

## Apparate.

Richard Ascher, *Eine neue Kühlerform*. Bei der neuen *Kühlerform* ist ein T-förmiges Ansatzstück unter einem Winkel von  $60^\circ$  fest mit dem Kühlerrohr verbunden. Der App. ist von der Firma ALBERT DARGATZ, Hamburg, zu beziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 408. 11/7. [23/6.] Hamburg.) JUNG.

A. Whitaker, *Eine Verbesserung an Gasthermostaten*. Um das Hängenbleiben von Quecksilber und das Flackern der Flamme durch emporsteigende Gasblasen zu vermeiden, wird die Capillare am Ende ausgeschliffen, so daß die Wandung im Winkel von  $135^\circ$  nach außen abgeschrägt ist. Das weite Rohr wird konisch ausgezogen und der Capillare möglichst angenähert. Der App. ist bei A. GALLENKAMP & Co., London, erhältlich. (Chem. News 107. 242—43. 23/5.) JUNG.

William Mansfield Clark, *Ein Feuchtigkeitsregulator*. Der App. besteht aus einer mit Luft gefüllten Kugel und aus einem mit Luft gefüllten zylinderförmigen Gefäß, das mit einem dünnen Baumwollgewebe überzogen ist. Beide Gefäße stehen durch eine mit Quecksilber gefüllte Capillare in Verbindung. Das Baumwollgewebe wird durch ein Wasserreservoir stets feucht gehalten. Bringt man den App. in einen Strom der feucht zu haltenden Luft, so kühlt sich die Luft in dem zylinderförmigen Gefäß infolge der Verdunstung des Wassers ab, wenn die Luft ungesättigt war. Infolge der dadurch bewirkten Verschiebung des Quecksilbers in der Capillare wird ein elektrischer Strom ausgeschaltet und damit eine Wasser- oder Wasserdampfzuführung in Tätigkeit gesetzt. (U. S. Department of Agriculture. Bureau of animal industrie. Circulars 211. 1—6. 26/4. [22/1.\*] Washington. Sep. vom Vf.) MEYER.

Guéritot, *Über ein thermoelektrisches Manoskop von großer Empfindlichkeit*. In dem Knie einer gebogenen Röhre, deren Schenkel abwärts gerichtet sind, befindet sich ein elektrisch geheizter Draht, der die umgebende Luft auf höhere Temp. bringt. In den Schenkeln des Rohres sind im gleichen Abstände von dem Heizdraht die beiden Lötstellen eines Thermoelements angebracht. Wenn sich die Luft im Innern der Röhre in Ruhe befindet, steigt die heiße Luft nach dem höchsten Punkte der Röhre, und das Thermoelement gibt keinen Ausschlag. Bewegt sich aber die Luft in der Röhre durch geringe einseitige Druckänderungen, so entsteht im Galvanometer ein Ausschlag. Es lassen sich auf diese Weise äußerst geringe Druckänderungen nachweisen, bis zu einem Millionstel mm Hg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1974—75. [30/6.\*]) MEYER.

Erich Tiede, *Ein Kathodenstrahlvakuumofen*. Vf. gibt einleitend eine kritische Übersicht über die bisher bekannten *Vakuumöfen* mit elektrischer Heizung und beschreibt dann einen selbstkonstruierten Ofen, bei dem die Heizung durch die thermische Wrkg. eines schnellen *Kathodenstrahlenbündels* beim Auftreffen auf Materie bewirkt wird. In den eisernen Sockel *f* (siehe Fig. 16) ist der Glasschliff *g*

eingesetzt; auf das (schraffiert gezeichnete) Messingrohr *e*, das in *g* eingekittet ist, läßt sich die Anode (aus Al, Durchmesser 48 mm, Höhe 15 mm) aufschieben. Zur

