werte von

m/H lassen auf die Ggw. von schweren negativen Ionen von Molekül- oder Atomgröße schließen. CaF_2 emittiert negative Ionen, die auch schon zu Anfang einen größeren Prozentsatz von Elektronen enthalten. Die negativen Ionen aus CaBr_2 sind bei ca. 526° Bromatome, die mit einem Elektron verbunden sind (Br_-). (Philos. Magazine [6] 26. 452—72. Sept. Princeton. N. J. PALMER Phys. Lab.) BUGGE.

H. L. Cooke und O. W. Richardson, *Die Absorption der Wärme, die durch die Emission der Ionen aus heißen Körpern erzeugt wird.* (Vgl. S. 121.) Ähnliche Vers., wie sie früher mit Osmium angestellt worden sind, wurden mit *Platindrähten*, die mit einer Schicht von Calciumoxyd bedeckt waren, sowie mit *Wolframdrähten* ausgeführt. Das Verhalten der Pt-Drähte mit Kalkschicht unterscheidet sich wesentlich vom Verhalten der Osmium- u. Wolframdrähte. Bei den letzteren verlaufen die thermischen Änderungen bei An- und Abstellung des thermionischen Stromes innerhalb weniger Sekunden. Bei den Pt-Drähten mit CaO -Überzug war es fraglich, ob die entsprechenden Änderungen innerhalb einer Zeit von ca. 10 Minuten vollständig waren. Möglicherweise kommen hier elektrolytische Vorgänge im CaO in Betracht, die durch den thermionischen Strom herbeigeführt werden und eine Zunahme des Strahlungsvermögens der CaO -Oberfläche bewirken. Die Wolframdrähte zeigten (wie Osmium) einen Abkühlungseffekt beim Anlassen des thermionischen Stromes, der gleich war dem Wärmeeffekt beim Aufhören des Stromes. — In der oben erwähnten früheren Arbeit wurde angenommen, daß Φ mit Θ wächst. Diese Annahme hat sich experimentell nicht bestätigen können. (Philos. Magazine [6] 26. 472—76. Sept. Princeton. N. J. PALMER Phys. Lab.) BUGGE.

A. E. Oxley, *Der Einfluß der molekularen Konstitution und der Temperatur auf die magnetische Suszeptibilität.* Vorläufige Mitteilung. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 65; C. 1913. I. 1322.) Vf. untersuchte an ca. 30 organischen und einigen anorganischen Substanzen die Änderung der spezifischen *diamagnetischen Suszeptibilität* χ mit der Temp. innerhalb eines Bereichs von ca. 250° . Im allgemeinen nimmt der Wert von χ beim Übergang vom fl. zum festen Zustand um 5% ab. Bei Unterkühlung oder Gelbbildung ist keine Diskontinuität zu beobachten; tritt Kristallisation ein, so nimmt χ ab. Beim Erwärmen bleibt χ konstant, bis der normale Schmp. erreicht ist; während des Schmelzens nimmt χ zu. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 282—83. 8/9. [14/7.] Trinity Coll.) BUGGE.

K. Leontiew, *Über den Temperatursprung an der Grenze eines Gases und einer adsorbierenden Wand.* Die vorliegende Abhandlung bezweckt die Abhängigkeit des Temperatursprunges in einer Reihe von Gasen, welche durch eine reine Glaswand stark adsorbiert werden, von der Temp. zu untersuchen. Die Messungen sind nach der Methode von SMOLUCHOWSKI (Ann. der Physik 64. 101 [1898]) an den Stoffen *Luft*, *Ammoniak*, *Methylamin*, *Äthylamin*, *Chlormethyl*, *Brommethyl*, *Chloräthyl* u. *Methyläther* ausgeführt worden. Die Form der erhaltenen Kurven (Tempp. als Abszissen, Temperatursprung als Ordinaten) kann erklärt werden, wenn man mit LASAREW annimmt, daß auf die Größe des Temperatursprunges die *Absorption des Gases durch die Glaswand von Wrkg. ist.* Bei niedrigen Tempp. bildet sich auf der Wand eine Gashaut, wodurch die besten Bedingungen für den Temperaturausgleich der Wand und des Gases geschaffen werden. Bei Erhöhung der Temp. wird die adsorbierte Schicht dünner und der Temperatursprung größer. Bei einer bestimmten Temp. wird die Dicke der adsorbierten Schicht lediglich durch die Gesamtzahl der Gasmoleküle bedingt, u. das Verhalten eines adsorbierbaren Gases nähert sich demjenigen eines nichtadsorbierbaren. Die Veränderung des Temperatursprunges mit steigender Temp. kann nicht allein der Veränderung des Wärme-

leitfähigkeitskoeffizienten zugeschrieben werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 45. 210—18. September. [Januar.] Moskau. Städt. Univ. v. SCHANIAWSKI. Lab. von LEBEDEW.) FISCHER.

E. C. C. Baly, *Das photochemische Äquivalent. p-Aminobenzaldehyd in A.* ist eine mattgelbe Lsg., die bei Zusatz von 1 Mol. alkoh. HCl rot und bei Zusatz von 2 Mol. HCl farblos unter B. des Hydrochlorids wird. Vf. faßt die erste Farbänderung als Öffnung des elektromagnetischen Feldes der Atome auf, die die nötige Energie zur B. des Hydrochlorids zuführt. Ähnlich deutet er das optisch erkennbare Zwischenstadium bei B. von Sulfosäuren. Da bei photochemischen Prozessen in Lsg. hiernach die Energie zum Teil aus dem Lösungsmittel, nicht aber aus dem Lichte entnommen wird, so kann das PLANCK-EINSTEINSche photochemische Äquivalentgesetz für Lsgg. nicht genau richtig sein. (Physikal. Ztschr. 14. 893—96. 15/9. [27/7.] Univ. Liverpool.) BYK.

H. B. Keene, *Über den Durchgang von Röntgenstrahlen durch Metalle.* Vf. beschreibt einige ähnliche Erscheinungen wie HUPKA (vgl. S. 1019), die er beobachtet hat. (Physikal. Ztschr. 14. 903—4. 15/8. [19/7.] Univ. Birmingham.) BYK.

O. Geschöser, *Die Erzeugung von Kathodenstrahlen in Luft von Atmosphärendruck.* Ein isolierter Bunsenbrenner als negativer Pol eines Funkeninduktors soll bei Atmosphärendruck Kathodenstrahlen abgeben, die durch ihre photographischen, elektrischen u. Phosphoreszenz erregenden Wrkkg. charakterisiert werden. (Physikal. Ztschr. 14. 815—16. 1/9. [27/6.]) BYK.

R. Whiddington, *Mitteilung über die Absorption von Kathodenstrahlen durch Metallfolien.* (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 144; C. 1913. I. 1323.) Vf. führte Verss. mit Kathodenstrahlen von bestimmter Geschwindigkeit aus, um die Zahl der beim Durchgang durch Metalle absorbierten Strahlen zu ermitteln. LENARD, SEITZ und andere Forscher fanden ein exponentiales Absorptionsgesetz von der Form $J = J_0 e^{-\lambda x}$ (J_0 = Kathodenstrahlenstrom, der auf eine Metallfolie von der Dicke x auftrifft, J = entsprechender austretender Strom, λ = Absorptionskoeffizient, der für jede bestimmte Geschwindigkeit konstant ist, sich aber mit der vierten Potenz der Geschwindigkeit der einfallenden Kathodenstrahlen ändert). Vf. stellte fest, daß in keinem der von ihm untersuchten Fälle dies Gesetz allgemeine Gültigkeit hat. Untersucht wurden Absorptionsschirme aus Gold, Silber, Kupfer und Aluminium. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 280—81. 8/9. [17/6.] St JOHN's Coll.) BUGGE.

J. A. Gray, *Bemerkungen über β - und γ -Strahlen.* Vf. diskutiert den Einfluß der Streuung auf die Ionisationskurven und auf die Messung der γ -Strahlenaktivität. Die Diskussion entzieht sich auszugsweiser Wiedergabe. (Philos. Magazine [6] 26. 540—44. Sept. Montreal. MC GILL Univ.) BUGGE.

E. Oosterhuis, *Die Abweichungen vom Curieschen Gesetz im Zusammenhang mit der Nullpunktenergie.* Die Annahme einer Nullpunktenergie für die Rotation der Moleküle findet eine wichtige Stütze in den Beobachtungen der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen; denn mit Hilfe dieser Annahme gelingt es, die Mehrzahl der bei niedrigen Temp. gefundenen Abweichungen vom CURIESchen Gesetz (Suszeptibilität umgekehrt proportional der absol. Temp.), welche sich hauptsächlich auf drei anscheinend sehr verschiedene Typen zurückführen lassen, unter einem Gesichtspunkt zu vereinigen und auch quantitativ befriedigend zu erklären (Physikal. Ztschr. 14. 862—67. 15/9. [31/7.]) BYK.

Ludwig Flamm, *Zur α -Strahlung dicker Schichten.* (Vgl. E. v. SCHWEIDLER, S. 409.) Es wird gezeigt, wie man den SCHWEIDLERSchen Ansatz exakt integrieren und rechnerisch verwerthen kann. (Physikal. Ztschr. 14. 812—15. 1/9. [30/6.] Wien. Physikal. Lab. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Lise Meitner und Otto Hahn, *Über die Verteilung der γ -Strahlen auf die einzelnen Produkte der Thoriumreihe.* Th X besitzt eine γ -Strahlung, deren Absorbierbarkeit größer ist als die durchschnittliche Absorbierbarkeit der γ -Strahlen der aktiven Niederschläge. Beim Th B wird eine γ -Strahlung nachgewiesen, die zur Hälfte in einer Schicht von etwa 1 mm Pb absorbiert wird und sich bei den von den Vf. eingehaltenen Versuchsbedingungen im Maximum zu 22% an der gesamten γ -Strahlung beteiligt. Wenn Th C überhaupt γ -Strahlen emittiert, so ist ihr Durchdringungsvermögen jedenfalls in dem untersuchten Schichtdickenbereich zwischen 0 u. 19 mm Pb mit dem der Th D- γ -Strahlen identisch. (Physikal. Ztschr. 14. 873—77. 15/9. [29/7.] Berlin-Dahlem. Kaiser Wilhelm-Inst. Lab. f. Chemie.) BYK.

G. H. Livens, *Über die Veränderlichkeit von Absorptionsspektren. I.* (Vgl. GUY, SCHAEFFER und JONES, Physikal. Ztschr. 14. 248; C. 1913. I. 1655; R. A. HOUSTOUN, S. 14.) Vf. entwickelt mathematisch die Beziehung zwischen elektrischer Kraft u. Polarisierung in einem Medium, in dem sich ebene, homogene Lichtwellen einer bestimmten Schwingungszahl fortpflanzen. (Physikal. Ztschr. 14. 841 bis 844. 1/9. [Juli.] Sheffield.) BYK.

E. Oettinger, *Optik des gesamten Spektrums.* Bericht über Fortschritte vom 1. Juli bis 31. Dezember 1912. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 73—84. 1/10.) BLOCH.

G. H. Livens, *Über das wirkliche optische Drehungsvermögen von Lösungen.* (Vgl. S. 1111.) Vf. setzt die schon früher begonnenen Erörterungen über die Änderung der spezifischen Drehung (vgl. auch S. 567) gelöster Substanzen fort. Besonders berücksichtigt wird der Einfluß der elektrolytischen Dissoziation, der B. von Molekularaggregaten und anderer als Ursachen einer Veränderung des Drehungsvermögens in Betracht kommender Wrkgg. Es zeigt sich, daß die vom Vf. vorgeschlagene Erklärungsweise, die eine Änderung der Geschwindigkeit der Lichtwellen beim Durchgang durch die Lsg. annimmt, nur teilweise den beobachteten Tatsachen Rechnung trägt. (Philos. Magazine [6] 26. 535—39. Sept. Cambridge.) BUGGE.

R. Ladenburg und F. Reiche, *Über selektive Absorption.* Zum Teil schon S. 1193 referiert. — Vf. definieren zwei verschiedene Arten *selektiver Absorption*: die Gesamtabsorption, bei der die Lichtquelle ein schmaler Streifen aus einem kontinuierlichen Spektrum ist, und die Linienabsorption, wenn als Lichtquelle eine Spektrallinie dient, die von einem Körper emittiert wird, der mit dem absorbierenden identisch ist. Beide Arten von Absorption können unter Voraussetzung der Gültigkeit der DRUDEschen Dispersionstheorie und der aus ihr abgeleiteten Absorptionskurve berechnet werden. Die Gesamtabsorption ist der Breite des ausgeschnittenen Spektralstreifens umgekehrt proportional. Die Linienabsorption strebt in erster Annäherung bei wachsender Zahl der absorbierenden Zentren dem universalen Grenzwert $2 - \sqrt{2}$ ($\approx 60\%$) zu. Das Verhältnis der Helligkeit zweier hintereinander gestellter identischer Schichten eines selektiv emittierenden und absorbierenden Körpers zur Helligkeit der einfachen Schicht nähert sich also mit wachsender Zahl der absorbierenden Zentren dem Grenzwert $\sqrt{2}$. (Ann. der Physik [4] 42. 181—209. 26/8. [20/5.] Breslau u. Berlin.) BUGGE.

R. Ladenburg und H. Senftleben, *Über die Absorption in Natriumflammen.* (Vorläufige Mitteilung.) Vff. bestimmen die Dämpfungskonstante für die Schwingungen der Resonatoren im Atom des Na durch Vergleich der absoluten in den Na-Linien emittierten Energie mit der von einem schwarzen Körper gleicher Temp. ausgestrahlten Energie. Sie finden die Konstante in Übereinstimmung mit einer Theorie von H. A. LORENTZ, nach der die Dämpfung durch die gaskinetischen Zusammenstöße bedingt sein soll. (Die Naturwissenschaften 1. 914. 19/9. [1/9.] Breslau.) BYK.

P. von Weimarn, *Kontraktive vektorielle Volum- und Oberflächenenergien und Wärmezustand der Stoffe.* In der vorliegenden Abhandlung werden die Ausgangsthesen und wichtigsten Folgerungen aus einer demnächst erscheinenden Arbeit gegeben. (Kolloid-Zeitschrift 13. 16—19. Juli. [28/4.] und Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 930—35. St. Petersburg. Berginst. Phys.-Chem. Lab.) FISCHER.

Taffanel und Le Floch, *Über die Verbrennung gasförmiger Gemische und die Entflammungstemperaturen.* Zur Unters. der Verzögerung bei der Entflammung der Gasgemische von Methan und Luft wurden nach einer früher beschriebenen Methode (vgl. S. 218) bestimmte Mischungen dieser Gase plötzlich in ein Kölbchen eingeführt, dessen Wandungen bekannte Temp. besaßen. Ein registrierendes Manometer zeigte den Zeitpunkt der Einführung und der Entflammung des Gases an. Mit derselben Anordnung wurden nun andere Gasgemische untersucht, und zwar wurden zuerst die Entflammungstemp. der Gemische von natürlichem Grubengas mit Luft in einem Kolben von 275 ccm festgelegt:

Gasgehalt	3,0	3,9	5,2	7,0	8,2	9,2	10,1	12,0	16,0	19,0	25,0	30,0
Temp.	680°	680°	680°	675°	680°	695°	710°	710°	750°	790°	830°	875°.

Bei Anwendung eines Kölbchens von 15 ccm Inhalt lagen die Entflammungstemp. durchschnittlich 60° höher. Die Entflammungstemp. des Knallgases in einem 375 ccm-Kolben stiegen von 590° bei 15% H₂ regelmäßig bis auf 620° bei 60% H₂. Hierbei konnten Entzündungsverzögerungen bis zu 8,74 Sekunden beobachtet werden. Der Einfluß des Gefäßes ist unmerklich.

Kohlenoxyd-Luftgemische wiesen Unregelmäßigkeiten auf. Oberhalb einer bestimmten Temp., 610° für einen Kolben von 375 ccm, 625 u. 700° für 15 u. 9 ccm, fanden stets Entzündungen statt, während der CO-Gehalt zwischen 20 und 70% variierte. Unterhalb dieser Temp. traten bei 375° nur gelegentliche Entflammungen auf. Es wurden Entflammungsverzögerungen von 2—3 Sekunden festgestellt. Die Entzündungen bei tieferen Temp. zeigten aber diese Verzögerungen nicht. Die zufälligen Entflammungen sind wohl auf Spuren von Kohlenstoff zurückzuführen, die sich durch Dissoziation des CO während der kurzen Dauer der Erwärmung gebildet haben.

Die Entflammungstemp. der *Acetylen-Luftgemische* liegen bei 335° bei Gemischen von 40—55% C₂H₂, 400° bei 20% und 500° bei 10% C₂H₂.

In einem Kolben von 275 ccm entzündet sich *Äthylen* bei 487° bei 4,5—6,5% C₂H₄, *Äthan* bei 560° bei 4—8% C₂H₆ mit Verzögerungen bis zu 67 Sekunden. Die Entzündungstemp. des *Pentans* hat ein Minimum von 512° bei 2—3% C₅H₁₂, des *Handelsbenzols* von 578° bei 5% Bzl., des *Automobilhandelsbenzins* von 481° bei 2,2%, des *denaturierten Spiritus* von 450° bei 27—38% A. Die Verzögerungen sind hier mehr oder weniger erheblich. Gemische von verstaubtem Öl und Luft entzündeten sich zwischen 590 und 670° mit wenig Verzögerungen.

Während die Entflammungsverzögerung eine allgemeine Eigenschaft ist, hängt

die Entflammungstemp. von äußeren Bedingungen ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 469—71. [15/9.*]) MEYER.

Hans Thirring, *Zur Theorie der Raumgitterschwingungen und der spezifischen Wärme fester Körper.* (Vgl. BORN u. v. KARMAN, Physikal. Ztschr. 14. 65; C. 1913. I. 592.) Die BORN-KARMANSche Theorie der spezifischen Wärme regulär krystallinischer Körper läßt sich mit Hilfe von Reihenentw. vollständig durchführen. Die spezifische Wärme von *Cu*, *Steinsalz* u. *Sylvin* wird für tiefe Temp. berechnet, wobei sich Abweichungen von den beobachteten Werten von 6—16% ergeben; doch lassen sich diese theoretisch rechtfertigen. (Physikal. Ztschr. 14. 867—73. 15/9. [12/7.] Wien. Inst. f. theor. Physik d. Univ.) BYK.

Hugh Stott Taylor, *Neutralsalzwirkung bei der Esterkatalyse.* Um die reaktionsbeschleunigende Wrkg. der Neutralsalze auf die hydrolytische Spaltung der Ester zu erklären, haben ARRHENIUS u. andere angenommen, daß durch das Neutralsalz das Gleichgewicht der aktiven und inaktiven Moleküle des Substrates zugunsten der aktiven Moleküle verschoben wird. Da das alte Versuchsmaterial unzureichend war, sollte es erweitert werden, indem verschiedene Ester ein-, zwei- und dreibasischer Säuren durch Salzsäure allein und in Ggw. von Kaliumchlorid verseift wurden. Der prozentuale Anstieg der Geschwindigkeit ist dann:

$$A = 100 \frac{K_2 - K_1 \frac{\alpha_2}{\alpha_1}}{K_1 \frac{\alpha_2}{\alpha_1}},$$

wo K_1 und α_1 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und den Dissoziationsgrad der Säure in Abwesenheit des Neutralsalzes, K_2 und α_2 dieselben in Ggw. desselben bedeuten. Bei 25° wurde zu 100 ccm einer 0,1-n. HCl, oder einer 0,1-n. HCl + 1,0-n. KCl-Lsg. 1 ccm Ester gegeben und der Verseifungsfortschritt durch Titration gegen Barytlauge gemessen. Zur Unters. gelangten Methyl-, Äthyl- und Propylacetat, Glykoldiacetat und Triacetin. Obgleich bei den beiden letzten Estern eine Folgereaktion vorliegt, kann sie nach den Unterss. von JUL. MEYER (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 485; C. 1907. II. 1155) doch direkt mit der monomolekularen Hydrolyse der einbasischen Ester verglichen werden. Es ergab sich, daß die Neutralsalzwirkung bei den verschiedenen Estern gleich groß ist. Demnach scheint die Neutralsalzwirkung von dem zu hydrolysierenden Substrat unabhängig zu sein und muß auf die katalysierende Fl. zurückgeführt werden. (Meddelanden fran K. Vetenskapsakademien Nobelinstitut 2 Nr. 34. 12/8. [23/5.] Nobelinstitut. Experimentafältet.) MEYER.

Hugh Stott Taylor, *Neutralsalzwirkung und die Konzentration des Katalyten.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Eine Unters. der Hydrolysegeschwindigkeit des Äthylacetats in Lsgg. verschiedener Säurekonzentration, mit und ohne Zusatz von Chlorkalium als Neutralsalz, zeigt, daß der beschleunigende Neutralsalzeinfluß um so größer ist, je verdünnter die angewendete Säurelsg. ist. Bei Lsgg., deren Gehalt von 0,01 bis 0,5-n. Säure wächst, sinkt die Geschwindigkeitskonstante in Anwesenheit einer 1-n. KCl-Lsg. von 55 auf 41%. Ein Vergleich der Unterss. von ARRHENIUS, SPOHR u. a. über die Neutralsalzwirkg. bei der Zuckerinversion zeigt, daß hier der Einfluß gleicher Mengen Neutralsalzes bei geringer Säurekonzentration ein viel stärkerer ist als bei der Esterhydrolyse, indem hier die Geschwindigkeitskonstante bei Lsgg. von 0,03125 um 84,8, von 0,250 Sre. um nur 47,2% erhöht wird.

Die Ergebnisse dieser Unters. sprechen gegen eine Annahme SNETHLAGES,

nach der die Aktivitäten der undissoziierten, aktiven Moleküle und der Ionen von der Affinitätskonstanten der S. abhängig zu sein scheinen, unabhängig dagegen vom Lösungsmittel u. von der Natur des Substrates. Es ist dann schwer zu verstehen, warum das Verhältnis der Änderung der Neutralsalzwirkg. mit der Konzentration der S. bei der Rohrzuckerinversion so sehr verschieden ist von dem bei der Esterkatalyse. (Meddelanden fran K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2 Nr. 35. 24/7. 23/4. Nobelinstitut. Experimentalfaltet.) MEYER.

Hugh Stott Taylor, *Die katalytische Aktivität der undissoziierten Moleküle.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Unter Benutzung der von ACREE und von GOLDSCHMIDT gemachten Annahme, daß die katalytische Wirkung nicht allein von den H-Ionen, sondern auch von den undissoziierten Molekülen herrührt, wird das Verhältnis der Aktivitäten dieser beiden Faktoren aus dem in den beiden vorhergehenden Abhandlungen niedergelegten Versuchsmaterial zu bestimmen gesucht. Außerdem werden noch Verss. über die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat durch Chlorwasserstoff, Di- u. Trichloressigsäure in Ggw. und Abwesenheit ihrer Kaliumsalze ausgeführt. Die hydrolytische Aktivität ist als das Ergebnis zweier unabhängiger Funktionen zu betrachten und läßt sich durch eine Gleichung von der Form $n_H K_H + n_m K_m = R$ darstellen in der n_H und n_m die Konzentrationen der Ionen und der undissoziierten Moleküle, K_H und K_m ihre diesbezüglichen katalytischen Aktivitäten, R aber die Reaktionskonstante darstellt. Die Best. des Verhältnisses $K_m : K_H$ aus den verschiedenen Versuchsreihen führte zu Werten derselben Größenordnung. Bei der Salzsäure hat dieses Verhältnis den Wert 2, bei der Trichloressigsäure den Wert 0,35, bei der Dichloressigsäure den Wert 0,08. Diese Ergebnisse stehen mit der Annahme im Einklang, daß das undissoziierte Molekül mit wachsender Affinitätskonstante seiner Säure verhältnismäßig stärker aktiv wird. (Meddelanden fran K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut 2. Nr. 37. 23/8. 4/6. Nobelinstitut, Experimentalfaltet.) MEYER.

Georg Gehlhoff, *Über einige einfache Demonstrationsversuche mit Edelgasen.* Die starke und schnelle Absorption von Gasen bei tiefer Temp. durch Cocosnußkoble wird demonstriert u. dient zur Reindarst. von He. Reindarst. aller Edelgase durch Glimmentladung in K-Dampf nach Angaben des Vfs. Besondere Maßregeln erfordert der Nachweis von Neon in Luft wegen seiner geringen Menge. Nachweis von He in radioaktiven Substanzen. (Physikal. Ztschr. 14. 838—41. 1/9. [Juni.] Danzig-Langfuhr. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) RYK.

Anorganische Chemie.

F. E. E. Germann, *Eine Bestimmung der Dampfdruck- und Dichtekurven des Sauerstoffs und Konstruktion eines Apparats zur Bestimmung kritischer Daten.* Blei kann an Stelle von Pt als Material für Widerstandsthermometer gebraucht werden, wobei sich leicht eine Genauigkeit von 0,01° erreichen läßt. Es hat vor Pt den Vorteil, daß sein Widerstand sich im Gebiet von 20—60° absolut viel regelmäßiger ändert. Eine Vorrichtung zur Konstanthaltung der Temp. wird in folgender Weise erhalten: Das Gefäß mit dem Gase steht in einem Cu-Block, der von einer Schicht stark verd. Luft umgeben ist. Diese kommuniziert mit einem Holzkohlerohr, das nach Belieben gekühlt werden kann. Andererseits ist die Luftschicht mit einem weiten Mantelgefäß von fl. Luft umgeben. Die verd. Luft leitet noch die Wärme und vermittelt so die Abkühlung des Gasgefäßes; hat man aber die gewünschte

Temp. erreicht, so kann man die Wärmeleitung dadurch schwächen, daß man die verd. Luft auf der Holzkohle kondensiert. Da der Cu-Block seinerseits noch elektrisch geheizt werden kann, so ist dadurch eine gute Regulierung der Temp. der Gasfüllung gegeben. Indem in dem Gasgefäß verschiedene Temp. hergestellt werden und dabei jedesmal der zur Kondensation des Gases erforderliche Druck aufgesetzt wird, wird eine Dampfdruckkurve für O_2 zwischen 91° absolut (Druck 878,2 mm) u. $136,10^\circ$ absolut (Druck 23,59 Atmosphären) ermittelt. Die gleichzeitig ermittelten DD. der fl. O_2 gehen von $1,0605$ bis $100,25^\circ$ absolut bis $0,8474$ bei $136,10^\circ$ absolut. (Physikal. Ztschr. 14. 857—60. 15/9. 1913. [Okt. 1912.] Berlin. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Fritz Bulle, *Über die Dampfdruckkurve des Sauerstoffs und über eine Bestimmung der kritischen Daten von Wasserstoff.* (Vgl. vorst. Ref.) Für Messungen an H_2 werden die Dimensionen des App. der vorangehenden Mitteilung verändert. An Stelle des Cu-Blocks tritt ein Ag-Block von größerer Wärmekapazität. Das Gasgefäß wurde mit dem Block durch Messingbacken in möglichst engen thermischen Kontakt gebracht. Die Wiederholung der Messungen von GERMANN ergab eine Übereinstimmung auf wenige Zehntel Grad. Zu den Verss. mit H_2 wurde derselbe elektrolytisch entwickelt und durch h. Platinasbest von O_2 , durch P_2O_5 von H_2O befreit. Zur Kühlung diente diesmal fl. H_2 . Bei eingestellter Temp. wurde die Änderung des Gasvolumens bei wachsendem Druck verfolgt und die Temp. ermittelt, bei der gerade noch der Druck über eine endliche Volumänderung hin konstant bleibt. Dies ist die kritische Temp. Vf. erhielt so $t_c = 31,95 \pm 0,1^\circ$ absol., $p_c = 11,0$ Atmosphären. Dampfdruckwerte für H_2 wurden ermittelt zwischen $20,43^\circ$ absol. (1 Atmosphäre) und $31,85^\circ$ absol. (10,78 Atmosphären). (Physikal. Ztschr. 14. 860—62. 15/9. [22/7.] Berlin. Physik.-Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Walther Sorkau, *Zur Turbulenzreibung des Wassers.* II. (Vgl. S. 1116.) Die Berechnung des Übergangsbereiches zwischen HAGENScher und POISEUILLEScher Strömung zeigt, daß der Druck, bei dem die POISEUILLESche Strömung gerade noch beständig ist, sich bei steigender Temp. sehr rasch vermindert. Es ist daher Vorsicht bei Viscositätsmessungen im OSTWALDSchen Reibungsröhrchen in der Nähe des Siedepunktes geboten. (Physikal. Ztschr. 14. 828—31. 1/9. [18/6.] Buenos Aires. Chem. Abteilung am Instituto Nacional del Profesorado Secundario.) BYK.

Georges Claude, *Über das Trocknen der zur Verflüssigung bestimmten Luft durch Kälte.* Vf. hat sein früheres Verf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 915; C. 1910. I. 143) durch ein anderes ersetzt, bei welchem die Verwendung von A. wegfällt. Das Prinzip des neuen Verf. besteht in der Hauptsache darin, daß die entspannten Gase nicht mehr um die, sondern in den Auswechsellröhren zirkulieren, während die komprimierte Luft um diese Röhren geleitet wird. An Stelle eines vertikalen verfolgt die komprimierte Luft jetzt einen zusammengesetzt horizontalen Weg. Das fl. W. sammelt sich ohne Schwierigkeiten unten an, wo es von Zeit zu Zeit entfernt wird. Einer möglichen Schädigung durch den sich im Laufe von 15—24 Stdn. anhäufenden Reif begegnet man rechtzeitig durch Austausch des Auswechslers gegen einen anderen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 466—69. [15/9*].) DÜSTERBEHN.

Georges Claude, *Einfluß des Durchmessers auf die Potentialdifferenz an den Enden von Neonleuchtröhren.* (Vgl. S. 220.) Die Potentialdifferenz, die notwendig ist, um die Entladung in einer Leuchtröhre eintreten zu lassen, ist um so größer, je kleiner der Durchmesser der Röhre ist. Es sollte versucht werden, zwischen

der Potentialdifferenz und dem Röhrendurchmesser eine Beziehung aufzufinden. Zur Unters. gelangten sechs Röhren, die mit Neon von 2 mm Druck gefüllt und zwischen den Kupferelektroden 5 m lang waren. Der Durchmesser dieser Röhren war 5,2, 6,8, 9,6, 15, 25 u. 48 mm. Die Elektroden waren so groß, daß die größte Stromdichte stets kleiner als 0,2 Amp. pro qcm war. Die Messungen wurden mit Wechselstrom von 50 Perioden ausgeführt, wobei gleichzeitig die Spannung an den Enden der Röhren u. die Intensität des Stromes gemessen wurde. Es ergab sich, daß der Potentialabfall pro m im Innern der Röhre um so größer ist, je enger die Röhre ist. Diese Abhängigkeit läßt sich graphisch durch eine Hyperbel von der Form $y = 4800 : x$ recht genau darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 432—35. [1/9.*])

MEYER.

W. Steubing, *Fluorescenz der Elemente in der 6. Gruppe des periodischen Systems: Schwefel-, Selen-, Tellur-Dampf*. Die vier Elemente O₂, S, Se, Te zeigen in dampfförmigem Zustande Fluorescenz. Das Fluorescenzspektrum rückt mit wachsendem At.-Gew. von kürzeren zu längeren Wellen. Das Anregungsgebiet liegt bei O₂ unterhalb λ 2000 Angströmeinheiten, bei S zwischen λ 2500 und λ 3200, bei Se oberhalb λ 3000 bis ins Sichtbare, bei Te im brechbarsten Teil des Sichtbaren. Zur Erzielung der Fluorescenz ist Dampf bestimmter D. und bestimmter Temp. nötig, bei S insbesondere überhitzter Dampf von 400—500°. Die Fluorescenzspektren sind diskontinuierlich und zeigen mehr oder weniger verwaschene Liniengruppen von bandenartigem Aussehen. Durch Beimischung fremder Gase und Dämpfe wird die Fluorescenz stark geschwächt. (Physikal. Ztschr. 14. 887—93. 15/9. [30/7.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BYK.

A. Ssaposchnikow, A. Gudima und B. Kutowoi, *Der Einfluß gewisser Bedingungen auf die Oxydation von Stickstoff im elektrischen Bogen*. Der Vorgang der Oxydation von Stickstoff ist sehr komplizierter Natur und ist in hohem Maße von den verschiedensten Bedingungen abhängig, von denen zu nennen sind: Die Konstruktion und Dimensionen des verwendeten Ofens; die Geschwindigkeit des Durchblasens der Luft und der Druck derselben im Bogen; die Anwesenheit von Beimengungen wie Wasserstoff, überschüssigen Sauerstoffs, Wasserdampf usw., ferner die Natur der Elektroden. In der vorliegenden Unters. wird der *Einfluß der Geschwindigkeit des Durchblasens von Luft* auf die Ausbeute an HNO₃, der *Einfluß der Feuchtigkeit* auf die Oxydation des Stickstoffs, sowie die Wrkg. des Materials der Elektroden aufgeklärt.

Der verwendete elektrische Ofen war nach den Angaben von MITKEWITSCH u. GORBOW mit vertikalen Elektroden, konstruiert u. besaß einen langen Wasserkühler. Das Durchblasen der Luft geschah mit einem Ventilator, System MEKER, welcher gestattet, einen Überdruck von 0,6—0,75 Atmosphären zu erhalten. Beim Arbeiten mit trockner Luft wurde dieselbe durch ein System von Absorptionsflaschen mit Schwefelsäure geleitet, beim Arbeiten mit feuchter durch W. geleitet. Der verwendete Strom war ein Wechselstrom von 110 Volt und 30—60 Ampère, welcher mittels eines Öltransformators transformiert wurde. Der Energieverbrauch wurde an einem, in den Sekundärkreis eingeschalteten, Voltmeter abgelesen. Zur Ausführung der Analyse wurde die aus dem Ofen kommende Luft durch ein Glasrohr in eine Flasche von 2,5—3 l geleitet, welche, zwecks Vermeidung der Kondensation von HNO₃, auf 80° erwärmt wurde. Nachdem die Flasche mit 20—30 ccm konz. H₂SO₄ beschickt wurde und 15—25 Stdn. gestanden hat, ist die Best. der Stickoxyde mittels eines Nitrometers ausgeführt worden.

Einfluß der Durchströmungsgeschwindigkeit der Luft. Aus theoretischen Betrachtungen läßt sich ableiten, daß die Durchströmungsgeschwindigkeit der Luft

durch den Ofen auf die Ausbeute von großem Einfluß sein wird, obgleich die Bedingungen, unter welchem die größte Ausbeute an HNO_3 erzielt wird, nicht immer die günstigsten bezüglich des Stromverbrauches sein werden. Die maximale Ausbeute an Stickoxyden wurde bei Verwendung von trockener Luft bei einer Durchströmungsgeschwindigkeit von 240—300 l, und bei Verwendung feuchter Luft bei 225—230 l pro Stde. erzielt. Tabellarisch sind die erhaltenen Resultate für trockene und feuchte Luft zusammengestellt. Hier sind nur die Werte für trockene Luft angeführt:

Geschwindigkeit v , in cbm	Vol.-% NO	Volumen NO, l pro Stunde	Gewicht der HNO_3 , g pro Stunde	Ver- brauchte Kilowatt	$\frac{V}{KW}$	Ausbeute an HNO_3 , g pro 1 KW u. Stunde
0,100	2,04	2,04	5,77	0,285	0,35	20,5
0,200	2,46	4,92	13,93	0,320	0,62	43,5
0,275	2,64	7,25	20,52	0,343	0,80	60,0
0,400	2,20	8,80	24,85	0,383	1,04	65,3
0,450	2,04	9,20	26,04	0,400	1,12	65,0
0,500	1,90	9,50	26,89	0,413	1,21	63,3
0,550	1,84	10,05	28,44	0,425	1,29	67,0
0,600	1,78	10,70	30,29	0,443	1,35	68,3
0,650	1,74	11,30	31,99	0,452	1,44	70,7
0,700	1,69	11,85	33,70	0,465	1,50	72,5
0,750	1,65	12,40	35,10	0,475	1,58	74,0
0,800	1,62	12,95	36,66	0,490	1,63	74,5
0,850	1,58	13,40	37,93	0,502	1,69	75,7
0,900	1,55	13,95	39,50	0,515	1,75	76,7
0,950	1,52	14,40	40,77	0,527	1,80	77,3
1,000	1,48	14,80	41,90	0,540	1,85	77,6
1,050	1,45	15,25	43,16	0,552	1,90	78,0
1,100	1,42	15,60	44,16	0,568	1,97	77,8
1,150	1,39	16,00	45,29	0,582	1,97	77,6

Um die Möglichkeit zu haben, die erhaltenen Resultate auf einen anderen Ofen derselben Konstruktion, aber von anderen Dimensionen zu übertragen, sind in der sechsten Kolonne der Tabelle die Verhältnisse der Durchströmungsgeschwindigkeiten zu der verwendeten Arbeit angeführt. Hieraus ergibt sich, daß bei wachsender Geschwindigkeit das Verhältnis $\frac{V}{KW}$ sich vergrößert, zugleich verändert sich auch die Ausbeute an Salpetersäure nach einem ziemlich komplizierten Gesetz. Zuerst steigt die Ausbeute, und bei dem Verhältnis $\frac{V}{KW} = 1$ erreicht dieselbe ein gewisses Maximum, wonach die Ausbeute wieder sinkt. Beginnend mit dem Verhältnis 1,20—1,25 beginnt die Ausbeute wieder zu steigen u. erreicht das wirkliche Maximum bei dem Verhältnis $\frac{V}{KW} = 1,90$, wo dieselbe gleich ist 78 g Salpetersäure pro Kilowattstunde.

Einfluß der Luftfeuchtigkeit. Die Anwesenheit von Feuchtigkeit in der Luft erhöht wesentlich die Ausbeute an Stickoxyden, u. je kleiner die Geschwindigkeit der durchströmenden Luft, um so größer wird der Unterschied, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:

Durchströmungsgeschw.	100	200	300	400	500
% NO $\left\{ \begin{array}{l} \text{trockene Luft} \\ \text{feuchte Luft} \end{array} \right.$	2,05	2,50	2,6	2,2	1,9 %
	2,70	3,15	3,1	2,5	2,06 „.

Die Feuchtigkeit beschleunigt somit die Geschwindigkeit der B. von Stickoxyden.

Einfluß des Materials der Elektroden. Von den Metallelektroden erwiesen sich als am vorteilhaftesten solche aus Kupfer, bei welchen die Beständigkeit des Bogens am größten ist, und mit welchen die größten Ausbeuten an Stickoxyden erzielt wurden. Bei Verwendung von Elektroden aus *Melchior* konnte gleichfalls wie bei Kohlenelektroden ein gewisses Maximum, in der Ausbeute an Stickoxyden, bei einer Geschwindigkeit des Luftstroms von 275 l in der Stunde beobachtet werden. Elektroden aus Eisen ergaben einen wenig beständigen Bogen, desgleichen solche aus *Messing*. *Platin* als Elektrodenmaterial erweist sich vollständig unbrauchbar, da der Bogen sehr unbeständig ist und von den konischen Enden der Elektroden auf deren Seitenfläche überspringt, außerdem schmelzen dieselben sehr leicht und verlieren ihre konische Form. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1076 bis 1091. 20/8. [1/7.] St. Petersburg. Artillerie-Akad. Chem. Lab.) FISCHER.

Camille Matignon, Bildungswärme des Siliciumnitrids. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1351; C. 1912. II. 93.) Die Bildungswärme des durch Erhitzen eines Gemisches von SiO_2 und Kohle im N-Strom auf $1400\text{--}1500^\circ$ gemäß der Gleichung: $3\text{SiO}_2 + 6\text{CO} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$ entstehenden Siliciumnitrids läßt sich nur auf indirektem Wege, z. B. durch die Kenntnis eines Gleichgewichtszustandes der Rk. verbunden mit derjenigen der spezifischen Wärmen ermitteln. Gefunden wurde auf diese Weise der Wert von 159,3 Cal. = 79,6 Cal. für jedes fixierte N-Molekül. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 791—93. 20/8.) DÜSTERBEHN.

W. Winter, Ergebnisse einer Untersuchung von Metallen auf Gleichrichterwirkung. (Vgl. G. SCHULZE, Ann. der Physik [4] 28. 787; C. 1909. I. 1528.) In verd. Kalilauge sind unter geeigneten Bedingungen als Gleichrichter wirksam: Mg, Al, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Pb, Sn, Sb, Bi, Cu, Ag, Pt, Au, Cr, in verd. H_2SO_4 die gleichen Metalle außer Cr, Pt, Au und noch Hg auf Au. (Physikal. Ztschr. 14. 823—28. 1/9. [4/6.] Hagen.) BYK.

D. Dionisiew, Untersuchung des Gleichgewichtes im System MgCl_2 , NH_3 und H_2O . Die Unters. des Gleichgewichtes des genannten Systems ist zuerst von LOVÉN (Ztschr. f. anorg. Ch. 11. 404; C. 96. I. 1050) ausgeführt worden. Derselbe kam zu dem Resultat, daß in diesem System keine Doppel- und Komplexsalze des Mg gebildet werden, sowie daß die hier stattfindenden Rkk. dem Massenwirkungsgesetz gehorchen. KURILOW machte den Vf. darauf aufmerksam, daß die Messungen LOVÉNS in demjenigen Gebiet der Konz. des Mg und NH_3 ausgeführt worden sind, wo die Menge des ausfallenden $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sich vergrößert. Auf Veranlassung von KURILOW untersuchten Vf. das Gleichgewicht dieses Systems bei denjenigen Konz. des Mg, wo der Nd. sich wieder löst, zugleich wurde auch das Gleichgewicht bei wachsenden Mengen des Nd. nochmals untersucht. Zu 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. MgCl_2 wurden wechselnde Mengen $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 zugegeben, auf 250 ccm aufgefüllt u. nach 2 Tagen die Fl. und der Nd. analysiert (wachsende Mengen des Nd.). Bei den Bestst., wo die Menge des Nd. sich verkleinert, wurde zu 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. MgCl_2 bis 180 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 und steigende Mengen NH_4Cl zugegeben und die Fl. und Nd. analysiert. Bei wachsenden Mengen des Nd. gilt das Massenwirkungsgesetz,

und der Ausdruck $C = \sqrt[3]{\text{Mg} \cdot \left(\frac{\text{K} \cdot \text{NH}_3}{[\text{NH}_4] \cdot 2} \right)^2}$ ergibt eine konstante Größe, was

mit der Unters. LOVÉNS übereinstimmt. Im Gebiet des abnehmenden Nd. verändert sich die Konz. des Mg und des NH_3 in der fl. Phase nicht stetig und er-

gibt steigende und fallende Mengen von NH_3 und Mg. Durch besondere Verss. wurde nachgewiesen, daß die Schwankungen außerhalb der Fehlergrenzen der Methode liegen. Die erhaltenen Resultate lassen vermuten, daß hier entweder der Bodenkörper $\text{Mg}(\text{OH})_2$ gewissen Veränderungen unterworfen ist, oder aber, daß in diesem Konzentrationsgebiet die Ausscheidung eines Stoffes von veränderlicher Zus. erfolgt. Eine weitere Serie von Bestst., bei welchen die Analyse der flüssigen Phase nach 7 Monaten vorgenommen wurde, ergab jedoch denselben Wert der Konstanten wie bei Verss., wo die Analyse nach 2 Tagen ausgeführt war. Hieraus schließt Vf., daß in diesem Konzentrationsgebiet sich Additionsprodd. der 5. Gruppe der Systematik von KURILOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 281; C. 1912. II. 2) bilden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 905—12. 20/8. [Februar.] Warschau. Univ.) FISCHER.

L. Barthe, *Über die Aminomagnesiumphosphate*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 659; C. 1905. II. 259.) Vf. berichtet über vergebliche Verss. zur Darst. des Äthylaminomagnesiumphosphats. Die Darst. dieser Verb. gelang weder nach der Arbeitsweise von FRANÇOIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1284; C. 1908. II. 294), noch bei Verwendung des Monomagnesiumphosphats, noch nach dem Verf. von GORBENKO. Zur Darst. eines krystallinischen *Monomagnesiumphosphats*, $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, mischt man gleiche Vol. einer 2%ig. Lsg. von Magnesiumsulfat u. einer 3%ig. Lsg. von Dinatriumphosphat, läßt einige Stdn. stehen, filtriert den krystallinisch gewordenen Nd. ab, wäscht ihn mit W. aus u. trocknet ihn an der Luft. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 821—24. 20/8.) DÜSTERBEHN.

Theketh Kumaran Nair und Thomas Turner, *Der Einfluß von Temperatur und Druck auf die Flüchtigkeit von Zink und Cadmium*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 585; C. 1912. II. 98.) Eine zu Vergleichen geeignete Verflüchtigungsgeschwindigkeit von Metallen bei verschiedenen Temp. und Drucken erhält man durch Best. des Gewichtsverlustes in einer gewählten Zeiteinheit. Durch Annäherungsverss. wurde diejenige Temp. bestimmt, bei welcher in 30 Min. 1 g Metall vollständig verdampft. Es wurde gefunden, daß die *Verflüchtigungsgeschwindigkeit* von Zink und Cadmium durch sehr kleine Gasdrucke erheblich verzögert wird; H wirkt weniger als CO und dieses weniger als Luft, doch haben die Differenzen bei kleinen Drucken keine praktische Bedeutung. Ist einmal für die einzelnen Drucke eine gewisse kritische Temp. erreicht, bei welcher in 30 Min. ca. 10% verdampfen, so ist von da ab die Zunahme der Verflüchtigung der Zunahme der Temp. proportional, und zwar muß man bei Zn und Cd die Temp. um ca. 90° steigern, um die Verflüchtigung auf 100% in 30 Min. zu bringen. Das Ansteigen des Druckes bis auf 3 mm erhöht diese kritische Temp. um ca. 50°, eine spätere Erhöhung von 200 auf 600 mm erhöht die Temp. nur um ca. 120°. Die Drucktemperaturkurven für konstante Verflüchtigung steigen von 0—50 mm steil an und sind von 80 mm an wenig geneigte gerade Linien, die aber für Zn und Cd nicht parallel sind.

Von 1 g Metall werden unter p mm Luft bei t° P% in 30 Min. verflüchtigt:

Zn	p	0	0	0	3	3	3	20	50	80	200	600
	t	340	360	460	350	450	500	620	690	680	720	840
	P	5,52	15,94	99,9	1,16	49,76	99,9	99,7	99,9	83,96	87,9	98,4
Cd	p	10	10	10	50	100	400	600				
	t	330	370	450	520	560	640	680				
	P	0,72	13,08	83,68	95,75	78,16	93,12	89,79				

(Journ. Chem. Soc. London 103. 1534—43. August. Edgbaston. Univ. Metallurg. Labb.) FRANZ.

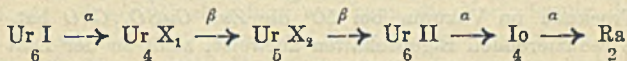
Fritz Glaser, *Über die Gewinnung radioaktiver Körper aus Thorium*. Vgl. früher (vgl. Chem.-Ztg. 37. 477; C. 1913. I. 2096) ein Verf. angegeben, nach welchem aus Monazitsand ein radioaktiver Körper erhalten wurde, dessen Halbwertsperiode wie die des *Uran X* ca. 4 Tage betrug. Es gelang aber nicht, diese Substanz aus Thoriumsalzen zu isolieren, aus denen Th X nach dem älteren Verf. mittels NH_3 von Th und RaTh getrennt werden konnte. Diese Unstimmigkeit wurde auf einen Körper zurückgeführt, der in den schwefelsauren Monazitlsg. das Th X begleitet und dessen chemisch-analytisches Verhalten scheinbar verändert. Es zeigte sich nun, daß die mit H_2SO_4 erhaltenen Th-Lsgg. aus Monazitsand stets mehr oder weniger Blei enthalten, und daß das Bleisulfat, welches das Th X begleitet, durch Adsorption dessen Unlöslichkeit bedingt, wenn man die Th-Phosphatniederschläge mit H_2SO_4 behandelt. Bei den Verss. war, um die Verhältnisse der Technik anzupassen, rohe Schwefelsäure zum Aufschließen verwendet worden, so daß bei der Abscheidung des Th-Phosphats aus der schwefelsauren Monazitlsg. mit dem Phosphat PbSO_4 ausfällt, das als Substrat für das Th X mit diesem unl. zurückbleibt, wenn die Phosphatniederschläge mit H_2SO_4 behandelt werden. Die Adsorptionsfähigkeit für Th X ist eine wesentliche Eigenschaft des *Bleisulfats*, die bei anderen Pb-Verbb. (Chlorid und Sulfid) viel weniger in Erscheinung tritt. Man kann daher das Th X dadurch vom Pb befreien, daß man das aktive PbSO_4 mit Sodalsg. behandelt, mit verd. Sodalsg. und dann mit W. auswäscht, den Rückstand in HCl löst und mit H_2S fällt. Das ausfallende PbS ist nur schwach aktiv, während fast alles Th X sich im H_2S -Filtrat befindet. Die Adsorptionsfähigkeit des PbSO_4 für radioaktive Körper ermöglicht eine leichte Abscheidungsmethode für Th X aus Th-Salzlsgg.: Man versetzt die Th-Salzlsg., die H_2SO_4 enthalten muß, unter Umrühren mit Bleiacetat, läßt den Nd. absitzen, dekantiert, filtriert und wäscht zunächst mit verd. H_2SO_4 , dann mit W. aus. Eine weitere Konzentration der Aktivität wird durch die oben beschriebene Methode der H_2S -Fällung erreicht. — Vf. bespricht ferner die Darstellungsweise des Th X durch Fällung mit Ammoniak, Abdampfen des Filtrats und Verglühen der Ammoniumsalze, die Methode der Auergesellschaft (Pat.-Anm. D. 26701, Kl. 12m, 21/3. 1912) zur Gewinnung von Th X aus Radiothor, und das Verf. von SCHWAB zur Isolierung von *Mesothorium* (Pat.-Anm. Sch. 38223, Kl. 12m, 22/4. 1911). (Chem.-Ztg. 37. 1105—6. 16/9. Wiesbaden.) BUGGE.

F. Ducelliez, *Darstellung des wasserfreien Manganjodids*. Sehr fein pulverisiertes Mn wird in Ggw. von wasserfreiem Ä. mit Jod behandelt. Das gebildete MnJ_2 scheidet sich in pulverförmigem Zustande ab und kann durch Waschen mit Ä. vom überschüssigen Jod und event. vorhandenen FeJ_2 befreit werden. Das anfangs weiße MnJ_2 bräunt sich bald ein wenig; es ist völlig l. in W. u. verbindet sich sehr leicht mit NH_3 -Gas. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 815—16. 20/8. Montpellier. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

C. Sandonnini und G. Scarpa, *Binäre Systeme aus Manganchlorür und einigen Alkalichloriden*. (Vgl. C. SANDONNINI, S. 338 und 1198.) MnCl_2 bildet mit MgCl_2 wie mit LiCl feste Lsgg. in jedem Verhältnis. Mit NaCl gibt MnCl_2 zwei Verbb. von der wahrscheinlichen Zus. $\text{NaCl} \cdot 2 \text{MnCl}_2$ und $4 \text{NaCl} \cdot \text{MnCl}_2$. Von den drei Verbb. zwischen KCl und MnCl_2 , die man bei niedriger Temp. kennt, sind bei höherer nur zwei beständig, von denen eine dem Chlormanganokalit von JOHNSTONE-LAVIS (Min. Mag. 15. 54; C. 1910. I. 959) entspricht. Im ganzen nähert sich das LiCl in seinem Verhalten gegenüber MnCl_2 dem MgCl_2 , wodurch es sich von den übrigen Alkalien unterscheidet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 163—68. 24/8. [3/8.] Padua. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

R. Gans, *Die Koercitivkraft des Nickels in ihrer Temperaturabhängigkeit*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat nach der magnetometrischen Methode die Temperaturabhängigkeit der Koercitivkraft des Ni zwischen 88° absol. u. 612° absol. gemessen und sie als eine eindeutige Temperaturfunktion unabhängig von der Vorgeschichte gefunden. Es gibt ein Formelsystem, das sich den Beobachtungen befriedigend anschließt. (Physikal. Ztschr. 14. 831. 1/9. [17/6.] La Plata-Instituto de Física.)
BYK.

K. Fajans und O. Göhring, *Über das Uran X₂ — das neue Element der Uranreihe*. Das Uran X besteht aus zwei sukzessiven Elementen: aus Ur X₁, dem die Halbwertszeit des Ur X (24,6 Tage) zukommt, und einem neuen kurzlebigen Element, dem Ur X₂. Die Halbwertszeit des Ur X₂ beträgt 1,15 Min., seine radioaktive Zerfallskonstante 0,0100 sec⁻¹. Das Ur X₂ emittiert nur harte β-Strahlen, die mit den harten β-Strahlen des Ur X (Absorptionskoeffizient im Al 15 cm⁻¹) identisch sind. Die weichen β-Strahlen des Ur X (500 cm⁻¹) müssen dem Ur X₁ zukommen. Beim Ur X₁ ließen sich harte β-Strahlen nicht nachweisen. Diese Tatsache bildet eine neue Bestätigung der Regel, daß sehr harte β-Strahlen von kurzlebigen, sehr weiche von langlebigen Elementen emittiert werden. Das Ur X₂ ist elektrochemisch edler als Ur X₁. Die chemischen Eigenschaften des Ur X₂ stehen in voller Übereinstimmung mit der Annahme, daß es in die fünfte Gruppe der letzten Horizontalreihe des periodischen Systems gehört und das Tantal zum nächsten Analogon hat. Aus obigen Tatsachen und den Gesetzen, daß bei jeder α-Strahlenumwandlung eine Verschiebung in die zweitnächste niedrigere, bei jeder β-Strahlenumwandlung in die nächste höhere Gruppe des periodischen Systems stattfindet, ergibt sich die Richtigkeit des folgenden Umwandlungsschemas des Anfanges der Uranreihe:



(Physikal. Ztschr. 14. 877—84. 15/9. [9/8.] Karlsruhe i. B. Physikal.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)
BYK.

A. v. Malinowski, *Untersuchungen über Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes*. (Vgl. WOOD, Physikal. Ztschr. 13. 353; C. 1912. I. 1962.) Vf. verfolgt die Änderung der Absorption der Resonanzstrahlung im Hg-Dampf unter Einw. des Magnetfeldes. Diese Methode ermöglicht, einige Schlüsse über die Gestalt und Breite der Linien zu ziehen, und gestattet angenäherte Schätzung der Dämpfung, welche in Schwingung gesetzte Molekularresonatoren besitzen. (Physikal. Ztschr. 14. 884—87. 15/9. [20/7.] Tübingen. Physikal. Inst. d. Univ.)
BYK.

Clifford Morgan Stubbs, *Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kupfer bei hohen Temperaturen*. (Vgl. SIEVERTS und KRUMBHAAR, Ztschr. f. physik. Ch. 74. 277; SIEVERTS, BERGNER, Ztschr. f. physik. Ch. 82. 257; C. 1910. II. 1446; 1913. I. 1266.) Die Ergebnisse und Schlüsse der im Einzelnen nicht kurz wiederzugebenden Arbeit werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die Gefrierpunktsdepression von Kupfer durch Schwefeldioxyd wurde etwa 2,54mal so groß gefunden, als erwartet werden konnte, wenn die Gasmoleküle in der Lsg. in unverändertem Zustand existierten. Erklärt wird dieses Verhalten durch die Annahme einer teilweisen Rk. des Schwefeldioxyds mit Kupfer. Eine vollständige Rk. würde dreimal die aus der Formel SO₂ berechnete Depression ergeben haben, und die Menge des gelösten Gases sollte sich mit der Kubikwurzel des Druckes ändern. SIEVERTS und KRUMBHAAR fanden jedoch, daß sich die Konzentration mit der Quadratwurzel des Druckes änderte. Die Ansicht von SIEVERTS und BERGNER, daß letzteres Resultat auch mit der Annahme einer partiellen Rk. un-

vereinbar sei, wird widerlegt, da, wenn die Rk. in der Lsg. unter Atmosphärendruck zu etwa 70% sich vollzieht, die nach dem Ausdruck $\frac{\sqrt{\text{Druck}}}{\text{Konzentration}}$ berechneten Werte unter diesen Bedingungen gute Übereinstimmung mit der Konstante von SIEVERTS und KRUMBHAAR zeigen. Eine solche Teilrk. würde eine Depression von 2,4mal der auf die Formel SO_2 berechneten ergeben, was mit dem vom Vf. bestimmten, oben angegebenen Wert in zufriedenstellender Weise übereinstimmt. Verss. über den Einfluß von überschüssigem Cuprosulfid oder -oxyd auf die durch Schwefeldioxyd verursachte Depression stützen diese Ansichten. Es wurden die Gleichgewichtsdrucke von Schwefeldioxyd im univarianten System Kupfer, Cuprooxyd, Cuprosulfid (sämtliche fest) und Schwefeldioxyd zwischen 700 und 1050° gemessen, wobei der Druck von < 1 bis 7 Atmosphären anstieg. Der hohe Wert bei 1050° spricht für die bei SIEVERTS und KRUMBHAAR angegebene „Unlöslichkeit“ von Schwefeldioxyd in festem Kupfer bei hohen Temp. und gewöhnlichen Drucken. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1445—61. August. MUSPRATT Lab. Univ. Liverpool.) BLOCH.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Über die Darstellung und die Eigenschaften eines basischen Kupfersulfats $\text{CuSO}_4, \text{CuO}$* . Die neue Verb. entspricht dem Dolerophan, welcher in den Fumarolen des Vesuvs von SCACCHI aufgefunden worden ist. Man fügt zu einer gesättigten Lsg. von Kupfersulfat in Formaldehyd des Handels, welche noch etwas krystallisiertes, pulverisiertes Kupfersulfat enthält, in der Hitze unter Umschütteln Kaliumbisulfid. Es bildet sich Cuprooxyd, welches sich in überschüssigem Kupfersulfat löst; schließlich bildet sich ein grünlicher, krystallinischer Nd., welcher nach dem Trocknen im Vakuum bei 50° die Zus. $\text{CuSO}_4, \text{CuO}$ hat. Die Verb., welche keine reduzierenden Eigenschaften aufweist, zieht an der Luft W. an und wird mehr und mehr grün; beim Erhitzen wird sie gelb und schm. zu einer roten Fl.; sie ist unl. in W., wird aber von h. W. zers. unter B. von CuSO_4 und eines Nd. von CuO ; sie l. sich in verd. SS., zers. Silbernitratlg. u. absorbiert an feuchter Luft 1 Mol. H_2O unter B. einer schiefergrünen, krystallinischen Verb. $\text{CuSO}_4, \text{Cu}(\text{OH})_2$. Bull. Soc. Chim de France [4] 13. 816—17. 20/8.—5/9. [26/7.] Lima, Peru.) BLOCH.

N. Stasewitsch, *Das Gleichgewicht im System aus Kupfernitrat, Ammoniak und Wasser*. Nach dem Beispiel der bereits ausgeführten Unterss. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 354; C. 1911. II. 191) wird nunmehr auch das obengenannte System untersucht. Zu 50 cem $\frac{1}{1}$ -n. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ wurden wachsende Mengen $\frac{1}{1}$ -n. NH_3 zugegeben und auf 250 cem aufgefüllt; dann wurde im Thermostaten bei 20° geschüttelt. Das Gleichgewicht wurde entweder nach einer Stunde oder — 3 Tagen durch Best. der Konz. in der fl. Phase von Kupfer, Salpetersäure u. des Ammoniaks untersucht, den Ammoniumgehalt berechnet Vf. aus der Differenz zwischen der Gesamtmenge Salpetersäure u. dem in Lsg. befindlichen Cu. Bei „wachsender Menge“ des Nd. variiert die Zus. desselben zwischen 2,79 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ u. 2,97 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Der Koeffizient $\text{NH}_3 : \frac{\text{Cu}}{2}$ im Nd. ergab die Werte 2,79, 2,84, 2,96, 2,97. In der fl. Phase wächst die Konz. der NH_4 -Ionen parallel mit der Konz. des angewandten Ammoniaks.

Im Gebiet der „abnehmenden Ndd.“ haben die Koeffizienten $\text{NH}_3 : \frac{\text{Cu}}{2}$ folgende Werte ergeben: 2,88, 2,89, 9,38, 114,63, 219,82, 90,33, 49,55, 31,20, 44,42, 41,24. Die Größe dieses Koeffizienten verändert sich mit der Zeit und beträgt z. B. bei demselben Versuch nach einer Stunde 3,88 und nach 3 Tagen 49,55. In diesem Gebiet konnte eine Unstetigkeit in der Zus. des Nd. beobachtet werden, u.

zwar von denjenigen Konz. an, wo die obengenannten Koeffizienten anormal zu wachsen beginnen. Das Auftreten der Unstetigkeit ist von der Zeit abhängig: nach einer Stunde vom Moment des Zusammenmischens der Reaktionskomponenten wird derselbe nicht beobachtet, dagegen sehr deutlich nach 6 Tagen. Die Unstetigkeit hängt von der Konz., Temp. und der Zeit ab und ist bei Anwendung $\frac{2}{1}$ -n. Lsgg., sowie bei 40° nicht mehr zu konstatieren.

Des weiteren bestimmt Vf. die *EMKK. der Konzentrationsketten* zusammengesetzt aus der verdünnteren Lsg. (50 ccm 1-n. CuNO_3 + 20 ccm 1-n. NH_3 verd. bis 250 ccm) u. den folgenden konzentrierteren, sowie die *spezifischen Leitfähigkeiten* u. *Auslöschungskoeffizienten* dieser Lsgg. Werden die erhaltenen Werte der EMK. und der Leitfähigkeit in ein Koordinatensystem eingetragen (NH_3 -Konz. als Abszisse, u. Leitfähigkeit oder EMK. als Ordinate), so zeigt die Kurve der spezifischen Leitfähigkeit einen Knickpunkt bei 80 ccm NH_3 , und diejenige der EMK. eine Unstetigkeit bei derjenigen NH_3 -Konz., wo die Menge des Nd. abzunehmen beginnt. Die ultramikroskopische Unters. der fl. Phase, sofort nach dem Vermischen, ergab folgende Resultate: Im Gebiet der „zunehmenden Ndd.“ wird der Lichtkegel nicht beobachtet, im Gebiet der „abnehmenden Ndd.“ wird ein kaum sichtbarer Lichtkegel wahrnehmbar. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 912—30. 20/8. [Februar.] Warschau. Univ. Chem. Lab.) FISCHER.

Charles Scott Garrett, *Die Änderung der Farbe von Metallhalogenidlösungen*. Die Molekularextinktion (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 1; C. 1913. I. 689) der n. Lsgg. von *Kupferbromid* in n. Lsgg. von Chloriden ist umso größer, je positiver das Metall des Chlorids ist; da sich dieser Reihe auch die hygroskopischen Chloride des Zn, Al, Li und H einordnen, so kann die Veränderung der Extinktion nicht durch Dehydratisierung oder Entziehung des Lösungsmittels (JONES, Ztschr. f. physik. Ch. 80. 361; C. 1912. II. 996) hervorgerufen werden. Beim *Chrombromid* ist, wenigstens nach dem zum Unterschiede von CuBr , längere Zeit erfordernden Eintritt des Gleichgewichtes, die Wrkg. der Chloride im allgemeinen die entgegengesetzte, da hier die positiveren Chloride die kleinere Wrkg. haben. Die Änderung der Farbe des CuBr_2 scheint der Menge des zugesetzten Salzes proportional zu sein und kann daher nicht unmittelbar von einer Änderung der Ionisation bestimmt sein. Andere Anionen rufen eine in der Reihe Cl , Br , NO_3 , ClO_4 , SO_4 abnehmende Änderung der Absorption hervor. Als Ursache dieser Erscheinungen, sowie der analogen Veränderungen beim CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_3 und MnCl_2 ist Komplexbildung unter Mitwrkg. des W. anzusehen, die den Metallen mit variabler Valenz zuzukommen scheint. Die sehr wenig durchsichtigen konz. Lsgg. von CuBr_2 , CuCl_2 und NiBr_2 lassen bei der spektroskopischen Unters. Anzeichen von selektiver, durch Komplexe veranlaßter Absorption erkennen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1433—44. August. Liverpool. Univ. Anorgan. Unters. Lab.) FRANZ.

H. Copaux, *Über die Konstitution der Paramolybdate und Parawolframate*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 817—21. 20/8.; C. 1913. II. 420.) DÜSTERBEHN.

W. Guertler, *Metallographie*. Bericht über Fortschritte vom Frühjahr 1912 bis zum Sommer 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 107 bis 116. 1/10.) BLOCH.

Organische Chemie.

A. F. Holleman, *Über die Bindung der Kohlenstoffatome*. Eine Kritik der älteren und modernen Theorien über das Wesen der Affinität der Kohlenstoff-

atome. Vf. ist der Meinung, daß die Hypothese der Valenzelektronen von STARK (vergl. Prinzipien der Thermodynamik [1911] 115) mehrere Erscheinungen unter dem gleichen Gesichtspunkte zusammenzufassen vermag, was bei den anderen Theorien (WERNER, THOMSON, ABEGG usw.) nicht in dem gleichen Maße der Fall ist. (Chemisch Weekblad 10. 674—89. 2/8. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

David Segaller, *Die relativen Aktivitäten einiger organischen Jodverbindungen gegen Natriumphenolat in alkoholischer Lösung*. Teil II. *Iso-, sek.- und tert.-Alkyljodide* (vgl. S. 941). Die für 0,5-n. Anfangskonzentrationen bei 42,5° bestimmten Konstanten der Geschwindigkeiten der Rkk. mit *Natriumphenolat* in A. sind für Isoverbb.: *Isobutyljodid* 0,0006590, *Isoamyljodid* 0,001200, *Isopropyljodid* 0,002301, kleiner als für die entsprechenden n. Verbb. Sek. Jodide (*Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl- und Octyljodid*) sind meist etwas weniger aktiv als die n. primären Isomeren; bei ihnen besteht ebenfalls eine lineare Beziehung $K = a + b/m$ ($a = 0,001446$, $b = 0,0521$) zwischen der Geschwindigkeitskonstanten u. dem Mol.-Gew.; eine Ausnahme bildet nur das verhältnismäßig indifferentere *Isopropyljodid* mit $K = 0,002657$. Tertiäre Alkyljodide haben die größte Aktivität: *tert.-Butyljodid* 0,0612, die aber beim *tert.-Amyljodid* wegen der Störung durch die B. von Isoamylen nicht gemessen werden konnte. Durch vergleichende Verss. (BRUSSOW, Ztschr. f. physik. Ch. 34. 129; C. 1900. II. 415) mit *tert. Butyljodid* und KOH, NaOC_2H_5 , NaOC_6H_5 und $\text{NaOC}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ wurde gefunden, daß die Olefinbildung bei zunehmendem negativen Charakter des Anions des Reagenses zurückgeht. *Allyljodid* ist wie gegen andere Reagenzien, so auch gegen *Natriumphenolat* durch eine sehr große Aktivität: $K = 0,2843$ für $n/20$, ausgezeichnet, die kaum eine Folge des ungesättigten Zustandes sein kann, da nach WISLICENUS *Vinyljodid* sehr indifferent ist. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1421—32. August. Chelsea. S. W. Polytechnic. Chem. Abt. Merton. The Rutlish School.) FRANZ.

William Ringrose Gelston Atkins und Thomas Arthur Wallace, *Der Molekularzustand gemischter Flüssigkeiten*. Teil I. *Gemische der niederen aliphatischen Alkohole mit Wasser*. Die Existenz des Trimethylcarbinolhydrats (PATERNO, MIELI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 153; C. 1907. II. 1396) läßt vermuten, daß auch andere Alkohole Hydrate bilden. Um solche nachweisen zu können, wurden zunächst kryoskopische Unterss. in Anilin mit W., einzelnen Alkoholen und Gemischen von W. und je einem A. durchgeführt, wobei jedoch keine schlüssigen Resultate erhalten wurden, da das Anilin anscheinend die Molekularkomplexe zers. Dann wurden die D.D. der reinen Alkohole und ihrer äquimolekularen Gemische mit W. bei verschiedenen Temp. bestimmt. Nun ändert sich die D. der Gemische der höheren Alkohole u. W. mit der Temp. schneller als die D. der reinen Alkohole, was für eine höhere Assoziation in den Gemischen spricht, da die thermische Ausdehnung einmal durch das größere Volumen der einzelnen Molekel u. dann auch durch die bei der Dissoziation eintretenden Vermehrung der Molekeln zustande kommt; das gleichartige Verhalten der wss. Gemische verschiedener Alkohole deutet darauf hin, daß die Assoziation in den Gemischen zwischen ungleichen Molekeln erfolgt. Das entgegengesetzte Verhalten des Methylalkohols erklärt sich aus der hohen Assoziation der reinen Fl. Berechnet man endlich unter Benutzung der TRAUBESCHEN Atomvolumina (vgl. ATKINS, WERNER, Journ. Chem. Soc. London 101. 1167; C. 1912. II. 1346) die Molvolumina der Gemische unter der Annahme, daß *Alkoholhydrate* existieren, so ergibt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den experimentellen Werten; beim Methylalkohol sind die Hydratmolekeln selbst noch assoziiert. — *Allylalkohol* ist bei höheren Konzentrationen in Bzl. stark assoziiert; fügt man zum Gemisch W., so steigt F. des Bzl.,

da W. extrahierend wirkt. Nimmt man nun an, daß W. in diesem Gemisch ganz unl. ist, so könnte man den *Verteilungskoeffizienten des Allylkohols zwischen W. und Bzl.* kryoskopisch bestimmen; die erhaltenen Resultate sind aber nicht genau, da Allylkohol in beiden Fl. verschieden assoziiert ist, und die kryoskopischen Messungen bei kleinen Konzentrationen nicht genau sind.

Experimentelles. *Methylalkohol*, Kp_{-760} 64,65°, $D_{-4}^{19,05}$ 0,81023, $D_{-4}^{13,05}$ 0,79914, $D_{-4}^{15,3}$ 0,76876. — *n. Propylalkohol*, Kp_{-760} 97,20—97,25°, $D_{-4}^{19,05}$ 0,82135, $D_{-4}^{13,4}$ 0,81086, $D_{-4}^{17,3}$ 0,78484. — *Isopropylalkohol*, Kp_{-760} 80,7—81,4°, $D_{-4}^{19,05}$ 0,81873, $D_{-4}^{11,3}$ 0,80847, $D_{-4}^{15,3}$ 0,78009. — *Allylkohol*, Kp_{-760} 97,06°, $D_{-4}^{19,05}$ 0,86911 (vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 1963; C. 1913. I. 384). — *n. Butylalkohol*, Kp_{-760} 117,5°, $D_{-4}^{19,05}$ 0,82393, $D_{-4}^{13,4}$ 0,81471, $D_{-4}^{17,3}$ 0,79049. — *Dimethyläthylcarbinol*, Kp_{-760} 102,30—102,33°. — *Benzol*, Kp_{-760} 80,08—80,12°. — *Anilin*, F_{-} 5,95°, Kp_{-760} 182,68—182,73°, gibt mit W. einen eutektischen Punkt bei -10,25°. — Die D.D. der Gemische sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1461—72. August. Dublin. Trinity College. Agra, Indien. St. JOHN's College.) FRANZ.

Edmund O. von Lippmann, *Vorläufige Mitteilung zur Geschichte des Alkohols.* THADDAUS FLORENTINUS berichtet in seinen um 1250 verfaßten Schriften, daß er die aus dem Wein entweichenden Dämpfe bereits mittels richtiger Kühlschlangen kondensiert und den Weingeist durch fraktionierte Dest. verstärkt hat. Diese Kenntnisse scheinen gegen Mitte des 13. Jahrhunderts schon nicht mehr ganz neu gewesen zu sein. (Chem.-Ztg. 37. 1073. 9/9.) JUNG.

W. Unkowskaja, *Kryoskopische Untersuchung der Lösungen von Äthylenglykoläther und Wasser.* MAKOWIEZKI fand (Berichte des Technologischen Instituts zu Petersburg 19), daß bei kleinen Konz. von Äthylenglykoläther in W. die *Erniedrigung des Dampfdruckes des W.* annähernd zweimal kleiner ist, als wie sie die Berechnung nach dem RAOULT'schen Gesetz ergibt. Da aber nach den Bestst. desselben Vf. die *Troutonsche Konstante* für denselben Äther gleich 21,2 gefunden wurde, so war es von Interesse, die *Molekulardepression von Äthylenglykoläther in W.* zu bestimmen. Die Bestst. sind nach der BECKMANN'schen Methode ausgeführt worden. Die Werte für die *Molekulardepression* fallen anfangs mit steigender Konz. des Äthers und bleiben dann zwischen den erhaltenen Depressionen 0,3 bis 1,6° konstant gleich 18,63. Die bei kleinen Konzentrationen erhaltenen Abweichungen werden auf *Überkaltungserscheinungen* zurückgeführt. Nach der BECKMANN'schen Methode gelang es nur, die Molekulardepressionen bis annähernd 1,5 Mol.-% des Äthers auszuführen, da das sich ausscheidende Eis zu sehr die Konzentration der Lsgg. ändert. Aus diesem Grunde sind die Bestst. bei größeren Ätherkonzentrationen nach der Kryohydratmethode von ROLOFF (Ztschr. f. physik. Ch. 18. 572; C. 96. I. 352) bestimmt worden und ergaben im Konzentrationsgebiet 0,0506—15,18 Mol.-% Äther eine Molekulardepression von 18,63—15,18. Somit konnten die Bestst. von MAKOWIECKI nicht bestätigt werden. Des weiteren bestimmte Verfasserin die *Molekulardepressionen von W. in Äthylenglykoläther*, dieselbe betrug bei der Konzentration von 0,0164 Gramm-Mol. W. 41,4 und bei der Konzentration 6,2012 Gramm-Mol. 4,31. Um die Molekulardepression nach der Formel von VAN'T HOFF berechnen zu können $E = \frac{0,02 \cdot T^2}{\omega}$, wurde die latente Schmelzwärme von Äthylenglykoläther bestimmt und zu 41,39 (im Mittel) gefunden. Hieraus berechnet sich die Molekulardepression nach obiger Formel zu 39,05, während die direkte Best. bei den verdünntesten Lsgg. 41,4 ergab. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1099 bis 1108. 20/8. St. Petersburg. Höhere Frauenkurse. Chem. Lab.) FISCHER.

A. Lipp und P. Miller, *Zur Kenntnis der Glycerinester der Benzoe- und Myristinsäure und über partielle Verseifung der Triglyceride*. Der molekulare Verlauf der Hydrolyse von Glyceriden ist vielfach der Gegenstand eingehender Unterss. gewesen, ohne daß sie, wenn man von dem Verhalten gegen Schwefelsäure absieht, zu völlig sicheren Resultaten geführt haben, namentlich weil die zu erwartenden Zwischenprodd., nämlich Mono- und Diglyceride, nicht isoliert werden konnten. Die Vf. haben jetzt versucht, die Frage endgültig dadurch zu lösen, daß anstatt eines natürlichen Fettes chemisch reine Glycerinester in verschiedener Weise partieller Verseifung unterzogen wurden. Für diesen Zweck wurden folgende Ester rein dargestellt. — *Glycerinmonobenzoat*, $C_3H_5(OH)_2OCO \cdot C_6H_5$. Aus Benzoesäure und Glycerin oder aus α -Monochlorhydrin und Natriumbenzoat neben Dibenzoat. Farbloses, dickes Öl. Zers. sich bei der Dest. Mit h. W. in jedem Verhältnis mischbar, zwl. in k. W., ll. in A. und Ä. Zieht Feuchtigkeit an. Verseifungszahl 286,5. — *Glycerindibenzoat*, $C_3H_5OH(OCO \cdot C_6H_5)_2$. Aus α -Dichlorhydrin u. Natriumbenzoat neben Mono- und Tribenzoat. Zähfl. Öl. Nicht ohne Zers. destillierbar, unl. in W., ll. in A. und Ä. Verseifungszahl 374,3. Das von BAUMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 3218) und GRÜN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3691; C. 1913. I. 387) beschriebene feste Dibenzoat (*Dibenzoin*) existiert nicht. Die betreffenden Präparate waren unreines Tribenzoat. — *Glycerintribenzoat*, $C_3H_5(OCO \cdot C_6H_5)_3$. Aus Glycerin und 5 Mol. Benzoylchlorid bei Ggw. von NaOH. Büschelig verwachsene Nadeln aus A. F. 76°. Nicht ohne Zers. destillierbar. Verseifungszahl 417,0. Die partielle Verseifung in alkoh., acetonischer u. wss. Lsg. mit Alkali, sowie mit überhitztem Wasserdampf ergab stets einen stufenweisen Verlauf.

Monomyristin, $C_3H_5(OH)_2O_2C_{14}H_{27}$. Aus Glycerin und Myristinsäure neben Di- und Trimyristin. Blättchen aus PAe. F. 68°, wl. in k. PAe. Verseifungszahl 185,9. Erhitzt man geschm. Monomyristin auf 70°, so erstarrt es beim langsamen Abkühlen bei 54° und zeigt dann den F. 55°, wird bei ca. 60° wieder fest u. schm. bei 68° zum zweiten Male. — *Dimyristin*, $C_3H_5OH(O_2C_{14}H_{27})_2$. Krystalle aus A. F. 64,5°, ll. in PAe. u. in A. Verseifungszahl 219,3. — *Trimyristin*, $C_3H_5(O_2C_{14}H_{27})_3$. Krystalle aus A. F. 56,5°, ll. in PAe., zwl. in k. A. Verseifungszahl 233,3. Bei langsamem Abkühlen erstarrt das Trimyristin zu einer M., die bei 49° schm. Auch hier ergaben die Verseifungsverss. immer stufenweisen Verlauf. Daraus läßt sich schließen, daß auch die Verseifung anderer Triglyceride im homogenen oder inhomogenen System stets stufenweise erfolgt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 361—94. 30/8. München. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

J. Stark, *Wendepunkt in einer Absorptionsgrenzkurve; langwellige Absorptionsbande des Acetons*. (Vgl. G. BIELECKI u. N. HENRI, S. 478.) Vf. schließt aus dem von den genannten Autoren gefundenen Wendepunkt in der Intensität der Absorptionskurve, daß sie aus zwei sich überdeckenden Banden zusammengesetzt ist. Dies ist insofern von Interesse, als danach bei Konjugation einer Äthylenbindung und Carbonylgruppe nicht eine zweite Bande neu geschaffen, sondern nur eine vorhandene verstärkt wird. (Physikal. Ztschr. 14. 845—47. 1/9. [25/6.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.)

BYK.

Jean Bielecki und Victor Henri, *Quantitative Untersuchung der Absorption der ultravioletten Strahlen durch einige Säuren der Äthylenreihe*. (Vgl. S. 649 und folg. Ref.) Vf. ermittelten die Absorption der ultravioletten Strahlen durch folgende SS. der Äthylenreihe: *Allylessigsäure* (Kp. 185—186°), *Itaconsäure* (F. 168—170°), *α -Crotonsäure* (F. 72,5—73°), *Fumarsäure* (sublimiert über 200°), *Maleinsäure* (F. 130 bis 132°), *Mesaconsäure* (F. 203—204°), *Citraconsäure* (F. 90°), *Aconitsäure* (F. 192 bis 193°). Die für die Absorptionskonstanten erhaltenen Werte (im Original tabel-

larisch mitgeteilt) lassen erkennen, daß die Äthylenbindung in den SS. eine Erhöhung der Absorption hervorruft, die um so größer ist, je näher die Doppelbindung zur Carboxylgruppe steht. So ist beispielsweise bei der Allylessigsäure, in der die doppelte Bindung am weitesten von der Carboxylgruppe entfernt ist, die Absorption nur relativ wenig verschieden von derjenigen der Essigsäure. Von den geometrischen Stereoisomeren (Malein- u. Fumarsäure, Citracon- und Mesaconsäure) absorbiert die cis-Form in Alkohol weniger als die trans-Form. Die mit der Mesacon- und Citraconsäure isomere Itaconsäure absorbiert viel weniger als die beiden erstgenannten SS. Eine Best. der Absorptionskonstanten des *Allyl*- u. des *Propylalkohols* ergab für die Differenz dieser Konstanten einen nur kleinen Wert. Dagegen bewirkt die Äthylenbindung in der Allylessigsäure, daß die Differenz der Absorptionskonstanten für die Allylessigsäure u. die Essigsäure sehr groß ist. Die Äthylenbindung wirkt also in beiden Fällen nicht als ein und dasselbe additive Glied, sondern erscheint als ein Faktor, der in einem gewissen Verhältnis (das in beiden Fällen verschieden ist) die Absorptionskonstanten in der S. u. im Alkohol verstärkt. Allgemein läßt sich sagen: Für einen Körper von der Zus. $ABC\dots$ ist die Konstante der molekularen Absorption ϵ gleich einem Prod. $abc\dots\alpha\beta\dots$, in dem die Faktoren $a b c\dots$ den verschiedenen Molekülgruppen $ABC\dots$ entsprechen, während $\alpha\beta\dots$ Faktoren darstellen, die dem Einfluß der Bindungen u. der gegenseitigen Konfiguration der Molekülgruppen Rechnung tragen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 372—75. [11/8.*].)

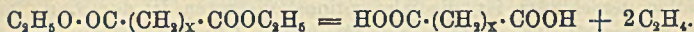
BUGGE.

Jan Bielecki und Victor Henri, *Quantitative Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch gesättigte und ungesättigte Säuren der Fettreihe*. III. (Vgl. II. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1304; C. 1913. I. 2084.) Um die Frage zu beantworten, welchen Einfluß die Zahl der Carboxyle im S.-Molekül auf die Absorption ultravioletter Strahlen ausübt, bestimmten die Vff. die molekularen Absorptionskonstanten folgender SS.: *Essigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Tricarbaldehydsäure*. Der Vergleich der erhaltenen Absorptionskurven ergibt, daß die Carboxylgruppe als Chromophor eine Erhöhung der Absorption bewirkt, die um so stärker ist, je größer die Zahl der Carboxyle im Mol. ist, aber viel schneller zunimmt, als die Zahl dieser Gruppen. Die Absorption erscheint also nicht als rein additive Eigenschaft. Zum Vergleich der gesättigten SS. mit den entsprechenden Oxysäuren wurden folgende SS. untersucht: *Propionsäure, α -Oxypropionsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, d -Weinsäure, Traubensäure, Tricarbaldehydsäure und Citronensäure*. Der Einfluß der Hydroxylgruppe in den Oxysäuren erwies sich bedeutend stärker als in den entsprechenden normalen Alkoholen. Über die Resultate der Unters. von SS. der Äthylenreihe ist in dem vorst. Referat berichtet worden. Von Körpern mit dreifacher Bindung wurden *propiolaures Methyl*, $CH : C \cdot COO \cdot CH_3$ (Kp. 101,5—102° bei 757 mm), und *Acetylendicarbonsäurediäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot C : C \cdot COOC_2H_5$ (Kp. 111,5—112,5 bei 16 mm) untersucht. Die Absorptionskonstante dieser SS. ist größer als die der entsprechenden gesättigten SS., aber geringer als die der SS. mit zweifacher Bindung. Die Lage der dreifachen Bindung beeinflußt die Absorption sehr stark (ebenso wie die Lage der Doppelbindung); die Erhöhung der Absorption ist um so größer, je näher die dreifache Bindung der Carboxylgruppe liegt.

Das schon in vorstehendem Referat wiedergegebene allgemeine Gesetz, das sich aus allen bisher untersuchten Fällen ergibt, wird von den Vff. wie folgt formuliert: Bei der Absorption eines Körpers, in dessen Mol. mehrere chromophore Gruppen vorhanden sind, ist der Wert der Absorptionskonstante gleich dem Produkt von „Absorptionsfaktoren“ (die je einem Chromophor entsprechen) u. von „Exaltationsfaktoren“ (die der Stellung der Chromophore im Mol., der Art und der Lage der

Bindungen entsprechen); Absorptions- und Exaltationsfaktoren haben für die verschiedenen Wellenlängen nicht denselben Wert, sondern erscheinen als komplizierte Funktionen der Frequenz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2596—2607. 27/9. [Juli.] Paris. Sorbonne.)
BUGGE.

Louis Michiels, *Über die katalytische Zersetzung der Ester der zweibasischen organischen Säuren durch Tonerde*. Beim Überleiten von Bernsteinsäurediäthylester über Tonerde bei 260° findet Zers. des Esters statt, unter B. von Äthylen (neben CO₂) u. Bernsteinsäureanhydrid (vgl. SENDERENS, Bull. Soc. Chim. de France 1909. 484; Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 243; C. 1913. I. 1498). Bei der Einw. von Tonerde auf Glutarsäurediäthylester bei 270° entsteht Äthylen, Glutarsäuremonoäthylester und Glutarsäure. Adipinsäurediäthylester liefert bei 300—320° ein stark saures Destillat neben viel CO₂. Aus den Rkk. ergibt sich, daß die Tonerde die zweibasischen SS. im Sinne der folgenden Gleichung zersetzt:



(Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 227—30. Aug.-Sept. [16/7].)

SCHÖNFELD.

W. Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma, *Über d-Ribose*. Krystallisierte d-Ribose wurde von den Vf. auf folgendem Wege dargestellt (vgl. Chemisch Weekblad 6. 373; C. 1909. II. 14). Die durch Behandlung von d-Glukonsäure mit H₂O₂ (nach WOHL) dargestellte d-Arabinose geht mit Bromwasser in d-Arabinonsäure über; letztere wird durch Erhitzen mit Pyridin in d-Ribonsäure übergeführt. Die Trennung der letzteren von der Arabonsäure geschieht durch fraktionierte Krystallisation der Phenylhydrazide. Mit Benzaldehyd wird aus dem Phenylhydrazid d-Ribonsäure abgeschieden; F. 80°; α_D (5 g auf 100 ccm W.) = + 18,4°. Aus dieser entsteht durch Reduktion mit Na-Amalgam d-Ribose; sie wird in das Bromphenylhydrazon (F. 164°) übergeführt u. aus diesem mit Benzaldehyd zurückgewonnen; farblose, hygroskopische Krystalle; F. 95°; α_D = - 21,5°. (Chemisch Weekblad 10. 664. [16/7.] 26/7. Amsterdam.)
SCHÖNFELD.

D. Ackermann, *Über den fermentativen Abbau des Kreatinins*. Bei dem Abbau des Kreatinins mittels Fäulnisbakterien konnte aus dem Filtrat der Phosphorwolframsäurefällung N-Methylhydantoin, C₄H₈N₂O₂ (F. 155—156°), isoliert werden. Vf. diskutiert verschiedene Möglichkeiten der Umwandlung. Bemerkenswert ist, daß Methylhydantoin nicht nur die WEYLSche, sondern auch die JAFFESche Rk. mit Pikrinsäure u. NaOH gibt. (Ztschr. f. Biologie 62. 208—16. 13/9. [19/7.] Würzburg. Physiolog. Inst.)
RONA.

N. Zelinsky und M. Ujedinow, *Über Cyclobutyltrimethylenglykol*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 842—43. — C. 1913. I. 1671.)
FRÖHLICH.

J. Lindner, *Die Konstitution des Benzols*. Entwurf zur Stereochemie der aromatischen Verbindungen. In dem Referat S. 854 u. 855 muß es gegen den Schluß zu heißen [im Tetrahydronaphthalin (statt Naphthalin) müssen nach den Anschauungen des Vfa. die Kohlenstoffatome ββ' doppelt gebunden sein, was experimentell geprüft werden soll].
BLOCH.

A. R. Colley, *Zur Frage über elektrische Dispersion in Benzol, Toluol und Petroleum*. (Bemerkung zu der gleichnamigen Abhandlung des Herrn Linnitschenko.) (S. 432.) LINNITSCHENKO hat die anfängliche Methode von COLLEY so abgeändert, daß sie nur noch $\frac{1}{10}$ der Genauigkeit besaß. Daß er bei dieser Verschlechterung

der Methode die Resultate COLLEYS nicht wiedergefunden hat, beweist nichts gegen ihre Richtigkeit. Vf. gibt Regeln für die zweckmäßige Anwendung der Methode zur Messung elektrischer Wellen. (Physikal. Ztschr. 14. 898—903. 15/9. [29/7.] Warschau. Physik. Inst. d. Univ.)
Byk.

Philip Wilfred Robertson, *Isomerie des p-Azophenols*. α - u. β -p-Azophenol (WILLSTÄTTER, BENZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1578; C. 1907. I. 1686), welche optisch identisch (HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2512; C. 1910. II. 1462) sind, unterscheiden sich durch ihr Verhalten beim Nitrieren, da die α -Verb. ein Tetranitro-, die β -Verb. ein Dinitroderivat liefert, was durch die Annahme, daß die α -Verb. die trans-Form, die β -Verb. die cis-Form ist, erklärt werden kann. Beim Bromieren erhält man zwei optisch identische, isomere Tetrabromderivate, welche auch cis-trans-Formen zu sein scheinen. — α -p-Azophenol zeigt selbst noch einmal Isomerie, die bei der Beständigkeit der beiden Formen doch wohl als chemische Isomerie anzusehen ist; zu ihrer Erklärung könnte man annehmen, daß die beiden H der Hydroxylgruppen in der trans-Form bei einer Neigung des Phenols, in das Chinon überzugehen, zwei Lagen größerer Stabilität zwischen O u. N annehmen können, was bei der β -Form aus sterischen Gründen weniger leicht möglich ist. Man erhält zunächst α -p-Azophenol als gelbes Hydrat, das bei Verlust von W. in grünes α' - β -Azophenol übergeht; durch Kochen mit feuchtem Ä. oder Eg. entsteht aber ein neues gelbes Hydrat, das beim Entwässern rotes α'' -p-Azophenol liefert; dieses verwandelt sich bei ca. 50° in die α' -Form. Die α' - und α'' -Formen können aus A. unverändert umgelöst und aus ihren Na-Salzen wieder erhalten werden; bei letzterer Rk. zeigt die grüne Form Neigung, in die rote überzugehen.

Tetranitro-p-azophenol, $C_{12}H_6O_{10}N_6 = HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot N : N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$, aus 3 g α -p-Azophenol in 150 cem Eg. und wenig überschüssiger HNO_3 in Eg., gelbe Krystalle aus Eg., F. 230°; in der Mutterlauge findet sich Dinitrophenol, F. 113°. — *Dinitro-p-azophenol*, $C_{12}H_6O_6N_4 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N : N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$, aus β -p-Azophenol in Eg. u. HNO_3 , Krystalle aus Eg., F. 240°. — *Dibromdinitro-p-azophenol*, $C_{12}H_6O_4N_2Br_2$, aus Dinitro-p-azophenol in h. Eg. u. Brom in Ggw. von Natriumacetat, F. 282°. — α -*Tetrabrom-p-azophenol*, $C_{12}H_6O_2N_2Br_4$, aus 10 g α -p-Azophenol u. 8 g Natriumacetat in k. Eg. bei langsamem Zusatz von 5 cem Brom in viel Eg., Krystalle aus Eg., F. 252° (Zers.); bei schnellem Zusatz des Br entsteht neben einem Perbromid (s. u.) β -*Tetrabrom-p-azophenol*, $C_{12}H_6O_2N_2Br_4$, das auch aus β -p-Azophenol erhalten wird, Krystalle aus Eg., F. 271—272° (Zers.). — *p-Azophenolperbromid*, $C_{12}H_{10}O_2N_2Br_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NBr \cdot NBr \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus α - oder β -p-Azophenol in gesättigter Eg.-Lsg. bei schnellem Zusatz einer konz. Lsg. von Br in Eg., dichter, roter Nd., zers. sich bei 100°, unl. in organischen Fl.; l. in wss. Alkali, woraus es durch SS. wieder gefällt wird; macht J aus KJ frei. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1472—79. August. South Kensington. Imperial College of Science and Technology.)
FRANZ.

Philip Wilfred Robertson und Oscar Lisle Brady, *Die Azoderivate des 2,2'-Diphenols*. Durch diazotiertes Anilin und o-Chloranilin wird 2,2'-Diphenol in Bisazoverbb. übergeführt; beim p-Toluidin u. p-Chloranilin entsteht daneben auch Monoazoverbb., die beim α -Naphthylamin das einzige Prod. ist. — *5,5'-Bisbenzolzazo-2,2'-diphenol*, $C_{24}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot C_6H_3(OH) \cdot N_2 \cdot C_6H_5$, aus 10 g diazotiertem Anilin und einer gekühlten, auf 3 l verd. Lsg. von 10 g 2,2'-Diphenol in 50 cem 2-n. NaOH, tiefrote Krystalle mit $\frac{1}{2}H_2O$ aus Eg., F. 184°, oder gelbliche Krystalle mit $\frac{1}{2}H_2O$, die auch oft nebeneinander erhalten werden; die gelbe Form geht kurz vor F. in die rote über; das W. wird erst bei 160° ausgetrieben.

$C_{24}H_{18}O_2N_4 \cdot 2HCl$, rotes Krystallpulver, aus Chlf. durch HCl -Gas gefällt, unl. in konz. HCl . — *3,3'-Dibrom-5,5'-bisbenzolazo-2,2'-diphenol*, $C_{24}H_{16}O_2N_4Br_2$, aus 5,5'-Bisbenzolazo-2,2'-diphenol in Eg. und Brom in Ggw. von Natriumacetat, goldene Krystalle aus Eg., F. 222°; aus einer Lsg. in Bzl. scheiden sich im Licht dunkelrote Krystalle ab. — *5,5'-Bis-p-toluolazo-2,2'-diphenol*, $C_{26}H_{22}O_2N_4$, aus diazotiertem p-Toluidin u. 2,2'-Diphenol in alkal. Lsg., gelbliche Krystalle mit $\frac{1}{2}H_2O$, F. 228°, verliert das W. bei 160° nur langsam, unl. in NH_3 . Die Monoazoverb. konnte nicht rein erhalten werden. — *5,5'-Bis-p-chlorbenzolazo-2,2'-diphenol*, $C_{24}H_{14}O_2N_4Cl_2$, aus diazotiertem p-Chloranilin und 2,2'-Diphenol in alkal. Lsg., rote Krystalle mit $1H_2O$ aus A., F. 226°, verliert das W. bei 160° und ist dann gelb; unl. in NH_3 . Nebenbei entsteht das in NH_3 l. *5-p-Chlorbenzolazo-2,2'-diphenol*, $C_{18}H_{13}O_2N_2Cl$, gelbes Krystallpulver aus Eg. + W., F. 163°. — *5-p-Chlor-3,3',5'-tribrombenzolazo-2,2'-diphenol*, $C_{18}H_{10}O_2N_2ClBr_3$, aus 5-p-Chlorbenzolazo-2,2'-diphenol in Eg. u. Brom in Ggw. von Natriumacetat, rotbraunes Krystallpulver aus A., F. 197°. — *5,5'-Bis-o-chlorbenzolazo-2,2'-diphenol*, $C_{24}H_{14}O_2N_4Cl_2$, aus diazotiertem o-Chloranilin und 2,2'-Diphenol in alkal. Lsg., gelbe Krystalle mit $\frac{1}{2}H_2O$, F. 218°; scheidet das W. erst beim Schm. zu verlieren. — *5,5'-Bis-p-oxybenzolazo-2,2'-diphenol*, $C_{24}H_{18}O_4N_4$, aus p-Oxybenzoldiazoniumchlorid u. 2,2'-Diphenol in alkal. Lsg., dunkelrotes Krystallpulver aus Eg., F. oberhalb 330°, swl. — *5-Naphthalinazo-2,2'-diphenol*, $C_{22}H_{16}O_2N_2$, aus diazotiertem α -Naphthylamin u. 2,2'-Diphenol in alkal. Lsg., gelbe Krystalle aus Toluol + PAe., F. 150°; wird aus der Lsg. in NH_3 durch verd. S. als grünes, unbeständiges Hydrat mit $1H_2O$ gefällt. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1479—84. August. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

Bernardo Oddo, *Untersuchungen mit Phenylhydrazin*. I. Mitteilung. *Das wasserfreie Phenylhydrazin als kryoskopisches Lösungsmittel*. Die Unterss. wurden unternommen, um die Reaktionsfähigkeit des Phenylhydrazins an dem kryoskopischen Verhalten der in ihm gel. Körper näher zu verfolgen. Das Phenylhydrazin bildet mit den verschiedensten Körpern teils Additions-, teils Kondensationsrkk. Auch den Kondensationsrkk. (z. B. der bekannten Hydrazonbildung) gehen offenbar solche vom Typus der ersteren Art voraus. Das zur Unters. dienende Phenylhydrazin wurde durch Umkrystallisieren aus A. unter starker Kühlung im Eis-Kochsalzgemisch und darauffolgende Dest. unter 1 cm Hg-Druck gereinigt; sodann wurde für sich krystallisieren gelassen und das noch Flüssige von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen. Zur Aufbewahrung für kurze Zeit wurde die gereinigte Substanz in Glas eingeschmolzen u. im Dunkeln aufbewahrt. Der F. der so vorbereiteten Substanz wurde zu 19,35° gefunden (vgl. dazu E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 73; C. 1908. I. 721; F. 19,6°). Zur kryoskopischen Best. diente der App. von BECKMANN mit mechanischem Rührer und Einrichtung zum Arbeiten im trockenen H_2 -Strom. In der vorliegenden Mitteilung wird berichtet über die kryoskopische Konstante des Phenylhydrazins und über sein Verhalten gegenüber Verbb. von verschiedener chemischer Funktion. Zur Best. der kryoskopischen Konstante dienten Verbb., von denen man annehmen konnte, daß sie mit Phenylhydrazin nicht reagieren würden. So wurden erhalten als Werte für K bei Naphthalin 58,09; Diphenyl: 57,83; Dibenzyl: 59,04; Veratrol: 60,42 und für Safrol: 57,60. Daraus ergibt sich als Mittelwert $K = 58,59$.

Für die latente Schmelzwärme (F) berechnet sich daraus nach der VAN'T HOFF'schen Formel: $F = \frac{0,02 \cdot T^2}{K}$ $F = 29,27$. Dagegen wurde für F von LOUGUINE und DUPONT der Wert 36,31 bestimmt; daraus berechnet sich nach der eben angeführten Formel für $K = 47,07$. Zur Erklärung nimmt Vf. an, daß die VAN'T HOFF'sche Formel zur Best. der latenten Schmelzwärme nicht in allen Fällen streng gilt

oder, was noch wahrscheinlicher ist, Vf. haben mit nicht ganz reinem Material gearbeitet. Nach diesem so festgestellten Wert für K ($= 58,59$) wurde untersucht das kryoskopische Verhalten von KW-stoffen: Benzol, Toluol, p-Xylol u. Cymol, von Alkoholen: A., Isobutylalkohol, Amylalkohol, Äthylenglykol, Triphenylcarbinol, von Phenolen: Phenol, Kresol und β -Naphthol, von Säuren: Essigsäure, Buttersäure, Benzoesäure, Salicylsäure, sowie von Basen: Pyridin, Piperidin, Anilin, Dimethylanilin und Chinolin. Über die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen vgl. Original. Als Hauptresultate seien angeführt: Das Mol.-Gew. der KW-stoffe steigt schrittweise mit der Konzentration, dasselbe gilt auch von den Alkoholen nur in etwas geringerem Maße; eine Ausnahme macht das Triphenylcarbinol, welches bei allen Konzentrationen etwas kleinere als die normalen Werte liefert. Die Phenole geben etwas kleinere als die normalen Werte, welche mit steigender Konzentration aber nur langsam abnehmen. Von den SS. verhalten sich die beiden aliphatischen normal, die beiden aromatischen geben beträchtlich zu niedrige Werte. Die Baseu verhalten sich normal. (Gazz. chim. ital. 43. II. 263—74. 23/9. [Sept.] Pavia. Allg. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

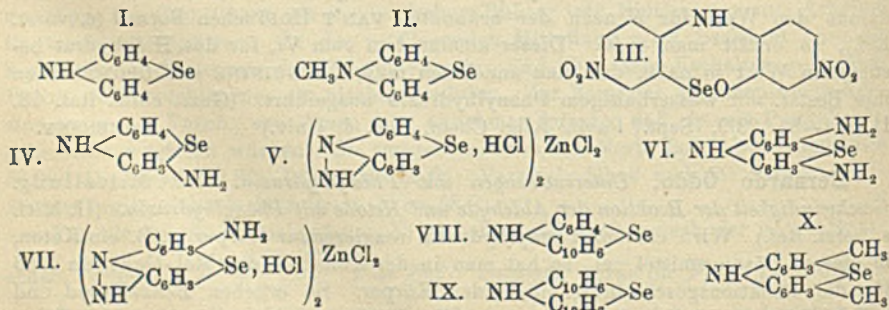
Bernardo Oddo, *Untersuchungen mit Phenylhydrazin*. II. Mitteilung. *System Phenylhydrazin und Wasser und kryoskopische Konstante des wasserhaltigen Phenylhydrazins*. (I. Mitt. s. vorst. Ref.) BERTHELOT (vgl. Ann. Chim. et Phys. [7] 4. 124) hatte die Existenz eines Halbhydrats von der Formel $(C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2)_2 \cdot H_2O$, F. 24,1°, beobachtet. Systematische Verss. des Vfs. durch thermische Analyse des Systems Phenylhydrazin-W. bestätigen diese Angaben. (Kurve vgl. Original.) Bei 16° wurde ein Minimum, ein eutektischer Punkt, ermittelt, das Maximum der Kurve ergab ein Mol.-Verhältnis von 66,38 Phenylhydrazin auf 33,62 W., entsprechend dem Halbhydrat von BERTHELOT. Oberhalb 29%, war das W. nicht mehr l. in Phenylhydrazin außer beim Erwärmen. Aus den Verss. ergibt sich eine einfache B. des Hydrats in Form eines weißen Nd. durch Zufügen von Phenylhydrazin zu einem Überschuß W. von 0°. Der F. ergibt sich durch direkten Vers. zu 25,2°, während sich aus der thermischen Analyse (Kurve) der F. 25,90° herleitet. Zur Best. der kryoskopischen Konstante wurde wasserfreies Phenylhydrazin angewendet, dem die berechnete Menge W. zugefügt worden war; sonst wurde genau so verfahren, wie in der vorhergehenden Mitteilung (s. vorst. Ref.) beschrieben. Als Werte für K wurden so erhalten: bei Diphenyl: 43,99 und 45,47; bei Naphthalin: 44,56; bei Veratrol: 42,60 (Mittelwerte aus verschiedenen Verss.). Demnach ergibt sich als Mittelwert für die kryoskopische Konstante des wasserhaltigen Phenylhydrazins $K = 44,15$. Der von LOUGUININE u. DUPONT gefundene Wert für die latente Schmelzwärme des Phenylhydrazins beträgt $F = 36,31$; berechnet man daraus den Wert für K nach der bekannten VAN'T HOFFSchen Formel (s. vorst. Ref.), so erhält man 48,98. Dieser kommt dem vom Vf. für das Halbhydrat bestimmten Wert so nahe, daß man annehmen muß, LOUGUININE u. DUPONT haben ihre Bestst. mit wasserhaltigem Phenylhydrazin ausgeführt. (Gazz. chim. ital. 43. II. 274—81. 23/9. [Sept.] Pavia. Allg. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Bernardo Oddo, *Untersuchungen mit Phenylhydrazin*. III. Mitteilung. *Geschwindigkeit der Reaktion der Aldehyde und Ketone mit Phenylhydrazin*. (II. Mitt. s. vorst. Ref.) Wird ein mit Phenylhydrazin reagierender Körper, z. B. ein Keton, in diesem Lösungsmittel gel., so hat man in der Abnahme des Mol.-Gew. ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit beider Körper. So ergeben Benzaldehyd und p-Tolylaldehyd ziemlich konstant etwa die Hälfte des theoretischen Mol.-Gew., Salicylaldehyd noch geringere Werte, das Verhalten des Paraldehyds deutet auf die trimere Formel hin. — Interessant ist das Verhalten der Ketone. Aceton

ergibt bereits gleich zu Anfang das halbe Mol.-Gew., *Benzophenon* reagiert langsamer, der Wert ist zu Anfang normal, sinkt aber dann schrittweise. Analog wie Aceton verhält sich *Dipropylketon*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, *Cyclohexanon* und die drei *Methylcyclohexanone* *o*-, *m*- und *p*-. Dagegen erinnert *Düsobutylketon* trotz seiner aliphatischen Natur an Acetophenon und gibt zuerst normale, dann sich langsam vermindernde Werte. Löst man äquimolekulare Mengen der verschiedenen Verbb. in dem gleichen Gewicht Phenylhydrazin, so läßt sich das Verf. zum vergleichenden Studium der Keto- oder Aldehydnatur in homologen, aber auch in heterologen Reihen mit Vorteil verwenden. Das Verf. soll übrigens auch auf Verbb. verschiedener Natur einschließlich der Zuckerarten ausgedehnt werden. In der vorliegenden Mitteilung wird berichtet über kryoskopische Bestst. einiger Aldehyde und Ketone, sowie eine vergleichende Studie der *Reaktionsgeschwindigkeit des Acetons, Acetophenons* und des *Benzophenons mit Phenylhydrazin*. Über die Vorsichtsmaßregeln, um durch Innehaltung gleichmäßiger Tempp. zu möglichst vergleichbaren Resultaten zu gelangen, vgl. das Original. Die Ergebnisse der Unters. sind hauptsächlich in Tabellen und Kurventafeln (s. Original) niedergelegt und lassen sich im Referat nicht kurz wiedergeben; von den Hauptresultaten sei hier folgendes angeführt: Die Rk. zwischen *Aceton* und *Phenylhydrazin* ist bereits nach den ersten 40 Minuten vollständig; *Acetophenon* braucht etwa die vierfache Zeit (162'); dagegen ist die Rk. mit *Benzophenon* viel langsamer, nach 225' ist das Mol.-Gew. nur wenig kleiner als das normale. Die Aldehyde ergaben im allgemeinen beim Mischen mit Phenylhydrazin Ndd., welche sich indes beim Rühren und leichtem Erwärmen wieder lösten; doch scheiterte eine vergleichende Best. der Reaktionsgeschwindigkeit des Benzaldehyds mit den oben erwähnten Ketonen daran, daß der zuerst auftretende Nd. (wohl wegen zu großer Konzentration der Lsg.) sich nicht vollständig löste. Untersucht wurde noch außer den bereits erwähnten Verbb. *Propiophenon*. Über das Verhalten des α -Methyl- β -propionylindols gegen Phenylhydrazin vgl. S. 1405. Nach den dort mitgeteilten Andeutungen eignet sich das Verf. des Vfs. auch überhaupt zum *Nachweis der Keto-, bzw. Aldehydnatur* einer Verb. von unbekannter Struktur. Die Unters. werden fortgesetzt. (Gazz. chim. ital. 43. II. 354—62. 23/9. [September.] Pavia. Allg. Chem. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

Wilhelm Cornelius, *Selenodiarylamine*. Selen wirkt nicht, wie Schwefel, direkt substituierend auf Diarylamine ein. Dagegen zeigten die Chlorderivate des Selen dieselbe Reaktionsfähigkeit wie die des Schwefels. Selenchlorür liefert mit Diphenylamin das Analogon des Thiodiphenylamins. Aus stärker chloriertem Selen resultierten stets chlorsubstituierte Produkte.

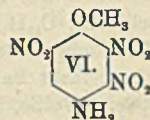
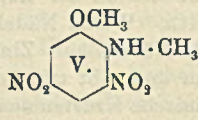
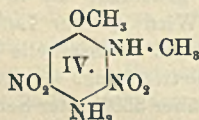
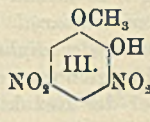
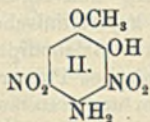
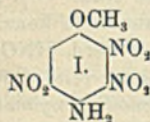


Experimenteller Teil. *Selenodiphenylamin*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NSe}$ (I.). Aus Diphenylamin und Selenchlorür in Bzl. Destilliert im Vakuum fast unzersetzt. Weißgelbe

Blättchen aus Bzl., F. 195°. Färbt sich an der Luft grünlich, wl. in k. A., zll. in Eg., sll. in h. Bzl. und Ä., l. in H_2SO_4 mit roter, dann grüner Farbe. $FeCl_3$ gibt smaragdgrüne Färbung. Nitriert man eine Spur der Substanz in Eg. mit einigen Tropfen HNO_3 , reduziert das mit W. gefällte Nitroprod. mit Sn und HCl, und entfernt das Sn aus der Lsg. durch Zn, so gibt $FeCl_3$ eine intensiv blauviolette Färbung und einen braunroten Nd. — *Methylselenodiphenylamin*, $C_{18}H_{11}NSe$ (II.). Aus vorstehender Verb. und Methyljodid. Farblose Nadeln aus A., F. 138—139°, wl. in k. A., ll. in Bzl., konz. H_2SO_4 löst kirschrot, $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. grün. Eg. löst blau, bei Zusatz von MnO_2 kirschrot, beim Neutralisieren violett. Durch Nitrierung, Reduktion und Zusatz von $FeCl_3$ rote Färbung. — *Acetylselenodiphenylamin*, $C_{14}H_{11}ONSe = CH_3 \cdot CO \cdot N(C_6H_4)_2Se$. Farblose, prismatische Krystalle aus A., F. 176°, wl. in A. u. Bzl., ll. in sd. Eg. $FeCl_3$ gibt Gelbfärbung. Selenodiphenylamin gibt mit HNO_3 je nach deren Konzentration Mono- oder Dinitroverb.; letztere unter Oxydation das Se zu SeO . Mit HNO_3 von D. 1,40 bei 0° entsteht ein Gemisch zweier Dinitroverb. — α -*Dinitrodiphenylaminselenoxyd*, $C_{18}H_7O_4N_2Se$ (III.). Hellbraune, zu Drusen verwachsene Nadelchen, swl. in den üblichen Lösungsmitteln, l. in sd. Anilin. Konz. H_2SO_4 löst grün, beim Erhitzen braun, dann blau, beim Verdünnen violett, mit Alkali carminrot. Schm. unter Verkohlung. Erdbeerfarbig l. in Alkali und NH_3 . Ag- und Hg-Salz. Farblose Ndd. — β -*Dinitrodiphenylaminselenoxyd*. Rotbraune, krystallinische M. Rotbraun l. in konz. H_2SO_4 . — *Mononitroselenodiphenylamin*. Aus Selenodiphenylamin mit verd. HNO_3 . Rotbraunes bis gelbbraunes, krystallinisches Pulver. Wurde nicht rein dargestellt. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure *Aminoselenodiphenylamin* (IV.). Weiße Blättchen aus A. Färbt sich an der Luft leicht graublau. Ll. in w. Bzl. — Hydrochlorid, $C_{18}H_{11}N_2Se \cdot HCl$. Weiße Nadelchen. Wird an der Luft graugrün. — Zinndoppelsalz. Weiße Nadelchen. Zinkdoppelsalz. Wasserhelle Nadeln. Die wss. Lsg. färbt Papier blau und gibt mit $FeCl_3$ Violettfärbung. — *Acetylverb.* $C_{14}H_{12}ON_2Se$. Weiße, krystallinische Krusten aus A., F. über 330° unter Schäumen. Konz. H_2SO_4 löst rosa, beim Erhitzen rot, dann braun und grün, beim Verdünnen blau, mit Alkali rot. — *Imidoselenodiphenylimid*. Aus dem Hydrochlorid oder Zinkdoppelsalz des Aminoselenodiphenylamins mit $FeCl_3$. Krystallinisches, rotes, beim Zerreiben bronzefarbiges Pulver, ll. in A. mit rubinroter, zll. in Ä. mit erdbeerartiger Farbe. — Hydrochlorid. Bordeauxfarbige Flocken. — Zinkdoppelsalz (Farbstoff), $C_{24}H_{18}N_4Cl_4Se_2Zn$ (V.). Bläuliche, bronzeglänzende Nadelchen, l. in W. und A. mit violetter, sehr verdünnt mit blauer Farbe. Färbt Seide hellblau bis blauviolett. Konz. H_2SO_4 löst grün, beim Verdünnen blau, bei Alkalizusatz rot. — α -*Diaminoselenodiphenylamin* (VI.). Aus α -Dinitrodiphenylaminselenoxyd mit Zinnchlorür u. Salzsäure. — Zinndoppelsalz, $(C_{18}H_{12}N_2SeCl)_2SnCl_2 + H_2O$. Gelbbraune Nadeln mit 1 Mol. W. Liefert bei der Oxydation mit $FeCl_3$ *Selenonin*. Die freie Farbbase bildet einen rotbraunen, voluminösen Nd. oder bronzefarbige Nadelchen aus A. Rubinrot l. in k. A. Die Lösung färbt sich an der Luft blauviolett. — Hydrochlorid. Nadeln, im auffallenden Lichte bronzegrün, im durchscheinenden Licht rosa gefärbt. Die salzsaure Lsg. ist tiefblau. — Zinkdoppelsalz (Selenonin-farbstoff), $C_{24}H_{16}N_4Cl_4Se_2Zn$ (VII.). Rotbraune, bei auffallendem Licht bronzeglänzende Nadelchen. Blau l. in W. und A. Färbt Seide türkisblau. Gelbgrün l. in konz. H_2SO_4 , beim Verdünnen blau, bei Alkalizusatz rot. — *Selenophenyl- β -naphthylamin* (VIII.). Aus Selenchlorür und Phenyl- β -naphthylamin in Bzl. Gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus Methylalkohol, F. 176°, l. in k. Bzl., zwl. in k. A. — *Seleno- α -dinaphthylamin*, $C_{20}H_{13}NSe$ (IX.). Aus Selenchlorür u. α -Dinaphthylamin. Gelbliche Nadelchen aus Bzl., F. 176—177°, ll. in Bzl. und A. $FeCl_3$ gibt smaragdgrüne Färbung. Konz. H_2SO_4 löst grünblau bis grün. — *Seleno- β -dinaphthylamin*, $C_{20}H_{13}NSe$ (IX.). Analog. Gelbgrüne Nadelchen aus Bzl., F. 245°. Grün-

liche Prismen aus Nitrobenzol, gelbe Tafeln aus A., ll. in A., wl. in Bzl. Konz. H_2SO_4 löst blau bis blaugrün. $FeCl_3$ gibt Grünfärbung. — *Seleno-p-ditolylamin* (X.). Analog. Gelbe Schuppen aus Bzl., F. 240° zu einem grünen Öl. Konz. H_2SO_4 löst carminrot bis rotviolett. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 395—408. 30/8. [30/4.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Raphael Meldola und Frédéric Reverdin, *Die Konstitution der Trinitro-p-aminophenole und Trinitro-p-anisidine*. (Vgl. S. 859.) Die Konstitution des früher (REVERDIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1849; C. 1910. II. 303) als 2,3,6-Verb. beschriebenen *2,3,5-Trinitro-p-anisidins* (I.), F. 127°, ergibt sich aus der Umwandlung in ein Dinitroguajacol, das bei der Entmethylierung 3,5-Dinitrobrenzcatechin, bei der Methylierung 3,5-Dinitroveratrol (BLANKSMA, Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 112; C. 1904. II. 205) liefert, sowie aus der Umwandlung in 3,5-Dinitro-2-methylaminoanisol. Bei beiden Rkk. erweist sich die 2-Nitrogruppe als beweglich. Demnach muß die früher von MELDOLA als 2,3,5-Trinitro-p-anisidin, F. 138—139°, aufgefaßte Verb. *2,3,6-Trinitro-p-anisidin* (VI.) sein, was auch dadurch bestätigt wird, daß das hieraus zu gewinnende Trinitrophenol mit dem 2,3,6-Trinitrophenol identisch ist.