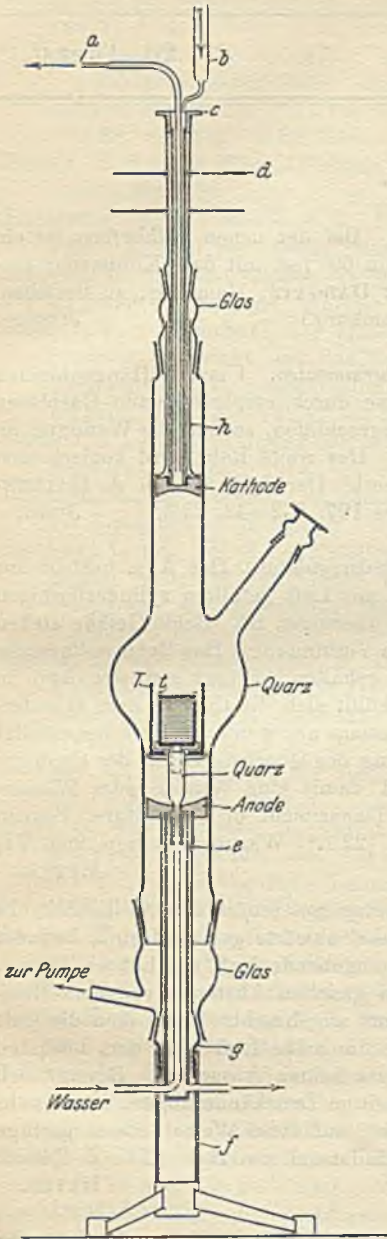


Fig. 16.

Kühlung der Anode kann *e* bis in den massiven Teil der Anode hinein durch eingelötete Messingröhren von fließendem W. durchspült werden. Die in der Mitte durchbohrte Anode trägt ein Quarzrohr (7 cm lang, 1 cm Querschnitt), das oben als Träger für den Schutztiegel *T* (z. B. Porzellan) ausgebildet ist. Der Abstand zwischen Anode u. Tiegelboden beträgt 3 cm. Der Tiegel *t*, in dem sich die zu schmelzende Substanz befindet, wird von einem weiteren kleinen Quarzträger getragen, der durch eine Bohrung von *T* geschoben ist. Das Hauptgefäß ist ein in der Mitte kugelförmig aufgeblasenes Quarzrohr (47 cm lang, Wandstärke 1,5 mm), das von dem auf *g* aufgeschliffenen Glasschliff getragen wird, an dem sich der Auslaß zu den Vakuumpumpen befindet. Die Kathode (aus Al; Durchmesser 35 mm, Höhe 15 mm, Krümmungsradius 10 cm), die durch ein bei *c* in ein Glasrohr eingekittetes Messingrohr gehalten wird, kann mittels zweier Glasschliffe in das Quarzrohr eingesetzt werden. Das Messingrohr wird durch W., das aus *b* eintropft u. durch *a* abgesaugt wird, gekühlt. *h* ist ein Schutzrohr aus Glas, das auch die Kathode auf der Oberseite umschließt. Die Glasscheiben *d* verhindern, daß von der bei *c* angelegten Hochspannung etwa ausgehende Gleitfunken das Rohr gefährden. Die Quarkugel ist mit Schaurohr versehen. Die elektrische Energie wurde mittels Induktors (Schlagweite 20 cm) unter Benutzung eines Wehneltunterbrechers bei mittlerer Belastung von 15 Ampère erzeugt. Je nach der zur Verfügung stehenden elektrischen Energie lassen sich beliebig hohe Temp. erzielen; der Wärmeeffekt tritt hierbei in der Substanz selbst ein. Wählt man als Tiegelaustrüfung dieselbe Substanz wie die zu untersuchende, so fällt die Gefahr einer Verunreinigung fort. Ein Magnet dient zur Regulierung der Richtung des Kathodenstrahlenbündels.