Experimentelles. Die Entmethylierung des 2,3,5-Trinitro-p-anisidins (I.) durch 3-stdg. Erhitzen mit 30%ig. HCl auf 150° führt bei der Unbeständigkeit des Trinitroaminophenols zu einem Gemisch von Prodd. — Beim Kochen des bei —5° in konz. H_2SO_4 diazotierten Trinitroanisidins mit A. entstehen zwei isomere Verbh., gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 181°, u. citronengelbe Nadeln aus Salzsäure, F. 114°, von der Zus. eines Dinitrooxymethoxybenzols, $HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OCH_3$. — *4,6-Dinitro-5-aminogujacol* (II.), aus 2,3,5-Trinitro-p-anisidin beim Kochen mit wss. Natriumacetat; $Ba(C_7H_6O_6N_3)_2 + 2H_2O$, braune Nadeln. — *Diacetylderivat*, $C_{11}H_{11}O_8N_3$, gelbliche Nadeln, F. 134°. — *4,6-Dinitroguajacol*, $C_7H_6O_6N_2$ (III.), aus diazotiertem 4,6-Dinitro-5-aminogujacol beim Kochen mit A., gelbliche Nadeln aus W., F. 122°; $Ba(C_7H_6O_6N_2)_2 + 4H_2O$, bräunlichgelbe Nadeln aus W. Das Dinitroguajacol entsteht auch beim Nitrieren von Acetylguajacol; es liefert bei 3-stdg. Erhitzen mit 30%ig. HCl auf 145—150° *3,5-Dinitrobrenzcatechin*, gelbe Nadeln, F. 164°, und bei Einw. von CH_3J auf das Ag-Salz *3,5-Dinitroveratrol*, F. 101°. — *3,5-Dinitro-2,4-diaminoanisol*, $C_7H_8O_6N_4$, aus 2,3,5-Trinitro-p-anisidin und alkoh. NH_3 auf dem Wasserbade, rotviolette Krystalle aus A., F. ca. 250°, wl. in A., Eg. *Diacetylderivat*, $C_{11}H_{12}O_8N_4$, mittels Acetanhydrid in Ggw. einer Spur H_2SO_4 dargestellt, weiße Nadeln aus A., F. oberhalb 260°, wl. in A., Nitrobenzol. — *3,5-Dinitroanisol*, aus diazotiertem 3,5-Dinitro-2,4-diaminoanisol beim Kochen mit A., orange Nadeln, F. 104°. — *3,5-Dinitro-2-methylamino-p-anisidin* (IV.), aus 2,3,5-Trinitro-p-anisidin und Methylamin, liefert nach dem Diazotieren beim Kochen mit A. *3,5-Dinitro-2-methylaminoanisol* (V.), rote Nadeln, F. 167—168° (BLANKSMA, l. c.). — *3,5-Dinitro-2-phenoxy-p-anisidin*, $C_{13}H_{11}O_6N_3$, aus 2,3,5-Trinitro-p-anisidin bei 1-stdg. Er-

hitzen mit 4 Tln. Phenol auf dem Wasserbade, rote Nadeln aus A., F. 178—179°. — 2,3,5-Trinitro-p-acetylaminophenol, $C_8H_6O_8N_4$, aus 1 g Diacetyl-3,5-dinitro-p-aminophenol und 8 cem eines Gemisches gleicher Raumteile HNO_3 und H_2SO_4 bei 0° in 10 Min., bräunliche Schuppen aus Eg., zers. sich bei 191—193°, ll. in A., Eg., l. in sd. W. unter Hydrolyse.

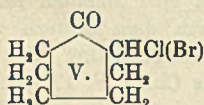
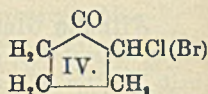
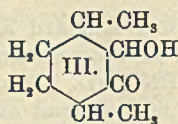
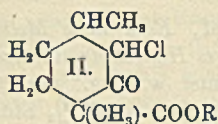
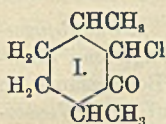
2,3-Dinitrophenol, aus diazotiertem 2,3-Dinitro-p-aminophenol beim Kochen mit A., liefert nach HENRIQUES 2,3,6-Trinitrophenol, gelbe Nadeln, F. 119—120°, das auch aus diazotiertem 2,3,6-Trinitro-p-aminophenol beim Kochen mit A. entsteht. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1484—94. August. Finsbury. Technical College. City and Guilds of London. Genf. Univ. Organ. Chem. Lab.) FRANZ.

Wilhelm Glud und Richard Kempf, *Eine neue Methode, m-Chlorbenzoesäure darzustellen, und die Untersuchung ihres Hydroxylaminsalzes*. Fügt man innerhalb 20 Min. 65 cem HNO_3 (D. 1,4) zu einer w. Lsg. von 20 g Benzoesäure in 400 cem HCl (D. 1,19) und erwärmt das Gemisch noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade, so erhält man nach der Reinigung über das Ca-Salz eine ziemlich reine (95%ig.) m-Chlorbenzoesäure, Krystalle aus W., F. 150° nach dem Sintern bei ca. 140°, in ca. 40%ig. Ausbeute. — Hydroxylaminbenzoat (SSABANEJEW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 31. 380; C. 99. II. 32), Krystalle aus Chlf., F. 121—122° (Gasentw.), l. in A., Ä., wl. in h. Chlf., Bzl., l. in 15—20 Tln. k. W., ll. in h. W.; zers. sich bei 180—190° unter B. von Ammoniumbenzoat. — Hydroxylamin-m-chlorbenzoat, Nadeln aus Xylol, F. 145—146° (Zers.) nach vorherigem Sintern, ll. in w. W.; zers. sich bei 170° zu Ammonium-m-chlorbenzoat, Blättchen aus Aceton + PAe., F. 203—204° (Zers.) nach vorherigem Sintern, ll. in k. W., wird beim Erwärmen der wss. Lsg. zers., und freier S. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1530 bis 1533. August. DAVY-FARADAY Lab.) FRANZ.

Frederick B. Power und Thomas Callan, *Die Identifizierung von „Jambulol“ als Elagsäure*. Die Vff. haben die von ihnen aus den Samen von Eugenia Jambolana Lum. isolierte Verb. „Jambulol“ (vgl. Pharmaceutical Journ. [4] 34. 414; C. 1912. I. 1577) neuerdings als Elagsäure identifiziert. Die frühere Angabe ist somit zu rektifizieren. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 245. 9/8. London E. C. Wellcome Chemical Research Lab.) GRIMME.

Arthur Kötz, *Alicyclische Halogenketone*. Zweite Abhandlung. A. Kötz, K. Blendermann, E. Kárpáti und E. Rosenbusch, *Über Monohalogenmonoketone aus penta-, hexa- und heptacyclischen Ketonen*. (Erste Abhandlung vgl. KÖTZ und STEINHORST, LIEBIGS Ann. 379. 1; C. 1911. I. 729.) Theoretischer Teil. Bei den Unterss., 1 Atom Halogen in das Cyclopentanon, Cycloheptanon u. 1,4-Dimethylcyclohexanon-3 einzuführen, ergab sich, daß Chlor am leichtesten in das Cyclohexanon, am schwierigsten in das Cyclopentanon einzuführen ist. Analog verhält sich Brom. Wird die Annahme gemacht, daß zunächst 2 Atome Halogen an die Enolform des Ketons addiert werden, u. die α -Halogenketone erst durch Halogenwasserstoffabspaltung entstehen, so folgt, daß die Tendenz zur Bildung der Enolformen am größten beim Sechsring ist (vgl. KURT H. MEYER, LIEBIGS Ann. 380. 212; C. 1911. II. 1588). Die Annahme, daß die gesättigten Ketone Halogen in der Enolform addieren, kann nicht zu einer allgemeinen Regel gemacht werden, denn beim Fenchon, bei welchem eine Enolisierung nicht möglich ist, werden, wie WALLACH (LIEBIGS Ann. 284. 342) fand, 2 Atome Brom an den Sauerstoff des Carbonyls addiert. Was die Beständigkeit der hergestellten Halogenketone betrifft, so ergibt sich, daß die Chlorketone, vor Licht geschützt, recht lange haltbar sind, von allen zers. sich das Chlorhexanon am schnellsten. Die Bromketone sind nur

sehr beschränkte Zeit haltbar. 1,4-Dimethylcyclohexanon-3 ergab beim Chlorieren 1,4-Dimethylchlor-2-cyclohexanon-3 (I.) im Gegensatz zu der Beobachtung von KÖTZ und STEINHORST (l. c.), wonach Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3 Methyl-1-isopropyl-4-chlor-4-cyclohexanon-3 ergab. Der Beweis für das gebildete Chlorprod. ergab sich folgendermaßen: Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-carbonester-4, der am C₄ kein ersetzbares Wasserstoffatom mehr aufweist, wurde in Dimethyl-1,4-chlor-2-cyclohexanon-3-carbonester-4 (II.) überführt u. durch Hydrolyse u. CO₂-Abspaltung 1,4-Dimethylcyclohexanon-3-ol-2 (III.), das mit dem aus — durch Chlorieren von Dimethylcyclohexanon gebildeten — Chlordimethylcyclohexanon durch hydrolytische Abwandlung erhaltenen Oxydimethylcyclohexanon identisch ist.

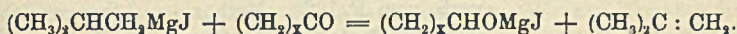


Experimenteller Teil. *Chlor-2-cyclopentanon-1*, C₅H₉OCl (IV.). Entsteht beim Einleiten von Chlor in eine gerührte Aufschlammung von CaCO₃, W. u. Cyclopentanon. Die Rk. wird bei etwa 40–45° im Sonnenlichte ausgeführt (2 Stdn.). Farbloses Öl. Kp.₁₅ 76–77°. — *Brom-2-cyclopentanon-1*, C₅H₉OBr (IV.). Entsteht analog der Chlorverb. Das Brom wird mittels CO₂ in das Reaktionsgemisch eingeblasen (vgl. KÖTZ u. GÖTZ, LIEBIGS Ann. 358. 158; C. 1908. I. 952). Die Rk. verläuft zweckmäßig bei 40° (7 Stdn.). Beim Ausäthern des Bromprod. tritt oft unter starker Verharzung eine heftige Rk. ein. Kp.₁₅ 79–82°. Wasserklare, die Schleimbäute heftig reizende Verb. — *Chlor-2- u. Brom-2-cyclohexanon* sind nach TAKENS (Diss., Göttingen 1910) u. GÖTZ (l. c.) hergestellt. Der Abtrieb des Äthers ist bei allen Halogenketonen im Vakuum vorzunehmen, da beim Erwärmen auf dem Wasserbade stets unter völliger Verharzung heftige Rkk. eintreten. — *Chlor-2-dimethyl-1,4-cyclohexanon-3*, C₈H₁₅OCl (I.). Durch Chlorieren des Dimethyl-1,4-cyclohexanons bei 40° herstellbar. Das menthonartig riechende Öl wirkt tränenreizend. Wasserklares, lichtbrechendes Öl. Kp.₁₅ 108 bis 109°. — *Chlor-2-cycloheptanon*, C₇H₁₁OCl (V.). Kp.₁₃ 95°. Schwach gelbgefärbtes, stechend, aber nicht unangenehm riechendes Öl. — *Brom-2-cycloheptanon-1*, C₇H₁₁OBr (V.). Durch Bromieren von Cycloheptanon gewonnen. Wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl, welches sich an der Luft schnell zers. Der stechende Geruch erinnert an Benzoesäuremethyl ester. Kp.₁₃ 103°. (LIEBIGS Ann. 400. 47 bis 54. 15/9. [6/6.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.)

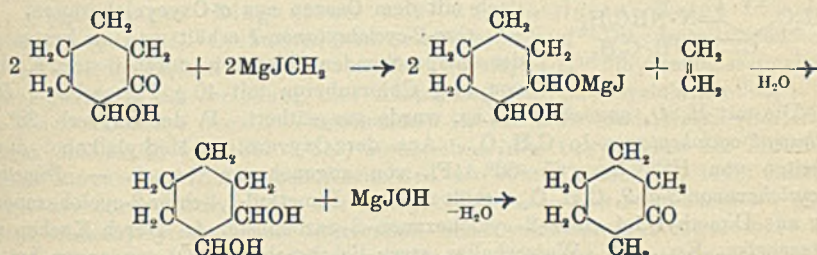
STEINHORST.

Arthur Kötz, *Über Cycloketonalkohole*. Arthur Kötz, K. Blendermann, R. Rosenbusch und E. Siringhaus, *Über α-Oxyketone der Cyclohexanon- und Cycloheptanonreihe*. Theoretischer Teil. Die Eigenschaft der α-Halogenketone, durch Hydrolyse in α-Oxyketone, die den aliphatischen Zuckerarten entsprechen, überzugehen, ist näher studiert. Die C-Cl-Hydrolyse ist durch wss. Lsgg. von Alkali-carbonat (bezw. -bicarbonat) verschiedener Konzentrationen in der Kälte oder Wärme zu erreichen gesucht. — *α-Oxypentanon* nach GODCHOT u. TABOURY, C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 332; C. 1913. I. 1014) mittels Hydrolyse mit BaCO₃ bei 100° hergestellt, konnte von den Vf. durch Hydrolyse mit genannten Mitteln nicht erhalten werden, es resultierten stets harzige Massen. — *Oxy-2-dimethyl-1,4-cyclohexanon-3* ist durch Verseifen des zugehörigen Chlorketons herstellbar. Der Konstitutionsbeweis ist bereits im vorstehenden Referat gegeben. Über die Ergebnisse der Reaktionsfähigkeit des Hydroxyls u. Carbonyls hat sich folgendes ergeben:

Das α -Oxycyclohexanon und das α -Oxycycloheptanon unterscheiden sich dadurch, daß die erste Verb. im Gegensatz zur letzteren keine sauren Eigenschaften besitzt. Das Hydroxyl läßt sich ätherifizieren und esterifizieren. Äthoxyhexanon geht beim Erwärmen mit Methylalkohol in Methoxyhexanon über. α -Oxycyclohexanon gibt, wenn auch schwer, ein Semicarbazon und Oxim, was bei der entsprechenden Siebenringverb. nicht der Fall ist. Die Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppe des Oxycyclohexanons verschwindet bei der Einführung von Alkylresten in die (OH)-Gruppe. Methoxycyclohexanon gibt kein Semicarbazon und Oxim. Eine Ätherifizierung des Oxycyclohexanonoxims unter B. der Gruppe $-\text{HC}(\text{OCH}_3)-\text{C}(\equiv \text{NOH})-$ gelang nicht. Oxycyclohexanon läßt sich nach GRIGNARD nur schwer mit MgJCH_3 in Rk. bringen und führt nicht zur B. von *o*-Methylcyclohexanon, sondern zum Cyclohexanon. Nach SABATIER und MAILHE (C. r. d. l'Acad. des sciences 114. 298; C. 1905. II. 751) findet oft als Neben-, manchmal als Hauptreaktion die Rückbildung des dem Keton entsprechenden Alkohols unter gleichzeitiger Abspaltung eines Äthylenkohlenwasserstoffs statt:

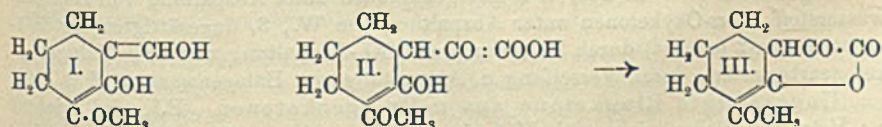


Der vorliegende Fall verläuft also wie folgt:



Aus dem Methyl-1-cyclohexanon-2-ol-3 wurde von KÖTZ u. ANGER (Dissertation, Göttingen 1911, 72) Dimethyl-1,2-cyclohexanon-3 gewonnen, identisch mit dem von KÖTZ und MÄHNERT (Dissertation, Göttingen 1913) hergestellten Orthodimethylcyclohexanon. Bei dem Methoxycyclohexanon bleibt die Umsetzung mit GRIGNARD-schem Reagens aus.

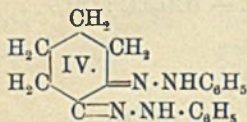
Über die gleichzeitigen Rkk. der Gruppen $-\text{CO}-$ u. $-\text{CHOH}-$, bezw. $-\text{CO}-$ und $\text{CH}(\text{O-Alkyl})$ ergibt sich, daß α -Oxycyclohexanon, Methoxy- und Äthoxycyclohexanon mit Phenylhydrazin stets das gleiche Osazon geben. Bei der Oxydation mit Permanganat ergibt sich eine Hemmung der Oxydation durch die Alkylgruppe. Oxy-, sowie Methoxyhexanon geben Adipinsäure. Verss., α -Oxyhexanon u. α -Methoxyhexanon mit Benzaldehyd, bezw. Zimtaldehyd zu kondensieren, sind fehlgeschlagen. (Vgl. WALLACH, Terpene und Campher, S. 103.) Es läßt sich die Regel ableiten, daß bei Kondensationen von hydroaromatischen Ketonen mit Aldehyden *Methyl*, *Hydroxyl* und *Methoxyl* als Substituenten in der *Orthostellung* zum *Carbonyl* des Ketons, die dieser Gruppe benachbarte CH_2 -Gruppe in demselben Sinne beeinflussen. Bei der Kondensation von Methoxyhexanon mit Amylformiat resultierte das Oxy-



methylenderivat (I.). Bei der Kondensation mit Oxalester resultiert über die Oxalsäureverb. (II.) *Methoxy-1-cyclohexen-1-ol-2-oxalsäure-3-lacton* (III., Ketoform) (vgl.

KÖTZ u. MEYER, Journ. f. prakt. Ch. 88. 270; C. 1913. II. 1481.) Bei der Oxydation des α -Oxycyclohexanons, bezw. seines Äthers mit HNO_3 (D. 1,22) resultiert unter Sprengung des Ringes und Eliminierung eines Kohlenstoffatoms *Glutarsäure*, BOUVEAULT u. CHEREAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 1086; C. 1906. II. 125) erhielten bei der Oxydation mit konz. HNO_3 Oxal- und Bernsteinsäure.

Experimenteller Teil. α -Oxycyclohexanon, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$, erhält man durch Schütteln mit Pottaschelsg. (ca. 6 Stdn.). F. aus A. 98° . — Benzoylverb., $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$, F. 122 — 123° aus Lg. — Semicarbazon, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Bildet sich erst nach sehr langem Stehen aus Methylalkohol. F. 238° . — Oxim, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, bildet sich nach 14-tägigem Stehen. Aus Methylalkohol, F. 102 — 103° . — α -Methoxycyclohexanon, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, aus Methylalkohol, F. 162° . — α -Äthoxycyclohexanon, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, Blättchen, F. 137° . — Oxymethylen-2-methoxy-6-cyclohexanon-1, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$. Aus Methoxyhexanon und Äthylformiat in Ä., Kp.₁₁ 98 — 100° . Farblose Fl. von intensivem Geruch. — Semicarbazon, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$. Aus Methylalkohol braune Flocken, F. 212 — 215° . Wird eine Lsg. von Methoxyhexanon in Methylalkohol erhitzt, so bildet sich die Methoxyverb. vom F. 162° . Methoxy- α -Äthoxycyclohexanon geben beide das gleiche Osazon, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_4$ = IV. vom F. 150 — 151° . Aus A. rote Krystallmasse. Identisch mit dem Osazon aus α -Oxycyclohexanon.



Oxy-2-cycloheptanon-1 erhält man am besten aus der entsprechenden Chlorverb. durch 6-stdg. Kochen von 14 g Chlorsuberone mit 40 g Pottasche in 50 g

W. Die mit H_2SO_4 angesäuerte Lsg. wurde ausgeäthert. F. der Oxyverb. 23° . — Methoxy-2-cycloheptanon-1, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$. Aus der Oxyverb. in Methylalkohol durch Einleiten von HCl , Kp.₁₃ 65 — 66° . Fl. von angenehmem Geruch. — Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-ol-2, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, erhält man aus Dimethyl-1,4-chlor-2-cyclohexanon-3 oder aus Dimethyl-1,4-chlor-2-cyclohexanon-3-carbonester-4. Durch Kochen mit Pottaschelsg., Kp.₁₃ 91° . Wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl von angenehm frischem Geruch. Der Dimethyl-1,4-chlor-2-cyclohexanon-3-carbonester-4 resultiert beim Chlorieren des Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-carbonesters-4. Der chlorierte Ester ist ohne Zers. selbst nicht im Vakuum destillierbar, weshalb das Rohprod. direkt verseift wurde. Die Benzoylverb. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$ des auf zwei Wegen hergestellten Oxyketons schmolz nach mehrfachem Umkrystallisieren aus absol. A. bei 162° und gab gemischt keine Schmelzpunktserniedrigung. — Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3-ol-2 (p-Menthonol), $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, wurde durch Verseifen des Methyl-1-isopropyl-4-chlor-2-cyclohexanon-3-carbonesters-4 erhalten (vgl. KÖTZ, HESSE, LIEBIGS Ann. 342. 325; C. 1905. II. 1791). Kp.₁₇ 139° . Die Verb. ist isomer mit dem von KÖTZ u. STEINHORST (LIEBIGS Ann. 379. 1; C. 1911. I. 729) erhaltenen Oxy-4-p-menthon-3. (LIEBIGS Ann. 400. 55—72. 15/9. [6/6.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) STEINHORST.

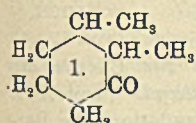
Arthur Kötz, Ungesättigte Ringketone. Arthur Kötz, K. Blendermann, F. Mähner und R. Rosenbusch, Über Cyclohexen-2-on-1 und das Cyclohepten-2-on-1 (Tropilen). Die Verss. sind angestellt, um Vergleiche zwischen den Vertretern der Cyclopentan-, -hexan- und -heptanreihe ziehen zu können. Es interessierten die Fragen nach ihrer B. aus: 1. α -Halogenketonen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff, 2. α -Oxyketonen unter Abspaltung von W., 3. ungesättigten Keton-1-carbonestern-2 (oder 4) durch Verseifung und CO_2 -Abspaltung und 4. α -Halogen- β -ketoncarbonestern durch Verseifung u. Abspaltung von Halogenwasserstoff u. CO_2 .

Ungesättigte Ringketone aus α -Halogenketonen. HJ wird leichter als HBr, und dieser leichter als HCl abgespalten, und es wächst die Schwierigkeit Halogenwasserstoff abzuspalten vom Halogenpentanon zum -heptanon, was mit der Beobachtung WALLACHS (LIEBIGS Ann. 345. 144; C. 1906. I. 1250), daß der

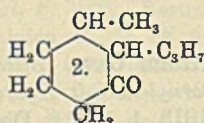
Siebenring eine geringere Neigung zur Herst. einer Doppelbindung im Ringe zeigt als der Sechsring, übereinstimmt. Zur Abspaltung von Halogenwasserstoff sind Basen, wie Anilin, Benzylamin, Semicarbazid, Methylanilin, Dimethylanilin, sowie Natriumacetat und Eg., zur Verwendung gelangt, Anilin und Trimethylamin sind am geeignetsten. α -Chlor-(Brom)-pentanon gab in keinem Falle reines Cyclopenten-1-on-2. GODCHOT und TABOURY (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 332; C. 1913. I. 1014) haben diese Verbindung durch Destillation von Chlorcyclopentanon mit Diäthylanilin unter gewöhnlichem Druck erhalten. Cyclohexen-2-on-1 resultiert am besten bei der Einw. von Anilin auf α -Bromcyclohexanon. — Analog resultiert das Tropilen. Die Beständigkeit der α,β -ungesättigten Ketone nimmt von der Fünfringreihe zur Siebenringreihe bedeutend zu, in Parallele dazu steht die Abnahme der Kondensationsfähigkeit. Bei der Reduktion des Tropilens mit Zinkstaub und Eg. entsteht ein Isomeres des Suberons, bei der Reduktion nach PALL entsteht schnell und glatt Suberon.

Ungesättigte Ringketone aus α -Oxyketonen. Während aus Oxy-4-pmenthon-3 KÖTZ und STEINHORST (LIEBIGS Ann. 379. 1; C. 1911. II. 729) Δ^4 -p-Menthenon-3 erhielten, gelang die Abspaltung von W. aus Oxy-2-p-menthon-3 unter B. von Δ^1 -p-Menthenon-3 nicht. Wohl aber gibt 1,4-Dimethylcyclohexanon-3-ol-2 glatt mit entwässerter Oxalsäure Δ^1 -1,4-Dimethylcyclohexanon-3.

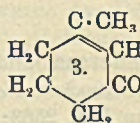
Ungesättigte Ringketone aus ungesättigten Keton-1-carbonestern-2 (oder -4). Cyclohexen-2-on-1-carbonester-2 ($\Delta^{2,6}$ -Dihydroalicylsäureester) u. Methyl-5-cyclohexen-2-on-1-carbonester-2 (Methyl-4- $\Delta^{2,6}$ -dihydrohomosalicylsäureester) geben durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 Cyclohexen-2-on-1. Die B. von *o*-Menthon-5 über Δ^6 -*o*-Menthenon-5 ist von KÖTZ und ANGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 466; C. 1911. I. 882) beschrieben. Die Oxydationen des *Menthenons* durch DIECKMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2697; C. 1912. II. 1640) einerseits, sowie des durch Methylierung des *Methyl-3-cyclohexen-2-on-1-carbonesters-4* gewonnenen Dimethylcyclohexenons andererseits ließen erkennen, daß die Methyl-, bzw. Isopropylgruppe das tertiäre Wasserstoffatom in 2 ersetzt. Es liegen demnach die gesättigten Ketone (Formel 1. u. 2.) vor. Die Oxydation mit kaltem Permanganat führt bei Formel 3. nach HAGEMAN zu γ -Acetobuttersäure [$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$] u. CO_2 ; bei Formel 4. nach vorliegendem Vers. zu γ -Acetobuttersäure und Essigsäure und bei Formel 5. nach DIECKMANN zu γ -Acetobuttersäure u. Isobuttersäure.



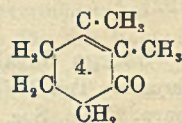
1,2-Dimethylcyclohexanon-3.



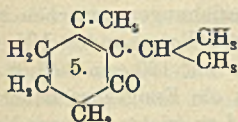
Methyl-1-isopropyl-2-cyclohexanon-3
(*o*-Menthon-3).



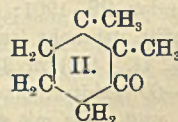
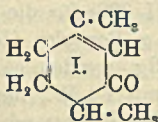
Methyl-1-cyclohexen-1-on-3.



Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-on-3.



Methyl-1-isopropyl-2-cyclohexen-1-on-3.



Ungesättigte Ringketone aus α -Halogen- β -ketoncarbonestern. Durch Verseifung und Abspaltung von Halogenwasserstoff und CO_2 sind α,β -ungesättigte Ringketone herstellbar. Zum Beispiel aus *Methyl-1-chlor-4-cyclohexanon-3-carbonester-4* *Methyl-1-cyclohexen-4-on-3* und aus *Methyl-1-chlor-3-cyclohexanon-4-carbonester-3* *Methyl-1-cyclohexen-2-on-4*.

Experimenteller Teil. *Cyclohepten-2-on-1* (Tropilen), aus α -Bromsuberon u. Anilin, sowie aus Tropidinjodmethylat mit Natriumkalk herstellbar. Gibt bei der Reduktion nach PAAL glatt *Suberon*, F. des Oxims, $C_7H_{11}NO$, 80—88°. — *Dimethyl-1,4-cyclohexen-1-on-3*. — $C_8H_{12}O$ (I.). Aus Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-ol-2 mit wasserfreier Oxalsäure (1 Stde. auf 110°). Wasserklares, stark lichtbrechendes, angenehm würzig, wie Menthon riechendes Öl. Kp.₁₉ 75°. — *Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-on-3*, $C_8H_{12}O$ (II.). Der HAGEMANNSCHE Ester Methyl-3-cyclohexen-2-on-1-carbonester wird durch Methylieren in den *Dimethyl-2,3-cyclohexen-2-on-1-carbonester-4*, $C_{11}H_{16}O_3$, übergeführt. Kp.₁₃ 144—146°. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{19}N_3O_2$. F. 202°; in Methylalkohol wl. — *Oxim*, $C_{11}H_{17}NO_3$. F. 109—110°. — Beim Kochen des Esters mit KOH in A. entsteht das Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-on-3. Kp.₁₂ 118—119°. — *Semicarbazon*, $C_9H_{15}N_3O$. F. 225° (unter Zers.). — Der ungesättigte Ester gibt bei der Reduktion nach PAAL den *Dimethyl-2,3-cyclohexanon-1-carbonester-4*, $C_{11}H_{18}O_3$. Öl vom Kp. 256—258°. — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{19}N_3O_3$. F. 210—211°. — *Dimethyl-1,2-cyclohexanon-3*, $C_8H_{14}O$, entsteht bei der Reduktion nach PAAL aus dem Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-on-3. Kp.₁₁ 84°. — *Semicarbazon*, $C_9H_{17}N_3O$. F. 203—204°. Die B. verläuft langsamer als beim ungesättigten Keton, in Methylalkohol ist dagegen die Löslichkeit eine höhere. — Die Oxydation des Dimethyl-1,2-cyclohexen-1-on-2 mit k. Kaliumpermanganatlg. führt zur γ -Acetobuttersäure und Essigsäure. Methyl-3-isopropyl-2-cyclohexen-2-on-1-carbonester-4 gibt bei der Reduktion nach PAAL *Methyl-3-isopropyl-2-cyclohexanon-1-carbonester-4*, $C_{18}H_{22}O_3$, Kp. 268 bis 270°, Kp.₁₄ 142—144°. Durch Verseifung o-Menthon-3 zu gewinnen, gelang nicht. — *o-Menthon-3* (*Methyl-1-isopropyl-2-cyclohexanon-3*), $C_{16}H_{18}O$, entsteht bei der PAALschen Reduktion aus Methyl-1-isopropyl-2-cyclohexen-1-on-3. Kp. 204°. Kp.₂₅ 95 bis 96°. Schwach nach Pfefferminze riechendes Öl, identisch mit dem von KÖTZ und ANGER (l. c.) beschriebenen o-Menthon-5. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}N_3O$. F. 204 bis 205°. — *Methyl-1-cyclohexen-2-on-4*, $C_7H_{10}O$, ist aus dem *Methyl-1-chlor-3-cyclohexanon-4-carbonester-3* herstellbar. Kp.₁₃ 81—85°. Identisch mit der früher von KÖTZ u. STEINHORST (l. c.) gewonnenen Verb. (LIEBIGS Ann. 400. 72—86. 15/9. [21/6.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

STEINHORST.

W. Müller, *Terpen- und Riechstoffchemie*. Bericht über Fortschritte von Mai 1912 bis Mai 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 117—40. 1/10.)

BLOCH.

George Gerald Henderson und William Caw, *Beiträge zur Chemie der Terpene*. Teil XVI. *Die Oxydation des Bornylens mit Hydroperoxyd*. (Teil XV.: Journ. Chem. Soc. London 101. 2563; C. 1913. I. 1022.) Die Oxydation des Bornylens mit H_2O_2 ergibt unter anderem Camphenan- und Isocamphenansäure, die unter gleichen Bedingungen schon aus Camphen (Journ. Chem. Soc. London 99. 1539; C. 1911. II. 1133) erhalten wurden, womit ein weiterer Beweis (Journ. Chem. Soc. London 99. 1901; C. 1912. I. 338) für die engen Beziehungen zwischen beiden KW-stoffen erbracht ist. — 50 g *Bornylen* (Journ. Chem. Soc. London 101. 1416; C. 1912. II. 1452) in 350 ccm Eg. werden ca. 12 Tage mit 120 ccm 30%_{ig} H_2O_2 auf 55—60° erhitzt; man verd. mit 1 l W., neutralisiert die Essigsäure nahezu mit Na_2CO_3 und zieht mit Ä. aus; den Rückstand der äth. Lsg. zieht man mit Na_2CO_3 aus und behandelt die wieder frei gemachten SS. mit Dampf, wobei *Camphenansäure*, $C_{16}H_{16}O_2$, F. 95°, und *Isocamphenansäure*, F. 74°, übergehen, die aus Eg. durch W. fraktioniert werden, während eine *Oxysäure*, $C_8H_{14}(OH) \cdot CO_2H$, zähe Fl., sll. in organischen Fl. außer Pae., zwl. in h. W., Ag- $C_8H_{15}O_3$, weiße Krystalle, ll. in W., zurückbleibt, deren *Methylester*, $C_{10}H_{18}O_3$, mittels Methylsulfat u. Alkali dargestellt, eine farblose Fl., Kp.₂₄ 160—162°, ist. Der mit Dampf flüchtige Anteil

der neutralen Oxydationsprodd. wird zwecks Hydrolyse der vorhandenen Ester mit methylalkoh. KOH erhitzt, wobei *Borneol*, F. 208°, und *Epiborneol*, F. 180°, sowie Essigsäure und kleine Mengen der erwähnten SS. erhalten werden. Die nichtflüchtigen, neutralen Oxydationsprodd. liefern bei der Hydrolyse mit methylalkoh. KOH zwei isomere *Alkohole* $C_{10}H_{18}O_2$, die durch Krystallisation aus Bzl. getrennt werden; der eine bildet farblose Blättchen aus Bzl., F. 247—248° im geschlossenen Rohr, ll. in A., Ä., zl. in W., fast unl. in PAe., p-Nitrobenzoylderivat, gelbliche Nadeln aus PAe., F. 44—45°, ll. in A., Ä., Phenylurethan und saures Phthalat amorph; der andere bildet Nadeln aus Bzl., F. 235—236° im geschlossenen Rohr, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in PAe., p-Nitrobenzoylderivat, gelbliche Nadeln, F. 82—83°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1543—50. August. Glasgow. The Royal Technical College. Chem. Abt.)

FRANZ.

L. Tschugajew, *Über die Rotationsdispersion der freien l-Bornylxanthogensäure*. Die durch Zers. der wss. Lsg. des Na-Salzes mit H_2SO_4 und Ausschütteln der Fl. mit Ä. gewonnene äth. Lsg. der freien l-Bornylxanthogensäure, $C_{10}H_{17}OCSSH$, wurde sofort u. nach Ablauf von 20—155 Minuten der polarimetrischen Unters. bei $\lambda = 656, 589, 527, 499 \mu$ unterworfen. Es ergab sich, daß eine frisch bereitete Lsg. der genannten S. bei allen Wellenlängen des sichtbaren Spektrums linksdrehend ist u. eine anormale Rotationsdispersion zeigt. Die Dispersionskurve passiert ein Maximum bei 525μ , um dann wieder abzunehmen. Diese Werte ändern sich mit dem Alter der Lsgg. ganz wesentlich. Das Maximum der Drehung verschiebt sich mit der Zeit nach dem violetten Teil des Spektrums, und die anormale Dispersion weicht allmählich einer normalen. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem spontanen Zerfall der Bornylxanthogensäure in Borneol u. CS_2 . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 793—96. 20/8.)

DÜSTERBEHN.

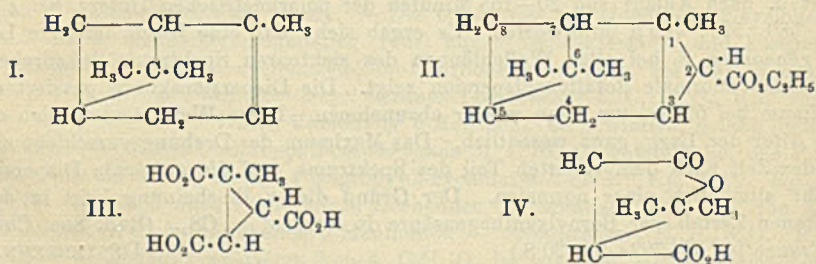
L. Tschugajew und A. Kirpitschew, *Über die Rotationsdispersion einiger β -Pinenderivate (Nopinene)*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 718; C. 1912. II. 1209.) Die als Ausgangsmaterial zur Darst. des Nopinons u. Nopinols dienende *Nopinsäure*, F. 126—127°, besaß in alkoh. Lsg. ($c = 26,55$) das $[\alpha]_D = -14,46^\circ$ u. den Dispersionskoeffizienten $[\alpha]_F / [\alpha]_C 1,98$. *Nopinon*, Kp.₁₄ 87—88°, D.₂₀⁴ 0,9793, D.₁₉⁶ 0,9807. *Nopinol*, F. 102°. Bestimmt wurde das Drehungsvermögen bei den FRAUNHOFERSchen Linien C, D, E und F. Gefunden wurde für das Nopinon ein $[\alpha]_D^{20}$ von $+38,34^\circ$ (in Methylalkohol, $c = 8,073$), $+33,99^\circ$ (in Chlf., $c = 8,062$), $+20,85^\circ$ (in Jodäthyl, $c = 8,058$), $+18,48^\circ$ (ohne Lösungsmittel), $+11,51^\circ$ (in Ä., $c = 8,035$), $+11,35^\circ$ (in Bzl., $c = 8,015$), $+8,73^\circ$ (in CS_2 , $c = 8,73$), $+8,12^\circ$ (in Isopentan, $c = 8,011$). Der korrespondierende Dispersionskoeffizient betrug 2,98, 3,10, 3,62, 3,77, 4,88, 5,84, 7,95, 6,02. Nopinol besaß das $[\alpha]_D^{20} = -9,17^\circ$ (in A., $c = 14,059$) und den Dispersionskoeffizienten 2,16.

Das Nopinon besitzt also eine weit stärkere Rotationsdispersion, als das Nopinol; der Dispersionskoeffizient des letzteren übersteigt nur wenig den für andere opt.-akt. Alkohole angegebenen Wert. Das spezifische Drehungsvermögen und der Dispersionskoeffizient des Nopinons sind in starkem Maße abhängig von der Natur des Lösungsmittels. Drehungsvermögen u. Dispersionskurve des Nopinons werden dagegen durch die Temp. nicht merklich beeinflußt. Immerhin nimmt der Dispersionskoeffizient mit steigender Temp. ab.

Das Nopinon zeigt ein starkes Absorptionsvermögen mit einem diffusen Band, dessen Maximum bei $\lambda = 2550$ liegt. Das Nopinol absorbiert dagegen nur das äußerste Ultraviolett, ohne ein charakteristisches Absorptionsband zu zeigen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 796—803. 20/8.)

DÜSTERBEHN.

Ednard Buchner und Kurt Behorst, *d,l*- α -Pinen und Diazoessigester. (Vgl. S. 865.) Bei der Einw. von Diazoessigester auf sd. d-Pinen in Ggw. von Cu-Pulver erhält man (nach dem Verseifen) eine in W. unl., aus A. in Nadeln krystallisierende S. $C_{12}H_{18}O_2$, vom F. 123°; daneben entsteht in geringer Menge eine isomere Säure, die bei ca. 165° schm. Wird für den Vers. l-Pinen verwendet, so bildet sich umgekehrt in der Hauptsache eine S. vom F. 165°, während ein Körper vom F. 123° als Nebenprod. auftritt. Da die vollständige Trennung der zwei SS. in beiden Fällen Schwierigkeiten bot, so wurde nur die Einwirkung von Diazoessigester auf *d,l*- α -Pinen näher untersucht, denn in diesem Falle entsteht nur eine einzige, optisch-inaktive S. vom F. 165°. Die Rk. ist in der erwarteten Weise erfolgt. Da die WAGNERSche Formel des d-Pinens (I.) eine endocyclische Doppelbindung aufweist, so mußte das Kondensationsprodukt ein tricyclisches Ringsystem sein, bestehend aus einem Sechsring, einem Vierring und einem Dreiring (II.). Bei durchgreifender Oxydation liefert letzteres Prod. Methylcyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure (III.), die sich als identisch mit dem von BUCHNER, DESSAUER synthetisch erhaltenen Produkt erwies.



Meist wurden bei der Oxydation neben dem Cyclopropanderivat kleinere Mengen zweier anderer SS. vom F. 175°, bzw. 211—212° beobachtet. Letztere (lange, zwl. Nadeln aus W.) konnte wegen der geringen vorliegenden Menge nicht näher untersucht werden (Dicarbonsäure, $C_{12}H_{18}O_4$?); erstere besitzt die Zus. $C_7H_{10}O_4$ und wurde als Terebinsäure (IV.) erkannt. — Die Konstitution der Methylcyclopropantricarbonsäure, die bis 250° kein CO_2 abspaltet und daher kein Malonsäureabkömmling ist, bestätigt das Vorliegen einer endocyclischen Doppelbindung im α -Pinen. Mit der Konstitution von (II.) stimmt auch die Molekulardispersion dieses Körpers überein; die Verb. ist nach A. v. BAEYER als 1,6,6-Trimethyltricyclo-[0,1,4,^{5,7}]octan-2-carbonsäureester zu bezeichnen. Die B. von Methylcyclopropantricarbonsäure bei der Oxydation beweist, daß die eine Methylgruppe des Pinens direkt an der Doppelbindung sitzt. — Wahrscheinlich leitet sich die aus dem rohen, opt.-akt. Terpinol erhaltene S. $C_{12}H_{18}O_2$, vom F. 123° vom Kondensationsprodukt aus dem semicyclischen β -Pinen, dem sogenannten Nopinen, ab und ist daher ein Spiranderivat.

Zur Darst. des *d,l*- α -Pinens wurde amerikanisches Terpinol in das krystallisierte Nitrosochlorid übergeführt und dieses durch Kochen mit Anilin in A. in das Terpen zurückverwandelt; 1 kg Terpinol lieferte 29 g reines *d,l*- α -Pinen; Kp_{750} 153,5—154°; $D_4^{17,5}$ 0,8583; $n_D = 1,46619$. — 1,6,6-Trimethyltricyclo-[0,1,4,^{5,7}]octan-2-carbonsäureäthylester (II.) aus *d,l*- α -Pinen und Diazoessigsäureäthylester in Ggw. von Cu-Pulver bei 160—165°; farbloses Öl von eigentümlichem, an Terpene und zugleich Ester erinnernden Geruch; $Kp_{12,5}$ 135°; optisch-inaktiv; löst sich in konz. H_2SO_4 mit rein gelber Farbe, die bald rötlichgelb wird; D_4^{18} 1,0059; $n_D = 1,48288$. KMnO_4 wird entfärbt (Gehalt an Fumarsäureester?). — Liefert bei vierstünd. Kochen mit 10%ig. methylalkoh. KOH 1,6,6-Trimethyltricyclo-[0,1,4,^{5,7}]octan-

2-carbonsäure, $C_{12}H_{16}O_3$, krystallinisches Pulver aus einem h. Gemisch von 1A. + 1W.; F. 165°; gegen $KMnO_4$ in Sodalsg. beständig. — $Ag \cdot C_{12}H_{17}O_2$, farbloser, ziemlich lichtempfindlicher Nd. — Ba-Salz, ll. — *Amid*, $C_{12}H_{16}ON$, aus dem Chlorid in gekühltem, wss. NH_3 ; Blättchen aus 25%ig. A.; F. 181°; beständig gegen sodaalkal. $KMnO_4$. — Der oxydative Abbau der S. durch h. 3%ig. $KMnO_4$ -Lsg. und verd. H_2SO_4 führt in der Hauptsache zu *Terebinsäure* (IV.); Krystalle aus h. W.; F. 175°; verflüchtigt sich schon bei 100°; bei 180—240° destilliert ein Teil unverändert, ein anderer spaltet CO_2 ab unter B. von Brenzterebinsäure; wl. in Ä. Die Mutterlauge von der Terebinsäuregewinnung enthält noch 2 Säuren, die sich durch Verwandeln in die Methylester isolieren lassen. Einer dieser Ester liefert wenig S. vom F. 211—212°. Der andere, welcher die Hauptmenge bildet, ergibt bei der Verseifung *Methylcyclopropan-1,2,3-tricarbonensäure* (III.); harte, farblose Krystallkruste aus konz. Ä.-Lsg.; F. 192°. Bei 220° ist noch keine Gasentw. zu bemerken. Welches der 3 *cis-trans*-Isomeren vorliegt, ist nicht entschieden. — *Trimethylester*, $C_{10}H_{14}O_6$, große, glasglänzende Prismen aus Ä. oder (besser) sd. W.; F. 76,5°; sl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2680—87. 27/9. [4/8.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

K. Brand, *Über die elektrochemische Reduktion organischer Halogenverbindungen*. II. (I. Mitteilung s. Ztschr. f. Elektrochem. 16. 669; C. 1910. II. 1471.) Die Natur der bei der elektrochemischen Reduktion von Diaryltrichloräthanen, $Ar_2CH \cdot CCl_3$, entstehenden Prodd. ist wesentlich von der Art des Kathodenmaterials abhängig. Wie früher gezeigt, liefert Diphenyltrichloräthan bei Benutzung von Pb-Kathoden in der Kälte Diphenyldichloräthan, in der Hitze dagegen vorwiegend ein KW-stoff ($C_6H_5)_2C_4H_2(C_6H_6)_2$. *p,p'*-Ditolyltrichloräthan gibt unter denselben Bedingungen ein KW-stoff ($CH_3 \cdot C_6H_4)_2 \cdot C_4H_2(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, neben geringen Mengen von *p,p'*-Ditolylstilben (vgl. das folgende Ref.). *p,p'*-Dimethoxydiphenyltrichloräthan zeigt das gleiche Verhalten. Bei Verwendung von amalgamierten Zinkkathoden bleibt die B. von Verb. der Formel $Ar_2 \cdot C_4H_2 \cdot Ar_2$ aus. An ihrer Stelle entstehen die entsprechenden Stilbenderivate neben chlorhaltigen Verb., vorwiegend der Formel $Ar_2CH \cdot CHCl_2$. An Kupferkathoden werden die Diaryltrichloräthane in der Hauptsache zu Diaryldichloräthanen, $Ar_2CH \cdot CHCl_2$, reduziert, die zu ihrer Identifizierung durch Kochen mit alkoh. KOH in die entsprechenden Dialkylchloräthylene, $Ar_2C : CHCl$, übergeführt werden.

Reduktion an amalgamiertem Zink. Als Anode dient ein Bleistreifen, und als Anodenflüssigkeit verd. H_2SO_4 . — Diphenyltrichloräthan gibt bei der Reduktion in alkoh. HCl als Hauptprod. *Diphenyldichloräthan* neben *Stilben* (4% Ausbeute). — *p,p'*-Ditolyltrichloräthan liefert in alkoh. HCl *p,p'*-*Dimethylstilben* (ca. 6%). — Bei der Reduktion des *p,p'*-Dimethoxydiphenyltrichloräthans in alkoh. HCl entsteht das *p,p'*-*Dimethoxystilben* (ca. 10%); l. in konz. H_2SO_4 mit weinroter Farbe. — *p,p'*-Diäthoxydiphenyltrichloräthan gibt in alkoh. HCl das *p,p'*-*Diäthoxystilben* (10%); l. in konz. H_2SO_4 mit weinroter Farbe. — Reduktion an Kupfer. Als Anodenflüssigkeit dient verd. H_2SO_4 . Die Verss. werden auf dem sd. Wasserbade ausgeführt. — Bei der Reduktion des Diphenyltrichloräthans in alkoh. HCl wird *Diphenyldichloräthan* neben einer Verb. erhalten, die aus Eg. sich in farblosen Krystallen abscheidet. — *p,p'*-Ditolyltrichloräthan gibt in alkoh. HCl das *p,p'*-*Ditolyltrichloräthan*. — Aus *p,p'*-Dimethoxydiphenyltrichloräthan entsteht in alkoh. HCl das *p,p'*-*Dimethoxydiphenyldichloräthan*. — *p,p'*-*Dimethoxydiphenylchloräthylen*. F. 80—81° (vgl. WIECHEL, LIEBIGS Ann. 279. 337; C. 94. II. 472). — Bei der Reduktion des *p,p'*-Diäthoxydiphenyltrichloräthan in alkoh. HCl wird das *p,p'*-*Diäthoxydiphenyldichloräthan* neben sehr geringen Mengen *p,p'*-*Diäthoxystilben* er-

halten. — *p,p'*-Diäthoxydiphenylchloräthylen. F. 76° (vgl. WIECHELL, l. c.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2935—42. 27/9. [14/8.] Gießen. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

K. Brand und M. Matsui, *Über die elektrochemische Reduktion organischer Halogenverbindungen. III.* (Vgl. das vorhergeh. Ref.) Bei der elektrochemischen Reduktion des *p,p'*-Ditolyltrichloräthans in sd., alkoh. HCl an einer Bleikathode (Anode: Bleistreifen; Anodenslg.: verd. H₂SO₄; Spannung: 5 V.; Stromstärke: 6 A.) entsteht neben etwas *p,p'*-Dimethylstilben der KW-stoff (CH₃·C₆H₄)₂C₄H₂(C₆H₄·CH₃)₂, der als *1,1,4,4-p-Tetratolybutin* (2), (CH₃·C₆H₄)₂CH·C : C·CH(C₆H₄·CH₃)₂, oder als *1,1,4,4-p-Tetratolybutadien* (1,2), (CH₃·C₆H₄)₂C : C : CH·CH(C₆H₄·CH₃)₂, aufzufassen ist. Schwach bläulich fluorescierende Nadeln aus A., F. 123°; wl. in h. A., leichter l. in h. Eg., ll. in Chlf. und Bzl. Gibt in Aceton mit KMnO₄ in Ggw. von MgSO₄ *p,p'*-Ditolylessigsäure und *p,p'*-Ditolylketon. Bei der Oxydation des KW-stoffs in Pyridinlg. mittels der einem Atom Sauerstoff entsprechenden Calciumpermanganatmenge entsteht *p,p'*-Ditolylessigsäure, mittels der drei Atomen Sauerstoff entsprechende Menge neben der S. das *p,p'*-Ditolylketon. Durch CrO₃ und Eg. wird der KW-stoff vollständig zu *p,p'*-Ditolylessigsäure und *p,p'*-Ditolylketon oxydiert; letzteres entsteht vorzugsweise. — *1,1,4,4-p-Tetratolybutan*, (CH₃·C₆H₄)₂·CH₂CH₂·CH₂·CH₂(C₆H₄·CH₃)₂. Aus dem KW-stoff C₃₂H₃₀ in Amylalkohol mittels Na. Schwach bläulich fluorescierende Nadeln aus A., F. 126°; ll. in h. A. und den üblichen Lösungsmitteln. — *1,1,4,4-p-Tetratolybutadien* (1,3), (CH₃·C₆H₄)₂C : CH·CH : C(C₆H₄·CH₃)₂. Beim Kochen des KW-stoffs C₃₂H₃₀ mit alkoh. Na-Äthylatlg. Grünliche Nadeln aus Methyläthylketon, F. 255°; swl. in sd. A., wl. in h. Eg., ll. in Chlf. und Bzl. Die Lsgg. sind grünlich gefärbt und absorbieren den äußersten violetten Teil des Spektrums. Gibt bei der Oxydation mit CrO₃ in Eg. *p,p'*-Ditolylketon u. CO₂. Wird durch Na und Amylalkohol zu Tetratolybutan reduziert. — Mit Mercuriacetat gibt der KW-stoff C₃₂H₃₀ in Eg. eine orange gelbe Verb., deren vollständige Reinigung bisher nicht gelungen ist. Sie gibt beim Behandeln mit HCl in alkoh. Lsg., sowie bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. das Tetratolybutadien.