Eisen, Nickel, *Chrom*, *Platin* und andere Metalle konnten mit Leichtigkeit momentan geschmolzen werden, desgleichen amorphes, pulverförmiges *Bor* und (in kleinerer Menge) *Tantal*. Aus  $\text{CaC}_2$  ließ sich reines Calciummetall erhalten, das

an den Tiegelrand destillierte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2229—33. 12/7. [21/6.] Berlin. Univ. Chem. Inst.)  
BUGGE.

**W. Kopaczewski**, *Über einen analytischen Dialysator*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 918; C. 1913. I. 1609.) Der vom Vf. konstruierte App. (Fig. 17) ermöglicht 1. eine rasche Dialyse in reinem und fließendem W., 2. die Dest. des W., 3. die Konzentration der dialysierbaren Bestandteile. — Der App. besteht aus drei Teilen, *A*, *B* und *C*, die sterilisierbar sind. Teil *A* ist der Dialysator, welcher in eine Röhre ausläuft, die einen Zweivegehahn besitzt. Durch diesen Hahn *R* kann der Dialysator entweder mit dem Kolben *B* in Verbindung treten, wodurch der Abfluß des W. aus dem Dialysator reguliert wird, oder mit der seitlichen, zur Probenentnahme dienenden Röhre in Verbindung gesetzt werden. Teil *B* ist ein Kolben aus Jenaer Glas, der durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Die eine Durchbohrung trägt die Dialysatorröhre, die andere ein gebogenes, zur Pumpe führendes Rohr, die dritte eine mit den Kühlern in Verbindung stehende Röhre aus Zinn. Teil *C* besteht aus 2 Soxhletkühlern aus Zinn, die durch eine zinnerne Röhre von der Form eines Y miteinander verbunden sind.

In den Kolben *B* gibt man so viel W., als man Dialysat zu haben wünscht, verschließt den Kolben, hängt den Kollodiumsack ein, füllt diesen mit der zu dialysierenden Fl., schließt den Dialysator und biegt die Zinnröhren derart, daß die beiden Kühleröffnungen *a* und *b* in die seitlichen Arme des Dialysators hineinkommen. Man schließt *R*, öffnet *r*, evakuiert, schließt *r*, bringt das W. in *B* zum Sieden und stellt die Temp. auf ca. 40° ein.

Wenn der App. unter gewöhnlichem Druck arbeitet, so liefert er pro Tag 7—8 l W. von der Leitfähigkeit  $1,2-1,6 \cdot 10^{-6}$ , wenn er im Vakuum bei 40—45° arbeitet, 3—4 l W. von der Leitfähigkeit  $0,6-0,7 \cdot 10^{-6}$ . Wenn der Zwischenraum zwischen Kollodiumsack u. Dialysatorwandung etwa 300—400 ccm faßt, so wird sich das W. pro Tag 10—20-mal erneuern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1853—55. [16/6.\*]; Biochem. Ztschr. 54. 27—29. 31/7. Inst. PASTEUR. Paris.) DÜSTERBEHN.

**O. Wentzki**, *Stickstoffbestimmungsapparat*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 26. 143; C. 1913. I. 1081.) Bei dem App. sind im Gegensatz zu dem von FRIEDRICH'S Absorptionsgefäß und Gasmessrohr beweglich durch ein Schlauchstück verbunden. Das Absorptionsgefäß unterscheidet sich von der SCHIFF'Schen Bürette dadurch, daß oberhalb des Hahnes eine Kugel angeschmolzen ist, die im unteren Teil mit einem Stutzen zur Befestigung des Schlauches einer Niveauflasche, am höchsten Punkt mit einem rechtwinkligen Glasrohr versehen ist, durch das mit Hilfe eines Schlauchstücks und einer Capillare das Absorptionsgefäß mit dem Meßrohr verbunden wird. Ein Dreiwegehahn im Capillarrohr gestattet ein bequemes Füllen der Kugel und des Meßrohres mit der Sperrflüssigkeit. Der App. wird von der Firma Dr. BACHFELD & Co., Frankfurt a. M., in den Handel gebracht. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 400. 4/7. [27/5.])  
JUNG.