Bei der elektrochemischen Reduktion des *p,p'*-Dianisyltrichloräthans an Bleikathoden in h. alkoh. HCl entsteht neben *p,p'*-Dimethoxystilben die Verb. (CH₃·O·C₆H₄)₂C₄H₂(C₆H₄·O·CH₃)₂, die als *1,1,4,4-p-Tetraanisylbutin* (2), (CH₃·O·C₆H₄)₂·CH·C : C·CH(C₆H₄·O·CH₃)₂, oder als *1,1,4,4-p-Tetraanisylbutadien* (1,2), (CH₃·O·C₆H₄)₂C : C : CH·CH(C₆H₄·O·CH₃)₂, aufzufassen ist. Nadeln aus A., F. 111°; gibt bei der Oxydation mittels CrO₃ in Eg. *p,p'*-Dianisylketon und in sehr geringer Menge *p,p'*-Dianisyllessigsäure. Bei der Oxydation mittels Calciumpermanganat in Pyridinlg. entsteht neben dem Dianisylketon eine S., die aus Eg. in Nadeln vom F. 179° sich ausscheidet. — *1,1,4,4-p-Tetraanisylbutan*, (CH₃·O·C₆H₄)₂CH·CH₂·CH₂·CH(C₆H₄·O·CH₃)₂. Bei der Reduktion der Verb. C₃₂H₃₀O₄ in Amylalkohol mittels Na. Schwach bläulich fluorescierende Nadeln aus A., F. 116°. — *1,1,4,4-p-Tetraanisylbutadien* (1,3), (CH₃·O·C₆H₄)₂·C : CH·CH : C(C₆H₄·O·CH₃)₂. Beim Kochen der Verb. C₃₂H₃₀O₄ mit alkoh. Na-Äthylatlg. Grünliche, fluorescierende Nadeln aus Methyläthylketon, F. 149°; wl. in h. A., sl. in Chlf. und Bzl.; die Chlf.-Lsg. absorbiert den äußersten violetten Teil des Spektrums. Gibt bei der Oxydation mit CrO₃ in Eg. das *p,p'*-Dianisylketon. Verharzt größtenteils bei der Reduktion mit Na und Amylalkohol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2942—51. 27/9. [14/8.] Gießen. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Massol und Faucon, *Über die sichtbaren und unsichtbaren (ultravioletten) Spektren der roten Farbstoffe, deren Verwendung zum Färben der Zuckerbäckerwaren erlaubt ist.* (Vgl. S. 962.) Erlaubt sind 8 rote Farbstoffe, von denen 5 (Bordeaux B,

Krystallponceau, Bordeaux S, Neucoccin, Solidrot) Derivate des Naphthalinazophthols, 2 (*Ponceau RR, Scharlach R*) Derivate des Xylolazonaphthols sind, während der letzte, das *Säurefuchsin*, der Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe angehört. — Die Farbstoffe der beiden ersteren Gruppen zeigen keine wesentlichen Verschiedenheiten im sichtbaren Teil des Spektrums. Die wss. Lsgg. 1 : 10000 lassen nur Rot, Orange und einen geringen Teil des äußersten Violetts passieren. Das *Säurefuchsin* ist dagegen für das Violett völlig durchlässig. Außerdem trennt sich das breite Band, welches das Grün und Blau bedeckt, bei geringer Schichthöhe der Lsg. (8—18 mm), so daß stark verd. Lsgg. 2 charakteristische Bänder aufweisen.

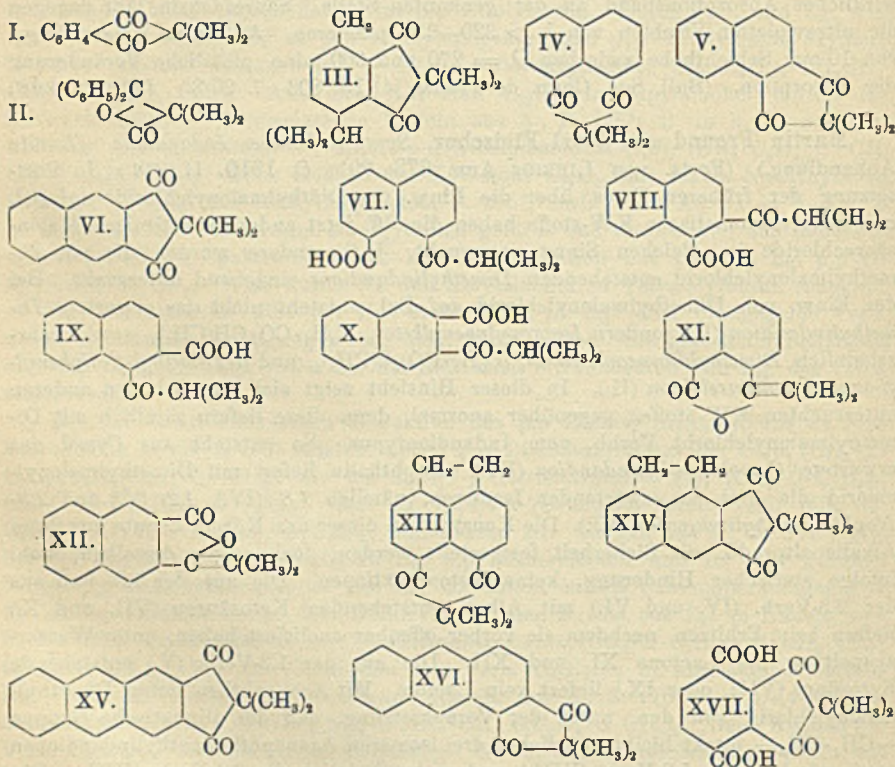
Auch das ultraviolette Spektrum der beiden ersten Farbstoffgruppen zeigt keine wesentlichen Unterschiede. Diese Farbstoffe absorbieren in 30—50 mm hoher Schicht die ultravioletten Strahlen vollständig. Bei geringeren Schichthöhen läßt sich eine mehr oder weniger charakteristische Absorption zwischen $\lambda = 315$ und 335 beobachten. *Ponceau RR* bildet bei Schichthöhen von 20—30 mm sogar ein wirkliches Absorptionsband an der genannten Stelle. *Säurefuchsin* läßt dagegen die ultravioletten Strahlen von $\lambda > 320$ —330 passieren. Außerdem zeigen Lsgg. von 10 mm Schichthöhe zwischen $\lambda = 270$ und 300 eine plötzliche Veränderung der Absorption. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 803—7. 20/8.) DÜSTERBEHN.

Martin Freund und Karl Fleischer, *Synthese höherer Indandione*. (Zweite Abhandlung.) (Forts. von LIEBIGS Ann. 373. 291; C. 1910. II. 314.) In Fortsetzung der früheren Verss. über die Einw. des Diäthylmalonylchlorids auf Bzl. und andere aromatische KW-stoffe haben die Vff. jetzt andere substituierte Malonsäurechloride im gleichen Sinne untersucht. Insbesondere wurden die mit Dimethylmalonylchlorid entstehenden *Dimethylindandione* eingehend untersucht. Bei der Einw. von Dimethylmalonylchlorid auf Bzl. entsteht nicht das erwartete *Dimethylindandion* (I.), sondern *Isopropylphenylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$, sowie wahrscheinlich *Dimethyldibenzoylmethan*, $(C_6H_5 \cdot CO)_2C(CH_3)_2$, und α -*Dimethyl- β -diphenyl- β -oxypropionsäurelaktone* (II.). In dieser Hinsicht zeigt sich das Bzl. den anderen untersuchten KW-stoffen gegenüber anormal, denn diese liefern sämtlich mit Dimethylmalonylchlorid Verb. vom Indandiontypus. So entsteht aus *Cymol* das erwartete *Cymoldimethylindandion* (III.). Naphthalin liefert mit Dimethylmalonylchlorid die drei zu erwartenden Isomeren, nämlich 1,8- (IV.), 1,2- (V.) und 2,3-*Naphthdimethylindandion* (VI.). Die Konstitution dieser drei Körper konnte aus ihren Alkalisplaltprodd. mit Sicherheit festgestellt werden, doch zeigen dieselben, wohl infolge sterischer Hinderung, keine Ketonreaktionen. Die aus der 1,8- und aus der 2,3-Verb. (IV. und VI.) mit Alkali entstehenden Ketosäuren (VII. und X.) liefern beim Erhitzen, nachdem sie vorher offenbar enolisiert haben, unter Wasserabspaltung die Lactone XI. und XII. Die aus der 1,2-Verb. (V.) entstehende Ketosäure (VIII. oder IX.) liefert kein Lacton. Mit Acenaphthen liefert Dimethylmalonylchlorid von den, unter der Voraussetzung, daß die aliphatische Gruppe $-CH_2 \cdot CH_2-$ intakt bleibt, möglichen drei isomeren Acenaphthdimethylindandionen zwei, nämlich die 5,6-Verb. (XIII.) und wahrscheinlich die 3,4-Verb. (XIV.). Die aus beiden mit Alkali entstehenden Ketosäuren gehen beim Erhitzen in Lactone über. Anthracen liefert mit Dimethylmalonylchlorid nur eine Verb. (XV. oder XVI.) und auch Phenanthren gibt nur eine Verb.

Dipropylmalonylchlorid liefert, entgegengesetzt dem Dimethylmalonylchlorid, auch mit Bzl. ein Indandion; ebenso mit Benzolderivaten. Mit Thiophen gibt es kein Indandion, sondern Dipropylthiophenylmethan und Dipropyldithiophenylmethan.

Experimenteller Teil. I. Über die Einwirkung von Dimethyl-

malonylchlorid auf Kohlenwasserstoffe. (Mitbearbeitet von Margarete Deckert.) *Dimethylmalonylchlorid*, Kp.₃₂ 45—55°. *Dimethylmalonanilid*, C₁₇H₁₅O₂N₂. Weiße, zu Büscheln vereinigte Spieße aus A. + Chlf., F. 202,5—203°, unl. in W., ll. in A. und sd. Chlf. Benzol liefert mit Dimethylmalonylchlorid und AlCl₃ nebeneinander folgende drei Verb.: *Isopropylphenylketon*, C₁₀H₁₂O. Öl. Mit Wasserdampf flüchtig. Kp.₃₄ 118°, D.¹⁵ 0,83. Verb. C₁₇H₁₆O₂ (*Dimethyldibenzoylmethan*?). Gelbliche Nadeln oder weiße Säulen aus W., Essigester und A., F. 193—194°. Unflüchtig mit Wasserdampf, unl. in Ä. Verb. C₁₇H₁₆O₂ (*α-Dimethyl-β-diphenyl-β-oxypropionsäurelacton*?) (II.?). Weiße Nadeln aus W., Essigester und A., F. ca. 125°. Unflüchtig mit Wasserdampf, ll. in Ä., Chlf., Eg., und Bzl. *Cymoldimethylindandion*, C₁₅H₁₈O₂ (III.). Aus Cymol, Dimethylmalonylchlorid und AlCl₃. Gelbes Öl, Kp.₁₄ 168—169°, D.¹⁵ 1,634. Konz. H₂SO₄ färbt braungelb. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure *Benzdimethylindandion-1,4-dicarbonensäure* (*Dimethylindandionterephthalsäure*), C₁₅H₁₀O₆ (XVII.). Weiße, kristallinische M. F. 110° im Krystallwasser, nach dem Trocknen 179—180° (bei 188° klar), sl. in W., A. und Ä.

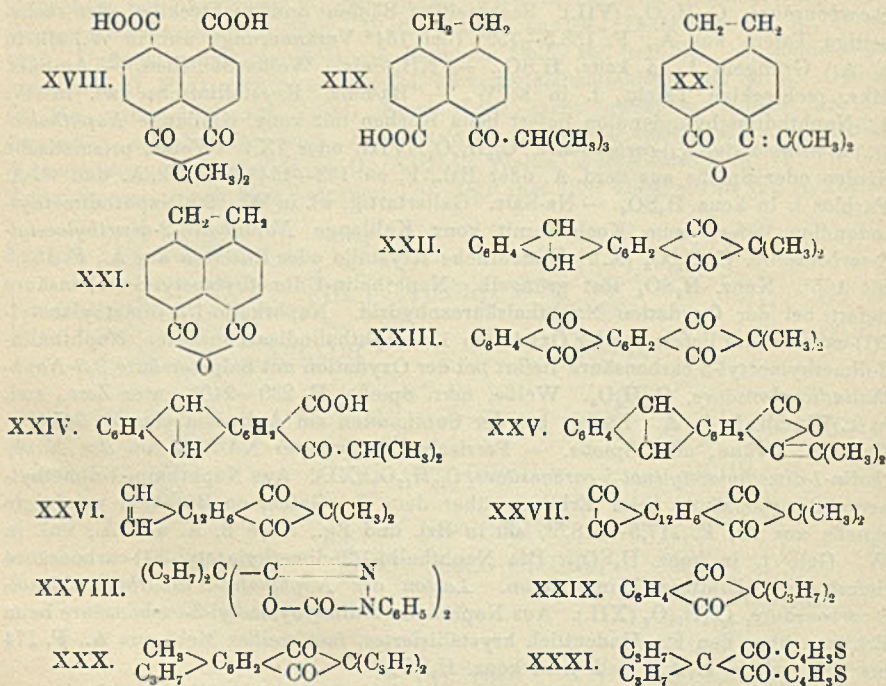


Naphthalin liefert mit Dimethylmalonylchlorid und AlCl₃ folgende drei Isomere: *1,8-Naphthdimethylindandion*, C₁₅H₁₂O₂ (IV.). Farblose oder gelbliche, sechseckige Säulen aus A., F. 100—101°. Konz. H₂SO₄ färbt grüngelb. *1,2-Naphthdimethylindandion*, C₁₅H₁₂O₂ (V.). Gelblichgrüne Krystallwarzen aus A., F. 120—121°. Konz. H₂SO₄ färbt rötlichgelb. *2,3-Naphthdimethylindandion*, C₁₅H₁₂O₂ (VI.). Rötliche oder weiße Spieße aus A., F. 137—137,5°, ll. in Bzl., Eg. und Ä. Konz. H₂SO₄ färbt gelb. *1,8-Naphthdimethylindandion* liefert mit Salpetersäure hauptsächlich ein Gemisch von Mono- u. Dinitroverb. *Nitro-1,8-naphthdimethylindandion*,

$C_{15}H_{11}O_4N$. Gelbe Nadelchen, ll. in h. A., F. 162°. *Dinitro-1,8-naphthdimethylindandion*, $C_{15}H_{10}O_6N_2$. Mkr. sechseitige Tafelchen oder Säulchen aus Chlf., F. 245—248° unter Zers., swl. in A., Ä., Bzl. und W. 1,2-Naphthdimethylindandion liefert mit Salpetersäure *1,2-Benzdimethylindandion-3,4-dicarbonsäure*, $C_{15}H_{10}O_8$. Weiße, zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus W., F. nach dem Trocknen 229 bis 233° unter Zers. — Ag-Salz. Mkr. Nadelbüschel aus W. 1,8-Naphthdimethylindandion liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge *Naphthalin-1-dimethylacetyl-8-carbonsäure*, $C_{15}H_{14}O_8$ (VII). Sechseitige Säulen und rechteckige oder sechseitige Tafeln aus A., F. 158,5—159° (bei 154° Veränderung), unl. in W., sl. in h. A. Grüngelb l. in konz. H_2SO_4 . — NH_4 -Salz. Weiße Säulchen. — Ag-Salz. Mkr. rechteckige Tafeln, l. in h. W. — Ba-Salz. Krystallinisch, swl. in W. 1,2-Naphthdimethylindandion liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge *Naphthalin-1(2)-dimethylacetyl-2(1)-carbonsäure*, $C_{15}H_{14}O_8$ (VIII. oder IX.). Weiße, prismatische Säulen oder Spieße aus verd. A. oder Bzl., F. ca. 153—154°, ll. in k. A. und w. Ä. Farblos l. in konz. H_2SO_4 . — Na-Salz. Gallertartig, wl. in W. 2,3-Naphthdimethylindandion liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge *Naphthalin-2-dimethylacetyl-3-carbonsäure*, $C_{15}H_{14}O_8$ (X). Undeutliche Krystalle oder Rosetten aus A., F. 162,5 bis 165°. Konz. H_2SO_4 löst grüngelb. Naphthalin-1-dimethylacetyl-8-carbonsäure liefert bei der Oxydation Naphthalsäureanhydrid. Naphthalin-1(2)-dimethylacetyl-2(1)-carbonsäure liefert bei der Oxydation 1,2-Naphthalindicarbonsäure. Naphthalin-2-dimethylacetyl-3-carbonsäure liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure *2,3-Naphthalindicarbonsäure*, $C_{15}H_{10}O_4$. Weiße, mkr. Spieße, F. 239—240° unter Zers., swl. in k. W., zll. in h. A. Liefert bei der Sublimation ein Anhydrid vom F. 245°. — Cu-Salz. Grüne, mkr. Spieße. — Ferrisalz. Rotbrauner Nd. *Lacton der Naphthalin-1-dimethylacetylenol-8-carbonsäure*, $C_{15}H_{12}O_8$ (XI). Aus Naphthalin-1-dimethylacetyl-8-carbonsäure beim Erhitzen über dem F. Gelbe, zu Büscheln vereinigte Spieße aus A., F. 117,5—118,5°, sl. in Bzl. und Eg., ll. in h. A. und Ä., unl. in W. Gelb l. in konz. H_2SO_4 . Die Naphthalin-1(2)-dimethylacetyl-2(1)-carbonsäure liefert beim Erhitzen kein Lacton. *Lacton der Naphthalin-2-dimethylacetylenol-3-carbonsäure*, $C_{15}H_{12}O_8$ (XII). Aus Naphthalin-2-dimethylacetyl-3-carbonsäure beim Erhitzen über den F. Undeutlich krystallisiertes, fast weißes Mehl aus A., F. 174 bis 175°, wl. in k. A. Gelb l. in konz. H_2SO_4 .

Acenaphthen liefert mit Dimethylmalonylchlorid und $AlCl_3$ folgende beiden Isomere: *5,6-Acenaphthdimethylindandion*, $C_{17}H_{14}O_4$ (XIII). Hellgelbe Spieße oder Säulen aus A. Sintert bei 125°. F. 127,5—129°, ll. in Bzl. und Eg., zll. in k. A. und Ä. Konz. H_2SO_4 löst gelb. *Isoacenaphthdimethylindandion*, $C_{17}H_{14}O_4$ (XIV.?). Lichtgelbe, kleine Nadeln aus A., F. 176,5—177,5°. Etwas weniger l. als das Isomere. Konz. H_2SO_4 löst rotgelb. 5,6-Acenaphthdimethylindandion liefert bei der Oxydation mit Chromsäure *1,8-Naphthdimethylindandion-4,5-dicarbonsäure*, $C_{17}H_{12}O_8$ (XVIII). Weiße, mkr. Spieße. Schwach bräunlich gefärbtes Pulver aus A., F. 208—209°. *Anhydrid*, $C_{17}H_{10}O_8$. Aus der S. beim Erhitzen auf 140°. F. 207 bis 208°. *Acenaphthen-5-dimethylacetyl-6-carbonsäure*, $C_{17}H_{16}O_8$ (XIX). Aus 5,6-Acenaphthdimethylindandion beim Kochen mit konz. Kalilauge. Weiße, mkr. Tafelchen aus Chlf. + A. Über 172° Gelbfärbung. F. 176° unter Zers., wl. in k. A. und Ä. Die Lsg. in A. und Eg. fluoresciert violett. Grüngelb l. in konz. H_2SO_4 . Liefert beim Erhitzen über den F. das *Lacton der Acenaphthen-5-dimethylacetylenol-6-carbonsäure*, $C_{17}H_{14}O_8$ (XX). Orangefarbige Nadelchen aus A., F. 175—176°, wl. in sd. A. Rötlichgelb l. in konz. H_2SO_4 . Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure das *Anhydrid der 5,6-Acenaphthendicarbonsäure (Acenaphthalsäureanhydrid)*, $C_{14}H_8O_8$ (XXI). Hellbraune, sechseckige Blättchen aus Chlf. + A., F. 293—294° nach vorhergehendem Sintern, swl. in A., wl. in Chlf. und Ä., zll. in Eg. *5,6-Acenaphthendicarbonsäure*. Aus dem Anhydrid. Weißer, flockiger Nd., swl. in den

üblichen Lösungsmitteln. Geht beim Erhitzen unterhalb des F. in das Anhydrid über und schm. bei 293—294°. Gelb, mit himmelblauer Fluorescenz l. in konz. H_2SO_4 . — NH_4 -Salz. Mkr. rechteckige Tafeln, F. 283°. — Ba-Salz. Mkr. gezahnte Nadeln, wl. in W. 1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure, $C_{14}H_8O_8$. Aus vorstehender S. oder aus Acenaphthen-5-dimethylacetyl-6-carbonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Weißes Krystallmehl oder mkr. Spieße. Bei 300° unverändert. Swl. in h. A., wl. in h. W. und Eg.



Anthracen liefert mit Dimethylmalonylchlorid und $AlCl_3$ Anthracendimethylindandion, $C_{19}H_{14}O_2$ (XXII). Braunrote Nadeln oder quadratische Platten aus A., F. 148,5—149,5°, unl. in W., ll. in h. A. und Ä. mit roter Farbe. Konz. H_2SO_4 löst carminrot. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Anthrachinondimethylindandion, $C_{19}H_{12}O_4$ (XXIII). Hellgelbe Säulchen aus Eg., F. 231—232°. Wurde nicht ganz rein erhalten, zwl. in A. und Ä. Anthracendimethylindandion liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge Anthracen-o-dimethylacetylcarbonsäure, $C_{19}H_{16}O_3$ (XXIV). Dunkelbraune Säulchen aus A., F. 203—205°, ll. in A. Blutrot l. in konz. H_2SO_4 . Liefert beim Erhitzen über den F. das Lacton der Anthracen-o-dimethylacetylenolcarbonsäure, $C_{19}H_{14}O_2$ (XXV). Dunkelbraune Krystallwarzen aus A., F. 141—142,5°. Carminrot l. in konz. H_2SO_4 .

Phenanthren liefert mit Dimethylmalonylchlorid und $AlCl_3$ Phenanthrendimethylindandion, $C_{19}H_{14}O_2$ (XXVI). Bläugelbe Nadelchen aus A., F. 207—208°, sll. in Chlf., zwl. in h. A., ll. in h. Eg. Konz. H_2SO_4 löst rotgelb. Liefert mit Kalilauge anscheinend ein Gemisch zweier isomerer Ketosäuren. Phenanthrenchinondimethylindandion, $C_{19}H_{12}O_4$ (XXVII). Aus Phenanthrendimethylindandion durch Oxydation mit Chromsäure. Orangefarbige Nadeln aus A. + Chlf., F. 246—247°, wl. in h. A., ll. in Chlf.

II. Über die Einwirkung von Dipropylmalonylchlorid auf Kohlen-

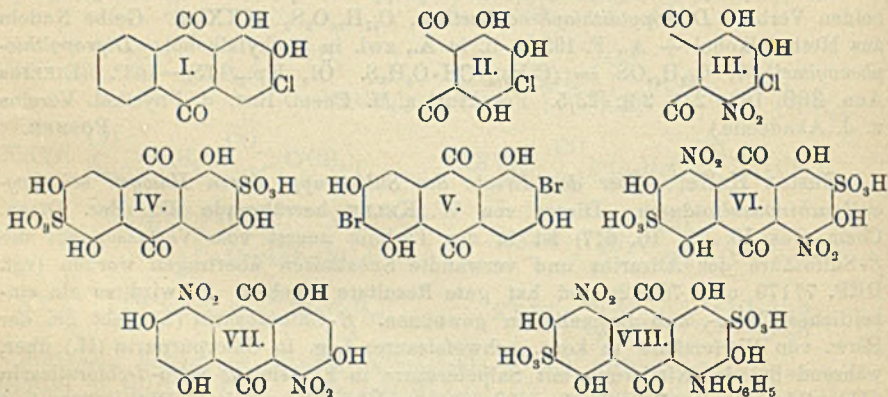
wasserstoffe und Thiophen. (Mitbearbeitet von **Max Rothschild**.) *Dipropylmalonsäuredianilid*, $C_{21}H_{26}O_2N_2$. Weiße Säulen aus Methylalkohol, F. 168—168,5°. *Dipropylmalonsäurebisphenylhydrazid*, $C_{21}H_{26}O_2N_4$. Gelblichweiße Krystalldrusen aus A., F. 216—217°. *Biazolon* $C_{38}H_{24}O_4N_4$ (XXVIII.). Aus vorstehender Verb. und Phosgen. Krystallsterne aus Eg., F. 157—158°. *Benzol* liefert mit Dipropylmalonylchlorid und $AlCl_3$ *Benzodipropylindandion*, $C_{18}H_{18}O_2$ (XXIX.). Öl, Kp_{-14} 168 bis 172°, D. 1,039. Braungelb l. in konz. H_2SO_4 . Daneben entsteht *Dipropyldibenzoylmethan*, $C_{21}H_{24}O_2$. Nadeln, F. 106—107°, ll. in Ä. und Eg., wl. in A. *Cymoldipropylindandion*, $C_{10}H_{16}O_2$ (XXX.). Aus Cymol, Dipropylmalonylchlorid u. $AlCl_3$. Grünlichweiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 94,5°, ll. in Ä., wl. in k. A. Gelbgrün l. in konz. H_2SO_4 . *Phenylbenzodipropylindandion*, $C_{21}H_{22}O_2$. Aus Diphenyl, Dipropylmalonylchlorid und $AlCl_3$. Weiße Nadeln aus Bzl. Sintert bei 218°, F. 221,5°. Hellgelb l. in konz. H_2SO_4 . Acenaphthen lieferte mit Dipropylmalonylchlorid und $AlCl_3$ folgende beiden Isomeren: *Acenaphthdipropylindandion vom F. 154—154,5°*, $C_{21}H_{22}O_2$. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol + A. Gelb l. in konz. H_2SO_4 . *Acenaphthdipropylindandion vom F. 126°*, $C_{21}H_{22}O_2$. Gelbe Blättchen aus Methylalkohol + A. Orange gelb l. in konz. H_2SO_4 . Das Prod. vom F. 154 bis 154,5° liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge eine *Acenaphthendipropylacetylcarbonsäure*, $C_{21}H_{24}O_3$. Gelbbraune Blättchen aus verd. A., F. 166—167°. Gelbgrün l. in konz. H_2SO_4 . *Thiophen* liefert mit Dipropylmalonylchlorid und $AlCl_3$ folgende beiden Verb.: *Dipropyldithiophenoylmethan*, $C_{17}H_{20}O_2S_2$ (XXXI.?). Gelbe Nadeln aus Methylalkohol + A., F. 192,5°, ll. in Ä., zwl. in Methylalkohol. *Dipropyldithiophenoylmethan*, $C_{19}H_{18}OS = (C_6H_7)_2 \cdot CH \cdot C_4H_3S$. Öl, Kp_{-25} 158—163°. (LIEBIGS Ann. 399. 182—241. 2/9. [23/5.] Frankfurt a. M. Chem. Inst. d. Physikal. Vereins u. d. Akademie.)

POSNER.

Gustav Heller, *Über den Ersatz der Sulfogruppe durch Halogen bei Oxyanthrachinonsulfosäuren*. Dieser von W. KELBE herrührende Rk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 39; 16. 617) ist in der Technik zuerst vom Verfasser auf die β -Sulfosäure des Alizarins und verwandte Substanzen übertragen worden (vgl. DRP. 77179 und 78642) und hat gute Resultate ergeben. Es wird so ein einheitliches Chlor- und Bromalizarin gewonnen. β -Chloralizarin (I.) geht bei der Einw. von Nitriersäure in konz. schwefelsaurer Lsg. in Chlorpurpurin (II.) über, während bei der Nitrierung mit Salpetersäure in Eg. sich α -Nitro- β -chloralizarin (III.) bildet, dessen Konstitution sich aus der Überführbarkeit in Phthalsäure (mit alkal. Permanganat) ergibt. Durch den Eintritt der negativen Gruppen erlangt die in α -Stellung befindliche Nitrogruppe Beweglichkeit und tauscht sich in sodaalkal. Lsg. leicht gegen basische Reste aus; die Rk. verläuft aber nicht glatt; es scheint zum Teil noch mehr Anilin in das Molekül einzutreten. — Die Anthrachrysondisulfosäure (IV.) geht bei der Einw. von Brom in Tetrabromanthrachryson über, während bei der Einw. von Chlor zuerst eine Dichlordisulfosäure entsteht. Dinitroanthrachrysondisulfosäure (VI.) und das daraus durch Abspaltung der Sulfogruppe gebildete Dinitroanthrachryson (VII.) zeigen ein gleiches Verhalten gegen Anilin wie Nitrochloralizarin; unter den milden Versuchsbedingungen wird jedoch vorwiegend nur eine Nitrogruppe ausgetauscht. Der Umstand, daß im Dichlor- und Dibromanthrachryson unter denselben Verhältnissen kein Halogen herausgelöst wird, beweist die Stellung der Substituenten als in β -befindlich, ebenso wie bei der Anthrachrysondisulfosäure.

Experimenteller Teil. Mitbearbeitet von **Siegfried Skrap**. β -Bromalizarin, $C_{14}H_7O_4Br$ (vgl. I.); aus alizarinsulfosaurem Na, W. und H_2SO_4 oder aus mit 3 Tln. rauchender H_2SO_4 (von 20%) bis zur Wasserlöslichkeit auf dem Wasserbad sulfuriertem Alizarin mit Kaliumbromidbromatlg.; man extrahiert mit Essig-

ester; braunrote Nadelrosetten (aus Toluol) vom F. 260—261°; ll. in h. Eg. und Amylalkohol, zll. in Aceton und A., wl. in h. W.; die Lsg. in h. W. gibt mit KCl und NaCl violette Ndd.; konz. H_2SO_4 nimmt mit roter, rauchende H_2SO_4 mit schmutzig-violetter Farbe auf; färbt metallgebeizte Baumwollstreifen gelbstichiger und schwächer an als Alizarin. — Diacetylverb., $C_{18}H_{11}O_6Br$; blaßgelbe Krystalle (aus Chlf. und Lg.); F. 204—205°; ll. in h. Bzl. — β -Chloralizarin, $C_{14}H_7O_4Cl$ (I.); aus h. Alizarinsulfosäurelsg. und Cl; F. 270—271° (aus Eg.); Farberscheinungen und Löslichkeit ähnlich der Bromverb.; die Lsg. in Natriumcarbonat ist weinrot, beim Erhitzen blauviolett. — Dibenzoylverb.; F. 184° (aus Eg.); ll. in Aceton, wl. in A. — β -Chlorpurpurin, $C_{14}H_7O_5Cl$ (II.); Krystalle (aus Xylol); F. 242—244°; zll. in Amylalkohol und Aceton, l. in Bzl., Eg. und Essigester; die alkal. Lsg. ist rötlichblau, in Durchsicht purpurrot; konz. H_2SO_4 löst gelbstichig rot, rauchende trübt. — α -Nitro- β -chloralizarin, $C_{14}H_6O_6NCl$ (III.); orangegelbe Nadeln (aus h. Eg.); zers. sich gegen 220° unter Dunkelrotfärbung, hellen sich wieder auf und schm. bis 285° nicht; Schwefelsäure löst langsam mit schwach gelber Farbe, Alkali und Soda blauviolett; liefert in Sodalsg. mit Anilin auf dem Wasserbad α -Anilino- β -chloralizarin, $C_{20}H_{12}O_4NCl$; schwärzliche Nadeln (aus Bzl.), Tafeln oder Stäbchen (aus Eg.); F. 223—224°; l. in Sodalsg. mit bordeauxroter, in konz. H_2SO_4 mit honiggelber Farbe; färbt gebeizte Baumwolle kräftig blauviolett, chromgebeizte Wolle violett an.



Anthrachrysonnatrium, $Na_4 \cdot C_{14}H_4O_6 + 13H_2O$; aus technischem Anthrachryson und 33% ig. NaOH; dient zur Reinigung des Anthrachrysons. — *Anthrachrysondisulfosaures Natrium*, $C_{14}H_6O_6(SO_3Na)_2$ (IV.); Darst. vgl. im Original; funkelnde, kupferfarbige Plättchen (aus W. + Essigsäure). — *Anthrachrysonmonosulfosäure* (?); aus Anthrachryson mit etwas mehr als der für den Eintritt einer Sulfogruppe berechneten Menge einer verdünnten, rauchenden H_2SO_4 auf dem Wasserbad; gelbe Krystalle (aus h. W.). — *Tetrabromanthrachryson*, $C_{14}H_4O_6Br_4$; aus 1 Tl. anthrachrysondisulfosaurem Natrium, gel. in W. und Essigsäure, mit 1 Tl. Brom, gel. in Eg.; man führt mit NH_4Cl in das NH_4 -Salz über, kristallisiert um und setzt aus dem Salz die S. in Freiheit; dunkelrote, wl. Nadeln (aus Nitrobenzol); schm. oberhalb 300°; die Lsgg. in Alkalien und h. Na-Acetat sind rot; konz. H_2SO_4 löst schwer violettrosa, rauchende H_2SO_4 schwarzblau, in der Durchsicht dunkelrot; die Ausfärbungen auf gebeizter Baumwolle sind schwächer als die von Anthrachryson. — β, β' -Dibromanthrachryson, $C_{14}H_6O_6Br_2$ (V.); aus Anthrachryson mit Eg. und Br in Eg. (25% ig. Lsg.); orangerote, wl. Nadeln (aus Aceton); schm. nicht bis 200°; l. in alkal. Mitteln mit gelber bis oranger, in konz. H_2SO_4 mit bläulichroter, in rauchender H_2SO_4 mit violettpurpuroter Farbe; Beizen werden stärker

angefärbt als von Anthrachryson. — β, β' -Dichloranthrachryson, $C_{14}H_6O_6Cl_2$ (vgl. V.); aus Anthrachrysonnatrium und sodaalkal. $NaOCl$ -Lsg.; orangefarbige Nadeln (aus A.); schm. oberhalb 290° ; ll. in Aceton; Farbeneerscheinungen ähnlich denen der Dibromverb.; färbt gebeizte Baumwolle nur schwach braunorange an. — Bei Einw. von Cl auf eine wss. Lsg. der Anthrachrysondisulfosäure in der Hitze entsteht zunächst eine ll. Dichloranthrachrysondisulfosäure und ein amorphes, in W. unl. Prod. — α -Nitro- α' -anilinoanthrachrysondisulfosaures Natrium, $Na_2 \cdot C_{20}H_{10}O_{14}N_2S_2$; aus Dinitroanthrachrysondisulfosäure (befreit von unveränderter Anthrachrysondisulfosäure durch Lösen in Soda) in Sodalg. mit Anilin auf dem Wasserbad; dunkelblauviolette Kryställchen mit Kupferglanz; l. in h. W. mit violetter Farbe, swl. in Soda und Alkali; konz. H_2SO_4 löst mit braunroter Farbe, welche durch Zusatz von Borsäure grünstichig blau wird; zieht in saurem Bade auf Wolle mit hellviolettblauer Farbe, auf chromgebeizte Wolle rotstichig blau. — α, α' -Dinitroanthrachryson. $C_{14}H_6O_{10}N_2$ (VII); gereinigt über das mittels 50%ig. KOH abgeschiedene K-Salz; krystallinisch; schm. nicht bis 290° , färbt sich allmählich dunkel; geht, gel. in W. und Soda, beim Erhitzen mit Anilin auf dem Wasserbad über in α -Anilino- α' -nitroanthrachryson, $C_{20}H_{12}O_8N_2$; schwarzblaue Nadeln mit Kupferglanz (aus Toluol); ll. in A., Eg. und Aceton; die Lsg. in Alkali ist dunkelviolettrot und spaltet beim Kochen Anilin ab; konz. H_2SO_4 löst gelbbraun; gebeizte Baumwolle wird in blauen (Al-Lack) bis blauschwarzen (Eisenlack) Tönen gefärbt; Wolle wird im sauren Bad dunkelblau, chromgebeizte Wolle schwarzblau gefärbt. Daneben bildet sich eine zweite Verb., welche bei dem mit Eg. und W. gereinigten Gemisch nach dem Kochen mit Toluol als grünes Pulver zurückbleibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2703—11. 27/9. [9/8.] Lab. f. angewandte Chemie Univ. Leipzig.)

BLOCH.

Paul Horrmann, Über Derivate des α - und β -Brompikrotoxinins. (Vgl. HORMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2090; C. 1912. II. 1030.) Die von dem Vf. aufgestellte Pikrotoxininformel $C_{14}H_{18}O_6$ ist durch die ältere Formel $C_{15}H_{16}O_6$ zu ersetzen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Pikrotoxininderivate dazu neigen, unvollständig zu verbrennen; dies war vermutlich auch bei den früheren Analysen des Vfs. der Fall. Ferner gibt die α -Pikrotoxininsäure, der sicher die Formel $C_{15}H_{20}O_8$ zukommt, durch Wasserabspaltung eine S. $C_{15}H_{18}O_7$, die sich auch direkt aus Pikrotoxinin gewinnen läßt; auch liefern die unten beschriebenen Derivate des α - und β -Brompikrotoxinins Verbrennungen, die eindeutig für einen Kohlenstoffgehalt von C_{15} sprechen. — α - und β -Brompikrotoxinin geben mit Alkalien zwei verschiedene SS. $C_{15}H_{17}O_7Br$, von denen die S. aus β -Brompikrotoxinin mit der „Brompikrotoxininsäure“ von MEYER u. BRUGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2967; C. 99. I. 296) und vielleicht auch mit der „ β -Brompikrotoxininsäure“ von SIELISCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2563; C. 1912. II. 1824) identisch ist. Durch Eliminierung des Br mittels Ammoniumchlorid u. Zinkstaub in wss.-alkoh. Lsg. wird aus beiden Brompikrotoxininsäuren dieselbe α -Pikrotoxininsäure, $C_{15}H_{18}O_7$, erhalten. Diese läßt sich zu der Dihydro- α -pikrotoxininsäure reduzieren und gibt mit Br in wss. Lsg. eine S. $C_{15}H_{17}O_7Br$, die verschieden von den beiden SS. aus α - u. β -Brompikrotoxinin ist. Die α -Pikrotoxininsäure und die Dihydro- α -pikrotoxininsäure enthalten außer der Carboxylgruppe noch eine Lactongruppe, was sich durch ihr Verhalten gegen überschüssiges Alkali ergibt. Durch kurzes Kochen mit verd. H_2SO_4 geht die α -Pikrotoxininsäure in die isomere β -Pikrotoxininsäure, $C_{15}H_{18}O_7$, über.

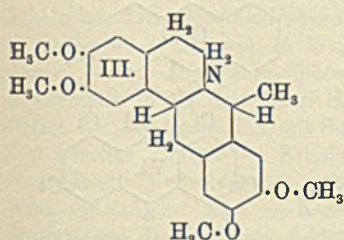
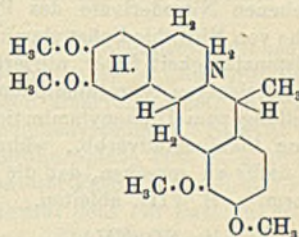
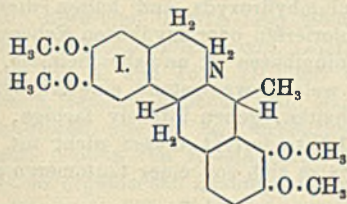
Säure aus α -Brompikrotoxinin, $C_{15}H_{17}O_7Br$. Aus α -Brompikrotoxinin in sd. W. mittels KOH. Nadeln mit 1 Mol. W. oder wasserfreie Prismen, F. 248° (Zs); $[\alpha]_D^{17.5}$ der wasserfreien Verb. = $-28^\circ 51'$ (in absol. A., $c = 2,889$); $[\alpha]_D^{17.5}$ der wasserhaltigen Verb. = $-26^\circ 25'$ (in absol. A., $c = 2,840$). — Methyl ester, $C_{16}H_{19}O_7Br$. Prismen aus A., F. 218° ; l. in Ä., Eg., Methylalkohol, wl. in Bzl.,

$[\alpha]_D^{17.5} = -29^\circ 21'$ (in absol. A., $c = 1,079$). — *Äthylester*, $C_{17}H_{31}O_7$, Br. Krystalle aus A., l. in Eg., Methylalkohol, Chlf., wl. in Bzl., $[\alpha]_D^{17.5} = -31^\circ 59'$ (in absol. A., $c = 0,964$). — α -*Pikrotoxininsäure*, $C_{16}H_{18}O_7$. Aus der „S. aus α -Brompikrotoxinin“ oder aus der „S. aus β -Brompikrotoxinin“ in sd. A. mittels wss. Ammoniumchloridlg. u. Zinkstaub. Würfel mit 1 Mol. W. aus W., F. 209° (Zers.); sl. in Methylalkohol, l. in A., W., fast unl. in Bzl. u. Chlf., $[\alpha]_D^{17.5}$ der lufttrockenen Verb. $= -4^\circ 53'$ (in absol. A., $c = 5,981$). Entfärbt Br in Eg., reduziert alkal. Permanganatlg. in der Kälte, in der Wärme FEHLINGSche Lsg. und ammoniakal. Ag-Lsg. Sättigt in der Kälte 1 Mol. Alkali ab, beim Erwärmen mit einem Überschuß von Alkali auf dem Wasserbade zwei. — *Methylester*, $C_{16}H_{20}O_7$. Aus dem Ag-Salz der S., absol. Methylalkohol u. CH_3J . Prismen aus W., F. 182° ; ll. in A., l. in Ä., Chlf., Bzl.; $[\alpha]_D^{17.5} = -0^\circ 44'$ (in absol. A., $c = 1,970$). — *Äthylester*, $C_{17}H_{22}O_7$. Nadeln aus W., F. 159° ; ll. in A., l. in Chlf., Bzl., Ä.; $[\alpha]_D^{17.5} = -8^\circ 4'$ (in absol. A., $c = 4,238$). — Verb. $C_{15}H_{17}O_7$, Br. Man neutralisiert α -Pikrotoxininsäure mit KOH u. gibt Bromwasser hinzu. Krystallisiert mit 1 Mol. W., F. 236° (Zers.), $[\alpha]_D^{17.5} = -58^\circ 2'$ (in absol. A., $c = 3,532$). — *Dihydro- α -pikrotoxininsäure*, $C_{16}H_{20}O_7$. Aus α -Pikrotoxininsäure in W. mittels H in Ggw. von $PdCl_2$. Blättchen aus W., F. 232° (Zers.), l. in A. und Ä., fast unl. in Bzl., $[\alpha]_D^{17.5} = -4^\circ 10'$ (in absol. A., $c = 2,006$); nimmt in wss. Lsg. kein Br auf; wirkt auf Permanganat in Na_2CO_3 -Lsg. in der Kälte erst nach längerem Stehen; reduziert in der Wärme ammoniakal. Ag-Lsg. u. FEHLINGSche Lsg., ist einbasisch, sättigt beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali 2 Mol. Alkali ab. — β -*Pikrotoxininsäure*, $C_{15}H_{18}O_7$. Beim Kochen von α -Pikrotoxininsäure mit 2-n. H_2SO_4 . Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. W. aus W., F. 235° (Zers.); l. in Ä., Chlf., ll. in A. und Eg.; fast unl. in Bzl., Lg.; $[\alpha]_D^{17.5} = -48^\circ$ (in absol. A., $c = 9,254$); ist gegen Br in wss. Lsg. in der Kälte beständig; reduziert $KMnO_4$ in Na_2CO_3 -Lsg. erst bei längerem Stehen; ist einbasisch. — Ag- $C_{16}H_{17}O_7 + H_2O$. Nadeln. — *Methylester*, $C_{16}H_{20}O_7$. Nadeln aus W., Prismen aus A., F. 204° ; l. in A., Chlf., Ä., wl. in Bzl.; $[\alpha]_D^{17.5} = -50^\circ 3'$ (in absol. A., $c = 1,049$). — *Äthylester*, $C_{17}H_{22}O_7$. Prismen aus W., F. 198° ; $[\alpha]_D^{17.5} = -49^\circ 57'$ (in absol. A., $c = 2,436$). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2793 bis 2801. 27/9. [15/8.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Filippo Bottazzi, *Kolloidale Eigenschaften des Hämoglobins*. (Vgl. BOTTAZZI u. QUAGLIARIELLO, S. 1238.) Das reine Hämoglobin wird aus Blutprotein durch viermonatliche Dialyse bereitet, bei der es sich allmählich infolge des Verschwindens des Alkalis ausscheidet. Es geht dabei, nach dem Spektrum zu urteilen, zu 95% in *Methämoglobin* über. Dieses ist in Neutralsalzen unl., in SS. und Alkalien ll. Es koaguliert bei $47-53^\circ$, d. h. sehr viel niedriger als Oxyhämoglobin, woraus auf Polymerisation geschlossen wird. Nach der Koagulation zeigt es die Spektren von *Hämatin*, *Hämochromogen*, *Hämatoporphyrin*. Reines Methämoglobin ist ein elektropositives Kolloid, doch nach Behandlung mit etwas S. wird es elektropositiv. Das Leitvermögen der Lsg. ist auffallend hoch, woraus Vf. schließt, daß Methämoglobin in dieser als Kaliumsalz enthalten ist, während die undissoziierte S. sofort ausfällt. Er formuliert es schematisch als Aminosäure $COOH-R-NH_2$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 141-44. 24/8. [23/7.] Neapel. Univ.-Inst. f. exper. Physiol.) RYK.

Amé Pictet und **Stanislas Malinowski**, *Über die Einwirkung von Acetal auf Tetrahydropapaverin*. PICTET u. GAMS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2480; C. 1911. II. 1538) haben das Tetrahydroberberin aus Veratrylnorhydrodrastinin u. Methylal synthetisiert. Die Vf. haben die Synthese des Corydalins, dem eine der Formel I. oder II. zukommt, aus Tetrahydropapaverin und Acetal versucht. Hierbei wurde

indes keines der inaktiven Corydaline, sondern zwei stereoisomere Verb. $C_{23}H_{27}O_4N$ erhalten, die die gleiche Zus. wie die Corydaline besitzen, aber in ihren Eigenschaften von ihnen verschieden sind. Sie werden α - und β -*Coralydin* bezeichnet. Bei der Oxydation mit alkoh. Jodlsg. geben beide Verb. das gleiche *Dehydrocoralydin*, das mit dem Dehydrocorydalin strukturisomer ist. Das Gleiche gilt auch für Corydalin und Coralydin. Für das Kondensationsprod. aus Tetrahydropapaverin u. Acetal sind die Formeln I. und III. möglich. Eine Verb. von der Formel I. mußte, wie es DOBBIE u. LAUDER (Journ. Chem. Soc. London 81. 145; C. 1902. I. 596) für das Corydalin gezeigt haben, bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ Hemipinsäure und m-Hemipinsäure geben. Bei der Oxydation des Coralydins entsteht indes nur m-Hemipinsäure; ihm ist also die Formel III. zuzuerteilen. Die Konstitution des Corydalins bleibt unsicher.



α -Coralydin. Aus salzsaurem Tetrahydropapaverin in 16%ig. HCl (D. 1,08) mittels Acetal auf dem Wasserbad neben β -Coralydin. Blättchen aus A., F. 148°, meist ll., sl. in Chlf., unl. in W. Die farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen grün. Läßt sich weder durch Chinasäure, noch durch o-Bromcamphersulfosäure in seine optisch-aktiven Komponenten zerlegen. Gibt bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ in der von

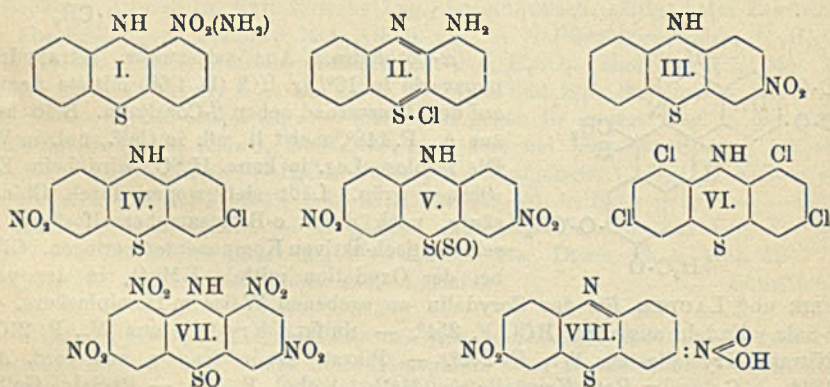
DOBBIE und LAUDER für das Corydalin angegebenen Weise m-Hemipinsäure. — HCl-Salz. Nadeln aus verd. HCl, F. 254°. — Sulfat. Krystalle aus W., F. 210°. — Nitrat. Krystalle aus W., F. 242°. — Pikrat. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 134°. — Goldsalz. Rote Krystalle aus Methylalkohol, F. 154. — Pt-Salz. Gelbe Krystalle aus verd. HCl, F. 246—247°. — *Dehydrocoralydin.* Das Perjodid entsteht beim Erhitzen des α -Coralydins mit alkoh. Jodlsg. im Rohr auf 100°. Aus dem Perjodid erhält man das Jodhydrat durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Sodalsg. und wss. Schwefligsäurelsg. — HJ-Salz. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 263°; fast unl. in k. W., ll. in w. A. — HCl-Salz. Hellgelbe Nadeln aus W., F. 230°. — Nitrat. Gelbe Nadeln aus W., F. 271—278°. — Au-Salz. Gelbbraune Nadeln aus A. + HCl; F. 252° (Zers.). — *m-Hemipinsäureäthylimid.* Farblose (nicht hellgelbe, wie GOLDSCHMIEDT [Monatshefte f. Chemie 9. 762] angibt) Nadeln aus Methylalkohol. — *β -Coralydin.* Prismatische Krystalle aus A., F. 115°; fast unl. in W., sonst ll. Die farblose Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen grün. Gibt mit alkoh. Jodlsg. das obige Dehydrocoralydin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2688—97. 27/9. 11/8. Genf. Org. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

F. Kehrman und Olga Nossenko, *Über Nitroderivate des Thiodiphenylamins.* Es sollten neue Nitroderivate des Thiodiphenylamins dargestellt und mit den entsprechenden Phenazoxinderivaten verglichen werden. Die Darst. erfolgte aus den bekannten Nitrosulfoxyden durch Entfernung des an den Schwefel gebundenen

Sauerstoffs, was ohne gleichzeitige Reduktion der Nitrogruppen durch Mineralsäure in Ggw. von A. oder Eg. gelang. Bei Anwendung von Eg. + HCl entstehen neben Nitrothiodiphenylaminen auch chlorierte Prodd., u. zwar kann die Chlorierung bis zur völligen Verdrängung der Nitrogruppen fortschreiten (vgl. VI.). Die Vers., das von SMILES und BARNETT (Journ. Chem. Soc. London 95. 1261; C. 1909. II. 1325) beschriebene Tetranitrothiodiphenylaminsulfoxyd (VII.) in das zugehörige Tetranitrothiodiphenylamin umzuwandeln, sind bisher resultatlos geblieben. Das von SMILES und BARNETT durch Einw. von Mineralsäuren u. A. auf Dinitrothiodiphenylaminsulfoxyd erhaltene 3,6-Dinitrophenazthioniumhydroxyd stimmt in seinen Eigenschaften völlig mit dem 3,6-Dinitrothiodiphenylamin der Vff. (V.) überein, bis auf den Mehrgehalt von 1 Mol. H₂O nach SMILES und BARNETT. Auf Grund ihrer Nachprüfung bezweifeln die Vff. die Existenz der von SMILES und BARNETT beschriebenen Nitroderivate des Phenazthioniumhydroxyds und halten diese für Gemische von Nitrothiodiphenylaminen mit chlorierten oder oxydierten Nebenprodd. Die Existenzfähigkeit freier, nitrierter Azthioniumbasen ist unwahrscheinlich.

Alle diejenigen Nitrothiodiphenylamine, welche wenigstens eine Nitrogruppe in p-Stellung zum Diphenylaminstickstoff enthalten, geben intensiv farbige, blaue bis grüne Alkalimetallverbb., während das 1-Nitroderivat dieses nicht tut. Das scheint dafür zu sprechen, daß die farbigen Salze sich von einer tautomeren chinoiden Form, z. B. VIII. ableiten.



Experimenteller Teil. *1-Nitrothiodiphenylamin*, C₁₂H₉O₂N₂S (I.); aus 1 Mol. o-Aminodiphenyldisulfid, 2 Mol. 1,2,6-Dinitrochlorbenzol und 2 Mol. Na-Acetat und A. beim Sieden; man reduziert das entstehende Di-(dinitrophenylamino)-diphenyldisulfid mit A., Bzl. und Na₂S; die auf Zusatz von W. auftretende obere Benzolschicht enthält das Nitrothiodiphenylamin; violetschwarze Blätter (aus sd. A.); F. 111°; ll. in Bzl., unl. in W.; die braunrote Lsg. in konz. H₂SO₄ wird beim Verdünnen rotviolett; die sauren Eigenschaften sind schwach entwickelt; geht bei Reduktion wie der des 1-Nitrophenazoxins (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3006; C. 1911. II. 1945) über in *1-Aminothiodiphenylamin* (vgl. I.); HCl-Salz desselben; in W. wl., in verd. HCl fast unl. Nadelchen; geht mit ausgekochtem W., wenig verd. HCl u. FeCl₃ über in *1-Aminophenazthioniumchlorid* (II.); das Pt-Salz, (C₁₂H₉N₂ClS)₂·PtCl₄, bildet einen graugrünen, schweren, krystallinischen Nd. — Acetylverb. des 1-Aminothiodiphenylamins; Prismen; F. 174°; unl. in W.; geht mit FeCl₃ nach Dunkelgrünbraun- und Braunfärbung über in 1-Acetaminophenazthion; roter, krystallinischer Nd. vom F. 218°. — *3-Nitrothiodiphenylaminsulfoxyd*, C₁₂H₉O₃N₂S; es wird die Darst. eines analysenreinen Präparats aus Thiodiphenylamin in Eg. u. konz. HNO₃ beschrieben; citronengelbe Blättchen (aus A.); schm. unter teilweiser Zers. bei

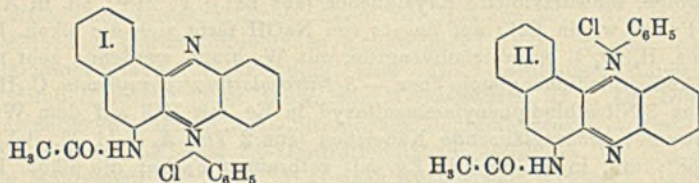
ungefähr 278°; unl. in W., l. in Eg., l. in verd. NaOH mit dunkelroter, bläulichiger Farbe; geht bei der Reduktion mit Sn u. HCl und darauffolgender Oxydation mit FeCl₃ ausschließlich in 3-Aminophenazthioniumchlorid über, bei der Reduktion mit A. und 30%ig. H₂SO₄ nach 6 Std. auf dem Wasserbad in 3-Nitrothiodiphenylamin (III.); körnige, schwarzviolette Kryställchen (aus Bzl.); F. 218°; zll. in A. mit rotbrauner Farbe, wl. in Bzl.; auf Zusatz von NaOH färbt sich die alkoh. Lsg. reinblau; konz. H₂SO₄ l. bräunlicholivengrün, mit W. braun werdend; geht mit Sn u. HCl in 3-Aminothiodiphenylamin über. — 3-Nitrochlorthiodiphenylamin, C₁₂H₇O₂N₃ClS (IV.?) ; aus 3-Nitrothiodiphenylaminsulfoxyd in Eg. mit HCl auf dem Wasserbad; braunschwarze, bronzeglänzende Nadelchen (aus 2 Tln. A. + 1 Tl. Bzl.); F. ungefähr 268°; unl. in W., zwl. in Eg. mit rotbrauner Farbe; die alkoh. Lsg. wird auf Zusatz von NaOH rein blau; liefert mit SnCl₂ u. HCl Chloraminothiodiphenylamin, aus welchem mit FeCl₃ Salze des 3-Amino-chlorphenazthioniums erhalten werden; diese sind in wss. Lsg. violett gefärbt.