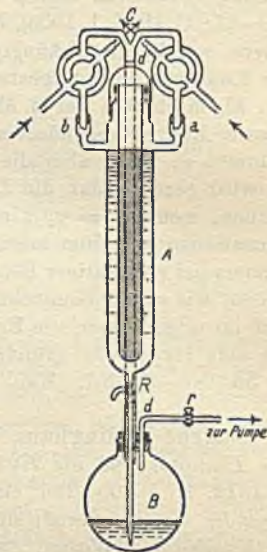


Fig. 17.

„Volumen-Luftmesser“. Der im Original abgebildete App. „Superior“ ermöglicht eine Kontrolle der Leistung von Kompressoren und des Preßluftverbrauchs. Hergestellt von BOPP & REUTHER, Mannheim-Waldhof. (Chem.-Ztg. 37. 719. 14/6.)  
HÖHN.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Nicolas de Kolosowski, *Bemerkung zu einer Abhandlung der Herren L. Gay und F. Ducelliez über die chemische Interpretation der singulären Punkte*. L. GAY und F. DUCELLIEZ hatten zu zeigen versucht (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 320—24; C. 1913. I. 1905), daß die singulären Punkte (Maxima, Minima etc.) in der Kurve, welche die Abhängigkeit einer Eigenschaft eines binären Fl.-Gemisches von der Konzentration dargestellt, mehr von der Art der graphischen Darst. als von den Eigenschaften der fl. Mischung abhängt. Sie hatten das an den Volumina von Wasser-Essigsäuregemischen zu zeigen versucht und als Ordinate einmal das Volumen  $v$ , dann aber die Kontraktion  $[v_1 x + v_2 (100 - x)] - v \cdot 100$  aufgetragen. Es wird gezeigt, daß die Maxima dieser beiden Kurven nur dann zusammenfallen können, wenn  $v_1 = v_2$  wird, daß sie also im allgemeinen bei verschiedenen Konzentrationen auftreten müssen. Trotzdem darf man aus dem Auftreten derartiger Maxima bei vorsichtiger Betrachtung Schlüsse auf die *Eigenschaften der fl. Mischungen* ziehen, wie an der Kontraktions-Konzentrationskurve ausführlich gezeigt wird. Man darf im allgemeinen alle Ergebnisse, die sich direkt auf Beobachtungen, nicht aber auf eine Hypothese gründen, graphisch darstellen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 648—50. 5/7. [Mai.] St. Petersburg.) MEYER.

Eugene C. Bingham, George F. White, Adrian Thomas und J. L. Cadwell, *Die Fluidität und die Hydrattheorie*. II. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 80. 670; C. 1912. II. 1960.) Bei einer Reihe verschiedener Temp. sind die *Fluiditäten folgender Gemische* ermittelt worden: *Äthylalkohol u. Wasser, Essigsäure u. Wasser, Methylalkohol u. Wasser, Ameisensäure u. Wasser, Dekan u. Hexan, Methyl- u. Äthylalkohol, Essigsäure u. Äthylalkohol, ternäre Gemische von Äthylalkohol, Essigsäure und Wasser und von Äthylalkohol, Methylalkohol u. Wasser*. Beim Vergleich der Fluiditäten sollten nicht Gewichts-, sondern Volumkonzentrationen herangezogen werden. Während die Fluiditätvolumkonzentrationskurven normalerweise linear sein sollten, hat die Abweichung von dem linearen Verlauf in gewissen Gemischen eine bestimmte Bedeutung u. kann unter Umständen als Maß für den Umfang des stattfindenden chemischen Umsatzes dienen.