3,6-Dinitrothiodiphenylamin, C₁₂H₇O₄N₃S (V.); aus 3,6-Dinitrothiodiphenylaminsulfoxyd mit A. und konz. HCl auf dem Wasserbad; der in Chlf. unl. Teil wird aus einem Gemisch gleicher Teile Bzl. und Aceton umkrystallisiert; entsteht auch als Hauptprod. aus der Eg.-Suspension von Thiodiphenylamin und NaNO₂; dunkelbraunrote Nadeln von Messingglanz oder metallgrüne Spieße vom F. 276°; unl. in W., wl. in organischen Lösungsmitteln mit braunroter Farbe u. ziegelroter Fluoreszenz; die alkoh. Lsg. färbt sich mit NaOH blaugrün; geht mit SnCl₂ u. HCl über in das Leukoderivat des LAUTHSchen Violetts. — Die Chlf.-Lsg. enthält wahrscheinlich Tetrachlorthiodiphenylamin (VI.); farblose Nadeln (aus Eg.); F. 235°; ll. in Chlf., wl. in A., unl. in W.; l. beim Erwärmen mit konz. H₂SO₄ mit violetter Farbe. — 3,6-Dinitrothiodiphenylaminsulfoxyd, C₁₂H₇O₅N₃S (vgl. V.); aus Thiodiphenylamin in Eg. mit konz. H₂SO₄; glitzernde, citronengelbe Blättchen (aus Eg.); liefert bei der Reduktion mit SnCl₂ + HCl u. darauffolgenden Oxydation mit FeCl₃ LAUTHSches Violett. — K-Salz; metallgrünlänzende Prismen; wird von reinem W. teilweise hydrolysiert. — Tetranitrothiodiphenylaminsulfoxyd, C₁₂H₆O₈N₄S (VII.); Krystalle (aus sd. Eg.). — K-Salz; gelbrote, messingglänzende Prismen. — In der Mutterlauge des K-Salzes findet sich eine Verb., welche vielleicht Trinitrooxythiodiphenylaminsulfoxyd, C₁₂H₆O₉N₄S, vorstellt; sie entsteht auch aus dem K-Salz des Tetranitrothiodiphenylaminsulfoxyds beim Erwärmen auf dem Wasserbad; orange-farbener Nd., welcher sich in zeisiggelbe Nadelchen verwandelt; F. 270°. — K-Salz; dunkle, fast schwarze Krystalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2809—20. 27/9. [13/8.] Org. Lab. Univ. Lausanne.) BLOCH.

F. Kehrman und E. Havas, *Kurze Bemerkung zu unserer Mitteilung über Phenazin*. (Vgl. KEHRMANN, HAVAS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 341; C. 1913. I. 1034.) Es ist früher angegeben worden, daß das Chlorid, Bromid und Nitrat des Methylphenazoniums so leicht in W. l. seien, daß sie sich aus der wss. Lsg. des methylschwefelsauren Salzes nicht aussalzen ließen. Diese Angabe trifft nur für ziemlich verd. Lsgg. zu, während aus konz. die Darst. der genannten Salze in festem Zustande gelingt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2820. 27/9. [13/8.]) SCHMIDT.

F. Kehrman und Marcelien Cordone, *Über das 16. und 17. Isomere des Rosindulins*. Frühere Verss., durch Kondensation des 3-Acetamino-1,2-naphthochinons mit Phenyl-o-phenyldiamin zu neuen Isorosindulinen zu gelangen, hatten nur Spuren von Azoniumkörpern ergeben (vgl. KEHRMANN, ZIMMERLI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2405; C. 98. II. 1017). Die Vff. haben die Verss. wieder aufgenommen und konnten durch systematisches Ausarbeiten des Verf. die Ausbeute an Azoniumkörpern bis auf ca. 10% der Theorie steigern. Es wurden die beiden

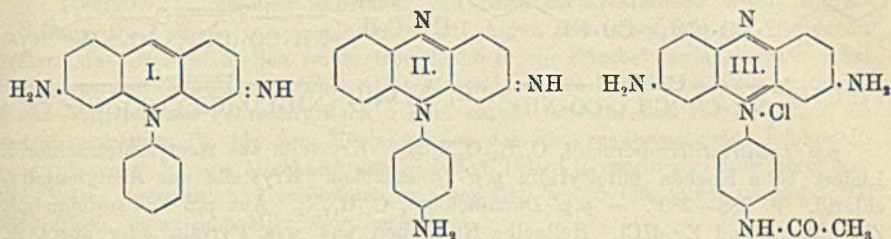
Acetylisorosinduline von den Formeln I. und II. erhalten, von denen die Verb. II. sich leicht zu einem gelbgrünen Isorosindulin verseifen läßt, während die Entfernung der Acetylgruppe aus der Verb. I. nicht ohne weitergehende Veränderung des Körpers möglich ist.



Die beiden Acetylisorosinduline entstehen neben einem dunkelroten, nicht näher untersuchten Prod., wenn man 3-Acetamino-1,2-naphthochinon in A. mit einer Lsg. der o-Aminodiphenylaminbase in konz. H_2SO_4 + A. schüttelt. Aus der nach der Entfernung der Nebenprod. restierenden Farbsalzlsg. werden durch $NaNO_2$ -Lsg. die Nitrate der Acetylisorosinduline gefällt. Diese behandelt man wiederholt mit k. W., wobei das Nitrat des 5-Acetaminophenylnaphthophenazoniums (I.) in Lsg. geht, aus der es durch Zusatz von festem $NaNO_2$ wieder gefällt wird. Den in k. W. unlöslichen Teil extrahiert man zunächst mit W. von 50–60° und dann mit sd. W. und fällt durch Sättigen der erhaltenen Lsg. mit festem $NaCl$ das Chlorid des 10-Acetaminophenylisonaphthophenazoniums (II.). — 10-Acetaminophenylisonaphthophenazoniumsalze (II.). — Chlorid. Metallglänzende, fast schwarze Körner aus absol. A. + etwas Ä.; ll. in W. mit rotbrauner Farbe, die in dünner Schicht gelblich erscheint; die alkoh. Lsg. ist dichroitisch, in dünner Schicht bei auffallendem Licht olivengrünlich, in dicker purpurviolett. Konz. H_2SO_4 löst schmutzig rotviolett, auf Wasserzusatz gelblichbraunrot. — $PtCl_4$ -Salz, $(C_{22}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$. Braunschwarze Krystalle, fast unl. in W. — Nitrat. Dunkelbraune Nadeln oder Körnchen. — 10-Aminophenylisonaphthophenazonium (Isorosindulin Nr. 16). Man versetzt die violette Lsg. des Acetylderivats in konz. H_2SO_4 mit so viel W., daß die Farbe in Gelblichbraunrot umschlägt, und erwärmt auf dem Wasserbade. — Nitrat. Olivgrüne Nadeln. — $PtCl_4$ -Salz, $(C_{22}H_{18}N_3Cl)_2PtCl_4$. Gelblichgrüne Krystalle, fast unl. in W. — Der Beweis, daß das beschriebene Isorosindulin ein Derivat des Phenylisonaphthophenazoniums ist, wird in der Weise erbracht, daß das Acetylderivat mit H_2SO_4 verseift, mit $NaNO_2$ diazotiert, mit dem doppelten Volumen A. verdünnt, kurze Zeit erwärmt, mit W. verdünnt, der A. weggeblasen, die erhaltene gelbe Lsg. filtriert, mit $FeCl_3$ und $NaCl$ gefällt und das Fe-Doppelsalz mit einigen Tropfen Anilin versetzt wird, worauf bald die für Isophenyl-naphthophenazonium charakteristische Blaufärbung eintritt. — 5-Acetaminophenyl-naphthophenazoniumsalze (I.). Nitrat. Orangerotes Krystallpulver aus absol. A. — $PtCl_4$ -Salz, $(C_{24}H_{18}ON_3Cl)_2PtCl_4$. Ziegelrote Krystalle. — Chlorid. Lange, hellrote Nadeln oder kurze, dicke, dunkelrote, etwas messingglänzende Prismen; sl. in W. mit orangeroter Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe, die auf Zusatz von viel W. in Orangerot umschlägt. Gibt man zu der alkoh. Lsg. des Chlorids oder Nitrats Anilin, so färbt sie sich schnell fuchsinrot, und es entsteht ein Salz des von KEHRMANN und BARCHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3067; C. 1900. II. 1244) beschriebenen 6-Anilino-5-acetaminophenyl-naphthophenazoniums. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2974–79. 27/9. [15/8.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

E. Havas und B. Bernhard, Zur Frage der Konstitution des Safranins. BARBIER und SISLEY (Ann. Chim. et Phys. [8] 13. 96; C. 1908. I. 965) haben die inzwischen von HEWITT, NEWMAN und WINMILL (Journ. Chem. Soc. London 95.

577; C. 1909. I. 1997) widerlegte Behauptung aufgestellt, daß das Phenosafranin kein einheitlicher Körper sei, u. neben dem symmetrisch konstituierten (I.) Safranin noch ein asymmetrisches (II.) existiere. Eine Verb. von der Formel II. sollte aber nach der Theorie keinen phenosafraninartigen, sondern einen aposafraninartigen Charakter besitzen und keineswegs den Hauptbestandteil des technischen Phenosafranins bilden, wie BARBIER und SISLEY angeben. Die Vff. haben die Verb. II. durch Entfernung einer Aminogruppe aus dem Acetylaminosafranin (III.) von RIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 3318; C. 95. I. 336) und nachherige Entacetylierung dargestellt und die theoretischen Voraussetzungen bestätigt gefunden.

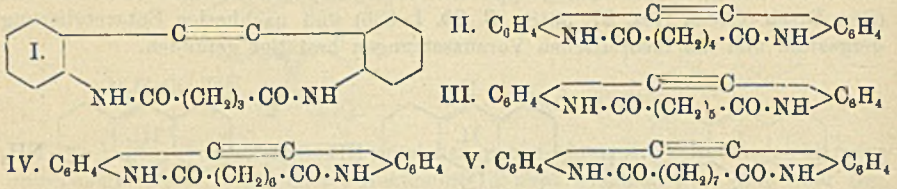


Acetaminsafranin (III.). Man oxydiert das p,p-Diaminodiphenylaminsulfat in wss. Lsg. mittels $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zum Indamin und gibt nach Zusatz von Kreide Acetyl-p-phenylendiamin in HCl und $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in W. hinzu. Das Chlorid krystallisiert aus W. Der Farbstoff besitzt das gleiche Aussehen wie Phenosafranin. — *Aminosafrafin*. Das Sulfat entsteht beim Kochen der Acetylverb. mit verd. H_2SO_4 . — *PtCl₄-Salz*, $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{N}_{10}\text{PtCl}_6$. — *Aminoaposafranin* (II.). Man diazotiert das Acetaminosafranin in A. + konz. HCl bei 0°, läßt die Lsg. bei Zimmertemp. stehen und *verjagt* nach Zusatz von Harnstoff und W. den A. auf dem Wasserbade. Der Farbstoff krystallisiert aus schwach NaCl-haltigem W., ist aposafraninähnlich. Die rote, wss. Lsg. wird durch H_2SO_4 grün gefärbt, ohne blaue Zwischenfarbe, u. zeigt ein dem Aposafranin entsprechendes Absorptionsspektrum. Ist in schwach angesäuertem W. ll. — *PtCl₄-Salz*, $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{PtCl}_6$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2723—27. 27/9. [14/8.] Mülhausen. Organ.-chem. Lab. d. höheren Chemieschule.)
SCHMIDT.

Paul Ruggli, *Über Ringe mit dreifacher Bindung*. (Zweite Abhandlung.) *Über das Optimum der Gliederzahl*. (Fortsetzung von LIEBIGS Ann. 392. 92; C. 1912. II. 1567.) Mit Hilfe der in der ersten Abhandlung beschriebenen Methode (Einw. von Succinylchlorid auf o,o'-Diaminotolan) hat Vf. jetzt eine Reihe von höheren Ringen mit dreifacher Bindung hergestellt. Dabei ergab sich eine Abhängigkeit der Ausbeute und damit wohl auch der Bildungstendenz von der Ringgliederzahl. Die Ausbeute steigt vom 12-Ring bis zum 14-Ring und fällt dann wieder mit der Zunahme der Gliederzahl. Der 14-Ring stellt also ein Optimum dar; weniger als 12 Glieder scheinen zum Ringschluß nicht auszureichen, und bei mehr als 17 Gliedern werden die Ausbeuten an Ringsubstanz äußerst gering. Die Herstellung ähnlicher Ringe mit p,p'-Diaminotolan oder trans-o,o'-Diaminostilben gelang nicht. Theoretisch kann man aus dem vorliegenden nur den Schluß ziehen, daß die dreifache Bindung eine bedeutende Streckung des Moleküls bedingt. 5- und 6-Ring sind hier nicht beständig, sondern nur viel höhergliedrige Ringe, dann hat aber die Gliederzahl einen ziemlich weiten Spielraum.

Experimenteller Teil. *Cycloglutaryldiaminotolan*, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ (I.). Aus o,o'-Diaminotolan und Glutarylchlorid in Bzl. Farblose Krystalle aus Nitrobenzol. F. 300—302° unter Zers.; l. in Eg., zwl. in A., wl. in Ä. — *Cycloadipinyldiaminotolan*, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ (II.). Analog mit Adipinylchlorid. Farblose Nadeln aus Nitro-

benzol. F. 252° unter Zers. — *Cyclopimelyldiaminotolan*, $C_{11}H_{20}O_2N_2$ (III.). Analog mit Pimelylchlorid. Farblose Nadeln aus Nitrobenzol. F. 248° unter Zers. — *Cyclosuberyldiaminotolan*, $C_{22}H_{32}O_2N_2$ (IV.). Analog mit Korksäurechlorid. Farblose Nadeln aus Nitrobenzol. F. 223—224,5° unter geringer Gelbfärbung (vorher Erweichen). — *Cyclolepargyldiaminotolan*, $C_{23}H_{34}O_2N_2$ (V.). Analog mit Azelainsäurechlorid. Farblose Nadeln aus Nitrobenzol. F. ca. 240° unter Zers.



p,p'-Dinitrostilbendibromid, $C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2$. Krystalle aus Acetylentetrachlorid. Liefert beim Kochen mit Pyridin *p,p'*-Dinitrotolan. Krystalle aus Acetylentetrachlorid. F. 288—289°. — *p,p'*-Diaminotolan, $C_{14}H_{12}N_2$. Aus *p,p'*-Dinitrotolan mit Zinnchlorür und Eg.-HCl. Hellgelbe Nadelchen aus wss. Pyridin oder absol. A. F. 230—231°. (LIEBIGS Ann. 399. 174—82. 2/9. Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

H. Stuedel, *Über das Nucleohiston*. I. Mitteilung. Durch Essigsäurefällung wurde aus dem Wasserextrakt der fein zerhackten Thymusdrüsen eine schneeweiße Substanz erhalten, deren Analysenzahlen völlig mit den für das von LILIENFELD (Ztschr. f. physiol. Ch. 18. 473) erhaltene *Nucleohiston* übereinstimmen. Durch Aufspaltung dieser Substanz mittels 2-stdg. Kochens mit Natriumacetat u. Natronlauge in wss. Lsg. wurde, neben geringen Mengen Phosphor im Rückstand, *echte Nucleinsäure* erhalten. Sie ist als einzige Nucleinsäure im Nucleohiston anzunehmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 207—13. 11/9. 5/8. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Montague H. Renall, *Über den stickstoffhaltigen Bestandteil des Kephalsins*. (Vgl. BAUMANN, S. 968.) Vf. beschreibt zunächst ein Verf., das eine relativ schnelle Darst. sehr reinen *Kephalsins* aus frischem Gehirn gestattet, u. bei dem das Trocknen der Gehirnmasse, statt im Vakuum oder im Luftstrom, durch Eintragen in Aceton geschieht. Bzgl. der Einzelheiten des Verf. muß auf das Original verwiesen werden. Das schließlich aus wss. Lsg. mit HCl gefällte Kephalin ist Cl-frei; es ist unl. in A.

Kephalin aus Schafs- u. Rinderhirn wurde auf diese Weise dargestellt. Über die Natur der in diesem Kephalin enthaltenen Base gaben vergleichende Bestat. des Gesamt-N u. des primären, nach VAN SLYKE bestimmten, N im unveränderten Kephalin, sowie in den Hydrolyseprodd. Aufschluß. Die Analysen führen zu dem Ergebnis, daß, ebenso wie es BAUMANN für das Kephalin aus Menschenhirn fand, auch das Kephalin aus Schafs- und Rinderhirnen den gesamten N in Form einer primären Base enthält, die auch in diesem Falle als *Oxäthylamin* identifiziert wurde. (Biochem. Ztschr. 55. 296—300. 18/9. [4/8.] Straßburg i. E. Physiol.-chem. Inst.)
RIESSER.

Physiologische Chemie.

Ludwig Pincussohn, *Physiologische Chemie I*. Bericht über die Fortschritte von Januar 1912 bis Mai 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 141—5S. 1/10.)
BLOCH.

A. B. Macallum, *Acineta tuberosa*: Eine Studie über die Bedeutung der Oberflächenspannung für die Verteilung der Salze in der lebendigen Substanz. Die früher (Journal of Physiology 32. 95; C. 1905. I. 885) vom Vf. beschriebene mikrochemische Methode des K-Nachweises in tierischen und pflanzlichen Zellen durch Behandlung mit einer Lsg. von $\text{CoNa}_3(\text{NO}_3)_6$ läßt sich erheblich verfeinern, wenn die Objekte nach Auswaschen des überschüssigen Reagens mit Ammoniumsulfid behandelt werden. Überall wo sich im Protoplasma Krystalle des komplexen Co-K-Na-Nitrits gebildet hatten, entsteht nun das mkr. weit schärfer erkennbare schwarze Kobaltsulfid. Die Empfindlichkeit des K-Nachweises steigt dadurch bis auf 1 Tl. K auf 1000000 Tle. lebender Substanz. Mit Hilfe dieser Methode wurde die K-Verteilung in *Acineta tuberosa*, einem auf Algen lebenden marinen Protozoon studiert, das an zwei Stellen seiner Oberfläche je ein Büschel tentakelartiger Ausstülpungen des Cytoplasmas führt. Das Material wurde aus dem Seewasser direkt in das Nitritreagens gebracht, nach 5 Min. daraus entfernt und mit mehrfach erneutem, eiskaltem W. bis zum Verschwinden des Reagensüberschusses behandelt. Es wurde dann in eine Mischung von gleichen Teilen Glycerin u. frisch bereiteter $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lsg. gebracht und schließlich in einer Lsg. von 5 Tln. Glycerin und 1 Tl. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lsg. unter dem Mikroskop betrachtet.

Es zeigte sich, daß die Kaliumsalze an einigen bestimmten Stellen angehäuft sind, u. zw. in geringer Menge an der Grenze zwischen dem Cytoplasma und jedem der zahlreichen, im Plasma verteilten runden Körnchen, ziemlich reichlich an der Grenzschicht zwischen Cytoplasma und der im Innern der Zelle eingelagerten Sproßanlage und in erheblicher Konzentration in der Oberflächenschicht der Tentakeln. Im Cytoplasma selbst ist, bei gestreckten Tentakeln, keine Spur K nachweisbar. Werden die Tentakeln indessen zurückgezogen, so wandern auch die K-Salze einwärts u. gelangen teilweise auch in das tiefer liegende Cytoplasma. Die K-Salze finden sich also stets an den Orten der geringsten Oberflächenspannung. Nur diese regelt ihre Verteilung und ihre Anhäufung an bestimmten Stellen. Es erklärt sich so, daß z. B. in der Tentakelmembran die Konzentration der K-Salze höher zu sein scheint als in dem umgebenden Seewasser. Die Verss. sind ein erneuter Beweis dafür, daß für die Erklärung der Salzverteilung in den Zellen und des Stoffaustausches zwischen Zelle und Medium die VAN'T HOFF-ARRHENIUSsche Theorie der Lsgg. nicht ausreicht. (Proc. Royal Soc. London 86. Serie B. 527—50. 26/8. [19/2.] Toronto.)

RIESSER.

V. Thomas und F. Boiry, Über das Öl von *Adansonia Grandidieri*. Die Samen des genannten, in Madagaskar einheimischen Baumes besitzen die Größe einer Haselnuß und sind 1,15—1,20 g schwer; sie bestehen zu 35,5% aus Schale und zu 64,5% aus Kern. Durch k. Ä. ließen sich aus den ganzen Samen 43% eines ambrarfarbenen, bei gewöhnlicher Temp. „Margarine“ abscheidenden Öles, aus den geschälten Samen 65,4% eines weißen Fettes von Butterkonsistenz extrahieren. Das Öl der ganzen Samen (I.) besaß den F. 20—21°, den E. 13°, die D.²⁰ 0,9190, den $n_D^{40} = 1,4584$, das Fett der geschälten Samen (II.) den F. 39—40°, den E. 33°, die D.⁴⁰ 0,9135, den $n_D^{40} = 1,4521$. Öl I. besaß die VZ. 192,4, die Jodzahl (nach WIJS) 65,4—66,1, die REICHERT-MEISZLSche Zahl 0,77, die HEHNERSche Zahl 95,5, Fett II. die VZ. 196, die Jodzahl 36,9. Konstanten der Fettsäuren: F. 51—52° (I.), 45—46° (II.), E. 44,5° (I.), SZ. 179 (I.), 204,5° (II.), VZ. 202,5 (I.), 207,6 (II.), Jodzahl 66,3—66,9 (I.), 34,5—35 (II.), Jodzahl des acetylierten Prod. 25,7 (I.), 26,8 (II.).

Das Öl der Samen von *Adansonia Grandidieri* besteht aus einem Gemisch der Ester von festen (42%) und ungesättigten fl. (58%) SS. Charakterisiert ist das Öl durch einen beträchtlichen Gehalt an ungesättigtem Lacton, Jodzahl 67,2. Die Fettsäuren bestehen zu 7,6% aus Myristinsäure, zu 32,5% aus Palmitinsäure, zu

36,5% aus Ölsäure, zu 8,7% aus Linolensäure und zu 11,41% aus Lacton. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 827—32. 20/8. Clermont-Ferrand.) DÜSTERBEHN.

Hans Meyer und Robert Beer, *Beiträge zur Kenntnis des Erdnußöles*. Die Unters. der Vf. über das fette Öl der Erdnuß (*Arachis hypogaea*) ergaben, daß hier wie in vielen anderen Fällen die früheren Angaben über Pflanzenfette sehr revisionsbedürftig sind. Als erwiesen kann nur die Anwesenheit von *Lignocerin-säure* und *Arachinsäure* einerseits, *Ölsäure* und *Linolsäure* andererseits gelten; strittig ist die Frage, ob von den gesättigten Fettsäuren noch Stearin- u. Palmitinsäure u. ob außer den genannten ungesättigten Fettsäuren noch Hypogäasäure im Arachisöl anzutreffen ist. Unters. von Arachisöl verschiedener Provenienzen zu verschiedenen Zeiten und großen Quantitäten ergab, daß unter den typischen Bestandteilen des Arachisöles von obigen SS. nur die *Palmitinsäure* getroffen wird, während weder Stearin-, noch *Hypogäasäure* aufgefunden werden konnten. — Ein halbfestes Prod., das sich aus Arachisöl in der Kälte abscheidet und gelegentlich als „*Arachisstearin*“ oder „*margarine d'arachide*“ in den Handel kommt, enthält ziemlich genau ebensoviel der festen SS., u. zwar in annähernd den gleichen relativen Mengen wie das Arachisöl; offenbar besteht das Erdnußöl im wesentlichen aus gemischten Glyceriden, die als eine Komponente stets eine ungesättigte Säure, Ölsäure oder Linolsäure, enthalten. — Zur ersten Trennung der höchstmolekularen Fettsäuren (*Lignocerin-* und *Arachinsäure*) von niedrigeren und ungesättigten SS. wurde die Lithiumsalzmethode gewählt.

Die Methode von HEHNER und MITCHELL zur Best. von *Stearinsäure in Fetten* besteht darin, daß man mit einer bei 0° gesättigten methylalkoh. Stearinsäurelsg. Fettsäuregemische behandelt in Mengen, die bei 0° in einem Methylalkohol vom gleichen Vol. wie obige Lsg. l. sind; beim Abkühlen fällt dann nur die im Gemisch gegebenenfalls vorhandene Stearinsäure aus. Bei dieser Methode kann jedoch einerseits infolge von Löslichkeitsvermehrung in dem zu untersuchenden Material ein Gehalt an Stearinsäure verborgen bleiben, andererseits — und dies ist der Fall bei den Erdnußölsäuren — infolge von Löslichkeitsverminderung die Ggw. von Stearinsäure vorgetäuscht werden. — Von den ungesättigten SS. ist nach den Resultaten der Vf. die Ölsäure in sehr viel größerer Menge im Erdnußöl enthalten als die Linolsäure. (Monatshefte f. Chemie 34. 1195—1208. 14/8. [24/4.*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

Marc Bridel, *Anwendung der biochemischen Methode bei der Untersuchung der *Gentiana acaulis* L.; Gewinnung eines neuen Glucosids, des *Gentiacaulins**. Die biochemische Unters. des alkoh. Extraktes der genannten Pflanze lieferte bei der Einw. des Invertins die enzymolytische Reduktionszahl 446, bei der Einw. des Emulsins die Zahl 318, Werte, welche auf die Ggw. eines anderen Zuckers als Saccharose u. eines noch unbekanntem Glucosids hinweisen. Das neue Glucosid, *Gentiacaulin* genannt, ließ sich aus dem alkoh. Extrakt der frischen Pflanze durch Behandeln mit 95%ig. A. in einer Menge von 1,5% der frischen Pflanze gewinnen. Goldgelbe Nadeln von eher süßem Geschmack, die in der Capillare bei 145° sintern und sich zwischen 155—160° zers., $[\alpha]_D = -63^{\circ}, 84$ (0,200 g gel. in 15 ccm W.), swl. in absol. A., zll. in W. Die wss. Lsg. wird durch Bleiessig gefällt, durch 1%ig. FeCl₂-Lsg. grün, durch 10%ig. FeCl₃-Lsg. schmutziggrau, durch nitrithaltige HNO₃ orangerot gefärbt. Natronlauge u. NH₃ rufen ein Abblässen der goldgelben Farbe der wss. Lsg. hervor. Das feste Gentiacaulin wird durch konz. H₂SO₄ lebhaft gelb, durch nitrithaltige HNO₃ orangerot gefärbt. FEHLINGSche Lsg. wird in der Siedehitze durch 1 g Gentiacaulin in der gleichen Stärke wie durch 0,2779 g Glucose reduziert. Verd. 2%ig. H₂SO₄ spaltet bei 90° das Gentiacaulin in Genti-

acaulein u. Xylose. Das Emulsin der Mandeln ist auf das Gentiacaulein ohne Wrkg. Die Zus. des Gentiacauleins entspricht der Formel: $C_{47}H_{80}O_{29}$ (?).

Das *Gentiacaulein* bildet hellgelbe Nadeln, F. 173° (MAQUENNESCHER Block), unl. in W., ll. in A. u. Eg., l. in Ä. mit gelber, in verd. Natronlauge mit braungelber, in NH_3 mit goldgelber Farbe, verhält sich gegen H_2SO_4 u. nitritthaltige HNO_3 wie das Gentiacaulein. Die Analyse lieferte 61,88% C u. 4,42% H. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 241—50. 16/9.) DÜSTERBEHN.

Maurice Durandard, *Die Amylase des Rhizopus nigricans*. Es wurde festgestellt, daß der genannte Pilz im Laufe seiner Entw. eine relativ aktive Amylase ausscheidet. Studiert wurde ferner der Einfluß der M., der Zeit u. der Temp. auf diese Amylase. Es ergab sich, daß die Wrkg. der M. im umgekehrten Verhältnis zu derjenigen der Zeit steht, daß das Optimum der Wrkg. bei 45° liegt, und daß bei 70° die Wrkg. gleich Null wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 471—74. [15/9.*]) DÜSTERBEHN.

Iwan Bolin, *Über den Enzymgehalt in den Blättern von Salix caprea*. In den Blättern von *Salix caprea* wurden mit Sicherheit mindestens 3 Glucosidasen nachgewiesen: *Salicase*, *Amydalase* und ein β -glucosidspaltendes Enzym. Ihr Vorkommen kann jedoch für dieselbe Salixart von Jahr zu Jahr wechseln. Das β -glucosidspaltende Enzym, das im vorhergehenden Jahre in den Salixblättern beobachtet wurde, fehlte im folgenden Jahre in den Blättern derselben Bäume während der gleichen Entwicklungszeit. — Eine experimentelle Nachprüfung bestätigte die Annahme SIGMUNDS, daß *Salicase* ein spezifisch auf Salicin wirkendes Enzym ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 182—87. 11/9. [21/7.]) FÖRSTER.

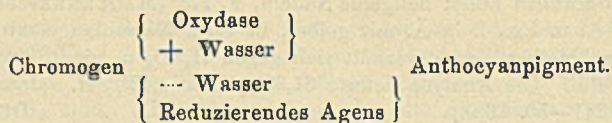
Frederick Keeble, E. Frankland Armstrong und W. N. Jones, *Die Bildung der Anthocyanpigmente der Pflanzen*. Teil IV. *Die Chromogene*. Fortsetzung der früheren Unterss. (Proc. Royal Soc. London [Serie B.] 85. 214; C. 1912. I. 1038; Proc. Royal Soc. London [Serie B.] 85. 460; C. 1912. I. 1375 und Journ. Genetics. 1912. II. Nr. 3). Über die Entstehung der Blütenpigmente wird eine Arbeitshypothese aufgestellt, die durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden kann:

A) Prochromogen (α -Glucosid?) + Enzym (Emulsin?) = Chromogen.

B) Chromogen + Oxydase (Peroxydase + organ. Peroxyd) = Anthocyanpigment.

In vorliegender Abhandlung beschäftigen sich Vff. nur mit Gleichung B. und untersuchen das Verhalten der Blütenchromogene. Aus der Reihe ihrer zahlreichen Verss. lassen sich folgende Ergebnisse zusammenstellen: Im absol. A. werden die Anthocyanpigmente zu farblosen Chromogenen reduziert. Die Natur dieser reduzierenden Agenzien ist unbekannt; sie sind wahrscheinlich keine Enzyme. Hydrochinon hat eine ähnliche Wrkg., Formaldehyd dagegen nicht. Wenn der absol. A. durch W. ersetzt wird, gewinnen die Oxydasen ihre Wirksamkeit wieder und die farblosen Chromogene werden wieder in die Anthocyanpigmente übergeführt. Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd beschleunigt die Pigmentbildung. Die Blütenblätter von Pflanzen, wie z. B. Levkojen, enthalten größere Mengen Chromogene, als in der natürlichen Blüte gebraucht werden, denn es wird bei der vorerwähnten Behandlung nicht nur die ursprüngliche Tiefe der Farbe wiedergewonnen, sondern das so gewonnene Pigment kann aus den Geweben entfernt werden, worauf Neubildung von Pigment hervorgerufen werden kann. Der determinierende Faktor für die Pigmentbildung ist der Gehalt an Wasser in den Zellen; fällt er, so werden die reduzierenden Bestandteile der Zelle wirksam und die Oxydasen unwirksam; steigt der Wassergehalt, so überwiegt die Wirksamkeit der Oxydase.

Vf. gebrauchen für die Beziehungen zwischen den verschiedenen wirksamen Komponenten folgendes Schema:



(Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 308—17. 22/5. [27/2.*].)

FRANCK.

W. Nelson Jones, *Die Bildung der Anthocyanpigmente der Pflanzen*. Teil V. *Die Chromogene der weißen Blüten* (vergl. vorstehendes Ref.). Vf. untersuchte die weißen Blüten von *Lychnis coronaria* auf ihr Verhalten bezüglich der Pigmentbildung. Es ließ sich nachweisen, daß sie sowohl eine Oxydase, als auch ein Chromogen enthalten, wie aus den entsprechenden Rkk. gegenüber Benzidinlg. u. Wasserstoffsperoxyd folgt. Sie sind aber in verschiedenen Zellen lokalisiert, und die weiße Färbung rührt daher, daß der Pflanze die Mittel fehlen, Chromogen und Oxydase in Berührung miteinander zu bringen. Zerstört man durch Behandlung mit Alkohol die plasmatische Impermeabilität und fügt Wasser hinzu, so wird ein rotbraunes Pigment gebildet. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 318—23. 22/5. [27/2.*].)

FRANCK.

Fritz Loening, *Beobachtungen über die vasotonisierenden Eigenschaften des Blutserums unter besonderer Berücksichtigung der Sauerstoffwirkung*. Sauerstoff vermag nur in Plasma oder Serum (nicht in Ringerlsg.) eine stärkere direkt tonisierende Wrkg. auf die überstehende Gefäßwand auszuüben. Serum u. Adrenalin scheinen einen verschiedenen Angriffspunkt zu haben und werden in ihrer Wrkg. auch durch die Sauerstoffmitwirkung in ganz verschiedener Weise beeinflusst. Auch bei anderen Organen mit glatter Muskulatur (z. B. Milz) bewirkt gute O₂-Versorgung des umspülenden Serums Tonuserhöhung, O₂-Mangel dagegen ein Nachlassen des bisherigen Tonus der glatten Muskulatur. Sauerstoff vermag auch auf überlebende Dünndarmstücke eine tonuserhöhende resp. tonuserhaltende, gleichzeitig dabei auch die Pendelbewegung begünstigende Wrkg. auszuüben. — Die vasokonstriktorisch wirksamen Substanzen des Serums sind demnach leicht dialysierbar, koebeständig u. offenbar nicht eiweißartiger Natur. Ungeronnenes Blutplasma verfügt im Verein mit O₂ über deutliche, wenn auch schwächere vasokonstriktorische Eigenschaften, als das zugehörige Serum. — Gleichwie aus Serum durch Dialyse, so gelingt es auch, aus einigen Organen (Milz, Schilddrüse) durch einfache Extraktion mit RINGERscher Lsg. vasokonstriktorisch wirksame Substanzen auszuziehen, deren Abhängigkeit von einer ausreichenden O₂-Versorgung dabei die gleiche ist. Zwischen den „vasokonstriktorischen“ Eigenschaften eines Serums, u. den in vitro nachweisbaren „O₂-zehrenden, resp. O₂-speichernden und -übertragenden“ Eigenschaften desselben Serums mag ein sehr naher Zusammenhang bestehen. Der normalen Funktion des Blutplasmas entsprechend, scheinen die vasokonstriktorisch wirksamen Substanzen im Blute stets für die Vermittelung der inneren Atmung auch von Bedeutung zu sein. (Ztschr. f. Biologie 62. 54—124. 4/9. [20/6.] Marburg. Pharmakol. Inst.) RONA.

Hans Przi Bram, *Grüne tierische Farbstoffe*. Die ausgedehnten Unterss. des Vf., deren Resultate im Original in Tabellen wiedergegeben sind, ergeben in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen, daß wirkliches *Chlorophyll* von der chemischen Konstitution des Blattgrüns nur dort im Tierkörper vorhanden ist, wo pflanzliches Chlorophyll als Nahrung oder als Prod. symbiontischer Algen in

unverändertem Zustande hingelangen kann. Wenigstens haben wir bisher keine Beweise dafür, daß die Tiere selbst Chlorophyll produzieren können; wir kennen kein „tierisches Chlorophyll“. Möglich ist es, daß sich Tiergrün analog dem Pflanzengrün durch Benzin in einen mehr grünen — Chlorophyll — u. einen mehr gelben — Xanthophyll — Stoff trennen lassen, wie PODIAPOLSKY angibt. Einfach liegen aber auch in bezug auf solche Komponenten die tierischen Verhältnisse nicht, da gerade der am intensivsten grüne tierische Extrakt, die Bonelleinlag. mit Säuren, die für Lipochrome charakteristische Blaufärbung gibt, während die viel gelberer Extrakte der Insekten und Amphibien dieselbe vermissen lassen. — Die Unterschiede der übrigen tierischen grünen Pigmente gegenüber Bonellein und pflanzlichem Chlorophyll sind zusammengefaßt die folgenden: Grüne bis gelbgrüne Farbstoffe, lichtvergänglich, l. in A., Ä., mit Absorptionsbändern, die Rot und Violett fast ganz, Blau sehr stark verdunkeln. 1. Bei Kochen mit alkoh. KOH unter Trübung schwarze Flocken absondernd; zwischen Wellenlänge 544 bis 537 stets starker Absorptionsstreif; resistent gegen Säuren, selbst bei Zusatz rauchender HNO_3 oder konz. H_2SO_4 höchstens gegen Gelb ablassend; . . . Pflanzengrün-Chlorophyll (I). — Bei Kochen mit alkoh. KOH unter Klärung farbige Flocken absondernd; zwischen Wellenlänge 544—537 kein deutlicher Absorptionsstreif; wenig resistent gegen Säuren . . . Tiergrüne. — 2. Bei Zusatz von rauchender HNO_3 ungefärbt ausfallend, von konz. H_2SO_4 unter Trübung gebräunt; in der Nähe der Wellenlänge 630 kein Absorptionsschatten; . . . grünes Pigment der Heuschrecken, spanischen Fliegen und Fische („Tiergrün“) (II). — Bei Zusatz von rauchender HNO_3 oder konz. H_2SO_4 violett bis blau verfärbt; in der Nähe der Wellenlänge 630 (zwischen 651—623) starkes Absorptionsband, auch sonst noch eine größere Anzahl, aber schwächerer Bänder, . . . grünes Pigment des Wurmes *Bonellia viridis* = Bonellein (III). (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 153. 385—400. 25/8. Wien. Biolog. Versuchsanstalt. Zoolog. Abt.)

RONA.

R. V. Stanford, *Indigobildende Substanzen im Harn* („Harnindican“). I. Mitteilung. Bei der Unters. von mehr als 2000 Harnen auf Indigo wurde gefunden, daß die *indigobildenden Substanzen des menschlichen Harns außerordentlich unbeständig* sind. In der Mehrzahl der Fälle sind sie nach 1—3 Stdn. erheblich vermindert und nach 6 Stdn. ganz verschwunden; in einzelnen Fällen liefert jedoch der Harn noch nach mehreren Tagen ebensoviel Farbstoff wie am Anfang. Eine Zers. der indigobildenden Stoffe in der Blase ist nicht anzunehmen, da die größten Indigomengen gewöhnlich im Morgenharn gefunden wurden. Die Indigoausscheidung zeigt bei demselben Individuum große Schwankungen; sie ändert sich sogar von einer Harnportion bis zur nächsten. Während schwach alkal. oder schwach saure Rk. des Harnes auf die Zers. des Harnindicans ohne Einfluß sind, verschwindet bei Ggw. größerer Mengen S. und Alkali die Indigork. sehr bald. Die Zers. des Harnindicans geht auch in der Dunkelheit, bei Kälte und bei Abwesenheit von Sauerstoff und Bakterien mit fast gleicher Schnelligkeit vor sich.

Die *Isolierung der indigobildenden Substanzen* gelang nicht nach dem Verf. von HOPPE-SEYLER (Ztschr. f. physiol. Ch. 7. 423), weil sich die Substanzen dabei zersetzen. Dagegen können sämtliche indigobildenden Substanzen durch Aussalzen mit festem Ammoniumsulfat und gleichzeitiges Extrahieren mit einer Alkohol-Äthermischung innerhalb weniger Min. in verhältnismäßig reinem Zustande erhalten werden. Bei raschem Abdampfen eines kleinen Volumens der äth. Lsg. sofort nach Darst. derselben wird ein geringer, farbloser (oder schwach rötlicher), ölig, in W. ll. Rückstand erhalten, der bei der Indigoprobe ebensoviel Indigo liefert, als die entsprechende Menge des ursprünglichen Harnes; beim Eindampfen größerer Mengen bekommt man einen rötlichbraun gefärbten Rückstand, der wenig

oder kein Indigo liefert. In wss. Lsg., die durch Ausschütteln der äth. mit destilliertem W. erhalten wird, sind die indigobildenden Substanzen noch leichter zersetzlich. Wegen ihrer außerordentlichen Unbeständigkeit können die indigobildenden Substanzen nicht aus Kaliumindoxylsulfat bestehen; als solches wurde Harnindican von BAUMANN und BRIEGER (Ztschr. f. physiol. Ch. 3. 254) und von HOPPE-SEYLER (Ztschr. f. physiol. Ch. 7. 403; 8. 79) angesprochen. Es ist eher anzunehmen, daß die indigoliefernden Substanzen des Menschenharns nicht immer dieselben sind, sondern ein Gemisch von nahe verwandten Verbb. der Indigogruppe darstellen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 188—206. 11/9. [24/7.] Cardiff. City Mental Hospital. FÖRSTER.)

H. E. Armstrong, M. S. Benjamin und Edward Horton, *Studien über Enzymwirkung. XIX. Urease: ein selektives Enzym. II. Beobachtungen über beschleunigende und verzögernde Agenzien.* (I.: Proc. Royal Soc. London. Serie B. 85. 199; C. 1912. II. 1034.) Vff. untersuchten, in welcher Weise die Wirksamkeit der in den Sojabohnen enthaltenen Urease durch die Ggw. verschiedener Substanzen bei der Hydrolyse des Harnstoffes verändert wird.

1. *Einfluß von Säuren auf die Aktivität der Urease.* Borsäure hemmt in einer $\frac{1}{60}$ -molaren Lsg. die Hydrolyse merklich, ebenso Phenol in $\frac{1}{6}$ -molarer Lsg. Guajacol u. Resorcin haben anfangs einen hemmenden, später einen beschleunigenden Einfluß. Hydrochinon u. Hydrochinonmonomethyläther wirken hemmend. Glykokoll u. Asparagin wirken beschleunigend, indem sie wahrscheinlich das bei der Hydrolyse entstehende Ammoniak neutralisieren. Kohlendioxyd zeigt bei fortschreitender Hydrolyse steigenden Einfluß, und zwar ist das Verhältnis für größere Zwischenräume konstant. Die Werte für das Verhältnis: $\frac{dx}{dt} / \frac{a-x}{a}$ entsprechen durchaus

nicht den bei einer unimolekularen Rk. zu erwartenden, als welche man im allgemeinen eine derartige Umsetzung ansieht. Cyanwasserstoff wirkt als eine sehr schwache Säure beschleunigend, doch weniger als Kohlendioxyd.

2. *Einfluß neutraler Agenzien, welche die Aktivität der Urease herabsetzen.* A. u. Propylalkohol zeigen einen schwach hemmenden Einfluß, welcher wohl auf die Veränderung des osmotischen Druckes zurückzuführen ist. Wie in allen anderen Fällen, zeigt auch hier die weniger l. Substanz den stärkeren Einfluß. Saligenin ist weniger wirksam als die Paraffinalkohole. Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd u. Salicylaldehyd sind schwach hemmende Körper. Vf. nimmt an, daß sie einen chemischen Einfluß auf die Urease haben. Vf. kann auf Grund seiner Verss. die allgemeine Annahme, daß die Einw. der Enzyme dem Massenwirkungsgesetz folge, nicht bestätigen. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß die Umsetzungsprodd. eine Affinität zum Enzym haben, die größer ist, als die zwischen dem Hydrolyten und dem Enzym. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 328—48. 22/5. [20/2*].)

FRANCK.

Emil Abderhalden und Andor Fodor, *Studien über die Spezifität der Zellfermente mittels der optischen Methode.* I. Mitteilung. Bei Prüfung der Frage, ob die verschiedenartigen Zellen des tierischen Organismus proteo- und peptolytische Fermente enthalten, die auf Zellbestandteile der Gewebsart, der sie entstammen, eingestellt sind, wurde die *Wrkg. von Leber-, Nieren- und Schilddrüsenmacerations-saft auf Pepton aus Leber, Niere und Schilddrüse* untersucht. Die Veränderungen des Reaktionsgemisches, hergestellt aus 1 cem Macerationsssaft und 1 cem Peptonlsg., wurden durch Beobachtung des Drehungsvermögens festgestellt. Leber und Schilddrüsenzellen verfügen über Fermente, die spezifisch auf Bestandteile dieser Zellen eingestellt sind; Nierenmacerationssaft spaltete dagegen Pepton aus Niere, Leber u. Schilddrüse. Demnach scheinen die Nierenzellen kein spezifisch wirkendes

Ferment zu besitzen, oder deren Anwesenheit wird durch Fermente verdeckt, die verschiedenartige Substrate abzubauen vermögen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 220 bis 224. 11/9. [3/8.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.)
FÖRSTER.

Emil Abderhalden und Erwin Schiff, *Studien über die Spezifität der Zellfermente mittels der optischen Methode*. II. Mitteilung (vgl. vorst. Ref.). Es wurde die *Wrkg. von Macerationssaft aus Niere, Leber, Muskeln und Gehirn auf Pepton aus quergestreiften Muskeln, Gehirn und Hoden von Pferde* untersucht. Muskel-, Hoden- u. Gehirnpreßsaft wirkten ganz spezifisch; sie bauten nur das Pepton aus dem Organ ab, aus dem sie selbst stammten. Durch Nierenmacerationssaft wurde Pepton aus Hoden und Gehirn abgebaut. Leberpreßsaft baute kein Pepton ab. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 231—32. 11/9. [3/8.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.)
FÖRSTER.

Emil Abderhalden und Erwin Schiff, *Versuche über die Geschwindigkeit des Auftretens von Abwehrfermenten nach wiederholter Einführung des plasmafremden Substrats*. I. Mitteilung. Im Gegensatz zu den auf die Kohlenhydrate eingestellten Abwehrfermenten (vgl. ABDERHALDEN u. KAPFBERGER, Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 23; C. 1910. II. 1828) erscheinen bei direkter Einführung plasmafremden Substrats die *auf Proteine und Peptone eingestellten Fermente* bedeutend später in der Blutbahn. Ein *rascheres Erscheinen* der letzteren wird erzielt, wenn, nachdem sie wieder aus dem Blute verschwunden sind, das Einspritzen des gleichen Substrats wiederholt wird. Bei subcutaner Einspritzung von Eiweiß baute Serum aus Blut von Kaninchen und Hunden, das nach 2 Tagen entnommen war, nur in 2 Fällen Pepton ab, das aus dem betreffenden Protein gewonnen war; am 4. Tage nach der Einspritzung bauten alle Sera ab. Nach 3 Wochen, in welcher Zeit die Abwehrfermente völlig verschwunden waren, wurde das gleiche Protein wieder subcutan zugeführt. Das Serum des nach 24 Stdn. entnommenen Blutes zerlegte in allen Fällen Pepton. — Bei intravenöser Zufuhr von Seidenpepton und Gelatinepepton waren nach erstmaliger Einführung Abwehrfermente nach 16 Stdn. und in einem Falle nach 8 Stdn. nachweisbar. Bei Wiederholung der Einspritzung nach 3 Wochen, nach welcher Zeit das Serum Pepton nicht mehr abbaute, wurden schon nach 1 Stde. Abwehrfermente festgestellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 225—30. 11/9. [3/8.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.)
FÖRSTER.

Wilhelm Stepp und Erwin Schlagintweit, *Notizen zur Extrahierbarkeit des Secretins und zur Pankreassekretion*. Kochsalzlgg., die in vitro aus der Darm-schleimhaut Secretin herausziehen, vermögen bei Einbringung in den Darm keine Pankreassekretion hervorzurufen. W. extrahiert das Secretin überhaupt nicht oder nur schlecht aus der Schleimhaut. (Ztschr. f. Biologie 62. 202—7. 13/9. [9/7.] Gießen. Mediz. Klinik.)
RONA.

T. Tadokoro, *Über die enzymatischen Wirkungen der frischen Nahrungs- und Genussmittel*. Da die enzymatischen Wrkgg. der Nahrungsmittel von Wert für die Kenntnis der *Verdauungsvorgänge* sind, so untersuchte Vf. die enzymatischen Wrkgg. des frischen Preßsaftes von Udoschöblingen, Yamswurzeln, Kohl- u. Salatblättern, Zwiebeln, Ingwer- u. Rettigwurzeln. Eine merkliche peptolytische Wrkg. wurde außer bei den Proben von Zwiebeln und Ingwer nicht gefunden, dagegen zeigten alle Säfte, mit Ausnahme von Zwiebel- und Rettigsaft, eine tryptische Wrkg., die bei den Kohlblättern am stärksten war. Eine desamidierende Fähigkeit für Asparagin und Glykokoll zeigte kein Saft, dagegen wurde Harnstoff vom Preßsaft der Udoschöbllinge, Yamswurzeln, Gurken und Ingwer unter B. von Ammoniak angegriffen. Mit Ausnahme der Zwiebel enthielten alle untersuchten Pflanzen eine

Diastase. Lypolytisch wirkte nur der Preßsaft der Kohlblätter, während eine Glucosidase nur in den Yamswurzeln u. den Kohlblättern nachweisbar war.

Eine oxydierende Wirkung konnte in allen Säften nachgewiesen werden, am stärksten zeigten sich Ingwer und Zwiebel. Eine katalytische Wrkg. gegenüber Wasserstoffsperoxyd zeigten ebenfalls alle Säfte; am stärksten war sie in den Ingwerwurzeln und Zwiebeln. (Journ. of the Coll. of Agricult. 5. 57—72. März. Imperial Univ. Tohoku, Sep.)

FRANCK.

Ernst J. Lesser, *Die Beeinflussung der endocellularen Wirksamkeit der Leberdiastase durch Pankreasexstirpation*. I. vorläufige Mitteilung. (Vgl. S. 593.) Die postmortale Glykogenabnahme in der unversehrten Leber der Frösche ist im Herbst, wie früher gezeigt wurde, erheblich geringer als im Frühjahr. Pankreasexstirpation bewirkt, daß auch im Herbst der Glykogenschwund ebenso intensiv wird wie im Frühjahr. Die Behinderung der Diastasewrkg. auf das Glykogen, wie sie im Herbst u. Winter in der Froschleber beobachtet wird, verschwindet also durch Entfernung des Pankreas. Die Beobachtung hat Interesse für das Verständnis der Glykogenmobilisierung beim Pankreasdiabetes. (Biochem. Ztschr. 55. 355—56. 18/9. [22/8.] Mannheim. Lab. d. städt. Krankenanstalten.)

RIESSER.

H. W. Bywaters, *Die Assimilation des im Ei enthaltenen Eiweißes durch den Hühnerembryo*. Vf. bestimmte in befruchteten Hühnereiern nach verschieden langer Bebrütung die Menge des durch Erhitzen mit Essigsäure koagulierenden Ovalbumins, des im Filtrat durch A. fällbaren Ovomucoids und des in Lag. verbleibenden freien Zuckers. Es zeigt sich, daß die Menge des Ovomucoids stets ein konstanter Bruchteil des Gesamteiweißes ist; auch der Kohlenhydratgehalt des Ovomucoids bleibt während der Bebrütung der gleiche. Dagegen nimmt die Menge des freien Zuckers rapide ab u. ist nach dem 6. Tage gleich Null. In Eiern, die sich nicht entwickelten, blieb auch der Gehalt an freiem Zucker die ganze Zeit über unverändert. Die Ergebnisse lassen sich für die Beantwortung der Frage verwerten, auf welche Weise die Assimilation des Eiereiweißes bei der Entwicklung des Embryos vonstatten geht. (Biochem. Ztschr. 55. 245—53. 18/9. [25/7.] Bristol. Physiol. Lab. d. Univ.)

RIESSER.

Alfred Gigon und Max Massini, *Muskulatur und Glykolyse*. Die aseptische Autolyse der Muskeln von Kaninchen in Ringlerlag. unter Zusatz von Traubenzucker ergab den Beweis, daß die Muskulatur allein, ohne Zusatz von Pankreas oder Leberpulver, Traubenzucker in erheblichem Umfang zerstört. Die Muskelstücke wurden den eben entbluteten jungen Kaninchen unter sorgfältiger Wahrung der Asepsis entnommen und sofort mittels fester CO₂ zum Gefrieren gebracht; in diesem Zustande wurden sie, in steriles Leder gehüllt, zu einem Pulver zerrieben und nunmehr in kleinen Mengen von ca. 2 g in gut verschließbare, sterile Pulvergläser gebracht. Nach Zusatz steriler Ringer- und 1%iger Traubenzuckerlag. blieben die Proben ca. 14 Stdn. im Brutschrank stehen. Sodann wurde nach dem Verf. von RITTHAUSEN (Biochem. Arbeitsmethoden 5. 447) enteiweißt u. im Filtrat die Zuckermenge nach ALLIHN bestimmt. Die Ggw. von Salzen fördert die Glykolyse, Zusatz von NaHCO₃ bis zur schwach alkal. Rk. wirkt ebenfalls günstig. Die Verminderung der zugesetzten Zuckermenge kann bis zu 50% innerhalb 14 Stdn., nach 24 Stdn. sogar 85% betragen. In einigen Verss. war schon nach 1/2—1 Stde. ein geringer Zuckerverlust nachweisbar. Zusätze von sterilem Pankreas-, Leber- oder Nebennierenpulver schienen keinen Einfluß auf die Zuckerzerstörung durch den Muskel auszuüben. (Biochem. Ztschr. 55. 189—94. 18/9. [30/7.] Basel. Allgem. Poliklinik.)

RIESSER.

W. Cramer u. R. A. Krause, *Die Beziehungen des Kohlenhydratstoffwechsels zur Schilddrüse. Die Wirkung der Fütterung mit Schilddrüsensubstanz auf den Glykogengehalt der Leber und die Stickstoffverteilung im Harn.* Wenn Ratten oder Katzen mehrere Tage hintereinander kleine Mengen frischer Schilddrüsensubstanz als Zulage zu einer an Kohlenhydraten reichen Nahrung erhalten, so finden sich in der Leber nur noch Spuren von Glykogen. Dies beruht nicht auf einem erhöhten Zuckerverbrauch, sondern auf einer Hemmung der Glykogenbildung in der Leber. Es besteht weder Glykosurie, noch ist die Zuckertoleranz wesentlich vermindert. Die Wirkung auf die Menge und Verteilung der N-haltigen Substanzen im Harn ist in vieler Hinsicht derjenigen ähnlich, welche bei kohlenhydratarmer Nahrung oder bei Störungen des Kohlenhydratstoffwechsels (Diabetes) beobachtet wird. Es scheint daher, als ob die Wrkg. der Schilddrüse auf den Eiweißstoffwechsel teilweise auf einer primären Beeinflussung des Kohlenhydratstoffwechsels beruht. (Proc. Royal Soc. London, Serie B, 86. 550—60. 26/8. [10/6.] Edinburgh. Chem. Lab. of the Physiol. Department. Edinburgh Univ.) RIESSER.

R. von der Heide und W. Klein, *Stoff- und Energieumsatz des Schweines bei Wachstum und Mast.* (Vorläufige Mitteilung.) An drei jungen Schweinen desselben Wurfs, 8 Monate alt, wurden Stoffwechsel- und Respirationsverss. bei verschiedener Fütterung ausgeführt. In der ersten Periode wurde ein Erhaltungsfutter gegeben, das nach den Angaben von KELLNER aus Schrot, Kartoffeln und Hefe zusammengesetzt war. Das Futter erwies sich als reichlich genügend bei einer Stalltemp. von 21—22°; unterhalb dieser Temp. deckte es das Energiebedürfnis nicht vollständig. Entsprechend der Jugend der Tiere bestand eine Tendenz zur Retention von Eiweiß. In der zweiten Periode wurde überschüssiges Fett (400—500 g) in der Form von Palmin zu dem Erhaltungsfutter hinzugegeben. Die Gärungsvorgänge im Darm werden durch diese Zugabe nicht beeinflusst; die Menge des gebildeten CH_4 und H_2 bleibt die gleiche. Ein erheblicher Teil des verfütterten Fettes wurde angesetzt, ein Anteil wurde verbrannt. Auf je 1 g angesetzten Fettes kommt ein Mehraufwand von 2,1 Cal. Für den Eiweißansatz, wie er bei Erhaltungsfutter eintritt, kann man pro 1 g angesetztes Protein eine Assimilationsarbeit von 7,25 Cal. berechnen. In einer dritten Periode wurden größere Mengen Kohlenhydrate in Form von Kartoffeln dem Grundfutter zugelegt. Ein erheblicher Teil der Kohlenhydrate wird in Fett umgewandelt und angesetzt, ein kleiner Anteil muß in Glykogen übergehen. Für den Ansatz von 1 g Fett aus Kohlenhydrat werden 2,47 Cal. verbraucht, wenig mehr also als für den Ansatz von direkt verfüttertem Fett. — Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Biochem. Ztschr. 55. 195—215. 18/9. [30/7.] Berlin. Tierphysiol. Inst. d. Landw. Hochschule.) RIESSER.