Die vorliegende Unters. deutet darauf hin, daß Solvate nicht in ihrer Zus. unbestimmt variieren, wie man bisher annahm, sondern daß sie bestimmte chemische Verb. sind, die sich durch Vereinigung der Bestandteile in einfachen molekularen Verhältnissen bilden. Zwischen dem Solvat und seinen Bestandteilen besteht ein dynamisches Gleichgewicht. Die Verss. sprechen dafür, daß bei der Mischung von Alkohol und S. zunächst eine Vereinigung der beiden Stoffe durch Addition stattfindet, u. die *Veresterung* dann langsamer folgt. Ein Maximum in einer Viscositäts-gewichtskonzentrationskurve muß nicht notwendig die Zus. des gebildeten Solvats angeben, und Hydrate, deren B. ohne andere Beweise nur auf dieser Grundlage bisher angenommen worden ist, können unbeachtet bleiben. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 641—73. 24/6. 1913. [9/12. 1912.] Richmond. Virginia U. S. A. Richmond College.)  
JEIMBACH.

L. Gay, *Die adiabatische Entspannung der Flüssigkeiten*. Mit Hilfe der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1070; C. 1913. I. 1905) beschriebenen Anordnung wurden die *adiabatischen Kompressionskoeffizienten  $\gamma$*  verschiedener organischer Fl.

bei verschiedenen Temp. bestimmt und daraus die *isothermen Kompressionskoeffizienten*  $\beta$  berechnet:

	Temp.	$\gamma \cdot 10^{-6}$	$\beta \cdot 10^{-6}$	$\beta \cdot 10^{-6}$ nach früheren Bestst.
Bromäthyl . . . . .	0,4°	74,9 $\pm$ 1	111,4	—
" . . . . .	23°	90,3 $\pm$ 2	135,1	—
Isopentan . . . . .	0°	135,2 $\pm$ 3,5	178,8	—
" . . . . .	23,3°	170,7 $\pm$ 2,5	224,7	—
Cyclohexan . . . . .	25°	84,1 $\pm$ 2	110,8	—
Schwefelkohlenstoff . . . . .	0,4°	50,3 $\pm$ 1,3	78,6	78 und 80
" . . . . .	23,5°	62,9 $\pm$ 1,5	97,7	—
Toluol . . . . .	0,5°	58,5 $\pm$ 1,8	77,8	77
" . . . . .	23,8°	69 $\pm$ 1,8	92,8	89,3
Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	0,4°	62 $\pm$ 0,8	90,2	—
" . . . . .	23,8°	75,6 $\pm$ 2,2	108,5	—
Chloroform . . . . .	0,3°	59,2 $\pm$ 1,8	82,1	101
" . . . . .	23,8°	70,2 $\pm$ 1	103,2	—
Methyläthyläther . . . . .	0,2°	70 $\pm$ 0,8	84,4	—
" . . . . .	22,9°	85,2 $\pm$ 1,3	116,5	—
" . . . . .	13,3°	—	103 (interpol.)	104

(C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1978—79. [30/6.\*])

MEYER.

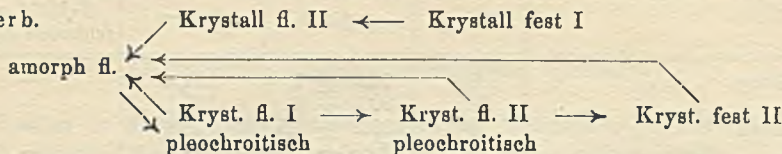
F. B. Hofmann, *Versuche über Benetzung und über das Haften fester Partikel an der Grenze zweier Flüssigkeiten*. An der Grenze W.-Bzl. und W.-Chlf. haften quantitativ feine Pulver von Mennige, Bleiglätte, Bleichlorid, Bleijodid, Bleichromat, Bleiphosphat, Schwefelblei, Bleiweiß, Chlorsilber, Silberjodid, Silbersulfid, Silberbichromat, Silberphosphat, Silbercarbonat, Mercurioxyd, schwarzes u. rotes Schwefelquecksilber, Kalomel, Quecksilberjodid, Tierkohle. Im Anschluß an die Auffassung DES COUDRES, der diese Erscheinung nach QUINCKE auf gleichzeitiges teilweises Benetzen eines festen Körpers durch beide Fl. zurückführt, wurde genauer die Benetzung von Glas durch verschiedene Flüssigkeitspaare (W.-Chlf., W.-Xylol, W.-Petroleum) unter besonderer Berücksichtigung lang anhaltender Berührung von Fl. u. Glas untersucht. Dabei ergab sich ein vollständiges Parallelgehen der Fälle gleichzeitiger teilweiser Benetzung von Glasoberflächen durch zwei Fl. mit den Fällen von Haften sehr dünner Glasplättchen an der Grenze derselben Fl. Durch Vergleichsverss. mit frisch abgespaltenen dünnen Mineralplättchen (Molybdänglanz, Gips, Kalkspat) und mit Pulver derselben Stoffe wurde ferner ermittelt, daß in den Fällen, in denen Körper mit ausgedehnter Oberfläche fest an Flüssigkeitsgrenzen haften, auch ein feines Pulver dieser Stoffe nach dem Schütteln quantitativ an denselben Flüssigkeitsgrenzen festgehalten wird, daß hingegen in solchen Fällen, in welchen dünne Plättchen nur schwach an der Flüssigkeitsgrenze festgehalten werden, nur ein Teil des Pulvers an der Grenze haftet, ein anderer Teil in jene Fl. hineingeht, an welche der Körper mehr adhärirt. Schließlich ist noch das Verhalten einer ganzen Reihe Pulver,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{PbJ}_2$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{AgJ}$ , an der Grenze von W. gegen Äther, Chlf., *i*-Butylalkohol, Bzl.-Xylol, Petroleum, *i*-Amylalkohol, Paraffinöl untersucht worden. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 385—423. 6/6. [14/3.] Prag. Deutsches physiol. Inst.)

LEIMBACH.

D. Vorländer und M. E. Huth, *Über den Charakter der Doppelbrechung pleochroitischer flüssiger Krystalle*. Untersucht wurden: 1. *p*-Anisalamino- $\alpha$ -methylzimtsaurer aktiver Amylester. 2. *p*-Atoxybenzalamino- $\alpha$ -äthylzimtsaurer aktiver Amyl-

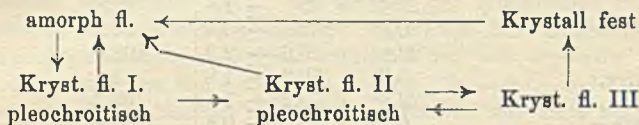
ester. 3. *p*-Äthoxybenzalamino- $\alpha$ -methylzimtsaurer aktiver Amylester. 4. Cholesterylchlorid. Die verschiedenen Formen dieser 4 Verb. u. ihre Übergänge ineinander sind in nachfolgenden Schematas wiedergegeben:

1. Verb.

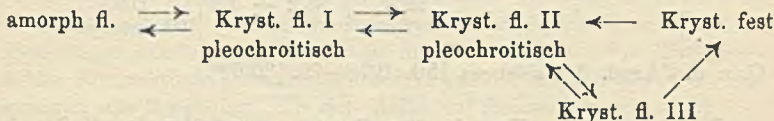


„Krystall fest I“ entsteht beim Umkrystallisieren aus PAc. und geht beim Schmelzen und Wiedererstarren in „Krystall fest II“ über. Dieses und alle seine Vorstufen gehen beim Schmelzen sofort in „amorph fl.“ über:

2. Verb.



3. Verb.



4. Verb.



Die Best. der Drehungsrichtung und des Charakters der Doppelbrechung läßt das Ergebnis früherer Unterss. (Ztschr. f. physik. Ch. 75. 641; C. 1911. I. 611) dahin erweitern, daß der Charakter der Doppelbrechung der pleochroitischen fl. Krystalle auch in denjenigen Fällen negativ ist, wo zwei kristallinisch fl. pleochroitische Phasen an einer und derselben Substanz zur Beobachtung gekommen sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 424—28. 6/6. [4/4.] Chem. Inst. d. Univ. Halle a/S.)