N. Zuntz, S. Morgulis und M. Diakow, *Einfluß chronischer Unterernährung auf den Stoffwechsel.* An einem Hunde wurden bei unzureichender Ernährung Stoffwechselverss. im Respirationsapp. angestellt. Die Verss. erstreckten sich über ein Jahr, während welcher Zeit das Tier 58,1% seines Anfangsgewichtes verlor. Eine Anpassung des Verbrauchs an die ungenügende Zufuhr fand nicht statt. Ähnlich wie bei der reinen Inanition sanken die Oxydationsprozesse dauernd ab; erst gegen Schluß des Lebens stieg der Energieverbrauch wieder an u. erreichte nahezu den Anfangswert. Der Gewichtsverlust blieb lange Zeit weit hinter der Zahl zurück, die angesichts des starken Verbrauchs von Körperfett zu erwarten war; es ist zweifellos, daß der Körper in dieser Zeit wesentlich wasserreicher wird. Bzgl. der Einzelheiten der Ergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. (Biochem. Ztschr. 55. 341—54. 18/9. [11/8.] Berlin. Tierphysiol. Inst. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) RIESSER.

Bernhard Elsas, *Der Einfluß der Nahrungszufuhr auf den Gaswechsel des Kaltblüters*. Die an Fröschen ausgeführten Verss. zeigten, daß hyperpeine Fütterung von Traubenzucker den O_2 um 6%, ein andermal um 15%, ein drittes Mal um fast 20% steigerte. Eine isopeine Fütterung von Traubenzucker per os steigerte den O_2 -Verbrauch um 14%, die Injektion von isopeiner Zuckermenge am ersten Tage um 13%, am fünften um 7%. Der Quotient erhöht sich nicht gleichzeitig beim ersten Vers. mit der Steigerung des O_2 -Verbrauches, sondern eine Erhöhung des Quotienten tritt bei den Zuckerfütterungsversuchen erst nach und nach in den folgenden Versuchstagen auf. Fettfütterung in isopeiner Darreichung mittels Olivenöl steigert den Stoffwechsel nicht; mit Schweinefett ebenfalls nicht, jedenfalls nicht sicher. Bedeutend ist jedoch eine Steigerung des Stoffwechsels nach Fütterung mit Eiweiß mit isopeiner Menge. Es findet sich einmal trotz herabgehender Temp. um $0,4^\circ$ eine Steigerung um 17%, ein andermal trotz herabgehender Temp. um 1° eine Steigerung von 21%; einmal nach Eiweißfütterung bei herabgehender Temp. um $0,2^\circ$ eine Steigerung um 40%. Hyperpeine Fütterung bewirkt einmal eine Steigerung von 9%, andere Male 27 u. 26%. Der Hungerstoffwechsel ergibt konstante Werte. — Eine Differenz der Wrkg. zwischen Eiweiß u. N-freiem Material ist also auch in diesem Falle deutlich. (Ztschr. f. Biologie 62. 1—31. 4/9. [7/6] Mannheim. Lab. d. Städt. Krankenanstalt.)

RONA.

Gustav Emden und Karl Baldes, *Über den Abbau des Phenylalanins im tierischen Organismus*. Im Gegensatz zum Phenylalanin u. zur Phenyl- α -milchsäure und im Gegensatz auch zu der dem Tyrosin entsprechenden α -Keton säure bildet Phenylbrenztraubensäure keine Acetessigsäure bei der Durchströmung der überlebenden Leber. Dies Verhalten widerspricht der bisher allgemein gültigen Annahme, daß auch Phenylalanin, ebenso wie Tyrosin, über die entsprechende α -Keton säure abgebaut wird. Weiterhin stellte es sich heraus, daß bei Ggw. von Phenylbrenztraubensäure auch die sonst reichliche Acetessigsäurebildung aus Phenylalanin, Tyrosin und Leucin stark gehemmt oder völlig verhindert wird. Daß hier eine Giftwrkg. auf die Leberzellen nicht mitspricht, erhellt aus der Tatsache, daß die Acetessigsäurebildung aus Isovaleriansäure u. n-Caprinsäure durch Zusatz von Phenylbrenztraubensäure nicht gehemmt wird; dagegen scheint die Menge der aus n-Buttersäure entstehenden Acetessigsäure unter diesen Bedingungen herabgesetzt zu werden. Die möglichen Erklärungen für diese Hemmungsvorgänge werden diskutiert.

Die Tatsache, daß Phenylalanin ein Homogentisinsäurebildner ist, also zu einer im Kern hydroxylierten Verb. umgewandelt wird, veranlaßte die Prüfung der Frage, ob der Abbau dieser Amidosäure statt zur Phenylbrenztraubensäure zur nächsten im Kern oxydierten Amidosäure, also dem p-Oxyphenylalanin, dem Tyrosin, führt. Zunächst wurde festgestellt, daß bei der Durchblutung der Hundeleber mit verd. Hundebut und ohne Zusatz, oder mit Zusatz aliphatischer Amidosäuren, keine mit β -Naphthalinsulfochlorid nachweisbare Amidosäuren im Durchströmungsblut vorhanden sind. Wurde dagegen Phenylalanin allein oder zusammen mit Phenylbrenztraubensäure dem Durchblutungsblute zugesetzt, so ließen sich erhebliche Mengen von Tyrosin in dem Durchströmungsblute nachweisen. Das bei der Durchströmung mit d,l-Phenylalanin entstehende Tyrosin war reines, natürliches l-Tyrosin. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß der Abbau des Phenylalanins im Hauptwege mit einer Oxydation im Kern beginnt, die direkt zum Tyrosin oder, unter gleichzeitiger oxydativer Desamidierung in der Seitenkette, zu p-Oxyphenylbrenztraubensäure führt, die ihrerseits, wie bekannt, im Durchblutungsvers. leicht zu Tyrosin amidiert wird. (Biochem. Ztschr. 55. 301—22. 18/9. [4/8.] Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.)

RIESSER.

W. Griesbach und S. Oppenheimer, *Über Milchsäurebildung im Blute*. V. Mitteilung. (Vgl. IV. Mitteilung, Biochem. Ztschr. 45. 94; C. 1912. II. 1830.] Nach dem gleichen Verf., wie es in der IV. Mitteilung geschildert ist, wurde die Menge der *Milchsäure* bestimmt, die durch gewaschene Blutkörperchen aus einer Reihe von physiologisch wichtigen Substanzen, insbesondere von Kohlenhydraten, gebildet wird. Die Ergebnisse stimmen in vielen Punkten mit den von LEVENE u. MEYER (Journ. of Biol. Chem. 14. 149; C. 1913. I. 1586) an Leukocyten gefundenen überein.

l-Arabinose ist ohne Wirkung auf die Milchsäurebildung. Von den Hexosen *d-Glucose*, *d-Lävulose*, *d-Mannose* und *d-Galaktose* ist die *Glucose* am wirksamsten, *Galaktose*, *Lävulose*, *Mannose* folgen in der angegebenen Reihenfolge. *α-Glucoheptose* ist ohne Einw. auf die Milchsäurebildung. Von den Nicht-Kohlenhydraten erwies sich *Inosit* in einigen Verss. wirksam, während er nach früheren Verss. die B. der Milchsäure in der Leber nicht beeinflußt. *d,l-Alanin*, das in der Leber ein starker Milchsäurebildner ist, wird von den Blutkörperchen nicht zu Milchsäure umgewandelt; auch *Glycerin* blieb in den meisten Verss., aber nicht in allen, ohne Einw. auf die Milchsäurebildung. Die bisher bekannten Erfahrungen über die Verwertung der Zuckerarten durch verschiedene Gewebe, bzw. Organe zeigen deutlich, daß verschiedene Gewebe der gleichen Tierart und auch gleiche Gewebe einander nahe verwandter Tierarten sich sehr verschieden gegenüber dem Abbau der Zuckerarten verhalten. Die Verss. der Vf. zeigen überdies, daß selbst ein bestimmtes Gewebe, nämlich die Blutkörperchen, einer u. derselben Tierart sich bezüglich der Milchsäurebildung aus der gleichen Substanz häufig ganz verschieden verhält. (Biochem. Ztschr. 55. 323—34. 18/9. [4/8.] Frankfurt a. M. Städt. Chem.-Physiol. Inst.)
RIESSER.

Gustav Embden und Max Oppenheimer, *Über das Verhalten der Brenztraubensäure im Tierkörper*. II. Mitteilung. (Vgl. Biochem. Ztschr. 45. 186; C. 1912. II. 125.) Der Zusatz von *Brenztraubensäure* zum Durchblutungsblute bei der Durchströmung der überlebenden Leber führt zu einer nicht unerheblichen B. von *d-Milchsäure*. Damit ist eine wesentliche Stütze für die Annahme erbracht, daß der früher (Biochem. Ztschr. 45. 1; C. 1912. II. 1832) beobachtete Übergang von *d-Alanin* in *d-Milchsäure* in der Leber entsprechend der NEUBAUERSCHEN Theorie in der Tat über die *Brenztraubensäure* führt. (Biochem. Ztschr. 55. 335 bis 340. 18/9. [4/8.] Frankfurt a. M. Städt. Chem.-Physiol. Inst.)
RIESSER.

Felix Ehrlich und Fritz Lange, *Über die biochemische Umwandlung von Betain in Glykolsäure*. *Betain* ist sehr beständig; es kann mit konz. H_2SO_4 bzw. mit Königswasser erhitzt werden, ohne daß Zers. eintritt. Den Organismus des Menschen und der meisten Tiere passiert die Substanz völlig unverändert. Desgl. wird *Betain* nicht assimiliert durch untergärrige und obergärrige Bierhefen und Brennereihefen, ebenso nicht durch eine Reihe bekannter Heferasen. Dagegen zeigte sich, daß die meisten Haut bildenden und an Oxydasen reichen Hefen, wie *Kahmhefen*, *Willia anomala* HANSEN etc., auf *Betain* ausgezeichnet gedeihen und die Substanz intensiv abbauen. Auch viele Schimmelpilzarten können *Betain* besonders gut für ihren Eiweißaufbau ausnutzen. Zunächst ließen sich in den meisten Fällen keine Abbauprod. des *Betains* fassen, da dieses sehr weitgehend zers. wird, und da in allen Verss., bei denen dem Pilz Zucker als Kohlenstoffquelle geboten wurde, die Abtrennung von den Zuckerzersetzungsprod. große Schwierigkeiten bereitete. Bei Verwendung von A. statt Zucker ließ sich jedoch beim Wachstum von *Willia anomala* HANSEN auf *Betain*lsgg., die neben A. nur noch anorganische Nährsalze enthielten, ein stickstoffreies Abbauprod., nämlich die *Glykolsäure*, iso-

lieren. Sie bildet sich offenbar aus Betain durch Wasseranlagerung u. Trimethylaminabspaltung: $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH} + \text{N}(\text{CH}_3)_3$.

Die geringen Ausbeuten an Glykolsäure erklären sich daraus, daß Glykolsäure kein Endprod., sondern nur ein Zwischenprod. bei der Assimilation des Betains darstellt. Es ließ sich zeigen, daß in einer Lsg. von Harnstoff u. Glykolsäure als einziger C-Quelle *Willia anomala* gut gedeiht, und daß dabei die Glykolsäure vollständig aus der Lsg. verschwindet, während auf einer Lsg. von Harnstoff allein Wachstum nicht zu erzielen war. Das nach der Gleichung zu erwartende Trimethylamin konnte in keinem Falle nachgewiesen werden; offenbar wird es weiter verändert: $\text{N}(\text{CH}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + 3\text{CH}_3\cdot\text{OH}$. Aber auch das NH_3 war nicht auffindbar. Wie bei der Assimilation der Aminosäuren, dient wahrscheinlich das NH_3 für die Eiweißsynthese der Pilze, wobei auch der Methylalkohol verwertet wird. Jedenfalls gedeiht *Willia anomala* sehr üppig auf Trimethylaminphosphat oder Ammoniumphosphat, wenn gleichzeitig Zucker oder A. anwesend ist; schwache Vegetation zeigt sich noch, wenn nur Methylalkohol als Kohlenstoffquelle zugegen ist. Trimethylierte Aminosäuren vom Typus des Betains lassen sich also durch bestimmte Heferasen ähnlich wie einfache Aminosäuren durch Schimmelpilze zu Oxysäuren abbauen. Vf. beschreiben die Ausführung der Verss.; als Ausgangsmaterial diente ein reines, nach dem Verf. von EHRlich hergestelltes Betainpräparat.

In einer Nachschrift erwidert EHRlich auf die Bemerkungen von H. STOLTZENBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 558; C. 1913. I. 1104) über seine Arbeit betr. Darst. des Betains aus Melasseschlempe. Er ist berechtigt, sein Verf. gegenüber den früheren als einen Fortschritt zu bezeichnen, weil es die direkte Extraktion des Betains aus der Schlempe mit A. ohne jede Vorbehandlung des Rohmaterials mit größter Leichtigkeit gestattet. Auch wurde mit diesen Verss. zum ersten Male der exakte Beweis geliefert, daß Betain frei und nicht gebunden in der Schlempe vorkommt. Das Verf. STOLTZENBERGS kann nicht als besser anerkannt werden; es wird bei diesem praktisch mehr A. und HCl verbraucht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2746—52. 27/9. [11/8.] Breslau. Landw.-technolog. Inst. der Univ.) JOST.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hans Euler, *Über Katalysatoren der alkoholischen Gärung*. Um zu erfahren, ob bei der durch Ammoniumsalze organischer SS. bedingten *Beschleunigung der Gärtätigkeit* (vgl. S. 709) Adsorptionerscheinungen in Frage kommen, wurde der Einfluß von Farbstoffsalzen auf den Verlauf der Gärtätigkeit untersucht. Von 14 untersuchten Farbstoffsalzen wurden die einen nicht, die anderen deutlich adsorbiert; eine dritte Gruppe dringt in die allem Anschein nach noch lebenden Hefezellen ein, ist aber in hohem Grade von der Gärtätigkeit der Hefe abhängig. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 142—44. 26/8. [25/7.] Stockholm. Biochem. Lab. der Hochschule.) FÖRSTER.

Paul Lindner, *Das Wachstum einiger Hefen und Pilze in gleichwertigen Alkohol- und Zuckerlösungen*. (Vgl. Wechschr. f. Brauerei 29. 1; C. 1912. I. 930.) Hefen und Pilze, welche A. gut assimilieren, lieferten in gleichprozentigen Zuckerlösungen gleichwertige Ernten. (Die Ergebnisse der Unterss. sind in Tabellen zusammengefaßt und durch Abbildungen erläutert.) Das Wachstum mancher Hefen war in A. kräftiger als in den Zuckerarten, bei einer Kahlhefe war das Trockengewicht aus A. doppelt so groß, wie das aus Glucose. (Wechschr. f. Brauerei 30. 457—460. 23/8. Berlin. Biol. Lab. des Inst. für Gärungsgewerbe.) SCHÖNFELD.

H. I. Waterman, *Die unter dem Einfluß von Essigbakterien zustande kommenden chemischen Reaktionen.* (Unter Leitung von Beijerinck.) Vf. untersuchte verschiedene aus Bier isolierte Essigbakterien auf ihre oxydative Wrkg. Alle bei niedriger Temp. isolierte (psychophyle) Bakterien führten *Glucose* schnell in *Glucosäure* über, während bei hoher Temp. isolierte (thermophyle) Bakterien wirkungslos blieben. Der Unterschied war besonders auffallend bei Kulturen auf Hefeplatten mit 2% *Glucose*. Auch hinsichtlich der *Inversion des Rohrzuckers* haben die psychophylen Bakterien eine stärkere Wrkg. Näher untersucht wurde das Verhalten von *Acetobacter melanogenum* Beyerinck gegen mehrwertige aliphatische Alkohole. Mannit und Sorbit werden in *Lävulose* und *Sorbose* übergeführt, Glycerin in *Dioxyaceton*, Erythrit wird in *Erythrose* übergeführt. Dulcitol wird dagegen nicht angegriffen. In Lsgg. von Glykol und Trimethylenglykol fand wohl Entw. der Bakterien statt, jedoch konnten keine FEHLINGSche Lsg. reduzierende Substanzen nachgewiesen werden. Die von BERTRAND beobachtete Erscheinung, daß Aldosen durch *Bacterium xylinum* oxydiert werden, während Ketosen intakt bleiben, wiederholte sich bei den vom Vf. untersuchten Bakterien. (Chemisch Weekblad 10. 718—30. 16/8. Doorn.)

SCHÖNFELD.

Emil Abderhalden und Andor Fodor, *Über den Abbau von d-Glucosamin durch Bakterien.* *d-Glucosamin* lieferte unter Einw. eines Mikroorganismus, dessen Art zwischen *Bacillus subtilis* und *vulgatus* steht, und der vielleicht mit *Bacillus tenuis* der *Subtilis*gruppe identisch ist, *Propionsäure* und *d-Milchsäure*. 30 g *Glucosaminchlorhydrat*, 2,5 g *Pepton Witte* und 5,0 g *Traubenzucker* wurden mit Spuren *Natriumphosphat* und *Magnesiumsulfat* in ca. 1 l W. gelöst und mit verd. *Sodalsg.* eben alkalisch gemacht. Nach Impfung mit gefaultem *Kaninchenpankreas* wurde die Lösung 30 Tage bei 37° aufbewahrt; das Alkali wurde in den ersten 14—16 Tagen rasch verbraucht, so daß erneute Alkalisierung nötig wurde. Aus dem Reaktionsgemisch wurden die *Propionsäure* als *Silbersalz* und die *Milchsäure* als *Zinksalz* isoliert. — Eine mit verd. *Sodalsg.* schwach alkalisch gemachte wss. *Glucosaminchlorhydratlsg.* derselben Konzentration ergab bei der Aufarbeitung nach 30-tägigem Stehen bei 37° weder *Milchsäure*, noch *Propionsäure*. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 214—19. 11/9. [3/8.] Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

J. H. Priestley und B. C. Knight, *Über die Natur der giftigen Wirkung elektrischer Entladungen auf Bacillus coli communis.* Im Zusammenhange mit den Versuchen von THORNTON (Proc. Royal Soc. London, Serie B, 84. 280; C. 1912. I. 674) suchte Vf. festzustellen, ob die toxische Wirkung der elektrischen Entladung herrühre von den chemischen Produkten bei der Entladung oder von der Ionisation. Es wurde gefunden, daß bei der elektrischen Entladung in Luft die baktericide Wirkung hervorgerufen wird durch die Einwirkung der bei der Entladung entstandenen *Salpetersäure*, *salpetrigen S.* und des *Ozons*. Die Entladung im luftfreien H_2 hat keinen schädigenden Einfluß auf die Organismen, aber die Ggw. kleiner Mengen von Luft ermöglicht die B. toxischer Substanzen, wahrscheinlich *Wasserstoffsperoxyd*, welches bakterientötend wirkt. Daraus folgt, daß elektrische Entladungen, bei denen die *Stromdichte* 10^{-5} Amp. pro qcm nicht überschreitet, ohne abtötenden Einfluß auf die Mikroorganismen sind, ein Ergebnis, das im Gegensatz steht zu den Resultaten THORNTONS. (Proc. Royal Soc. London, Serie B, 86. 348—54. 22/5. [10/4.*].) FRANCK.

Cecil Revis, *Über den wahrscheinlichen Wert von Bacillus coli für die „Schleim“-Bildung in Böden.* Vf. züchtete Kulturen von *Bacillus coli* auf gedüngtem und ungedüngtem Boden gleichzeitig mit Kulturen von verschiedenen Bodenorganismen, um die Bildung von „Schleim“ festzustellen. Es wurde ge-

funden, daß, obwohl während der ganzen Dauer der Unterss. kein Wasser zu den Untersuchungsgefäßen gegeben wurde, die Bacterium coli enthaltenden Kolben drei Jahre lang ihre Feuchtigkeit beibehielten, während die Kontrollkolben, die kein Bacterium coli enthielten, nach wenigen Monaten vollständig eingetrockneten. Bacillus coli vermag also ohne die Gegenwart von Zucker „schleim“bildend zu wirken. (Proc. Royal Soc. London, Serie B, 86. 371—72. 22/5. [24/4.*]) FRANCK.

Cecil Revis, *Veränderung von Bacillus coli.* — Die Erzeugung zweier permanenten Varietäten aus einem Ursprungsstamm mittels „Brillantgrün“. In Analogie zu seinen Verss. über den Einfluß von Malachitgrün auf Bacillus coli (Proc. Royal Soc. London, Serie B, 85. 192; C. 1912. II. 1045) stellte Vf. das Verhalten von Bacillus coli-Kulturen auf Nährböden fest, denen 0,004—0,05% Brillantgrün zugesetzt war. Es gelang aus einem Stamm zwei Varietäten zu züchten, von denen die eine in ihrem physiologischen Verhalten wenig von der ursprünglichen Kultur verschieden war, diese Verschiedenheiten aber dauernd zeigte und sich nicht weiter verändern ließ; die andere erlitt eine tiefgehende Veränderung, die auch permanent blieb. Sie entwickelte kein Gas mehr, auch gelang es durch kein Mittel, die ursprünglichen Eigenschaften wieder herzustellen. (Proc. Royal Soc. London, Serie B, 86. 373—76. 22/5. [24/4.*]) FRANCK.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Kuttenukuler, *Chemie der Nahrungs- und Genußmittel.* Jahresbericht über die Fortschritte im Jahre 1912. (Chem.-Ztg. 37. 1033—35. 28/8. 1058—60. 4/9. 1075—76. 9/9. 1087—88. 11/9.) JUNG.

Chr. Barthel und Arvid M. Bergman, *Renntiermilch und Renntierkäse.* Renntiermilch ist frisch von dicker, rahmartiger Beschaffenheit und angenehmem Geruch und Geschmack; das Fett wird leicht ranzig. Als Mittel aus 4 Proben ergibt sich folgende Zus. (‰): W. 63,30, Protein (N \times 6,37) 10,30, Fett 22,46, Milchzucker 2,50, Asche 1,44. Die Zus. der Asche wurde in 1 Falle gefunden zu (‰): K₂O 14,64, Na₂O 16,20, CaO 35,23, MgO 2,72, P₂O₅ 30,44, SO₃ 1,68, Cl 4,17. Die Größe der Fettkügelchen lag zwischen 1 u. 10 μ , bei einer Durchschnittsgröße von 5 μ . — Der Renntierkäse ist vollfetter, harter Labkäse. Die Zus. zweier Käse war (‰): W. 28,81, Protein u. dessen Zersetzungsprodd. 22,57, Fett 44,02, andere organische Stoffe 2,20, Asche 2,40. In ‰ des Gesamtstickstoffs waren vorhanden: I. N 43,46, Zers.-N 12,24, NH₃-Stickstoff 1,58, best. nach JENSEN (vgl. BARTHEL, Methoden zur Untersuchung von Milch u. Molkereiprodukten. 2. Auflage. Leipzig 1911, S. 234). Das Fett zeigte folgende Werte für: VZ. 226,1, REICHERT-MEISZLSche Zahl 34,6, POLENSKESche Zahl 1,1, Jodzahl nach HÜBL 23,3, Refraktometerzahl bei 40° 41,4. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 26. 238—41. 1/9. [6/7.] Stockholm.) RÜHLE.

Gabriel Bertrand und Henri Agulhon, *Untersuchungen über die Gegenwart von Bor in der Milch und in den Eiern.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 824 bis 827. 20/8. — C. 1913. II. 708.) DÜSTERBEHN.

A. C. Chauvin, *Die katalytische Wirkung einiger allein oder in Gegenwart von Merckschem Perhydrol auf verschiedene Alkohole einwirkenden Mangansalze.* (Vgl. Ann. Chim. analyt. appl. 17. 258; C. 1912. II. 1048.) Im weiteren Verlauf seiner Arbeit studierte Vf. die katalytische Wrkg. von Mangansulfat, -nitrat, -acetat und

-phosphat für sich allein oder in Verb. mit H_2O_2 auf 50%ig. A. und die l. c. genannten alkoh. Fl. Die Ergebnisse waren folgende. Das Perhydrol ruft bei allen alkoh. Fl. eine beträchtliche Steigerung der Verunreinigungen hervor; ausgenommen ist das Furfurol, welches unter der Einw. des H_2O_2 abnimmt, bezw. verschwindet. Diese Wrkg. des Perhydrols wird durch einen Zusatz von Mn-Salzen verstärkt; am wirksamsten ist das Manganacetat. Bei den natürlichen *Branntweinen* ist die Wrkg. des H_2O_2 die gleiche. Beim Kirschwasser wird die HCN zers. Beim Absinth tritt eine Verharzung u. Verminderung des äth. Öles u. eine Abschwächung der das Thujon charakterisierenden Rkk. ein. (Ann. des Falsifications 6. 463—66. Aug. Paris. Städt. Lab.)

DÜSTERBEHN.

Hans Einbeck, *Über das Vorkommen von Bernsteinsäure im Fleischextrakt und im frischen Fleische*. Bei Unters. von Fleischextrakt auf den Gehalt an Bernsteinsäure wurde aus den Mutterlaugen des Carniferrins noch 3—6-mal soviel *Bernsteinsäure* gefunden, als die Menge der aus Carniferrin isolierten S. beträgt. Der geringe Phosphorgehalt der Mutterlaugen schließt die Möglichkeit aus, daß die aus ihnen erhaltenen Bernsteinsäuremengen von Phosphorfleischsäure herrühren. — *Frisches Fleisch* liefert ebenso wie LIEBIGS Fleischextrakt Bernsteinsäure. Es wurden aus 1,8 kg Rindfleisch (48 Stdn. nach Schlachtung) 0,133 g u. aus 1,75 kg Rindfleisch (9 Tage nach Schlachtung) 0,122 g Bernsteinsäure erhalten; 50 g Fleischextrakt gaben 0,147 g, bezw. 0,150 g. Aus 1,5 kg Muskelfleisch vom Hunde wurden ca. 2 Stdn. nach Tötung 0,240 g erhalten. — Die gleichzeitige Anwesenheit von Äpfelsäure neben Bernsteinsäure ist als möglich in Betracht zu ziehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 145—58. 26/8. [25/7.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

J. Hockauf, *Ergebnisse von Gewürzuntersuchungen*. Die zusammengestellten Ergebnisse von *Gewürzunters.* sind im Verlauf von 15 Jahren in der K. K. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Wien festgestellt worden. (Chem.-Ztg. 37. 1182—83. 30/9. u. 1203—4. 2/10. Wien.)

JUNG.

As. Zlatarow und S. Stoikow, *Chemie und Mykologie der Frucht von Cicer arietinum L.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Kichererbse ist eine in Südbulgarien sehr verbreitete Kulturpflanze (1.), die auf besondere Art und Weise geröstet als „*Leblebiji*“ im Orient als Naschwerk (2.) sehr beliebt ist. Die Zus. wurde gefunden im Mittel von je 24 untersuchten Proben zu (%):

	Wasser	Reinprotein nach STUTZER	Nichtprotein- artige N-Verbb.	Fett	Stärke (durch Verzuckerung bestimmt)	Rohfaser	Asche
1. {Mittel	10,47	20,58	2,13	5,08	49,33	3,09	2,88
{höchster Wert . . .	13,00	24,10	3,05	6,10	52,80	4,60	4,30
{niedrigster Wert . .	9,20	16,20	1,20	4,16	44,89	2,40	2,36
		N-Substanz			N-freie Stoffe		
2. {Mittel	6,14	24,77		6,09	57,99	2,21	2,73
{höchster Wert . . .	7,20	26,10		7,00	59,23	3,15	3,43
{niedrigster Wert . .	4,90	23,80		5,20	56,24	1,62	2,00

An Lecithinphosphorsäure (% P_2O_5) wurden gefunden, bestimmt nach E. SCHULZE (Landw. Vers.-Stat. 49. 203; C. 97. II. 1031) bei 1. (10 Proben):

0,125, bei 2. (11 Proben): 0,147, an Gesamtphosphor ($\%$ P_2O_5), bestimmt nach NEUMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 115; C. 1903. I. 253) bei 1. (11 Proben): 0,880, bei 2. (8 Proben): 0,982. Ferner wurden bestimmt in der Kiehererbse nach IWANOW [die Phosphorstoffe u. deren Umsatz im Pflanzenorganismus. Petersburg 1905 (russisch)] als $\%$ P_2O_5 der Proteinphosphor zu 0,452 und der P aus der Inositolphosphorsäure zu 0,290, als Mittel aus 4 Proben mit im Mittel 0,867 Gesamt- P_2O_5 . Die Analyse des Rohfettes (Ätherextrakt) (1 Probe) ergab: D.¹⁵ 0,9376, E. -19,5°, Refraktometerzahl bei 25° 73,5, VZ. 240, SZ. 0,5, EZ. 239,5, REICHERT-MEISZLSche Zahl 4,51, POLENSKESche Zahl 1,1, HEHNERsche Zahl 91,6, Jodzabl 110, Unverseifbares 0,48, F. der Fettsäuren 25°, Jodzabl der Fettsäuren 129. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 242—47. 1/9. [26/5.] Sofia. Univ.-Lab.) RÜHLE.

Guido Vecchi, *Eine neue Verfälschung von konzentriertem Tomatensaft*. Es handelt sich um den Zusatz von Maulbeersaft. In einer späteren Mitteilung wird Vf. über die Methode des Nachweises berichten. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 563. Parma. Chem.-botan. Lab. des landwirtsch. Vereins.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

Arno Kirsche, *Beiträge zur Frage der lipoiden Organhämolyse und ihrer Beeinflussung durch Traubenzuckerfütterung*. In Fällen verschiedenartiger experimenteller Leberverfettung bei Kaninchen wurde Menge u. hämolytische Wirksamkeit des Leberfettes untersucht. Die Resultate bestätigen nach des Vfs. Anschauung die Theorie, daß die Organverfettung aus zwei Komponenten entsteht: aus der Fettdegeneration, die infolge der Zerstörung von Organzellen entsteht, u. der Fettinfiltration aus den Fettdepots. Nur die bei der Fettdegeneration entstehenden Stoffe wirken hämolytisch, das infiltrierende Fett ist wirkungslos. Am stärksten hämolytisch wirken die Extrakte aus autolytierten Lebern. In allen Verss. bewirkte Traubenzuckerfütterung eine Verminderung der Gesamtfettmenge der Leber u. eine Vernehrung der hämolytischen Wirksamkeit. Es wird also wahrscheinlich die Fettinfiltration durch Zuckerdarreichung eingeschränkt, während die degenerative Komponente der Verfettung gleich groß blieb; die Größe des hämolytischen Wertes muß deshalb relativ erhöht erscheinen. (Biochem. Ztschr. 55. 169—88. 18/9. [29/7.] Halle. Kgl. med. Univ.-Poliklinik.) RIESSER.

B. Wolter, *Beiträge zur Kenntnis der Chemie der Krebstumoren*. Carcinomatöses Gewebe aus einer menschlichen Leber wurde mit makroskopisch normalen Teilen desselben Organes verglichen. In dem zerkleinerten und getrockneten Material wurden bestimmt: Gesamt-N, Gesamt-P nach NEUMANN, anorganischer P nach STUTZER, Proteid-P nach KOSSEL, in dem A.-Ä.-Extrakt der Lipoid-P, im frischen Material W.-Gehalt u. Menge der höheren Fettsäuren nach KUMAGAWA-SUTO. Ein Unterschied zwischen erkranktem u. gesundem Lebergewebe besteht nur im P-Gehalt, der im Carcinomknoten niedriger ist. Diese Verringerung betrifft hauptsächlich den Lipoid- u. Proteid-P. Die Menge des Cholesterins, nach WINDAUS bestimmt, betrug im carcinomatösen Leberknoten 1,4% auf Trockensubstanz, 0,25% auf frische Substanz berechnet. (Biochem. Ztschr. 55. 260—65. 18/9. [4/8.] Petersburg. Chem. Lab. d. Kais. Inst. f. experim. Med.) RIESSER.

Paul Saxl, *Über die Störungen im Eiweißstoffwechsel Krebskranker*. (Zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der Rhodanausscheidung.) Die Störungen im Eiweißstoff-

wechsel Krebskranker haben eine auffallende Ähnlichkeit mit jenen, welche nach Verfütterung kleiner Rhodanmengen an gesunde Menschen auftreten; bei beiden Zuständen erfolgt vermehrte Ausscheidung von Ammoniak, Neutralschwefel und Oxyproteinsäuren im Harn; desgleichen läßt sich bei beiden Intoxikationszuständen im Harn eine starke Vermehrung des leicht oxydablen Schwefels feststellen. Die quantitative Best. der Rhodanausfuhr ergibt eine Vermehrung des Rhodans im Harn der meisten Krebskranken; hier wurden Werte gefunden, wie sie bei anderen Krankheiten niemals angetroffen werden. Die Vermehrung des Rhodans ist unabhängig von der Nahrungsaufnahme, Anämie und Kachexie; Fieber steigert zuweilen die Rhodanausfuhr, jedoch nicht in dem Ausmaße, als bei Anwesenheit eines Carcinoms. Die „Schwefelreaktion im Harne Krebskranker“ (SALOMON und SAXL, Wiener klin. Wochenschr. 1911) ist zum mindesten größtenteils ein Nachweis relativ erhöhter Rhodankonzentration im Harn. (Biochem. Ztschr. 55. 224 bis 244. 18/9. [30/7.] I. Mediz. Klinik Wien.) BLOCH.

Pharmazentische Chemie.

Droste, Über das Keimfreimachen von Ampullen mit Morphin- und Suprareninlösungen durch Hitze. Die Verss. des Vfs. zeigen, daß bei Morphinampullen die Gelbfärbung der Lsg. nicht ausschließlich auf das Konto der Alkaliabgabe aus dem Glase, sondern auch auf das Alter des Morphins zu schreiben ist. Bei Suprareninampullen dagegen bewirkt die Erhitzung leicht eine Zers. des Suprareninmoleküls. (Pharmaz. Ztg. 58. 737—38. 13/9. Hannover.) GRIMME.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Arausan* ist eine 20% Campher, 10% Perubalsam und 20% Kaliseife enthaltende Einreibung. — *Enterosceptyl* ist Trinaphthylphosphat. — *Enzytol* (*Borcholin*) ist eine lockere Borcholinverb., welche im Organismus Cholin abspaltet und analoge Wrkg. wie die therapeutisch wirksamen Strahlen zeigt. — *Valamin* ist der Isovaleriansäureester des Amylenhydrats, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$, farblose, neutrale Fl. von schwach aromatisch-äth. Geruch u. Geschmack, ll. in Ölen, swl. in W. — *Veropyrin* ist eine Kombination von Veronal u. Aspirin, bezw. Kalmopyrin mit 0,01 g Morphin pro dosi. — *Anovarthyreoidin*serum wird aus dem Blute von thyreoid- und ovariektomierten Schafen gewonnen; es dürfte besonders die wirksamen Komponenten der Nebennieren- u. Hypophysissekrete zur Geltung bringen und soll bei Osteomalazie, Rachitis etc. zur Anwendung kommen. — *Antimalazin* wird das Serum eierstockberaubter Schafe genannt, das bei Osteomalazie Anwendung finden soll. — *Atropinschwefelsäure-Roche*, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{NS}$, ist ein innerer Ester, der in farblosen, wasserfreien Prismen, F. 238—239°, kristallisiert, in organischen Lösungsmitteln unl., in h. W. ll., in k. W. swl., in verd. SS. u. verd. NH_3 etwas leichter l. ist. Beständig gegen KMnO_4 , sehr unbeständig gegen verd. Alkalien unter Abspaltung der Schwefelsäuregruppe und B. von Apotropin. Ist $1\frac{1}{2}$ -mal weniger giftig wie Atropin. — *Digacoffein* Zelluc enthält pro Ampulle 1 ccm Digalen und 0,07 g citronensaures Kaffein. — *Dreiaform* ist ein Formaldehydaluminiumsilicat, weißes, schwach nach Formaldehyd riechendes Pulver.

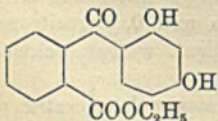
Acetonal-Zäpfchen enthalten 10% Acetonchloroformsalicylsäureester und 2% Aisol. — *Citostypan*-Tabletten enthalten salzsaures Cotarnin und Hydrastinin. — *Phthisanol* ist ein neuer Name für Tuberkuloalbumin. — *Agasol* ist gereinigtes, klarlösliches Agar-Agar für Nährböden. — *Istizin* ist der geschützte Name für Dioxyanthrachinon. — *Adigan* ist ein Digitalisextrakt, das durch Ausfällen mit Cholesterin seines Gehaltes an Digitonin u. den saponinartigen Substanzen beraubt

ist. — *Contratussin*-Tabletten enthalten 0,1 g Aristochin, 0,0005 g Dionin, 0,001 g Belladonnaextrakt. — *Menthospirin* ist Acetylsalicylsäurementholester, eine hellgelbe, dickfl. M. — *Providolseife* enthält 1% Dioxymercuriphenolnatrium. — *Tenosin*, ein neues Secalepräparat, ist eine farblose, sterilisierte Fl., welche nur das p-Oxyphenyläthylamin u. β -Imidazolyläthylamin enthält. — *Trixidin*, eine 30%_{ig}. Emulsion des Antimontrioxyds, soll ein sehr wirksames Mittel gegen Trypanosomeninfektionen sein. — *Viburnin*-Tabletten enthalten 0,12 g Extr. Viburni prunifolii, 0,03 g Extr. Aletris farinosae, 0,03 g Extr. Mitchellae rep. u. 0,015 g Caulophyllin.

Agobilin-Tabletten enthalten 0,12 g Cholsäure u. Salicylsäure, an Sr gebunden, u. 0,04 g Phenolphthaleindiäacetat. — *Antiluëtin* ist das Ditartratokaliumammoniumantimonoxyd, $[\text{SbO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]\text{K}(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — *Argulan* ist Dimethylphenylpyrazolonquecksilber mit einem Gehalt von 46,8% Hg. — *Girheubin* besteht in der Hauptsache aus Pflanzenstoffen, welche seit alter Zeit als gute Heilmittel gegen rheumatische Leiden bekannt sind, im wesentlichen solche aus der Familie der Betulaceen, Hamamelideen u. der Kastanie. — *Hygralon* ist eine aus Cocosöl bereitete Quecksilber-Kaliseife mit 30% metallischem Hg. — *Digipan* Dr. HAAS ist ein auf kaltem Wege gewonnenes Digitalispräparat, welches die Aktivglucoside der Folia Digitalis enthält u. physiologisch gegen die Digitalisblätter A eingestellt ist. — *Intestifermin* wird eine Mischung der Reinkulturen des Glucobakteriums u. der Yoghurtbakterien genannt. — *Laudopan* Dr. HAAS besteht aus einer Mischung der therapeutisch wirksamen Hauptalkaloide des Opiums als wasserlösliche mekonsaure Salze. — *Somnisan* ist ein alkoholarmer Baldrianfluidextrakt. — *Brom-Somnisan* ist Somnisan mit 10% Bromsalzmischung. — *Gallisan* ist eine Kombination von Ovogal (an Eiweiß gebundene Galle) mit anderen, bei Leber- u. Gallensteinleiden wirksamen Stomachicis. — *Digimorval*-Tabletten enthalten 0,005 g Morphin, 0,05 g Digitalisblätter u. 3 Tropfen Mentholvalerianat. — *Vasohypertensin*, ein an Stelle der bisherigen Hypophysenpräparate empfohlenes blutdrucksteigerndes Mittel, wird in folgender Weise aus der Hypophyse gewonnen. Man kocht zerriebene, frische Hypophysen mit W. aus, engt den Auszug ein u. fällt diesen mit Phosphorwolframsäure aus: Man filtriert, zers. die Phosphorwolframsäure des Filtrats durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$, entfernt das Ba durch H_2SO_4 , diese durch Soda u. extrahiert den Trockenrückstand mit A. Den alkoh. Auszug fällt man mit alkoh. HgCl_2 -Lsg. aus; in den Nd. geht das Vasohypertensin in relativ reiner Form über. Die Substanz ist bei 100° in saurer, wie alkal. Fl. beständig. — *Efuca* heißen Tabletten, welche u. a. Extr. Fuci vesiculosi enthalten. — *Jodtriferrin* ist jod-p-nucleinsaures Fe mit ca. 15% Fe, 8,5% J und 22% P. Rötlichbraunes, in W. und verd. SS. fast unl., in verd. Alkalien u. konz. SS. ll. Pulver. — *Mulgatose* ist eine 50% Ricinusöl enthaltende Emulsion. (Pharmaz. Ztg. 58. 275—76. 5/4.; 311. 16/4.; 318. 19/4.; 356—57. 3/5.; 388. 14/5.; 428. 28/5.; 447—48. 4/6.; 472. 14/6.; 484. 18/6.; 512. 25/6.; 523. 2/7.; 544. 9/7.)

DÜSTERBEHN.

2,4-Dioxybenzoyl-o-benzoessäureäthylester. Der 2,4-Dioxybenzoyl-o-benzoessäureäthylester von nebenstehender Konstitution bildet ein gelblichweißes, völlig geschmackloses, in Wasser wenig lösliches Krystallpulver, F. 134—136°, dessen gesättigte, wässrige Lösung grüne Fluoreszenz besitzt. Die Verb. ist ein reizloses



Antidiarrhoicum. (Apoth.-Ztg. 28. 733. 13/9.)

DÜSTERBEHN.

G. Fromme, Über Insektenpulver. Vf. gibt der Wertbest. nach DURRANT-FROMME durch Maceration des Insektenpulvers mit Ä. aus praktischen Gründen

den Vorzug vor der von SIEDLER (RIEDEL'S Berichte 1913. 13; C. 1913. I. 1783) empfohlenen Ätherextraktion im Soxhletapp. Bestimmt wird zuerst der Wasser- und Aschegehalt des Insektenpulvers und darauf die Menge des äth. Extrakts wie folgt. 7 g lufttrocknes Insektenpulver übergießt man in einem Arzneiglas von 150 ccm Rauminhalt mit 70 g Ä. und läßt unter öfterem, kräftigem Durchschütteln 2 Stdn. stehen. Hierauf filtriert man möglichst rasch 50,5 g des Ätherauszuges durch ein glattes Filter von ca. 9 cm Durchmesser ab, verjagt den Ä. u. trocknet den Rückstand im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz. Durch Multiplikation des Gewichts mit 20 erhält man den Prozentgehalt an Ätherextrakt. Letzterer soll eine goldgelbe Farbe u. einen eigenartigen, kräftigen, wachsartigen, nicht kamillenartigen Geruch besitzen. Der Aschegehalt betrage 6,5—9,5%. (Apoth.-Ztg. 28. 721—22. 10/9. Halle.)
DÜSTERBEHN.

P. Carles, *Harz des Opiumextraktes*. Vf. bezeichnet als Opiumextrakt harz diejenige Substanz, welche beim Behandeln des Opiumextraktes mit 10 Teilen k. W. ungel. zurückbleibt. Dieses Harz ist als ein Oxydationsprod. des Extraktes zu betrachten, denn es entsteht nicht, wenn der wss. Opiumauszug im Vakuum bei niedriger Temp. eingeeengt wird. Das Harz enthält eine nicht unbeträchtliche Menge von Morphin und Narcotin, und zwar mehr Morphin (ca. 27%), als der Opiumextrakt. Die B. von Harz beim Eindampfen des Opiumauszuges an der Luft ist ein weiterer Grund des Morphinverlustes, welcher bei der Darst. des Opiumextraktes beobachtet wird. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 250—53. 16/9.)
DÜSTERBEHN.

A. Juillet, *Das aus Blättern von verschiedenem Alter bereitete destillierte Kirschlorbeerwasser*. Vf. hat die am 15/5., 15/6. und 15/7. gesammelten ein-, zwei- und dreijährigen Blätter eines im vollen Sonnenlicht u. eines im Schatten wachsenden Kirschlorbeerbaumes in üblicher Weise der Wasserdampfdest. unterworfen u. den HCN- u. Aldehydgehalt der Destillate bestimmt. Es ergab sich, daß das Sonnenlicht, bezw. der Schatten keinen Einfluß auf den Glucosid- und Enzymgehalt der Blätter ausübt, daß aber eine Chlorose der Blätter ungünstig wirkt. Das Alter der Blätter scheint von weit größerer Bedeutung zu sein, als die Zeit des Einsammelns; der Gehalt des Destillats an wirksamen Bestandteilen nimmt mit dem Alter der Blätter in erster Linie, in geringerem Maße auch mit der fortschreitenden Jahreszeit des Einsammelns ab. Die jungen, noch nicht ausgewachsenen Blätter liefern das wirksamste Destillat. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 253—55. 16/9.)
DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

E. Blanck, *Agrikulturchemie I*. Bericht über Fortschritte von Juni 1912 bis Juli 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 159—68. 1/10.)
BLOCH.

Alfredo Pugliese, *Heu der Dauerweiden von Parma. Botanische und chemische Untersuchungen*. Vf. gibt eine möglichst genaue Übersicht über die Verteilung von Gräsern, Leguminosen- und anderen Kräutern auf den Dauerweiden der Provinz Parma u. bringt die chemischen Analysen von Durchschnittsmustern der einzelnen Bezirke über den Gehalt an Rohnährstoffen berechnet mit angegebenen Faktoren auf verdauliche Nährstoffe, Nährwert und Handelswert. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 461—85.) GRIMME.

Alessandro Morettini, *Über Gewichtsveränderungen der in Lagerhäusern eingelagerten Samen*. Gewichtsveränderungen können bedingt sein durch Insektenfraß,

durch Mäuse und Vögel, durch respiratorische und Oxydationsvorgänge, schließlich durch Hygroskopizität. Gegen tierische Schädlinge schützt man sich am besten durch Behandlung der Samen mit CS_2 , die Gewichtsveränderungen mehr chemischer Art hängen vor allem vom Gehalte an W. bei der Einlagerung ab. Vf. bringt reichliches Tabellenmaterial über seine systematischen Verss. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 499—524. [Juni.] Perugia. Landwirtsch. Hochschule.) GRIMME.

O. Munerati, G. Mezzadrolì und T. V. Zapparoli, *Der Einfluß gewisser Reizstoffe und anderer wenig benutzter Mittel auf das Wachstum der Zuckerrübe. Die Versuchsfehler.* Auf Grund zahlreicher, an reichlichem Tabellenmaterial erläuterten Untersuchungen kommen die Vff. zu folgenden Schlüssen: Die Frage über die Wirksamkeit und die Zweckmäßigkeit der Anwendung von Reizmitteln bedarf noch einer genauen Durcharbeitung. Die von STOKLASA empfohlene Mischung von $MnSO_4 + Al_2(SO_4)_3$ hatte kaum einen bemerkbaren Einfluß. Bei Kulturverss. empfiehlt es sich, um vorschnelle Schlußfolgerungen auszuschließen, mit einer großen Parzellenzahl zu arbeiten. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 486—98.) GRIMME.

Verein Deutscher Kalkwerke, E. V., *Über die Kalkwirkung des Thomaschles.* Erwiderung auf den Angriff des Vereins der Thomasphosphatfabriken (S. 895). (Chem.-Ztg. 37. 1122. 18/9. [18/8.] Berlin.) JUNG.

Alois Velich, *Zur Kenntnis der Ursachen erhöhter Futterausnutzung bei Haustieren.* Es werden die einzelnen Bedingungen erwogen, unter denen die Verdauung, Resorption und Assimilation möglichst günstig verlaufen; besonders wird auf die Bedeutung der *Hormone* verwiesen. (Die Naturwissenschaften 1. 856—58. 5/9. Prag.) FÖRSTER.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. Tschernik, *Chemische Untersuchung einiger Mineralien aus dem Ceylonschen Grant.* Vf. beschreibt den Analysengang eines *Yttrotantalits* aus Ratnapura Distrikt (Ceylon). Die Analyse ergab: CaO 1,89%; Y_2O_3 17,85%; Ce_2O_3 3,72%; UO_2 6,06%; ThO_2 1,52%; FeO 3,41%; MnO 0,21%; Ta_2O_5 49,58%; Nb_2O_5 14,96%; H_2O 0,12%; ferner Spuren von SnO_2 , WO_3 u. Na_2O . Wie die Analysenresultate zeigen, weicht die Zus. dieses *Yttrotantalits* beträchtlich von der Zus. der skandinavischen *Yttrotantalite* ab. Das Mineral war schwarz, und eine ähnliche chemische Zus. wurde bisher nicht beobachtet. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1913. 721—32. 15/9. 1913. [Nov. 1912.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaft.) FISCHER.

Aristide Rosati, *Vorläufige Mitteilung einer kristallographischen Studie des Maucherits und des Placodins.* *Maucherit*, ein kürzlich von MAUCHER in den kupferführenden Schiefen von Eisleben in Thüringen entdecktes Mineral, Ni_3As_2 (vgl. GRÜNLING, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 225; C. 1913. I. 1932). Tetragonales System, $a:c = 1:1,0780$, beobachtete Formen s. Original. Kommt in zwei verschiedenen Typen vor, tafelförmig und pyramidal, der tafelförmige ist der häufigere. Zwillingsbildung nach zwei verschiedenen Richtungen. — *Placodin*, *Nickelspeise*, Ni_3As_2 , künstlich bei mineralogischen Operationen erhalten. $a:c = 1:1,1185$, Winkel (111):(001) = $57^\circ 42'$, beobachtete Formen vgl. das Original (vgl. auch die Messungen von BRAUN, Ztschr. f. Krystallogr. 3. 421). Die mitgeteilten Messungen (s. Original) ergeben die völlige kristallographische Identität

der beiden untersuchten Mineralien. Außerdem wurde unter den Begleitern des Maucherits ein *neuer Typus des Nickelins* mit pyramidalem Habitus ($a : c = 1 : 0,8194$) gefunden. Die unvollkommen ausgebildeten Krystallflächen erlaubten indess nur annähernde Messungen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 243—45. 7/9. [27/8.*].) CZENSNY.

D. Bachilli, *Die Zemente, erhalten aus den Mergelgesteinen von Pontecentesimo.* (Fortsetzung von S. 1251.) Vf. berichtet über die Untersuchungsergebnisse einiger Proben von anderen hydraulischen Materialien, erhalten durch Mischen von Kalk und Mergel mit wenn auch kleinen Mengen von Ton. Diese Mischungen lieferten Zemente, deren hydraulischer Modul annähernd $= 2$ war und deren Gehalt an Si denjenigen der in der vorerwähnten Abhandlung beschriebenen Zemente um ein Geringes überstieg. Die Zus. der untersuchten Proben entsprach derjenigen der besten bekannten Zemente, nämlich: 19—25% Si, 8—12% $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ und 60—66% CaO. Die Unterss. betrafen speziell Erhärtung und Festigkeit. Näheres s. Original. Die so erhaltenen Ergebnisse liefern den besten Beweis für die Güte der untersuchten Zemente. Man sieht also, daß die Tone aus dem Tal Topina ein recht brauchbares Korrektivum für die Anfertigung von Zementen aus dem Kalk und Mergel derselben Gegend darstellen. (Gazz. chim. ital. 43. II. 362—64. 23/9.) CZENSNY.

M. Naumann, *Die deutschen Zechsteinsalzlager.* Beschreibung ihres Aufbaues neben einer Theorie ihrer Entstehung. (Vortrag, gehalten im Naturwissenschaftl. Verein f. Sachsen u. Thüringen in Halle a. S.) (Ztschr. f. Naturw. [Halle] 84. 433 bis 444. 27/9.) FÖRSTER.

Ed. Donath und H. von Höfer, *Das Erdölvorkommen in Raibl (Kärnten).* Das Erdöl kommt in Raibl (Südwestkärnten) in der oberen Trias, im sogenannten Fischschiefer vor. Die chemische Analyse einer Ölprobe ergab in qualitativer Hinsicht die chemische Beschaffenheit eines Erdöles, das technisch wertvoll wäre. Das Vork. von Cholesterin in dem Erdöl ist wahrscheinlich. Die Unters. von Raibler Fischschiefer läßt vermuten, daß in diesem Schiefer noch unzersetzte Fette, sowie Cholesterin enthalten sind. Die Vff. folgern aus dem Befund eine Bestätigung der ENGLER-HÖFERSCHEN Theorie der Erdölbildung u. die Möglichkeit, daß das Raibler Öl eines der ersten Abbauprodukte tierischen Fettes ist. (Petroleum 8. 1493—96. 20/8. Brünn u. Leoben.) JUNG.

Enis A. Huergo, *Das Erdölvorkommen in Comodoro Rivadavia (Argentinien).* Es wird eine auf Grund des amtlichen Berichts der Generaldirektion für die Petroleumbohrungen der argentinischen Republik verfaßte zusammenhängende Darstellung über dieses V. veröffentlicht. (Petroleum 8. 1661—70. 17/9. 1913. [14/6. 1912.] Buenos-Aires.) BLOCH.

Analytische Chemie.

G. Leoncini und G. Masoni, *Untersuchungen zur Kenntnis wässriger Bodenlösungen. Das Ausflockungsvermögen der wässrigen Lösung.* Die Vff. empfehlen auf Grund eingehender Verss. zur Unterstützung der chemischen und physikochemischen Bodenanalyse die Best. des Ausflockungsvermögens der wss. Bodenlsg. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 525—39. [Juni.] Pisa. Landwirtsch.-chem. Lab. der Univ.) GRIMME.

A. G. Barladean, *Biologische Prüfung des destillierten Wassers auf Reinheit*. Anschließend an frühere Arbeiten (S. 900) gibt Vf. nähere Mitteilungen über die Herst. der zur biologischen Wasserprüfung nötigen Spirogyralösungen. Die Methodik der Prüfung wird eingehend beschrieben. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Pharm. Zentralhalle 54. 1035—42. 9/10. Bern. Botan. Inst. der Univ.)

GRIMME.

L. Sznajder, *Schnelle Schwefelbestimmungsmethode in Kiesabbränden*. Reagenzien. 1. Gemisch von 1 Tl. wasserfreier Soda u. 4 Tln. Zinkoxyd in Pulverform; 2. $\frac{1}{5}$ -n. Chlorbariumlsg., dargestellt durch Auflösen der theoretischen Menge des reinen Salzes $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, also 24,432 g im l; 3. $\frac{1}{5}$ -n. Sodalsg., dargestellt durch Titrieren in der Hitze (etwa 80°) der vorigen Lsg. in Ggw. von Phenolphthalein bis zur Rosafärbung. — Ausführung der Schwefelbest. 2,5 g Abbrände werden fein gepulvert u. mit 5 g der Mischung von Soda und ZnO unter zeitweisem Umrühren mit einem Platindraht $\frac{1}{2}$ Std. bei Rotglut in einem offenen und geneigten Eisentiegel gehalten. (Besonders gut bewährten sich aus Blech gestanzte Tiegel von 40 mm Höhe, 50 mm oberem und 30 mm unterem Durchmesser.) Nach dem Abkühlen wird mit kochendem W. aufgenommen u. in einen 250 ccm-Kolben mit-samt dem Nd. gespült. Man filtriert 200 ccm ab, erhitzt zum Sd. und versetzt tropfenweise mit verd. HCl in Ggw. von Phenolphthalein bis zur Entfärbung. Es werden 30 ccm $\frac{1}{5}$ -n. BaCl_2 -Lsg. unter starkem Umrühren hinzugegeben u. die noch h. Fl. mit dem Nd. sofort mit $\frac{1}{5}$ -n. Sodalsg. bis zur schwachen Rosafärbung zurücktitriert. Wurden a ccm $\frac{1}{5}$ -n. Sodalsg. verbraucht, so ergibt sich der Schwefelgehalt der Abbrände in Prozenten nach: $\% \text{ S} = 0,16 (30 - a)$. (Chem.-Ztg. 37. 1107. 16/9.)

BLOCH.

H. Apitzsch, *Zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen*. (Vgl. REHBEIN, S. 388.) Das die Substanz enthaltende Platinschiffchen befindet sich ungefähr in der Mitte eines gewöhnlichen Verbrennungsrohres. Das eine Ende ist gerade ausgezogen und mit einer ca. 5%ig. Bromnatronlauge enthaltenden Vorlage verbunden, von einer Form ähnlich der VOLHARDSchen. Diese Anordnung verhindert, daß die gebildete Schwefelsäure mit dem Stopfen in Berührung kommt, während SO_2 absorbiert u. oxydiert werden kann, ohne daß ein Zurücksteigen der vorgelegten Fl. befürchtet zu werden braucht. Als Sauerstoffüberträger befindet sich ca. 8 cm hinter dem Schiffchen eine gut anliegende Spirale aus feinem Platindrahtnetz von 12 cm Seitenlänge, die zur Verteilung der Verbrennungsprod. am Ende nach dem Schiffchen zu mit einer kleinen Haube aus Platindrahtnetz versehen ist. Zwischen der Spirale und dem Schiffchen kann eine DENNSTEDT'sche Platinlocke Platz finden. Ebenfalls in einer Entfernung von ca. 8 cm befindet sich für den Fall des Rückwärtsdestillierens ein zweiter Kontaktkörper vor dem Schiffchen. Er besteht aus zusammengerollter dünner Platinfolie von ca. 4 cm Seitenlänge.

Ist das Rohr mit einfach zugeführtem O gefüllt, so werden die beiden Platinkontakte durch Teclubrenner mit Spaltaufsatz auf dunkle Rotglut gebracht, u. die Verbrennung in flottem Tempo bei reichlicher O-Zufuhr ausgeführt. Nach Beendigung der Verbrennung muß das Rohr frei von öligen oder teerigen Rückständen sein, wird dagegen Tröpfchen von Schwefelsäure zeigen. Vorgelegte Bromlauge kann bei Entfärbung durch das Trichterrohr der Vorlage nachgefüllt werden. Das Rohr wird mit Schiffchen und Spiralen mit h. W. ausgespült, die Waschwässer werden mit dem Inhalt der Vorlage vereinigt und alles nach Zusatz von HCl und Verjagen von überschüssigem Brom durch Erhitzen in bekannter Weise weiter verarbeitet. Bei sehr flüchtigen Verb. kann man das Vergasen der Substanz in einem Glasröhrchen außerhalb des Verbrennungsrohres vornehmen.

Dieses Verf. empfiehlt sich besonders da, wo es sich um Best. des Schwefels

in organischen Verbb. handelt, ohne daß in derselben Substanzmenge C u. H bestimmt zu werden brauchen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 503—4. 16/9. [20/8.] Pharmaz. Inst. u. Lab. f. angew. Chem. Univ. Erlangen.) BLOCH.

Paul Kaschinsky, *Die hydrolytischen Prozesse als Ursache der Fehler bei der Bestimmung von Jod und Brom in Mineralschlamm und in Mineralwässern.* Der Vf. konnte bei der Best. von Jod und Brom im Mineralschlamm u. Mineralwasser der Sadkowskaja Balka, sowie im Seewasser u. im Schlamm der MANYTSCH-GRUSCHEN Sanitärstation im Dongebiet die Erfahrungen von FRESENIUS bei der Analyse des W. des Toten Meeres (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1991) bestätigen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 492—94. 12/9. [28/6.]) JUNG.

Henryk Wdowiszewski, *Ein Beitrag zur volumetrischen Bestimmung des Phosphors im Stahl nach der Methode von Macagno.* Nach Anschauung des Vf. liefert die Methode von Macagno zur Bestimmung des Phosphors im Stahl (Gazz. chim. ital. 4. 467) zu niedrige Resultate, weil das durch Reduktion der Molybdänsäure entstandene Molybdänsesquioxid, durch den Sauerstoff der Luft sehr schnell oxydiert wird. Die Methode MACAGNO-EMMERTON liefert ganz falsche Zahlen. Die Fehlerquellen werden ausführlich erörtert. Der Vf. hat die Methode von MACAGNO neu bearbeitet und hat mit diesem Verf. sehr genaue Resultate erhalten. (Chem.-Ztg. 37. 1069—71. 6/9. Permaer Kanonenfabrik Motowilicha.) JUNG.

J. L. M. van der Horn van den Bos, *Über die Trennung der Erdalkalimetalle.* (Vgl. Chemisch Weekblad 9. 1002; C. 1913. I. 463.) Das Ammoniumbichromat muß vor der Verwendung (mit NH_3) in NH_4 -Chromat umgewandelt werden. Es darf während der Analyse kein NH_4 -Acetat zugefügt werden, weil 1. mehr SrCrO_4 gel. bleibt, u. 2. das entstehende voluminöse SrCrO_4 sich schwer filtrieren läßt. Das durch NH_4 -Acetat gelöste SrCrO_4 wird durch NH_4 -Oxalat nicht gefällt. Das Wägen des BaCrO_4 und des SrCrO_4 kann man durch Titration (mit Thiosulfat, nach Lsg. des Nd. in HCl und Zugabe von KJ) ersetzen. (Chemisch Weekblad 10. 665—66. 26/7.) SCHÖNFELD.

Th. Döring, *Beitrag zur maßanalytischen Calciumbestimmung.* Die oxydimetrische Methode und die sog. Restmethode zur Calciumbest. wurden auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Die Genauigkeit der oxydimetrischen Methode erwies sich als eine durchaus befriedigende. Liegen größere Calciummengen vor, so erhält man ein wenig zu niedrige Resultate. Der geringfügige Fehlbetrag (durchschnittlich 0,49% der vorhandenen Ca-Menge) wird wahrscheinlich dadurch verursacht, daß beim Auswaschen ein Teil des Calciumoxalatniederschlages in Lsg. geht, und auch dadurch, daß durch den Luftsauerstoff Oxalsäure oxydiert wird. Die Resultate nach der Restmethode fielen um durchschnittlich 1,20% zu hoch aus. Die Restmethode liefert nur dann hinreichend genaue Resultate, wenn die Zurückmessung der zur Fällung des Calciums nicht verbrauchten Oxalsäure in einem aliquoten Teil der Fl. erfolgt, welche beim Abfiltrieren und gründlichen Auswaschen des Calciumoxalats erhalten wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 478—80. 5/9. [2/8.] Kgl. Bergakademie. Lab. f. angew. Chem. Freiberg i. Sa.) JUNG.

Heinrich König, *Über die Bestimmung von Kobalt und Uran im Stahl.* Aus dem Ammonoxalatelektrolyten werden Eisen, Nickel und Kobalt zusammen durch den elektrischen Strom niedergeschlagen und gewogen, das Eisen und Nickel für sich bestimmt, und Kobalt aus der Differenz berechnet. Uran wird aus dem Ammonoxalatelektrolyten durch den Strom nicht niedergeschlagen. Es wird zur

Uranbest. im Stahl die Wolframsäure abgeschieden, das salzsaure Filtrat mit H_2SO_4 eingedampft, der Rückstand aufgenommen u. der Ammonoxalatelektrolyt hergestellt. Nachdem Fe vollständig niedergeschlagen ist, wird die Elektrolyse zur Zers. des überschüssigen Ammonoxalats fortgesetzt. Es bildet sich Ammoniumcarbonat und Chromat und ein Nd. der wahrscheinlich aus Chromaten, Vanadaten u. Hydroxyden des Urans, Aluminiums und Mangans besteht. Nach Zers. des Oxalats muß die gelbe Lsg. zur Zerstörung des Ammoniumcarbonats gekocht werden, damit Uran quantitativ ausfällt. Der Nd. wird in verd. HCl gelöst, etwa vorhandene Chromsäure mit einem Tropfen A. reduziert und dann HNO_3 oxydiert. Nun wird Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium zugesetzt. Hierdurch werden Fe, Cr, Mn u. Al gefällt, während Uran u. Vanadin in Lsg. bleibt. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert, gekocht, das Vanadinsulfid abfiltriert, die Lsg. mit HNO_3 oxydiert und Uran in der Siedehitze mit Ammoniak gefällt. (Chem.-Ztg. 37. 1106—7. 16/9. Rhein. Metallwaren- u. Maschinenfabrik A.-G. Düsseldorf.) JUNG.

Svend Lomholt und J. A. Christiansen, *Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber in organischer Substanz*. Es wird ein Verf. beschrieben zum Nachweis geringer Hg-Mengen in organischer Substanz, das auf der elektrolytischen Abscheidung des Metalls nach geeigneter Veraschung beruht. Die Zers. der organischen Substanz geschieht am besten mit Permanganat in saurer Lsg. Bei Organen, Fäkalien etc. muß eine Vorbehandlung mit rauchender HNO_3 vorangehen. Nach beendigter Oxydierung wird die Lsg. mit 0,05 g $CuSO_4$ versetzt, mit NH_3 nahezu neutralisiert und mit H_2S gesättigt (bei Ggw. von HNO_3 in der Kälte). Der infolge des Cu-Zusatzes gut filtrierbare Nd. wird durch einen Goochtiegel mit Asbestfilter abgesaugt und mitsamt dem Tiegel in einem Becherglas mit 5 ccm konz. HNO_3 und 1,5 ccm 1%ig. HCl bis zur vollständigen Lsg. des Nd. gelinde gekocht. Die Fl. wird sodann in ein Becherglas gespült und auf 40 ccm gebracht. Schließlich wird die Elektrolyse in der Weise durchgeführt, daß mit einem Pt-Draht als Anode und einer dünnen Goldplatte (1×2 cm) als Kathode ein Strom von 1,5 Volt 18—20 Stdn. unter gutem Umrühren z. B. durch einen Luftstrom durchgeleitet wird. Unter diesen Bedingungen wird Cu nicht oder nur spurenweise, das Hg indessen quantitativ auf der Goldkathode niedergeschlagen. Aus dem Gewicht der im Vakuum getrockneten Goldplatte vor und nach der Elektrolyse ergibt sich die Menge des Hg. Kontrollanalysen mit Harn und Faeces unter Zusatz einer bekannten Menge Hg ergaben sehr genaue Resultate. (Biochem. Ztschr. 55. 216—23. 18/9. [30/7.]; Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 10. 259—66. Kopenhagen. Carlsberg-Lab.) RIESSER.

A. F. Joseph und W. N. Rae, *Bemerkungen über Alkoholometrie*. Es wird die Genauigkeit, die bei der Best. des Alkohols zu erreichen ist, besprochen, und insbesondere der Einfluß, den die Dauer der Dest. und die Temp. des Kühlwassers auf die Best. haben. Der zu den Verss. benutzte App., der die Temp. des Kühlwassers zu bestimmen gestattet, wird an Hand einer Abbildung beschrieben. Es wurde, bis der meiste A. übergegangen war, ziemlich langsam destilliert und dann, bei Alkoholwassermischungen, die Dest. in 45—50 Min. beendigt; bei vergorenen Fll. war es erforderlich, diese Zeit auf 60 Min. auszudehnen. Im ganzen wurden, bei 300 ccm Fl., 150—250 ccm, je nach dem Alkoholgehalte überdestilliert. Die Temp. des Kühlwassers kann innerhalb weiter Grenzen, ohne Einw. auf das Ergebnis zu haben, schwanken. Weiterhin werden noch die wahrscheinlichen Fehler, die durch die Verwendung des Hydrometers von SIKES und die Verf., diese zu vermindern, verursacht werden, erörtert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 856—57. 15/9. Colombo. Ceylon Medical College.) RÜHLE.

Henri Barthélemy, *Die Analyse und Untersuchung der „unentflammbaren Celluloseester“*. *Acetylcellulosen*. Kurze Zusammenstellung von Untersuchungsmethoden u. Normen. Man bringt zunächst 10 g des zu untersuchenden Materials durch 1–2-tägiges Digerieren u. Schütteln mit einem Gemisch von 190 g trockenem Tetrachloräthan und 10 g 96–98%ig. Methylalkohol in Lsg. u. prüft qualitativ auf unl. Rückstand, sowie durch Abdunsten erhältliche Films auf Transparenz und Festigkeit. Aus dem Viscositätsgrad der Lsg. kann man auf mehr oder minder starken Abbau des Cellulosemoleküls bei der Acetylierung schließen. Die Ggw. von HNO_3 (z. B. in gemischten Estern) wird mit Diphenylaminschwefelsäure festgestellt. — Durch Erwärmen von 10 g der zerkleinerten Acetylcellulose auf 65–70° bis zur Gewichtskonstanz wird die Feuchtigkeit bestimmt; ein gutes Acetat soll dabei nicht mehr als 1–1,5% W. abgeben. — Ebenso soll der Aschengehalt 0,4 bis 0,6% nicht übersteigen. — Zur Ermittlung des Gehaltes an Essigsäure verseift man 2 g durch 16-stdg. Erhitzen mit 40 ccm n. NaOH auf 85–90° und titriert mit $\frac{1}{5}$ -n. H_2SO_4 zurück. — Die Kupferzahl ist für die praktische Brauchbarkeit von besonderer Wichtigkeit, da sie der Zähigkeit und Viscosität der Acetylcellulosen indirekt proportional ist; sie soll nicht mehr als 10 betragen. — Zur Best. der Stabilität erhitzt man 5 g des fein zerkleinerten Acetats 3 Stdn. im langsamen, kohlenstofffreien Luftstrom auf 123–125° und ermittelt die abgespaltene S. durch Rücktitration der vorgelegten $\frac{1}{50}$ -n. NaOH. Der so ermittelte „Stabilitätsindex“ (g abgespaltene Essigsäure pro 100 g Acetylcellulose) soll 0,3 nicht wesentlich übersteigen. (Moniteur scient. [5] 3. II. 549–54. September.) HÖHN.

Ricciardo Sanfelici, *Eine neue Methode zur Herstellung von Milchserum und ihre Anwendung zum Nachweis einer Wässerung*. 300 ccm Milch werden in einem Becherglase mit 6 ccm einer 50%igen Weinsäurelsg. in der Kälte gut durchgerührt. Nach kurzer Zeit beginnt plötzlich die Koagulation. Nach 2 Minuten filtriert man ab und erhält nach ein- bis zweimaligem Zurückgießen ein sehr schnell filtrierendes, vollkommen klares, grünstichiges Serum. In den ersten 60 ccm des Filtrates bestimmt man die D.¹⁵. Eine Tabelle dient zur Umrechnung der bei höheren oder niederen Tempp. erhaltenen Werte auf genau 15°. Auf Grund exakter Analysen von 100 Milchproben aus dem Bezirk Lodi stellt Vf. für die dortige Milch die Grenzwerte für D.¹⁵ nach dem neuen Verf. zu 1,028–1,030 fest. Schon der Zusatz von nur 5% W. macht sich scharf bemerkbar. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 550–62. [August.] Lodi.) GRIMME.

O. Schumm, *Über den Nachweis von Hämatin im menschlichen Blutserum*. Gemeinsam mit **C. Hegler** wurde gefunden, daß *Hämatin* in wechselnder Menge bei verschiedenartigen pathologischen Zuständen im Serum auftreten kann, in einzelnen Fällen als färbender Hauptbestandteil, häufiger vergesellschaftet mit beträchtlichen Mengen von Methämoglobin, Oxyhämoglobin, Bilirubin und event. Kathämoglobin. In Blutserum gesunder Menschen wurde bislang kein Hämatin gefunden. Hämatinreiches Serum, das andere Farbstoffe nur in geringer Menge enthält, hat eine mehr oder weniger stark braungelbe Farbe. Die *Erkennung des Hämatins in serösen Flüssigkeiten* gründet sich auf das absorptive Verhalten des Hämatins selbst und seines Reduktionsprod., des Hämochromogens; sie erfolgt durch spektroskopische Unters. des Blutserums vor und nach Behandlung mit Schwefelammonium. Auf verschiedene Weise erhaltene Hämatinpräparate zeigten in verschiedenen Lsgg. einen breiten verwaschenen Orangestreifen, der weiter nach Gelb hin liegt — seine Mitte wurde durchschnittlich zu rund $\mu\mu$ 610 bestimmt — als der Rotstreifen des Methämoglobins u. durch Zusatz von Soda u. Schütteln mit Luft nicht abgeschwächt wird. — Sehr geringe Mengen Hämatin lassen sich im Serum nicht immer direkt,

sondern erst nach Umwandlung in Hämochromogen wahrnehmen. Die Menge des vorhandenen Hämatins läßt sich bislang nur annähernd feststellen; der Grad der Durchsichtigkeit des Serums und der Gehalt an anderen Farbstoffen beeinflussen die Genauigkeit. — In einem ganz frischen Harn eines Falles vom Bakteriämie wurde ein reichliches braunschwarzes Sediment gefunden, das aus nahezu reinem Hämatin bestand. In mehreren durch *Bacillus emphysematosus* bedingten Fällen von Bakteriämie wurden größere Mengen von Hämatin aus dem Blutsrum erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 171—81. 11/9. [16/7.] Hamburg-Eppendorf. Chem. Lab. d. Allg. Krankenhauses.) FÖRSTER.

Bonis, *Die physikalisch-chemische Volumetrie. Ihre Anwendung in der analytischen Chemie und insbesondere in der Analyse der Weine.* Die vorliegende Abhandlung bildet die Einleitung einer eingehenden Besprechung der von DUTOIT u. DUBOUX, Lausanne, speziell für die Weinanalyse ausgearbeiteten Methoden der physikalisch-chemischen Volumetrie mit der Leitfähigkeit als Indicator. (Vgl. auch das nachfolgende Ref.) (Ann. des Falsifications 6. 447—50. Aug.) DÜSTERBEHN.

Paul Dutoit und Marcel Duboux, *Bestimmung der Weinsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure des Weines.* (Vgl. Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 48. 133; C. 1910. I. 1556.) Nach einer Reihe von Vorvers., wegen deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, stellen Vff. folgenden Arbeitsgang auf. — Reagenzien. n. Uranyl-nitratlg. (25,2 g kristallisiertes Salz in 100 cem Lsg.). — n. AgNO_3 -Lsg. — n. NaBr-Lsg. in 50%ig. A. — $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure. — Verd. A., 50% 95%ig. A. enthaltend (Lsg. A). — Verd. A., 80% 95%ig. A. enthaltend (Lsg. B). — $\frac{1}{2}$ -n. Natriumtartratlg. Man neutralisiert 50 cem n. Weinsäurelg. in der Siedehitze mit Natronlauge und füllt nach dem Erkalten auf 100 cem auf. — Etwa $\frac{1}{2}$ -n. Lanthannitratlg. Man löst 7,2 g des kristallisierten Salzes, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, in wenig W. und füllt auf 100 cem auf. Hierauf wird der Titer dieser Lsg. an 1 cem der obigen Natriumtartratlg., welcher vorher mit einem Gemisch aus gleichen Vol. W. und A. auf 50 cem verd. worden ist, nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmt, wobei man das Mittel aus mehreren Bestst. nimmt. Wenn das Lanthannitrat rein war, so wird der Titer annähernd 0,54-n. sein. — Bariumacetatlg., durch Auflösen von 60 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in der eben notwendigen Menge Essigsäure und Verdünnen der Lsg. auf 500 cem. Man ermittelt genau den Ba-Gehalt der Lsg.

Darst. der Lsg. der organischen Salze. Man bestimmt zunächst den Gehalt des betreffenden Weines an Sulfat u. Gesamtaacidität nach der Leitfähigkeitsmethode (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 134; C. 1908. II. 912). Die zur Fällung der Sulfate pro l Wein verbrauchten cem Normallsg. werden mit *s*, die zur Neutralisation der Gesamtaacidität verbrauchten cem Normallsg. mit *a* bezeichnet. Man bringt sodann 100 cem des fraglichen Weines in einen 500 cem-Kolben, erhitzt sie zum Sieden, gibt die zur Fällung der Sulfate notwendige, genau abgemessene Menge Barytwasser oder Bariumsalzlg. u. 1 cem der n. Uranyl-nitratlg. hinzu, rührt um, neutralisiert genau mit konz. Natronlauge in Ggw. von Lackmus, setzt etwa $0,18 \times a$ cem n. AgNO_3 -Lsg. u. 250 cem 95%ig. A. hinzu und filtriert. Nach beendigter Filtration bringt man das nicht ausgewaschene Filter in den Kolben zurück, gibt etwa $0,12 \times a$ cem n. NaBr-Lsg. und 100 cem Lsg. A hinzu, mischt gut, gießt nach 5—10 Min. den Inhalt des Kolbens in einen 250 cem-Zylinder, spült den Kolben mit der Lsg. A nach, gibt die Spülflüssigkeit ebenfalls in den Zylinder, füllt mit der Lsg. A auf 202 cem auf u. filtriert. Das Filtrat ist die Lsg. der organischen Salze des Weines.

Titration. Es wird zuerst die Summe der Wein-, Äpfel- und Bernsteinsäure, darauf die Summe der Wein- und Äpfelsäure u. endlich die Weinsäure allein be-

stimmt. Man bringt die geeignete Menge der Fl. (s. u.) in den Trog, stellt die Leitfähigkeit bei einer während des ganzen Vers. bis auf $\frac{1}{20}^{\circ}$ konstant zu haltenden Temp. fest und gibt das Reagens in geeigneten Mengen hinzu. Die Resultate werden graphisch aufgezeichnet. Die Fällungskurven der 3 Bestst. werden durch 2 Gerade gebildet, die durch eine geringe Krümmung miteinander verbunden sind. Als wahrer Scheitelpunkt der Kurve gilt der durch Verlängerung der beiden Geraden erzielte Schnittpunkt.

Best. der Summe der Wein-, Äpfel- u. Bernsteinsäure. Man bringt in den Trog die in der folgenden Tabelle bezeichnete, mit der Acidität des Weines wechselnde Menge der Lsg. der organischen Salze u. die korrespondierende Menge der Lsg. A, säuert mit 0,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure an und titriert mit der eingangs erwähnten Lanthannitratlsg., die man in Mengen von 0,1—0,2 ccm zusetzt. In der folgenden Tabelle bedeutet I. die Acidität des Weines in ccm Normallauge pro l, II. das zu verwendende Volumen der Lsg. der organischen Salze, III. das zuzusetzende Volumen an Lsg. A.

I.	II.	III.	I.	II.	III.
Bis zu 90 ccm	25 ccm	25 ccm	115—140 ccm	15 ccm	35 ccm
90—115 „	20 „	30 „	über 140 „	10 „	40 „

Best. der Summe der Wein- u. Äpfelsäure. Man bringt in den Trog die in der folgenden Tabelle bezeichneten Volumina, säuert mit 1 ccm Eg. an und titriert mit der gleichen Lanthannitratlsg., welche man in Mengen von 0,1—0,15 ccm zusetzt. Diese Best. ist die mißlichste und muß mehrfach wiederholt werden. In der folgenden Tabelle bedeuten I., II. u. III. dasselbe wie in der vorhergehenden, IV. die zuzusetzende Menge an Lsg. B.

I.	II.	III.	IV.	I.	II.	III.	IV.
Bis zu 90 ccm	25 ccm	0 ccm	25 ccm	115—140 ccm	15 ccm	10 ccm	25 ccm
90—115 „	20 „	5 „	25 „	über 140 „	10 „	15 „	25 „

Best. der Weinsäure. Hier sind eine oder zwei Titrationsen erforderlich. Eine Titration genügt, wenn der Wein wenig Äpfelsäure enthält, zwei sind nötig, wenn er stark sauer ist. Man bringt in den Trog die in der folgenden Tabelle bezeichneten Volumina, säuert mit 5 ccm Eg. an, setzt 75 ccm 95%ig. A. hinzu und titriert mit der eingangs erwähnten Bariumacetatlsg. Drückt man die gefundene Weinsäuremenge in ccm Normallösung pro l Wein aus (t) und zieht diesen Wert von der Summe der Wein- und Äpfelsäure ab, so erhält man aus der Differenz die Äpfelsäuremenge (m). Beträgt das Verhältnis von Weinsäure : Äpfelsäure ($t:m$) 3,7 oder mehr, so ist die Weinsäurebestimmung richtig und braucht nicht wiederholt zu werden. Ist das Verhältnis $t:m$ dagegen niedriger als 3,7, so muß die Best. mit einer neuen Menge Lsg. unter Zusatz von Natriumtartrat wiederholt werden. Man bringt in diesem Falle die in der Tabelle bezeichnete Menge Lsg. in den Trog, setzt pro ccm der Lsg. der organischen Salze ein genau abgemessenes Volumen von annähernd $3,7 m - t/1000$ ccm $\frac{1}{2}$ -n. Natriumtartratlg., ferner 5 ccm Eg. und 75 ccm 95%ig. A. hinzu und titriert mit der Bariumacetatlsg. Diese Best. ist alsdann genau, und von dem erhaltenen Weinsäurewert ist die zugesetzte Weinsäuremenge abzuziehen. In der folgenden Tabelle bedeutet I. die Summe von Wein-, Äpfel- u. Bernsteinsäure, ausgedrückt in ccm Normallsg. pro l Wein. II. und III. haben die gleiche Bedeutung wie oben.

Die obige Arbeitsweise liefert genaue Resultate bei Weinen, welche weniger als 3,4 g Äpfelsäure pro l enthalten, was in der großen Mehrzahl der Fälle zutreffen dürfte. Bei Weinen mit höherem Äpfelsäuregehalt empfiehlt es sich, die Weinsäure nach dem Ditartratverf. zu bestimmen und den gefundenen Wert von

1. Titration			2. Titration	
I.	II.	III.	II.	III.
Bis zu 70	25	0	20	5
70—90	20	5	15	10
90—110	15	10	10	15
110—130	10	15	5	20

der nach der obigen Methode erhaltenen Summe von Wein- und Äpfelsäure ab-zuziehen, wodurch auch der Äpfelsäuregehalt genauer wird. Die Genauigkeit der Bernsteinsäurebest. leidet ebenfalls, wenn der Wein sehr sauer ist. Enthält der fragliche Wein außerdem Citronensäure, so wird diese S. bei allen Titrations mit-gemessen. Man muß in diesem Falle eine vierte Best. ausführen, nämlich außer-dem die Weinsäure nach der Ditartrat- oder Racematmethode bestimmen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 832—62. 20/8.) DÜSTERBEHN.

Adolf Jolles, *Über eine neue Indicanreaktion*. Vorläufige Mitteilung. *Thymol* gibt mit *indoxylschwefelsaurem Kalium*, bezw. Indoxyl bei gleichzeitiger Einw. eines oxydierenden Stoffes in stark saurer Lsg. B. einer violett gefärbten Substanz. Beim Ausschütteln mit W. schlägt die Farbe in Braungelb bis Rotbraun um und tritt bei Zusatz von konz. HCl wieder hervor. Durch Abdunsten der violetten Chlf.-Lsg. des Stoffes wurde ein tiefrotes Öl erhalten; l. in Amylalkohol mit roter und in Eg. mit violetter Farbe. Bei Ersatz des Thymols durch p-Xylenol und o-Xylenol tritt ähnliche Violettfärbung ein, die jedoch gegen W. und Alkalien be-ständig ist. — Der Jodnachweis ist mit Stärkelsg. durchzuführen. (Ztschr. f. physi-ol. Ch. 87. 310—13. 11/9. [12/8.]; Pharm. Zentralhalle 54. 1009. 2/10; Pharm. Post 46. 850. 4/10. Wien. Lab. von M. u. A. JOLLES.) FÖRSTER.

Adolf Jolles, *Über die volumetrische, quantitative Harnstoffbestimmung und über den Nachweis der Saccharose im Harn*. Für volumetrische Harnstoffbest. werden zwei Verff. angegeben. Das erste beruht auf Verwendung einer Ätznatron-bromlsg., die auf 250 cem W. 25 g Brom u. 150 g Ätznatron enthält. Das zweite Verf. gründet sich auf Zers. des Harnstoffs mit der üblichen Bromlauge unter Zu-gabe von 5 cem einer 20%igen Ferricyankaliumlsg. — *Saccharose* wurde in drei Fällen im Harn gefunden. Der Nachweis wurde durch Behandlung des Harns mit Alkali geführt, wobei das Drehungsvermögen der Saccharose unverändert blieb. Durch Verb. mit dem Inversions- u. Reduktionsverf. wurde die Dextrose-menge quantitativ bestimmt. — Bei Ausführung der Phenylhydrazinprobe tritt leicht eine teilweise Inversion der Saccharose ein. (Pharm. Zentralhalle 54. 1010 bis 1011. 2/10; Pharm. Post 46. 850—51. 4/10.) FÖRSTER.

C. K. A. Nonhebel, *Zur Zuckerbestimmung im Harn*. Vf. zeigt an einem Bei-spiele, daß bei Harnen mit hohen D. die vorhandene große Menge Harnsäure hemmend auf die Wrkg. Fehlingscher oder Nylanderscher Lsg. wirken kann. Es empfiehlt sich in solchen Fällen, den Harn vor der Unters. mit W. auf eine normale D. zu verdünnen. (Pharm. Zentralhalle 54. 1048. 9/10.) GRIMME.

Otto Mayer, *Kleine Beiträge zur Methodik der Harnuntersuchung*. Eine emp-findliche Probe zum Nachweise von Albumin im Harn. Zum exakten Entscheid, ob ein Harn Eiweiß enthält oder nicht, soll man nach Vf. sich nie auf eine Probe allein verlassen. Außer der üblichen Kochprobe (10 cem Harn werden mit 5 cem NaCl-Lsg. 1 + 3 aufgekocht u. mit wenigen Tropfen verd. Essigsäure angesäuert) oder der Rk. mit Sulfosalicylsäure werden folgende zwei Proben in der Kälte

angestellt: a) Mucinprobe. Als Reagens dient eine Mischung von 100 cem 30%ig. Essigsäure + 400 cem W. Versetzen von 5 cem Harn mit 5 cem Reagens; bei Ggw. mucinähnlicher Verbb. entsteht eine Trübung. — b) Eiweißprobe. Reagens ist eine Lsg. von 5 g HgCl_2 , 5 g Citronensäure, 40 g NaCl in 500 g W. 5–10 cem Reagens werden in konischen Gläschen langsam und vorsichtig aus fein ausgezogener Pipette mit etwa 5 cem Harn überschichtet. Bei einem Gehalte von 0,001% Eiweiß entsteht an der Grenze beider Fll. in 1,5 Min. ein scharf begrenzter, weißer Ring. In eiweißreicheren Harnen wird der Ring schon früher sichtbar; man verd. ihn dann mit einer gemessenen Menge W. (als Anhalt dient der Ausfall der Kochprobe), bis sein Gehalt in obige Grenze fällt. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 51. 447–48. München. 20/9.) GRIMME.

E. Schmidt und B. Gabler, *Zur Untersuchung organischer Farbstoffe*. Die meisten blauen Wollfarbstoffe des Handels sind Gemische aus violetten u. grünen Farbstoffen, event. nuanciert mit gelben, orangen oder roten. Eine Trennung der Bestandteile läßt sich, oft quantitativ, durch Extraktion mit 95%ig. A., A. + Chlf. (3:2) oder 95%ig. A. + H_2SO_4 bewerkstelligen; der grüne Farbstoff geht in Lsg., der violette bleibt zurück. Naphthalinblau B, Azoechtblau BR, Aminoblau GGR, Brillantnaphtholblau VBM II und Erioblau N erwiesen sich so als Gemische und wurden in ihre Komponenten zerlegt. (Färber-Ztg. 24. 342–43. 15/8. Lodz.) HÖHN.

B. Gaze, *Über die Bestimmung der Chinaalkaloide in Cortex Chinae* (vgl. Apoth.-Ztg. 28. 144; C. 1913. I. 1236). Durch die Mitteilungen von G. FROMME (S. 459) veranlaßt, hat Vf. die von ihm vorgeschlagene Methode nochmals nachgeprüft und dabei festgestellt, daß die Übereinstimmung der nach seiner und FROMMES Methode erhaltenen Resultate nichts zu wünschen übrig läßt. Wenn es sich darum handelt, den wirklichen Alkaloidgehalt einer Chinarinde festzustellen, so ist es durchaus notwendig, eine gute Durchschnittsprobe zu nehmen und diese restlos in feines Pulver, Sieb 6, zu verwandeln. Die Macerationsfl. des Vfs. (5 g absol. A., 25 g Chlf., 5 g 15%ig. Natronlauge u. 30 g Ä.) ändert beim kräftigen Durchschütteln insofern ihr Volumen, als die wss. Schicht auf 3,4 cem sinkt u. das Gewicht der A.-Chlf.-Ä.-Schicht von 60 auf 61,14 g steigt. Bei der Best. des absol. Alkaloidgehalts sind daher nicht 40, sondern 40,8 g Fl. zu verwenden, welche das Lösliche von 4 g Rinde enthalten. (Apoth.-Ztg. 28. 742–43. 17/9. Marburg.)

DÜSTERBEHN.

A. Hämmelmann, *Die Thermozahl des Terpentinsöles*. Bei dem von GRIMALDI u. PRUSSIA im Anschluß an ihre Methode zur Best. der Thermozahl des Terpentinsöles ausgearbeiteten Verf. zum Nachweis geringer Mengen von Verfälschungen im Terpentinsöl (S. 180) ist die fundamentale Annahme, daß Isoamylalkohol sich als indifferentes Medium verhält, falsch. Bei Einw. von konz. H_2SO_4 auf Alkohole entstehen intermediäre Prodd., die in KW-stoffe der Olefinreihe C_nH_n und H_2SO_4 zerfallen. Dadurch ist wieder der ringförmige Zusammenschluß der Alkylene zu Cycloparaffinen begünstigt. (Chem.-Ztg. 37. 1123. 18/9. [29/7.] Düsseldorf.) JUNG.

C. Grimaldi und L. Prussia, *Die Thermozahl des Terpentinsöles*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Unterss. haben ergeben, daß durch die Verwendung von Isoamylalkohol die für die Thermozahl der betreffenden Prodd. festgestellten Zahlen nicht merklich beeinflußt werden. (Chem.-Ztg. 37. 1123. 18/9. [7/8.] Verona.) JUNG.

B. Marquis und F. Heim, *Über eine Methode zur Bestimmung des reinen Kautschuks im Rohkautschuk*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß reiner Kautschuk in Chloroformlsg. durch konz. H_2SO_4 in eine durch A. fällbare, weiße,

amorphe, leicht filtrierbare Substanz vom gleichen Gewicht verwandelt wird. Die Zus. dieses in Chlf., Bzl., CCl_4 l., in A., Aceton und Eg. unl. Körpers entsprach der Zus. $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, die aber der Bestätigung bedarf. Man löst 1 g Kautschuk in 100 ccm Chlf., setzt 8–10 g konz. H_2SO_4 hinzu, schüttelt 3–5 Minuten lang kräftig durch, wobei die Fl. ihre Zähflüssigkeit verliert und hellgelb wird, gießt das Ganze in 200 ccm A., filtriert den Nd. ab, wäscht ihn mit A. aus u. trocknet ihn bei 100° . Die Ggw. von Kautschukharz in Mengen von ca. 3% störte die Best. nicht, indessen empfiehlt es sich, den Rohkautschuk zuvor durch Aceton zu entharzen und das harzfreie Prod. zur Best. zu verwenden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 862–66. 20/8. Auteuil-Boulogne.) DÜSTERBEHN.

J. Ville, *Verfeinerung der Mylius'schen Reaktion zur Charakterisierung der Cholalsäure und Unterscheidung der eigentlichen Gallensäuren*. Die B. der die MYLIUS'sche Rk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 683) charakterisierenden, blauen Nadeln, $(\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_5\text{J})_4\text{KJ} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, wird, wie Vf. gefunden hat, durch einen Zusatz von NaCl sehr begünstigt. Am besten verfährt man in der Weise, daß man 2 ccm einer 0,5%igen, alkoh. Cholalsäurelsg. mit 20 ccm einer verd. Jodjodkaliumlsg. versetzt, die durch Verdünnen von 0,5 ccm n. Jodlsg. mit 200 ccm einer 30%igen wss. NaCl-Lsg. bereitet worden ist. Beim Umschütteln entsteht sofort ein Magma der blauen Nadeln. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 866–68. 20/8. [29/6.] Montpellier.) DÜSTERBEHN.

Arthur M. Comey und Fletcher B. Holmes, *Bestimmungsmethoden der Sprengwirkung brisanter Sprengstoffe*. Die besten Prüfungsmethoden für Sprengstoffe sind solche, die nur auf eine Eigenschaft des zu untersuchenden Materiales eingestellt sind und durch Verschiedenheiten in den anderen nicht beeinflußt werden. Von den für die Best. der Stärke von Sprengstoffen benutzten App. — Druckmesser, Trauzblock und ballistisches Pendel — ist der Druckmesser der einzige, bei dem der wirkliche Druck der Detonation direkt bestimmt werden kann; die Resultate mit dem Trauzblock werden bei manchen Typen von Sprengstoffen durch die Detonationsgeschwindigkeit beeinflußt. Zur schnellen Best. der Stärke eignet sich die Prüfung mit dem ballistischen Pendel. — Für die Detonationsgeschwindigkeit gibt die Stauchprobe nützliche Näherungswerte. Sehr zuverlässig sind die Prüfungen nach BICHEL u. nach DAUTRICHE. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8. 305–7. 15/8. 332–35. 1/9. Chester, East. Lab. d. E. J. du Pont de Nemours Powder Co.) HÖHN.

Fr. von Konek-Norwall, *Einige Beobachtungen über calorimetrische Aschebestimmung*. Die Hauptursache der Differenzen zwischen calorimetrischer und gewöhnlicher Kohlenasche ist in dem Schwefelgehalt der Kohle zu suchen. Dieser liefert im Moment der Zündung in der calorimetrischen Bombe Schwefelsäureanhydrid, welches mit den gleichzeitig gebildeten Alkalien, Erdalkalien u. Eisenoxiden der Kohlenasche wasserlösliche Sulfate erzeugt, die mit dem überschüssigen SO_3 in das auf dem Boden der Bombe befindliche Absorptionswasser oder in das an den Innenwandungen der Bombe niedergeschlagene Verbrennungswasser gelangen, u. in diesem bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH wiedergefunden und als unl. Hydrate gefällt und bestimmt werden können. (Chem.-Ztg. 37. 1181–82. 30/9. technolog. Lab. Chem. Zentr. Vers.-Stat. Budapest.) JUNG.

Technische Chemie.

V. Hölbling, *Anorganisch-chemische Großindustrie*. Bericht über die Fortschritte auf den Hauptgebieten. (Chem. Ind. 36. 525—38. September. 584—600. 1/10.)
FÖRSTER.

Paul Drawe, *Beitrag zur Wasserreinigung*. Bei der praktischen Benutzung des früher (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 52; C. 1910. I. 1988) beschriebenen Verf. hat es sich als notwendig erwiesen, 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Sodalslg. zuzusetzen. Die Werte a, b u. c werden ermittelt u. dann die Mengen Kalk u. Soda nach den folgenden Formeln für 1 cbm in Gramm berechnet: $(4a - 5b) 3,5 \text{ g CaO}$ u. $(30 - b - \frac{5}{4}c) 331 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 496. 12/9. [21/8.] Görlitz.)
JUNG.

Hans Fleißner, *Studien zur Klärung der Aufbereitungswässer in Birkenberg*. Es werden Verss. zur Klärung dieser Abwässer mittels Torf, Torfauszügen, Röstgasen und Kalkmilch beschrieben. Eine einfache Klärung läßt sich durch Zusatz von Kalkmilch bewirken, wodurch ein rasches Ausflocken der suspendierten Bestandteile bewirkt wird. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 61. 531—36. 20/9. 550—51. 27/9. Příbram.)
BLOCH.

Georg Kaßner, *Über die wirtschaftlich-technische Bedeutung des Plumboxanverfahrens zur Sauerstofferzeugung und seine theoretische Grundlage*. Der Vf. bespricht die technisch-wirtschaftliche Seite des *Plumboxanverfahrens* und gibt eine Zusammenstellung der theoretischen Grundlagen der bei dem Verf. sich abspielenden Rkk. (Chem.-Ztg. 37. 1101—2. 16/9. 1210—12. 4/10. Münster i. W.)
JUNG.

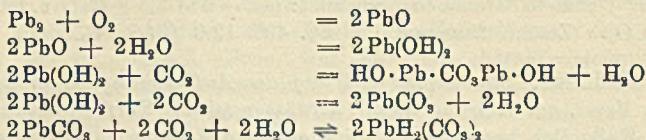
H. Bollenbach, *Feinkeramik*. Bericht über Fortschritte in den Jahren 1911 und 1912. (Chem.-Ztg. 37. 1129—30. 20/9. 1183—85. 30/9. Karlsruhe i. B.)
BLOCH.

E. O. Siebner, *Über Kalkstickstoffindustrie*. Es wird die Entw. der *Kalkstickstoffindustrie* behandelt, die Fabrikation von Kalkstickstoff beschrieben und ihre wirtschaftliche Bedeutung eingehend erörtert. (Chem.-Ztg. 37. 1057—58. 4/9. 1073—75. 9/9. [7/3.*] München.)
JUNG.

O. Kallauner, *Studien über Sorelzement. I. Die Konstitutionsfrage*. Der Vf. bespricht die Konstitution des *Sorelzements*. Die *Oxychloriddarstellungsweise* LAHRMANNs (vgl. OKELER, Diss. 1910) wurde nachgeprüft. Ausgenommen die Wassermenge, stimmen die gefundenen Werte mit der LAHRMANNschen Formel überein und bestätigen die Existenz des *Magnesiumoxychlorids* der annähernden Zus. $3 \text{ MgO} \cdot \text{MgCl}_2(7-7,5) \text{ H}_2\text{O}$. Eine genauere Best. ist nicht möglich, weil das Oxychlorid von absol. A. teilweise zersetzt wird. Verss. haben gezeigt, daß ein Teil des im Zement vorhandenen Magnesiumchlorids etwas fester gebunden ist, daß aber die Extraktion mit absol. A. zu keinem konstanten Resultate führt. Der Vf. hat durch Verss. seine schon früher ausgesprochene Meinung bestätigt gefunden, wonach der Magnesiacement als eine feste Lsg. seiner Bestandteile anzusehen ist. Die Zus. des Sorelzements ist abhängig vom Mischungsverhältnis der einzelnen Bestandteile bei der Herstellung. (Chem.-Ztg. 37. 1045—46. 2/9. Anstalt f. Glas- u. Keramikindustrie, Baumaterialientechnologie u. -prüfung. Böhm. techn. Hochschule. Prag.)
JUNG.

Harri Heap, *Beitrag zu der Untersuchung der Einwirkung verschiedener Wasser auf Blei*. Nach Besprechung der zahlreichen Verss. im einzelnen werden die Er-

gebnisse wie folgt zusammengefaßt: destilliertes W., das unter besonderen Vorichtsmaßregeln hergestellt und frei von gel. Gasen ist, hat nur eine sehr geringe Wrkg. auf Pb; das ändert sich aber wesentlich, sobald gewisse Gase, wie H, CO₂, O oder Luft, darin gel. sind. Am wirksamsten ist O. Sind O u. CO₂ zu gleicher Zeit vorhanden, so tritt eine Wrkg. ein, die der gewisser Naturwasser vergleichbar ist und als Erosionskraft bezeichnet wird. Unzweifelhaft geht dabei Pb in Lsg. und wird darauf durch CO₂ niedergeschlagen („erodiertes Blei“), durch weitere Einw. von CO₂ aber allmählich wieder gel. Wird durch eine solche klare Lsg. ein Strom CO₂-freier Luft geleitet, so wird das Pb wieder gefällt, wobei die Lsg. ein „seidiges“ Aussehen annimmt, wie es Vf. nennt. Diese Rkk. werden durch folgende Formelgleichungen dargestellt:



Leicht angesäuertes, destilliertes W., das mit Pb in Berührung gekommen war, kann durch Zusatz von CO₂ kein „seidiges“ Aussehen annehmen, weil sich Pb-Carbonat in sauren Lsgg. nicht bilden kann. In derartigen sauren Wässern ist Pb wahrscheinlich in Verb. mit der vorhandenen S. im W. zugegen als neutrales oder je nach den Bedingungen auch als basisches Salz.

Gewöhnliches destilliertes W. griff Pb etwas stärker an als das eingangs erwähnte destillierte W., wahrscheinlich infolge geringen Gehaltes an NH₃ oder SS. Destilliertes W., das Luft gel. enthielt, griff Pb mit zunehmender Stärke an, als die Temp. von 5° auf 50–60° stieg. Bei höheren Tempp. ging die Einw. wieder zurück, beim Kp. entsprach sie wieder der bei 5°. Wird in destilliertes W. Bleifolie eingehängt, so bildet sich bei Einw. der Luft ein Nd. von Pb-Carbonat solange noch Pb vorhanden ist. War das W. angesäuert worden, so findet sich das Pb-Salz dieser S. in Lsg.; wenn diese Einw. ihren Höhepunkt erreicht hat, so löst sich weiter Pb zu einem gewissen Betrage auf, entsprechend der Menge der vorhandenen S. und der Löslichkeit des Pb in dieser Salzlsg.

Die Phosphate des Ca und Na in wss. Lsg. scheinen die bleilösende Wrkg. eines W. vollständig aufzuheben; auch die Carbonate u. Dicarbonat der Alkalien und Erdalkalien scheinen eine bemerkenswerte schützende Einw. auf Pb auszuüben. In gleichem Sinne, nur in geringerem Maße wirken gewisse Chloride, Sulfate und Acetate und noch weniger Nitrate. Al-Sulfat und besonders CaO lösen große Beträge Pb auf. Die reineren, natürlichen Wässer, wie Regenwasser u. noch nicht verunreinigtes Flußwasser, besitzen eine Einw. wie gewöhnliches destilliertes W. Regenwasser, das größere Mengen S. enthält, wirkt wie angesäuertes, destilliertes W. Mooriges W. griff Pb selten heftiger als destilliertes W. an. W. aus Torfmooren besaß zuweilen einen vermehrten Gehalt an Säure, auf den allerdings der Betrag an Pb, mit dem solche Wässer verunreinigt waren, nicht zurückgeführt werden kann. Destilliertes, Regen-, See- und hartes Quellwasser zeigten nach der Behandlung mit Torf beträchtlich schwächere Einww. auf Pb als unbehandeltes, destilliertes W. Durch die Berührung mit Torf wird der Gehalt weicher Wässer an l. organischer Substanz vermehrt und der Gehalt harter Wässer an l. Salzen vermindert. Hiermit ist wahrscheinlich zu erklären, warum weiche Wässer durch Behandlung mit Torf weniger wirksam und harte Wässer wirksamer werden. Gewisse harte Wässer, besonders solche mit bleibender Härte, werden durch diese Behandlung allerdings nicht wirksamer. Bei Seewasser nahm die Menge des in Lsg. gehenden Pb bis zum Kp. des W. zu; doch waren die in Lsg. gegangenen

Beträge an Pb noch viel geringer als bei Verwendung destillierten Wassers zu beobachten war.

Carbonate u. Dicarbonate erzeugen nach kurzer Zeit auf dem Pb einen Überzug, der es vor der weiteren Einw. der Lsg. schützt. Auch die Chloride u. Sulfate bilden, jedoch erst nach langer Zeit, einen solchen Überzug. Wässer, die gewisse Arten organische Substanz enthalten, bilden in Berührung mit Pb zunächst eine besondere Trübung, die sich dann als flockiger Nd. auf dem Pb niederschlägt und ein loses, schützendes Häutchen bildet. Die Einw. von NH_4 -Salzen, besonders von $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$, in wss. Lsg. beruht ohne Zweifel auf der leichten Dissozierbarkeit dieser Salze in wss. Lsg., so daß solche Lsgg. mehr die Eigenschaften von SS. als von neutralen Salzen haben. Vf. schreibt dem O der Nitrate ihre starke Einw. auf Pb zu; dies erklärt auch die starke Einw. von $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$. NH_4 -Verbb. sind allgemein zugegen in der Luft, im W. und im Boden, sie sind leicht zu Nitraten oxydierbar, und hierauf ist es zurückzuführen, daß fast jedes natürliche W. ohne Ausnahme $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ enthält. Die Einw. mancher natürlicher Wässer kann durch die Ggw. wechselnder Mengen von $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ erklärt werden. Im allgemeinen haben Quellwasser und harte Wässer nur eine geringe Wirkung auf Pb; hiervon gibt es indes auch Ausnahmen, insofern manche harte Wässer Pb heftig angreifen; es sind dies solche Wässer, die keine vorübergehende Härte, u. besonders solche, die eine starke bleibende Härte besitzen. Wässer mit vorübergehender Härte üben auch bei hohem Salzgehalte praktisch keine lösende Wrkg. auf Pb aus. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 771—75. 15/8. 811—15. 30/8. 847—56. 15/9. [2/5.*]) RÜHLE.

J. König, J. Hasenbäumer und M. Braun, *Die Gewinnung von Cellulose aus Holz und Gespinnstfasern, sowie die Beseitigung der hierbei abfallenden Laugen*. Ein neues Verf. zur Verarbeitung des Holzes und der Gespinnstfasern auf Cellulose, das gestattet, die Ablaugen nutzbar zu verwerten, besteht darin, daß man das Rohmaterial mit 3—5%ig. Ammoniak bei etwa 2—3 Atmosphären Überdruck 5—6 Stdn. dämpft. Nach dem Auswaschen wird der Rückstand mit 0,4 bis 0,6%ig. Schwefelsäure 6—8 Stdn. bei 1—2 Atmosphären gedämpft. Das Verf. liefert reine Cellulose. Die Ammoniak enthaltenden Wässer werden — nötigenfalls mit Kalk — zur Zurückgewinnung des NH_3 abdestilliert und der Rückstand auf Harze, Gerbsäure usw. verarbeitet. Die sauren Wässer, welche die Kohlenhydrate enthalten, werden mit Kalk neutralisiert, vom Gips getrennt zur Sirupdicke eingedampft u. entweder direkt als Futtermittel verwendet oder von Trockenfuttermitteln aufsaugen gelassen. Verwendet man zum Aufschluß statt NH_3 Soda, so verwendet man statt Schwefelsäure Salzsäure zur Hydrolyse, neutralisiert beide Ablaugen miteinander und dampft ein. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 481—85. 12/9. [12/7.] Münster i. W.) JUNG.

G. Ellrodt, *Zwetschenbranntwein*. Aus den Unterss. einer Maische mit hohem Säuregehalt (5,46%), des Zwetschen-Rohbranntweines (0,216% S., ber. als Essigsäure), des Feinbrandes (0,066% S.) und des Nachlaufs (0,135% S.) ergab sich, daß von der großen bei der Selbstgärung infolge der Infektion gebildeten Säuremenge nur ein minimaler Teil im Brauntwein sich wiederfindet. Auch ist die Esterbildung keine entsprechend große. Die Anwendung von Reinzuchthefer wird die Qualität des Brauntweins nicht beeinträchtigen, Edelweihhefe wird den Brauntwein durch deren edles Aroma eher verbessern. (Dtsch. Essigind. 17. 348—50. 25/7.; Ztschr. f. Spiritusindustrie 36. 373—74.) SCHÖNFELD.

W. Fahrion, *Über das Holzöl und seine Polymerisation*. (Vgl. Farbenzeitung 17. 2530. 2583. 2635. 2689; C. 1912. II. 2154.) Vf. wendet sich gegen einige An-

gaben von v. SCHAPRINGER (Diss., Karlsruhe 1912). Daß v. SCHAPRINGER unter den Holzölfettsäuren keine gesättigten Fettsäuren gefunden hat, rührt davon her, daß die von ihm benutzte FARNSTEINERSche Methode (Lösen der Bariumsalze in einem sd. Gemisch von 95% Bzl. und 5% A. und Abkühlen) eine quantitative Trennung der SS. $C_{18}H_{34}O_2$ von den SS. $C_{18}H_{32}O_2$ nicht ermöglicht. — Die Eläostearinsäure ist nicht mit der Linolsäure stereoisomer, sondern unterscheidet sich von ihr durch die verschiedene Lage der 2. Doppelbindung. — Ein prinzipieller Unterschied zwischen der Polymerisation des Holzöles u. der des Leinöles besteht nicht; von der Polymerisation des Styrols ist die des Holzöles in vielen Punkten verschieden. — Die Annahme v. SCHAPRINGERS, daß beim Erhitzen des Holzöles unter Luftzutritt der O überhaupt nicht oxydierend wirkt, sondern nur die Polymerisation anregt, ist durchaus unbewiesen. — Nur insofern verläuft die Polymerisation des Holzöles anders als die des Leinöles, als der Brechungsindex beim Erhitzen sinkt; diese Anomalie ist wahrscheinlich durch die Konstitution der Eläostearinsäure begründet. (Farbenzeitung 18. 2418—20. 9/8.) HÖHN.

Franz Erban, *Beiträge zur Kenntnis der Herstellung und Zusammensetzung der alkalischen Tonerde-, Chrom- und Eisenbeizen*. Als Zusatz zu alkal. Tonerde-, Chrom- und Eisenbeizen erscheint Glycerin geeignet, da dieses die Fähigkeit hat, Metalloxyde, die sonst durch Alkalien gefällt würden, in Lsg. zu erhalten, und andererseits im Gegensatz zur Citronensäure etc. deren Fixierung durch die Faser nicht hindert. Vf. stellt sich die Aufgabe, die für die erforderlichen Beizeffekte erforderlichen Minimalmengen an Glycerin und Alkali zu bestimmen. — Zur Darst. der Beizlsg. läßt man zweckmäßig die gegebenenfalls schon durch $CaCO_3$, $BaCO_3$ zum Teil entsäuerte Metallsalzlsg. in glycerinhaltiges, wss. Alkali laufen. — Tonerdesulfatlsgg. geben mit weniger als 4 Mol. NaOH pro 1 Mol. Al_2O_3 keine vollständige Lsg. mehr. Durch Zusatz von mindestens 4 Mol. Glycerin läßt sich die Alkalimenge ohne Schwierigkeit von 4 auf 3 Mol. NaOH reduzieren, doch bietet dies keine praktischen Vorteile. Während also Glycerin bei Tonerdenatron nicht nötig ist u. auch bei alkal. Chrombeizen nur zur Verbesserung der Haltbarkeit zugesetzt wird, ist es bei alkal. Eisenbeizen zur Erzielung einer Lsg. unumgänglich notwendig. Eine vom Vf. verwendete Eisenbeize enthält z. B. 4,6 Mol. NaOH und 0,3 Mol. Glycerin pro 1 Mol. Fe_2O_3 . — Eine Reihe von beobachteten Erscheinungen deuten darauf hin, daß je nach den Versuchsbedingungen in einem Fall mittelständige, im anderen Fall endständige Glycerinhydroxyle mit dem Metall in Verb. treten. (Färber-Ztg. 24. 323—26. 1/8. 343—48. 15/8. 361—66. 1/9. Wien. Lab. d. Färbereiabteilung d. Staatsgewerbeschule chem.-techn. Richtung. Vortrag vor dem Internat. Kongreß d. Ver. d. Chem.-Coloristen. Berlin. Mai 1913.) HÖHN.

M. Freiberger, *Ein Verfahren zur Herstellung von Dextrinlösungen und über Wetterbeständigkeit von Dextrinappreturen*. Das vom Vf. im Jahre 1890 gearbeitete Verf. besteht darin, daß Stärke in wss. Aufschlammung mittels SS. oder Salzen unter Druck als Dextrin in Lsg. gebracht wird. Von Salzen wurden $MgCl_2$ und $CaCl_2$ verwendet; von SS. bewährte sich besonders Salpetersäure, nachdem sich gezeigt hatte, daß die Aufschließung von Stärke durch Zusatz von Dextrin, das von der Darst. her noch etwas HNO_3 enthielt, bedeutend gefördert wurde. Man kocht z. B. 1500 g Kartoffelstärke mit 10,2 g HNO_3 (19° Bé.) und 2250 g W. bei $2\frac{1}{2}$ Atmosphären. Eine gute Dextrinlsg. aus Stärke soll beim Erkalten bis auf einen geringen Rest von Flocken klar bleiben, nicht mehr als 10—12% Zucker, bezogen auf den Stärkegehalt, enthalten und eine rotviolette Jodrk. geben. — Schließlich geht Vf. auf das Verhalten der Appreturen bei der Appretierung und

weiteren Behandlung der Gewebe ein. (Färber-Ztg. 24. 293—95. 15/7. 317 bis 322. 1/8.) HÖHN.

E. König, *Über die Beeinflussung der Lichtechtheit von Färbungen*. Nach kurzer Besprechung der für das Ausbleichen von Färbungen am Licht maßgebenden Faktoren geht Vf. besonders auf die Nachbehandlung von Färbungen zwecks Steigerung der Lichtechtheit ein. — Eine günstige Wrkg. ist immer zu erwarten, wenn es gelingt, durch die Nachbehandlung Ringsysteme oder cyclische Komplexsalze zu bilden, welche durchweg stabiler sind als die analog konstituierten nicht-cyclischen Verbb. Hierdurch ist unter anderem die Verbesserung der Lichtechtheit vieler Farbstoffe durch Natriummetaphosphat, besonders im Gemisch mit Glucose, zu erklären; die Orthophosphorsäure mit ihrem viel kleineren Molekül ist in dieser Richtung völlig unwirksam. — Die Lichtechtheit der Färbungen vom Helindonscharlach S auf Baumwolle wird durch Nachbehandlung mit NaNO_2 , außerordentlich gesteigert; gleichzeitig wird indes die Faser infolge B. von Oxycellulose morsch. Auch ungefärbte Baumwolle wird durch Nitrit am Licht rasch zerstört. — Der Komplex Farbstoff-Faser wird in einzelnen Fällen auch durch einen 2. Farbstoff reaktionslos gemacht; z. B. ist Anthraflavon speziell in Mischung mit Indanthren viel echter als für sich allein. — Zum Schluß wird kurz die Sensibilisation bei dem Ausbleichverf. besprochen. (Färber-Ztg. 24. 366—70. 1/9. Höchst. Vortrag vor dem Internat. Kongreß d. Ver. d. Chem.-Coloristen. Berlin. Mai 1913.) HÖHN.

Eug. Grandmougin, *Die Konstitution des Anilinschwarz*. Zusammenfassender Vortrag. (Revue Scientifique 51. 75—81. 19/7. Mülhausen.) HÖHN.

Br. Glatzel, *Elektrische Momentphotographie*. Vf. gibt eine Übersicht über die Methoden besonders für ballistische Unterss., wo infolge der Schnelligkeit des Vorgangs eine außerordentlich große Zahl von Aufnahmen pro Sekunde erforderlich wird. Insbesondere beschreibt er eine von ihm in Gemeinschaft mit **Cranz** ausgearbeitete Methode, kurz dauernde (bis hinunter zu $\frac{1}{1000000}$ Sekunde) und scharf abbrechende elektrische Belichtungsfunken zu erzielen. (Die Naturwissenschaften 1. 897—903. 19/9. Berlin-Charlottenburg.) БУК.

Julius u. Ernst Rheinberg, *Die Mikrospektromethode der Farbenphotographie mittels prismatischer Dispersion*. Die Grundlage der Methode bildet die Herstellung einer Oberfläche aus Hunderten von vollständigen, aber sehr engen Spektren, die so nahe beieinander liegen, daß das unbewaffnete Auge bei norm. Sehweite die einzelnen Farben nicht unterscheiden kann und den Eindruck von Weiß empfängt. Man kann eine solche Oberfläche in jedem Farbton erscheinen lassen, wenn man sie durch eine Maske ansieht, die nicht erwünschte Farben ausschließt oder abschwächt. Das schwarz-weiße photographische Diapositiv wird als Maske für diesen Zweck eingerichtet. Die Oberfläche wird dadurch hergestellt, daß man mit Hilfe von Linse und Prisma das Bild eines Linienrasters entwirft; bei Herstellung des Diapositivs wird durch ein erstes Objektiv ein Bild des farbigen Objekts auf dem Raster entworfen und das mit Hilfe von Linse (zweites Objektiv) und Prisma entstehende Bild des Rasters photographiert. Das Beobachtungsverfahren erscheint in drei Modifikationen, je nachdem das Diapositiv oder der Raster direkt beobachtet wird oder Projektion auf einem Schirm erfolgt. Die optischen Erfordernisse der Methode werden ausführlich besprochen. Bezüglich der Platten ist die Hauptforderung gleichmäßige Empfindlichkeit über das ganze Spektrum hin. Verwandt wurden panchromatische Ilfordplatten. Das Verf. der Plattenprüfung wird beschrieben. Man kann die Methode auch auf Telephotographie und Photomikro-

graphie ausdehnen. Die Vff. selbst halten das Verf. für zu subtil für den praktischen Gebrauch, für das es also wohl vorläufig nicht in Betracht kommt. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 12. 373—408. September. Nach einem Vortrag vor der Royal Photographic Society London gekürzt.) BYK.

L. H. Baekeland, *Die chemische Zusammensetzung von harzartigen Phenolkondensationsprodukten*. Vortrag über die chemischen Vorgänge bei Phenolkondensationen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 473—78. 5/9. [30/7.]) JUNG.

Gertrud Tobler-Wolff, *Baumwollersatzstoffe*. Allgemeine Übersicht über die Verss., ein der Baumwolle nabekommendes pflanzliches Produkt zu erhalten, speziell über die Verss. „Kapok“ als Baumwollersatzstoff herzurichten. (Die Naturwissenschaften 1. 858—62. 5/9. Münster i. W.) FÖRSTER.

Beucké und E. Collin, *Die natürlichen und künstlichen Seiden*. Vff. erörtern eingehend die Unterschiede, welche zwischen der natürlichen und künstlichen Seide in bezug auf ihren Ursprung, ihre Herstellung, ihre physikalischen Eigenschaften, ihr mkr. Aussehen, ihre chemische Zus., ihre technische Verwendung, ihren Wert u. ihre wirtschaftliche Bedeutung bestehen. (Ann. des Falsifications 6. 187—200. April; 264—76. Mai; 342—57. Juni; 397—405. Juli; 471—82. August.) DÜSTERBEHN.

F. Franz, *Künstlich gefärbtes technisches Casein*. Vf. berichtet über ein künstlich gefärbtes technisches Casein, dessen gelbe Farbe einen stumpfen, etwas grünstichigen Ton hatte. Ausschüttlungen mit A. u. Ä. ergaben eine intensive Gelbfärbung. Beim Auflösen dieses Caseins entstand eine stark rot gefärbte Lsg. (Chem.-Ztg. 37. 1107. 16/9.) JUNG.

Ewald Pyhälä, *Über das Auftreten von Salzsäure bei der Destillation von Erdöl*. Die genaue Unters. über die Ursache der Anfrassungen von Rohrleitungen bei der Erdöldest. haben bewiesen, daß nicht, wie man bisher annahm, die Naphthensäuren zerstörend wirken, sondern Salzsäure, die sich durch die Verunreinigung des Erdöls mit Bohrwasser während der Dest. bildet. Die Entstehung von HCl kann hervorgerufen werden durch die Ggw. von Magnesiumchlorid im Bohrwasser, das sich bei 117° unter HCl-Bildung zersetzt, durch die Rk. zwischen Sulfaten mit anderen Metallchloriden und durch die reduzierende Wrkg. des bei der Dest. gebildeten Wasserstoffs auf die erhitzten Metallchloride. (Petroleum 8. 1603—5. 3/9. Baku.) JUNG.

Léo Vignon, *Über die Zusammensetzung des Wassergases*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 807—14. 20/8. — C. 1913. II. 725.) DÜSTERBEHN.

Albert Buisson, *Über die Fabrikation der rauchlosen Pulver in den verschiedenen Staaten*. Gedrängte Beschreibung der Pulverfabrikations- und -prüfungsmethoden folgender Staaten: Frankreich, Vereinigte Staaten, Rumänien, Belgien, Spanien, Rußland, Deutschland, Schweiz, Italien, England, Japan. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8. 285—88. 1/8. 307—9. 15/8. 330—32. 1/9. 352 bis 354. 15/9.) HÖHN.

Charles E. Munroe, *Die Entwicklung des Explosivstoffwesens in den Vereinigten Staaten*. Fortschrittsbericht für die letzten 3 Jahre. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8. 328—30. 1/9. Washington.) HÖHN.

W. Dreger, *Nitrierung von Cellulose mit Säurewiedergewinnung*. Das Verf. beruht darauf, daß *Nitrocellulose* aus Cellulose durch Einw. von Mischsäuren im Gegenstrom dargestellt und sofort im gleichen App. mit W. gewaschen wird. Die Nitriergefäße sind ähnlich wie in einer Diffusionsbatterie aufgestellt und miteinander verbunden. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8. 325 bis 328. 1/9.) HÖHN.

René Vallier, *Kosmetische Kunst*. (Vgl. Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 33; C. 1913. I. 2072.) Bericht über den Stand. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 210—20. 22/6. 246—57. 10/8.) FÖRSTER.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 265832 vom 9/6. 1911. [11/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192872; frühere Zus.-Patt. 200914, 208698 und 257457; C. 1913. I. 1153.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von haltbaren Indigweißpräparaten*. Es wurde gefunden, daß an Stelle der gemäß dem Hauptpatent verwendeten Körper Milchsäure, bezw. milchsaure Salze mit Vorteil dem Indigweiß, bezw. dessen Salzen einverleibt werden können. Bei Verwendung von Milchsäure oder milchsauren Salzen ist es möglich, noch geringere Mengen zuzusetzen, als es bei Verwendung der in den Patentschriften 192872 u. 200914 genannten sirupösen, wasserl., neutralen, an sich gärunsfähigen Körpern der Fall ist; man hat es nicht nötig, so hochkonz. Lsgg. derselben anzuwenden, wie es bei den Kohlenhydratlsgg. der Fall ist, da die Milchsäure und die milchsauren Salze nicht mehr weiter gären.

Kl. 8m. Nr. 265833 vom 27/7. 1911. [14/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192872; frühere Zus.-Patt. 200914, 208698, 257457 und 265832; s. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von haltbaren Leukoküpenfarbstoff-, sowie von Leukoschwefelfarbstoffpräparaten*. Das Verf. des Pat. 265832 (s. vorst. Ref.) eignet sich auch für andere Leukoküpenfarbstoffe, beispielsweise der Thioindigreihe oder der Leukohydroneblaureihe, und ferner für Leukoschwefelfarbstoffe.

Kl. 12a. Nr. 265577 vom 7/4. 1912. [11/10. 1913].

Egon Böhm, Hamburg, *Kühler zur fraktionierten Kondensation, bezw. Destillation*, dadurch gekennzeichnet, daß an den einzelnen Windungen einer an sich bekannten, den zu kondensierenden Dampf führenden Rohrschlange aus je einer vorzugsweise kugelförmigen Erweiterung bestehende Kondensatabscheider angeordnet sind, welche möglichst an ihrer tiefsten Stelle die Ablassöffnung für das Kondensat u. hinter dieser eine Prellwand aufweisen, die den geradlinigen Durchgang des Dampfes durch den Abscheider verhindert, zum Zweck, beliebig viele, scharf voneinander getrennte Fraktionen zu erzielen.

Kl. 12e. Nr. 265724 vom 5/2. 1913. [13/10. 1913].

Hermann Vollberg, Magdeburg-Salbke a. E., *Verfahren zur Füllung von großen Reaktionsräumen*. Es geschieht die Füllung des Reaktionsraumes derart, daß man zunächst eine Lage Schamottezylinder einsetzt und diese Zylinder dann

mit Füllmaterial von Koks oder Holzkohle anfüllt. Hierauf wird in bekannter Weise die nächste Schicht Schamottezylinder zu der unteren versetzt aufgebracht. Nunmehr füllt man auch diese Zylinder an, setzt darauf die dritte Schicht ein und so fort. Das Füllmaterial kann verschieden gestaltet sein.

Kl. 12e. Nr. 265964 vom 1/9. 1912. [17/10. 1913].

Erwin Möller, Brackwede i. W., *Verfahren und Vorrichtung zur elektrischen Ausscheidung von Schwebekörpern aus elektrisch nichtleitenden Flüssigkeiten oder, insbesondere, Gasen* mittels Aufspaltung des Rohflüssigkeitsstromes in Teilströme, welche der elektrischen Behandlung unterworfen werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohflüssigkeitsstrom von einer Sammelkammer aus in voneinander getrennte, von elektrischen Hochspannungsentladungen durchsetzte kreiszylindrische, ringförmige Teilströme aufgespalten wird.

Kl. 12h. Nr. 265834 vom 2/6. 1912. [15/10. 1913].

Ignacy Moscicki, Freiburg, Schweiz, *Ofen mit unter dem Einfluß eines magnetischen Kraftlinienfeldes rotierender Wechselstrom-Hochspannungsflamme zur Behandlung von Gasen und Dämpfen*, bei welchem eine die Reaktionskammer einschließende äußere u. eine in diese hineinragende innere Elektrode vorhanden ist. Die äußere Elektrode ist an der Eintrittsstelle der Gase ringsum so nahe an die innere Elektrode herangeführt, daß die Flamme bei jedem Wechsel sich an dieser Stelle zuerst bildet, aber der Abstand der äußeren Elektrode von der inneren Elektrode nimmt von der Eintrittsstelle an sehr rasch möglichst stark zu, damit unter dem Einfluß der großen Durchströmungsgeschwindigkeit der Gase und infolge der Einw. eines starken magnetischen Feldes das Übergehen der Flamme auf größere Länge nur einen kleinen Bruchteil eines Wechsels des elektrischen Stromes beansprucht.

Kl. 12i. Nr. 265640 vom 25/8. 1912. [11/10. 1913].

Traugott Kalinowsky, Oberursel b. Frankfurt a/M., *Bleikammer zur Herstellung von Schwefelsäure*, gekennzeichnet durch Querschnittseinschnürungen in der Kammerlängsachse, die beiderseits, unter Vermeidung toter Ecken, allmählich wieder in den vollen Kammerquerschnitt überleiten und mit durchbrochenen Einbauten ausgestattet sind, welche mit Reaktionsflüssigkeit berieselt werden.

Kl. 12i. Nr. 265835 vom 7/9. 1912. [13/10. 1913].

Ernst Natho, Geseke, Westf., *Verfahren zur Herstellung von anorganischen Säuren aus deren Salzen durch Erhitzen in Gegenwart von Kieselsäure*. Das aus äquivalenten Mengen eines Salzes einer anorganischen S. u. Kieselsäure oder Sand bestehende Reaktionsgemisch wird unter Druck erhitzt, wobei der Druck dadurch erzeugt wird, daß man das Reaktionsgemisch mit wenig W. bis zur Sirupdicke verührt und diese M. im Autoklaven erhitzt. Hierbei findet eine vollständige Umsetzung schon bei Temp. von 600—800° statt. Das Verf. eignet sich nicht nur zur Darst. von Schwefelsäure aus ihren Salzen, sondern auch von anderen anorganischen SS., insbesondere von Borsäure. Die freien, gasförmigen SS. werden nach Beendigung der einige Stdn. währenden Rk. durch ein Ventil abgelassen, während das gebildete Silicat im Autoklaven zurückbleibt.

Kl. 12k. Nr. 265892 vom 29/5. 1912. [13/10. 1913].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Dialkalicyanamid*. Es wurde gefunden, daß man beim Erhitzen von Cyanamid und dessen Polymeren, besonders Dicyandiamid, mit Alkalimetallen

oder deren Legierungen, z. B. Bleinatrium, Dialkalicyanamid erhält. Verwendet man z. B. Dicyandiamid, so findet unter Wärmeentw. die Rk. statt:



Die Dialkalicyanamidverb. können z. B. zur Herst. von Cyanalkalien Verwendung finden.

Kl. 12k. Nr. 266192 vom 12/9. 1912. [16/10. 1913].

Franz Dahl, Hamborn-Bruckhausen a/Rh., *Verfahren zur Entfärbung des unter Benutzung des Schwefelgehalts der Kohlendestillationsgase aus diesen hergestellten neutralen Ammoniumsulfats*, dadurch gekennzeichnet, daß dieses mit stickstoffhaltigen Verb., z. B. ammoniak- oder harnsäurehaltigen Fll., behandelt wird. Hierbei findet eine Zers. der Eisenrhodanverb. statt.

Kl. 12i. Nr. 265686 vom 10/10. 1912. [14/10. 1913].

Rudolf Timm, Dresden, *Destillationsverfahren für Herstellung von Ammoniak-soda*. Das aus den Dämpfen des Destillationsprozesses abgesonderte Niederschlagswasser wird zum Löschen von gebranntem, der Ammoniaktreibung dienendem Kalk benutzt, wobei teilweise oder fertig destillierte Fl. oder Niederschlagswasser aus den Dämpfen der Destillationsendlaugen zur Herst. von Kalkmilch mitverwendet werden kann.

Kl. 12n. Nr. 265641 vom 8/11. 1912. [11/10. 1913].

William Eckford, Rhyl, Großbrit., *Vorrichtung zur Gewinnung von Bleioxyd*. Es wird in der Auslaßöffnung, die von der Schmelzkammer zu der Absetzkammer führt, ein drehbarer Trichter angeordnet, der mit Scheidewänden und Flügeln versehen ist und dazu dient, die schwereren und größeren, von dem Luftstrom mitgeführten Teilchen zurückzuhalten und in den Schmelztiegel zurückzuführen.

Kl. 12n. Nr. 266109 vom 5/11. 1910. [16/10. 1913].

Th. Goldschmidt, Akt.-Ges., Essen, Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung von reinem Eisenoxyduloxyd*. Man gewinnt ein außerordentlich reines Eisenoxyduloxyd, wenn man einen Abfallstoff verwendet, welcher beim Walzen von Eisen und Stahl in erheblichen Mengen erhalten wird, nämlich den sogenannten Eisen- oder Walzenzunder, auch Walzsinter und Walzenschlacke benannt. Dieser Eisenzunder besteht aus Eisenoxyden, er enthält aber erhebliche Mengen Verunreinigungen, so daß er bisher nur als geringwertiger Zusatz im Hochofen verwendet werden konnte. Die Verunreinigungen bestehen hauptsächlich in Werkstattdschmutz, also Kieselsäure, tonartigen Bestandteilen, Öl u. dgl.; teilweise sind auch noch metallische Bestandteile, wie kleine Eisenteilechen, darin verteilt. Durch oxydierendes Glühen wird ein gleichmäßiges Prod. gewonnen.

Kl. 12o. Nr. 266119 vom 31/10. 1911. [16/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 261677; früherer Zus.-Pat. 263716; C. 1913. II. 1177.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Paraffinreihe*. Es hat sich gezeigt, daß sich durch Anwendung von vermindertem Druck die Einwirkungstemp. erniedrigen läßt, was für die Darst. der Dihalogenide wie auch der hochsd. Monohalogenide besonders vorteilhaft ist. Um einheitliche Reaktionsprodd. zu erhalten, ist es von Bedeutung, daß die Einw. des Chlors auf den Kohlenwasserstoff, bezw. das Monohalogenid in dampfförmigem Zustande erfolgt, u. zwar bei einer möglichst niedrigen Temp., bei welcher eine besonders für die hochmolekularen Chloride charakte-

ristische Wiederzersetzung unter Abspaltung von Salzsäure noch nicht zu erwarten ist. Diese Bedingungen werden durch die Anwendung von vermindertem Druck in vorteilhaftester Weise erreicht. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darstellung von *Monochlorisoheptan*, Kp. 140°, aus einer Isoheptan enthaltenden Fraktion, Kp. 88—92°, von galizischem Petroleum, ferner von *Monochlorhexamethylen*, Kp. 135 bis 145°, aus einer Fraktion, Kp. 75—81°, sowie von *Dichlorpentan* aus Isopentan oder n-Pentan.

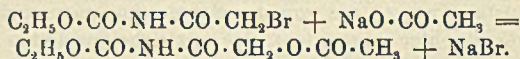
Kl. 12o. Nr. 266120 vom 3/1. 1913. [16/10. 1913].

Walther Neuberger, Bensheim a. d. Bergstraße, *Verfahren zur Darstellung von Alkylmilchsäureestern*, darin bestehend, daß man dem Reaktionsgemisch aus Milchsäureester, Alkylhaloid und Silberoxyd wasserbindende Mittel zusetzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darstellung von *Methonmilchsäureäthylester* aus Milchsäureäthylester, Methyljodid, wasserfreiem Natriumsulfat u. Ag_2O , von *Äthionmilchsäurementhylester*, Kp.₁₀ 133°, aus Milchsäurementhylester, Äthyljodid, \bar{A} , Ag_2O und wasserfreiem $CuSO_4$, sowie von *Methonmilchsäurementhylester*, Kp.₁₀ 130°, aus Milchsäurementhylester.

Kl. 12o. Nr. 266121 vom 25/6. 1912. [16/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 247270; C. 1912. II. 162.)

Arnold Voswinkel, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Derivaten der Glykolyurethane*. Das Verf. besteht darin, daß man Brom- oder Chloracetylurethane und das Salz einer organischen S. unter Verwendung geeigneter Lösungsmittel aufeinander einwirken läßt:



Chloracetylcarbaminsäuremethylester, aus Chloracetylchlorid und Carbaminsäuremethylester, schm. bei 145°. — *Bromacetylcarbaminsäuremethylester*, F. 148°. — *Chloracetylcarbaminsäureisobutylester*, F. 78°. — *Bromacetylcarbaminsäureisobutylester*, F. 87°. Diese Halogenacetylurethane können auch durch Einwirkung von Halogenfettsäureestern auf die entsprechenden Na-Urethane erhalten werden. — *Acetylglykolyurethan*, aus Bromacetylurethan und Natriumacetat durch Kochen mit A. am Rückflußkühler, bildet farblose Nadeln, F. unscharf bei 98°; in W. und in A. ll. — *Bromisovalerianylglykolyurethan*, aus bromisovaleriansaurem Natrium und Bromacetylurethan, bildet farblose Nadelchen, F. 103°; in W. wl., wird von Spirit und Ä. leicht aufgenommen. — *Salicylsäureglykolyurethan*, aus salicylsaurem Natrium und Bromacetylurethan, schm. bei 146°; unl. in W. und Ä., ll. in warmem A. — *Bromisovalerylglykolyurethan*, aus bromisovaleriansaurem Natrium und Chloracetylcarbaminsäuremethylester, schm. bei 90°; l. in Spirit und Ä., unl. in W. — *Salicylsäureglykolyurethan*, aus salicylsaurem Natrium und Chloracetylcarbaminsäuremethylester, schm. bei 150°; zll. in W. und in A.

Kl. 12p. Nr. 265726 vom 10/1. 1912. [13/10. 1913].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von N-Halogenalkyl-C,C-dialkylbarbitursäuren* der allgemeinen Formel: $CO \begin{matrix} N(X)-CO \\ N(Y)-CO \end{matrix} C \begin{matrix} Alkyl \\ Alkyl \end{matrix}$ (X = Halogenalkyl, Y = Wasserstoff oder Halogenalkyl), darin bestehend, daß man entweder N-Alkyl-C,C-dialkylbarbitursäuren mit Halogen oder Halogenwasserstoff oder Halogenalkylharnstoffe mit Dialkylmalonylhalogeniden behandelt. Die *N-Monoalkyl-C,C-diäthylbarbitursäure*, farblose Nadeln aus verd. A., F. 77°, ll. in A., Ä., Bzl. und verd. Alkalilauge, erhalten durch Kondensation von *Monoalkylharnstoff* mit

Diäthylmalonester, liefert in Eg. mit Brom die *N-Monodibrompropyl-C,C-diäthylbarbitursäure*, farblose Nadelchen aus k. A. oder durch Lösen in h. Toluol u. Fälln mit PAe., F. 124° (korr. 126°). Die gleiche Verb. erhält man auch durch Kondensation von Dibrompropylharnstoff mit Diäthylmalonylchlorid. — *C,C-Dibenzyl-N-monoallylbarbitursäure*, aus Dibenzylmalonsäureester und Monoallylharnstoff, F. 130°, liefert in Eg. mit Brom die *C,C-Dibenzyl-N-monodibrompropylbarbitursäure*, kleine Prismen, F. 111°, ll. in k. A., Ä., Bzl., unl. in W. — *C,C-Diäthyl-N-monoallylbarbitursäure* liefert in Eg. mit Chlor die *C,C-Diäthyl-N-monodichlorpropylbarbitursäure*, F. 127°, sl. in Chlf., Ä., A. und verd., k. Natronlauge. Durch Einw. von Bromwasserstoff auf die *C,C-Diäthyl-N-monoallylbarbitursäure* in Eg. erhält man die *C,C-Diäthyl-N-monobrompropylbarbitursäure*, Krystalle aus Benzin oder verd. A., F. 100°, wl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. — *C-Phenyl-C-äthyl-N-monoallylbarbitursäure*, erhalten aus Phenyläthylmalonsäureester und Monoallylharnstoff, Krystalle, F. 68–69°, ll. in A., Ä., Essigester, Bzl.; liefert in Eg. mit Brom *C-Phenyl-C-äthyl-N-monodibrompropylbarbitursäure*, Krystalle aus verd. A. oder Methylalkohol, ll. in A., Ä., Bzl. — *N,N-Diallyl-C,C-diäthylbarbitursäure* gibt in Bzl. mit Brom die *N,N-Tetrabromdipropyl-C,C-diäthylbarbitursäure*, farblose Prismen aus A., F. 64°. Die gleiche Verb. entsteht bei der Kondensation von Tetrabromdipropylharnstoff, erhalten aus Diallylharnstoff in Bzl. und Brom, mit Diäthylmalonylchlorid. Die neuen Verb. enthalten nicht nur den durch seine narkotische Wrkg. für die moderne Medizin so wertvollen Rest der Dialkylbarbitursäuren, sondern in der Seitenkette an Stickstoff gebunden noch Halogenalkyl, das besonders in den Bromderivaten seine wichtige sedative Wrkg. zeigt, wie sie organ. Brompräparaten eigen ist. Auf diese Weise ist eine therapeutisch überaus wertvolle Kombination zweier Wrkgs. durch die neuen Verb. verkörpert.

Kl. 12p. Nr. 266122 vom 3/10. 1912. [16/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 240612; C. 1911. II. 1752.)

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Verfahren zur Darstellung von sekundärem sulfosalicylsauren Hexamethylentetramin*, darin bestehend, daß man auf das nach dem Verf. des Hauptpatents erhältliche primäre sulfosalicylsaure Hexamethylentetramin ein weiteres Molekül Hexamethylentetramin einwirken läßt. Das sekundäre sulfosalicylsaure Hexamethylentetramin krystallisiert aus W. auf Zusatz von A., F. ca. 180° unter Gelbfärbung, sl. in W., swl. in A., Ä., Aceton, Chlf.

Kl. 12p. Nr. 266123 vom 1/3. 1913. [16/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 266123; früheres Zus.-Pat. 266122; s. vorst. Ref.)

J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Verfahren zur Darstellung von sekundärem sulfosalicylsauren Hexamethylentetramin*. Es wurde gefunden, daß man das sekundäre sulfosalicylsaure Hexamethylentetramin erhalten kann, wenn man unter Ausschluß von W. 2 Mol. Hexamethylentetramin auf 1 Mol. Sulfosalicylsäure, zweckmäßig in alkoh. Lsg. einwirken läßt.

Kl. 12q. Nr. 266124 vom 6/11. 1912. [16/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 260379; C. 1913. II. 106.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolsulfosäuren*. Es wurde gefunden, daß man Kondensationsprodd. von den gerbenden Eigenschaften der nach dem Verf. des Hauptpatents erhältlichen auch darstellen kann, wenn man Phenolsulfosäuren bei gewöhnlichem Druck bei An- oder Abwesenheit von Kondensationsmitteln unter milden Bedingungen erhitzt, d. h. wenn man Temp., Zeitdauer und gegebenenfalls Menge der angewandten Kondensationsmittel so wählt, daß noch

keine oder nur untergeordnete Mengen von festen Kondensationsprodd. gebildet werden. Gewünschtenfalls kann von letzteren abfiltriert werden.

Kl. 12_a. Nr. 265727 vom 17/2. 1911. [13/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263395; C. 1913. II. 830.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Bromaminoanthrachinonen. Es wurde gefunden, daß man zu Bromaminoanthrachinonen gelangt, die das Brom an derselben Stelle wie die entsprechende angewandte Bromaminoanthrachinonsulfosäure enthalten, wenn man die bei dem Verf. des Hauptpatents benutzten Bromaminoanthrachinonsulfosäuren sowie die 1-Brom-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure mit einer starken Säure, wie Schwefelsäure von 66° B \acute{e} ., Schwefelsäuremonoohydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure, zweckmäßig unter Zusatz von Quecksilber oder Quecksilbersalzen oder mit schwächerer wss. Schwefelsäure in Ggw. von Quecksilber oder Quecksilberverb. behandelt. Beim Erhitzen des Na-Salzes der 1-Brom-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure mit konz. H $_2$ SO $_4$ in Ggw. von Quecksilbersulfat entsteht 1-Brom-2-aminoanthrachinon, orange-gelbe Krystalle, das beim Kochen mit p-Toluidin ein schön krystallisierendes Toluid liefert. Aus dem Na-Salz der 4-Brom-1-aminoanthrachinon-2-sulfosäure erhält man beim Erhitzen mit konz. H $_2$ SO $_4$ in Ggw. von Quecksilbersulfat 1-Amino-4-bromanthrachinon, das, mit p-Toluidin gekocht, 1-Amino-4-p-tolylaminoanthrachinon liefert. Die neuen Verb. sind unl. in W. u. verd. Alkalien, l. in H $_2$ SO $_4$ mit gelber Farbe, sie lassen sich aus I $_2$, Pyridin, Dichlorbenzol oder Nitrobenzol umkrystallisieren.

Kl. 16. Nr. 265689 vom 16/12. 1911. [11/10. 1913].

Albert Stutzer, Königsberg i. Pr., Verfahren zur Gewinnung eines Düngemittels aus der Ablauge von Sulfitcellulosefabriken. Es ist gefunden worden, daß man einen besonders für die Kultur humusarmer, sandiger Böden außerordentlich günstig wirkenden und streufähigen Dünger durch Vermischen von Moostorf (Torfstreu) und ähnlichem Material mit Sulfitablauge verschiedener Konzentration erhalten kann, wenn man solches Sulfitförgemisch in geeigneten Trockenapp. trocknet und das Trockenprod. dann über 100° hinaus bis auf ungefähr 120° erhitzt.

Kl. 18_a. Nr. 265843 vom 29/10. 1912. [13/10. 1913].

Heinrich Naegell, Hayingen i. Lothr., Verfahren zur Darstellung von Thomasroheisen und ähnlichen manganhaltigen Roheisenarten, dadurch gekennzeichnet, daß der erforderliche Mangangehalt in Form von fl. Ferromangan zu dem ohne Manganerzzusatz hergestellten Roheisen zugefügt wird. Hierbei wird ein Verlust an Mangan durch die Hochofenschlacke vermieden.

Kl. 21_n. Nr. 265803 vom 21/11. 1911. [16/10. 1913].

V. Weber & Company, Chicago, V. St. A., Elektrischer Ofen, insbesondere für bakteriologische Zwecke, bei welchem eine Anzahl von Heizkörpern im Innern des Ofens durch einen Thermostaten beherrscht wird, dessen Schluß- oder Öffnungstellung von der Temp. im Innern des Ofens abhängt. Einer oder mehrere andere Heizkörper werden durch die vereinigte Wrkg. zweier Thermostaten ein- oder ausgeschaltet, nämlich einerseits ebenfalls durch den Thermostaten im Innern des Ofens, andererseits durch einen außerhalb des Ofens angeordneten, also von der Außentemp. abhängigen Thermostaten, wobei letzterer diese Heizkörper nur dann einschalten kann, wenn gleichzeitig der andere Thermostat geschlossen ist.

Kl. 22_r. Nr. 265910 vom 19/3. 1912. [14/10. 1913].

Leopold Falk, Reval, Rußland, Verfahren zur Herstellung von basischem Blei-

carbonat (Bleiweiß), dadurch gekennzeichnet, daß man neutrales Bleicarbonat bei Ggw. von Bleiacetatlg. mit granuliertem oder fein verteiltem metallischem Blei unter Luftzutritt behandelt.

Kl. 22 g. Nr. 265902 vom 25/12. 1912. [11/10. 1913].

Leopold Schütze, Leipzig-Eutritzsch, und Robert Fischer, Leipzig-Reudnitz, Druckfarbe, insbesondere für den Buchdruck. Es hat sich ergeben, daß ein besonders geeignetes Bindemittel sich dadurch erhalten läßt, daß man Eiweißstoffe, die durch Zusatz von Alkalien oder alkal. Salzen emulgiert, bezw. gelöst sind, mit einer Ölsulfosäure oder Salzen einer solchen digeriert, wobei zur besseren Emulgierung noch geeignete Mittel, wie z. B. äth. Öle, zugesetzt werden können. Mit diesem Bindemittel werden für den jeweiligen Verwendungszweck geeignete Farben oder Farbstoffe, insbesondere organische Farbstoffe u. aus solchen erhaltene Lacke, gemischt, u. zwar empfiehlt es sich, sie in Pastenform anzuwenden, um ihre gute Verteilung in dem Bindemittel zu sichern.

Kl. 22 h. Nr. 265852 vom 5/1. 1913. [13/10. 1913].

Internationale Celluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin, Verfahren zur Herstellung von Celluloseformiatlösungen. Als Lösungsmittel werden Lsgg. von ein- oder mehrwertigen Phenolen verwendet.

Kl. 22 h. Nr. 265911 vom 5/1. 1913. [11/10. 1913].

Internationale Celluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin, Verfahren zur Herstellung von Celluloseformiatlösungen. Man kann Celluloseformiat in Fl., welche es allein für sich nicht aufzulösen vermögen, l. machen, indem man Chloralhydrat oder Chloralalkoholat in diesen Fl., z. B. W., zur Auflösung bringt. Das Celluloseformiat kann aus den Lsgg. in beliebiger Form abgeschieden werden, z. B. durch geeignete Fällmittel als plastische M., oder durch Einspinnen in ein Fällbad als Faden, durch Vergießen auf Unterlagen als Film, durch Verstreichen auf beliebige Gegenstände als Lackschicht.

Kl. 23 b. Nr. 266034 vom 11/4. 1911. [15/10. 1913].

Heinrich Neumann, Graz, Verfahren zur Reinigung von Kohlenwasserstoffen oder ihren Gemischen, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial mit der wss. Lsg. oder Suspension eines Teerfarbstoffs vermischt wird, gegebenenfalls unter Zusatz einer geringen Menge einer S., bezw. einer Base.

Kl. 23 b. Nr. 266132 vom 21/4. 1912. [17/10. 1913].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 22/4. 1911 ist anerkannt.)

Thomas Stewart Hamilton, Kansas City, Missouri, V. St. A., Verfahren zur Reinigung von Petroleum o. dgl., bei welchem das Öl unter hohem Druck und in fein verteiltem Zustande durch eine gesättigte Salzlg., die noch ungel. Salz enthält, unter beständigem Umrühren hindurchgeleitet wird. Man läßt die auf der Salzlg. schwimmende Emulsion beim Abziehen aus dem Reinigungsbehälter in angemessener Höhe und kräftigem Strom frei herabfließen, so daß sich das reine Öl von den emulsionsförmig beigemengten Stoffen trennt, worauf das Öl der Einw. von trockener Luft unterworfen und unter hohem Druck durch ein Filter getrieben wird.

Kl. 28 a. Nr. 265855 vom 6/3. 1913. [14/10. 1913].

Röhm & Haas, Darmstadt, Verfahren zum Gerben von Häuten und Fellen, dadurch gekennzeichnet, daß als Gerbstoffe die Prodd. verwendet werden, welche

in bekannter Weise aus Phenolen durch Einw. von neutralen Sulfiten und Formaldehyd entstehen, indem man sie entweder allein oder in Verbindung mit den bekannten Gerbmethoden auf die Blößen einwirken läßt.

Kl. 28a. Nr. 265912 vom 9/7. 1912. [13/10. 1913].

Josef Maier, Passau-Grünau, Niederbayern, *Aus Wachs, Paraffin und Terpentin bestehendes Imprägniermittel für Leder*. Außer gelbem Bienenwachs wird Japanwachs, an Stelle von gewöhnlichem Paraffin sogenanntes Schottisch-Paraffin und an Stelle von dünnflüssigem Terpentin dickflüssiges, sogenanntes Venezianisch-Terpentin und ferner noch ein beträchtlicher Zusatz von Leinöl verwendet.

Kl. 28a. Nr. 265913 vom 26/4. 1912. [14/10. 1913].

Oskar Trebitsch, Wien, *Verfahren zum Appretieren und Färben von Leder aller Art*. Das Leder wird mit Lsgg. von nichtkoagulierbaren Eiweißstoffen tierischer oder pflanzlicher Herkunft oder deren Gemengen oder Abbauprodukten nach dem Gerben behandelt.

Kl. 28a. Nr. 265914 vom 17/3. 1912. [11/10. 1913].

Paul F. Reinsch, Erlangen, Bayern, *Gerbmittel*. Es wird eine durch Umsetzung einer Lsg. von Eisenchlorid mit Magnesiumcarbonat hergestellte Chlormagnesium enthaltende Eisenoxychloridlsg., der gegebenenfalls Aluminiumchloridlsg. zugesetzt ist, bei der Herst. von Leder als Gerbmittel verwendet.

Kl. 28a. Nr. 265915 vom 29/1. 1913. [13/10. 1913].

Röhm & Haas, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung gerbender Stoffe*, dadurch gekennzeichnet, daß man alkalilösliche Kondensationsprodukte aus Phenolen oder deren Substitutionsprodukten mit Formaldehyd, bezw. dessen Äquivalenten in Ggw. von neutralen Sulfiten mit Formaldehyd behandelt oder die Lsg. obiger Kondensationsprodukte in Alkali mit Formaldehydisulfit in Rk. bringt.

Kl. 28a. Nr. 266139 vom 4/2. 1912. [17/10. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Gerben tierischer Häute*. Es wurde gefunden, daß die Kondensationsprodukte von Kresolsulfosäuren, welche aus diesen durch Erhitzen unter Wasserabspaltung bei Ggw. oder Abwesenheit von die Kondensation befördernden Mitteln, wie Phosphoroxchlorid, Phosphortrichlorid usw., erhältlich sind, sich zum Gerben tierischer Häute eignen. Als Ausgangsmaterialien für die Darst. dieser Kondensationsprodukte sind die durch Sulfurierung der drei isomeren Kresole oder deren Gemischen erhältlichen Sulfosäuren verwendbar. Statt der Kresolsulfosäuren kann man — wenn auch weniger vorteilhaft — deren Salze verwenden. Die so erhältlichen Gerbstoffe sind in freiem Zustande sirupöse, in W. unl. Substanzen, deren farblose Alkalisalze amorph u. in W. unl. sind.

Kl. 39b. Nr. 265923 vom 29/2. 1912. [13/10. 1913].

The Bourne Rubber Company Limited, London, *Verfahren zur Herstellung formbarer Massen aus geschmolzenen Kautschukabfällen*, darin bestehend, daß man die Kautschukabfälle unter Umrühren auf Temp. von annähernd 300° erhitzt, nach dem Abkühlen Schwefel zumischt u. sodann weiter auf höhere Temp. erhitzt, bis die M. ihre klebrigen Eigenschaften verloren u. die Form harter Körper angenommen hat.

Kl. 39b. Nr. 266153 vom 26/5. 1912. [17/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 264820; C. 1913. II. 1443.)

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 Analogen erhältlichen kautschukartigen Substanzen zu verhindern*, darin bestehend, daß man diese Substanzen anstatt mit alkalisch reagierenden Mitteln hier mit gerbstoffartigen Prodd. behandelt.

Kl. 40a. Nr. 265327 vom 7/3. 1912. [15/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 245681, C. 1912. I. 1526.)

H. Specketer, Griesheim a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Zink durch Destillation*, gekennzeichnet durch die Verwendung eines Drehrohrofens in Verb. mit einer leicht abstellbaren Feuerung (z. B. Kohlenstaubeuerung, Gasfeuerung u. dgl.) und einer Quelle für nichtoxydierend wirkende Gase zur Austreibung der Zinkdämpfe während der Reduktionsperiode.

Kl. 40a. Nr. 265769 vom 19/2. 1913. [11/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 264373; C. 1913. II. 1188.)

Auguste Henri Perret, Cires-les-Mello, Oise, Frankr., *Verfahren zur Bearbeitung von Mineralien, die Vanadin, Molybdän, Wolfram oder andere Metalle enthalten, deren höchste Oxydationsstufen in wässrigen oder schmelzflüssigen Lösungen von Alkalien oder Alkalicarbonaten löslich sind*. Die die Metalloxyde enthaltenden Lsgg. werden zwecks Ausfällung des Siliciums einer Behandlung mit Aluminiumsalzen unterworfen.

Kl. 40a. Nr. 265805 vom 7/3. 1912. [15/10. 1913].

Pierre Ferrère, Paris, *Einrichtung zur Verdichtung von Zinkdämpfen, die durch Reduktion von reinem Zinkoxyd in geeigneten Retorten erhalten wurden*. Die Einrichtung unterscheidet sich von den bisher zur Verdichtung oder Verbrennung von Zinkdämpfen benutzten Öfen dadurch, daß sie, wenn sie zur Herstellung von metallischem Zink benutzt wird, eine genaue Regelung der Temp. in den Verdichtungsvorlagen zuläßt. Diese Temperaturregelung kann entweder, wenn die Verdichtungsvorlagen mittels elektrischer Heizwiderstände beheizt werden, durch Regelung der Stromstärke oder, wenn die Beheizung auf anderem Wege erfolgt, durch zweckentsprechendes Öffnen oder Schließen von Öffnungen in den Wänden von Kammern bewirkt werden, in denen diese Verdichtungseinrichtungen liegen. Wird die Einrichtung zur Herst. von Zinkweiß benutzt, so werden die Verdichtungseinrichtungen durch einen Brenner ersetzt, der mit Luft u. Wasserdampf gespeist wird, u. an den sich ein Erhitzer anschließt, dessen Temp. geregelt werden kann.

Kl. 40b. Nr. 265924 vom 19/12. 1911. [14/10. 1913].

Wilhelmine de l'Or, Berlin, *Harte Aluminiumlegierung*, bestehend aus etwa 8 $\frac{1}{2}$ % Aluminium, etwa 11% Blei u. etwa 5% Glas.

Kl. 49r. Nr. 265744 vom 28/1. 1913. [11/10. 1913].

Jeanne Kreissig, Berlin-Wilmersdorf, *Lötverfahren*. Auf ein verbrennbares Gewebe von Faserstoffen, welches mit KW-stoffen, einer mechanischen Wärmemischung oder einer chemischen Verb. durchtränkt oder bestrichen ist, wird die Lötmasse aufgetragen u. hierauf das Gewebe entzündet.

Kl. 53i. Nr. 266001 vom 11/1. 1913. [14/10. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 264996; C. 1913. II. 1445.)

Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung*

von *Trockenhefe mit Röstaroma*, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung von Frischhefe mit Hefeextrakt einer schnellen Trocknung unterworfen wird.

Kl. 55b. Nr. 266096 vom 9/8. 1912. [15/10. 1913].

Robert Wilhelm Strehlenert, Nol, Schweden, *Verfahren zur Gewinnung sowohl der organischen, als auch der anorganischen Bestandteile der Ablauge von Sulfitcellulosefabriken*. Bei der Oxydation der in der Lauge enthaltenen schwefligen S. unter hohem Druck und hoher Temp. durch Luft oder Sauerstoff vermag die entstehende Schwefelsäure die Lignosulfinsäuresalze zu zersetzen; dabei fällt die Ligninsubstanz als hellbraunes Pulver aus.

Kl. 55b. Nr. 266112 vom 7/7. 1912. [17/10. 1913].

Reinhart Blochmann, Königsberg i. Pr., *Verfahren zum Unschädlichmachen der Ablaugen der Sulfitcellulosefabrikation*. Die schweflige S. enthaltende, h. Kocherablauge wird längere Zeit mit Metallen, z. B. Eisen oder Zink, und mit zur Neutralisation der freien S. ausreichenden Mengen von Basen zusammengebracht, und die stattfindende Reduktion der schwefligen S. zu Schwefelwasserstoff wird für die Gewinnung von Schwefeleisen benutzt.

Kl. 57b. Nr. 265819 vom 6/4. 1913. [11/10. 1913].

Aktien-Gesellschaft für Buntpapier- und Leimfabrikation, Aschaffenburg, *Verfahren zur Prüfung photographischer Fixierbäder auf ihre Brauchbarkeit mittels Reagenspapiers*. Die Prüfung erfolgt durch Einlegen eines mit Halogensilberemulsion überzogenen, geeignet grundierten Papiers in das betreffende Bad. Als geeignete Papiere dienen solche, die entweder intensiv gefärbt oder mit einer Metallschicht versehen sind, ferner weiße Papiere, die schwarz oder farbig mit Buchstaben, Zahlen, Mustern usw. bedruckt sind. Durch den Emulsionsüberzug erscheinen derartige Papiere hell (weiß bis grünlich); nach dem Einlegen in ein wirksames Fixierbad kommt, durch das Weglösen des Halogensilbers, der Untergrund zum Vorschein. Tritt dies nicht ein, so ergibt sich daraus, daß das Bad ausgebraucht u. wirkungslos ist.

Kl. 82b. Nr. 265625 vom 16/1. 1912. [11/10. 1913].

C. G. Hanbold jr., G. m. b. H., Chemnitz, *Vorrichtung zum Stillsetzen einer Schleuder nach einer bestimmten Anzahl von Umdrehungen*. Der Einrückhebel wird durch ein Gewicht unter der Einw. eines Flüssigkeitshemmerwerks in Schließbewegung versetzt und nimmt nach Überwindung eines Spielraumes die Schaltstange mit.

Kl. 85a. Nr. 265717 vom 26/11. 1911. [13/10. 1913].

Wilhelm Vieweg, Breslau, *Vorrichtung zur Herstellung kohlen-sauren Wassers*. Es sind mehrere Misch- u. Entlüftungsgefäße von gleichem Rauminhalt miteinander abwechselnd senkrecht untereinander, durch abschließbare Kanäle verbunden, angeordnet. Die Hähne, Ventile oder Schieber dieser Verbindungskanäle stehen gemeinschaftlich mit denen des Abfußstutzens an dem untersten und dem mit dem Vakuum in Verb. stehenden Stutzen des obersten Gefäßes mittels eines Gestänges oder in sonstwie geeigneter Weise mit einem Schwimmer in dem untersten Gefäß derart in Verb., daß die untereinanderliegenden Kanäle miteinander abwechselnd selbsttätig geöffnet u. geschlossen werden, je nachdem sich der Schwimmer oben oder unten befindet.

Kl. 85b. Nr. 265718 vom 31/12. 1911. [11/10. 1913].

Jean Han und **Alexandre D. Polizu-Micsunesti**, Berlin, *Mittel zur Ab-*

scheidung von Kesselstein und zur Erzielung gleichmäßigen Siedens. In einer Mischung von kaustischer Soda, Glaubersalz u. Ammoniak mit eventuellem Wasserzusatz wird Naphthalin fein verteilt und dann werden der Lsg. calcinierte Soda, Alaun u. Ultramarin hinzugemischt.

Bibliographie.

- Armstrong, E. F., Die einfachen Zuckerarten und die Glucoside. Übersetzung der 2. Englischen Ausgabe von Unna. Berlin 1913. 8.
- Arrhenius, S., Das Werden der Welten. Aus dem Schwedischen übersetzt von L. Bamberger. 13. Tausend. Leipzig 1913. gr. 8. XI und 231 SS. mit 60 Figuren. Mark 5.
- Benedict, F. G., The Composition of the Atmosphere, with special reference to its Oxygen Content. Washington 1912. roy. 8. III and 115 pg. with 1 plate. Mark 10.
- Bersch, W., Taschenbuch der Chemischen Technologie. 2 Bände (I: Anorganische, II: Organische Stoffe). Wien 1913. 8. 480 und 480 SS. mit 155 Figuren. Leinenband. Mark 6.
- Boys, C. V., Seifenblasen, ihre Entstehung und ihre Farben. Vorlesungen über Capillarität. Deutsche Ausgabe von G. Meyer. 2., vermehrte Auflage. Leipzig 1913. gr. 8. VIII u. 152 SS. mit 2 Tafeln (1 coloriert) u. 79 Figuren. Mark 5.
- Cassuto, L., Lo stato colloidale della Materia. Livorno 1913. 8. 386 pg. Mark 6,50.
- Centnerszwer, M., Das Radium und die Radioaktivität. Leipzig 1913. 8. III u. 96 SS. mit 33 Figuren. Leinenband. Mark 1,25.
- Drucker, C., Molekularkinetik und Molekularassoziation als physiko-chemische Grundvorstellungen. Leipzig 1913. 8. 33 SS. Mark 1,80.
- Einstein, A., und Grossmann, M., Entwurf einer verallgemeinerten Relativitätstheorie und einer Theorie der Gravitation. Leipzig 1913. gr. 8. 38 SS. Mark 1,20.
- Handbuch der Arbeitsmethoden in der Anorganischen Chemie. Bearbeitet von K. ARNDT, P. A. GUYE, F. KRAFFT, W. RAMSAY u. a., herausgegeben von A. Stähler. (5 Bände.) Bd. III: Allgemeiner Teil: Physikochemische Bestimmungen. 1. Hälfte. Leipzig 1913. gr. 8. X u. 692 SS. mit 354 Figuren. Halbfranzband. Mark 25.
Band I (Allgemeiner Teil: Das anorganisch-chemische Laboratorium und seine Ausstattung; mechanische Operationen). 799 SS. mit 1064 Figuren. Halbfranzband. Mark 28.
- Heberle, J. B., Das Wesen der Schwerkraft, Elektrizität, chemischen Affinität, des Magnetismus u. a. München 1913. 8. 83 SS. Mark 3.
- Hempel, W., Gasanalytische Methoden. 4., vermehrte Auflage. Braunschweig 1913. gr. 8. XIII u. 427 SS. mit 167 Figuren. Mark 11.
- Herzfeld, J., Das Färben und Bleichen von Baumwolle, Wolle, Seide, Leinen etc. 2., neubearbeitete Auflage. (3 Teile.) Teil III: Praxis der Färberei, von B. WUTH. (10 Lieferungen.) Berlin 1913. gr. 8. mit Figuren. — Lieferung 6: SS. 273—320. Jede Lieferung Mark 1.
Teil I u. II. 1900—1905. 235 u. 400 SS. mit Figur. Mark 28.
- Hlasiwetz, H., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 15. Aufl., ergänzt und mit Anhang versehen von G. Vortmann. Leipzig und Wien 1913. 8. VI und 55 SS. Mark 1.

- Hoppe, J.**, Analytische Chemie. I. Quantitative Analyse. 2. Aufl. Berlin und Leipzig 1913. 12. 148 SS. mit 7 Tabellen. Leinenband. Mark 0,90.
- Hübötter**, Beiträge zur Kenntnis der Chinesischen, sowie der Tibetisch-mongolischen Pharmakologie. Wien 1913. gr. 8. 324 SS. mit Figuren. Mark 12.
- Kayser, E.**, Lehrbuch der Geologie. (2 Teile.) Tl. II: Geologische Formationskunde. 5. Auflage. Stuttgart 1913. gr. 8. VIII u. 852 SS. mit 97 Tafeln u. 190 Figuren. Mark 22.
Teil I (Allgemeine Geologie). 4. Aufl. 1912. 893 SS. mit 611 Figuren. Mark 22,40.
- Linck, G.**, Grundriß der Krystallographie für Studierende u. zum Selbstunterricht. 3. Auflage. Jena 1913. gr. 8. VIII u. 272 SS. mit 3 colorierten Tafeln und 631 Figuren. Mark 11,50.
- Loschmidt, J.**, Konstitutionsformeln der Organischen Chemie in graphischer Darstellung. Herausgegeben von **R. Anschütz**. Leipzig 1913. 8. 154 SS. mit 1 Bildnis und 384 Figuren. Leinenband. Mark 5.
- Margival, F.**, Les Colles. Paris 1913. 8. 160 pg. av. 11 figures. Mark 2.
- Medicus, L.**, Einleitung in die Chemische Analyse. (4 Hefte.) Heft 3: Kurze Anleitung zur Gewichtsanalyse. 6. Auflage. Tübingen 1913. 8. VIII u. 208 SS. mit 12 Figuren. Mark 2.
Heft 1 (Qualitative Analyse). 15. Aufl. 1910. 193 SS. mit Fig. Mark 2.
— Heft 2 (Maßanalyse). 10. Aufl. 1911. 235 SS. mit Fig. Mark 2,40. —
Heft 4 (Technisch-chemische Analyse). 2. Aufl. 1906. 129 SS. mit Fig. Mark 2.
- Mewes, B.**, Theorie und Praxis der Großgasindustrie. Neue Ausgabe. Band I. 1. Hälfte: Geschichtliche Entwicklung der Prinzipien der Mechanik u. Physik; Grundgesetze der Thermodynamik. Leipzig 1913. Lex. 8. SS. VIII u. 1 bis 403 mit 90 Figuren. Mark 13.
- Mezger, Chr.**, Die Chemie als mathematisches Problem. Metz 1913. 8. IV und 108 SS. Mark 3.
- Müller, G.**, Lehrbuch der Pharmakologie für Tierärzte. 2., neu bearbeitete Auflage. Hannover 1913. gr. 8. VIII u. 483 SS. mit 72 Figuren. Mark 13.
- Ollivier, H.**, Cours de Physique Générale. Leçons professées à la Faculté des Sciences de Lille. (3 volumes.) Vol. II: Thermodynamique et étude de l'énergie rayonnante. Paris 1913. gr. in-8. 295 pg. av. 112 figures. Mark 8,50.
- dal Piaz, A.**, Die Obstweinsbereitung nebst Obst- und Beerenbranntweinbrennerei. 2. Auflage. Wien 1913. 8. VIII u. 330 SS. mit 70 Figuren. Mark 4,50.
- Partington, J. R.**, Textbook of Thermodynamics. With special reference to Chemistry. London 1913. 8. 554 pg. with figures. cloth. Mark 14,50.
- Rüdorff, Fr.**, Grundriß der Chemie. Ausgabe B (Bearbeitung von **A. Kranse**). 16. Auflage. Berlin 1913. 8. VIII u. 310 SS. Mit Holzschnitten und einer Spektraltafel. Leinenband. Mark 4.
- Sabatier, P.**, Die Hydrierung durch Katalyse. Leipzig 1913. 8. 20 SS. Mark 1,80.
- Tunmann, O.**, Pflanzenmikrochemie. Hilfsbuch beim mikrochemischen Studium pflanzlicher Objekte. Berlin 1913. gr. 8. XX u. 631 SS. mit 137 Figuren. Mark 18,50.
- Unna, P. G.**, Biochemie der Haut. Jena 1913. Lex. 8. VIII u. 107 SS. Mark 3.
- Urbain, G.**, Einführung in die Spektrochemie. Übersetzung aus dem Französischen von **U. Meyer**. Dresden 1913. gr. 8. VIII u. 213 SS. mit 9 Tafeln und 4 Figuren. Mark 9.
- Wiltner, F.**, Die Seifenfabrikation. 7., vermehrte Auflage. Wien 1913. 8. VIII u. 256 SS. mit 52 Figuren. Mark 3.