LEIMBACH.

D. Vorländer und M. E. Huth, *Interferenzerscheinungen bei pleochroitischen flüssigen Krystallen im konvergenten polarisierten Licht*. Bei der Unters. von Mischungen des *p*-Cyanbenzalaminozimtsäure-akt.-amylesters mit *p*-Cyanbenzalanisidin (Ztschr. f. physik. Ch. 75. 650; C. 1911. I. 611) hatten Vff. gefunden, daß die *Interferenzfiguren* der stark pleochroitischen und zirkularpolarisierenden fl. Krystallschichten im konvergenten polarisierten Lichte zwischen gekreuzten Nikols in je zwei diagonal gelegenen Quadranten die gleichen, in benachbarten Quadranten aber abweichende Farben zeigten. Die Mittellinie dieser Färbungen bildet mit der Schwingungsrichtung des Polarisators einen Winkel von 45°. Vorliegende Unters. hat gezeigt, daß die Intensität der „*Quadrantenfärbung*“ mit Pleochroismus und Oberflächenfarbe im Zusammenhange steht. Präparate, welche infolge ihrer chemischen Zus., Schichtdicke, Temp. oder Mischung mit anderen Substanzen im auffallenden weißen Licht überwiegend grüne, rote, violette und braunrote Oberflächenfarben haben, geben lebhaftige Quadrantenfärbung. Der Farbton der Quadranten ist aber nicht dem der pleochroitischen Färbung gleich.

Pleochroitische kristallinisch-fl. Substanzen wie Cholesteryläthylcarbonat und Cholesterylchlorid, deren Achsenbilder normal sind, geben bei geringem Zusatz von Cholesterin u. a. Quadrantenfärbung. Andere Cholesterinderivate wie Zimtsäure-

*Hydrozimsäure-, Allylessigsäure- und Salpetersäurecholesterylester* geben in reinem Zustande ohne irgend welche Zusätze die Interferenzerscheinung. Bei tieferer Temp. (bis  $+9^\circ$ ) sind die Farbercheinungen meist lebhafter als in der Wärme. Die schönsten Bilder kommen zustande, wenn die Präparate einige Stunden bei Zimmertemp. gelegen haben. Je dicker die klare Schicht gelungen ist, um so günstiger ist die Interferenzerscheinung. Die Technik der Aufrichtung der flüssigen Krystalle erfordert ziemliche Erfahrung und Übung. Auch muß man die Aufrichtung an der w., dünner fl. Krystallschicht vornehmen. Um Präparate mit länger haltbaren Interferenzfiguren zu bekommen, muß man Mischungen wählen, am besten Mischungen von *Zimsäure-, Hydrozimsäure- oder Allylessigsäurecholesterinester mit Cholesteryläthylcarbonat oder Cholesterylphenylurethan.* (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 723—27. 24/6. [4/4.] Chem. Inst. d. Univ. Halle a. S.) LEIMBACH.

J. Boussinesq, *Über die Existenz einer Oberflächenviscosität in der dünnen Übergangsschicht, die eine Flüssigkeit von einem anstoßenden Fluidum trennt.* (Ann. Chim. et Phys. [8.] 29. 349—57. — C. 1913. I. 1804.) MEYER.

J. Boussinesq, *Anwendungen der Gleichungen der Oberflächenviscosität auf die Oberfläche eines kugelförmigen Flüssigkeitstropfens, der langsam mit gleichförmiger Bewegung in einer unbegrenzten ruhenden Flüssigkeit von geringem spezifischen Gewichte fällt.* (Ann. Chim. et Phys. [8.] 29. 357—64. — C. 1913. I. 1805.) MEYER.

J. Boussinesq, *Geschwindigkeit des langsamen, gleichförmig gewordenen Falles eines kugelförmigen Flüssigkeitstropfens in einer zähen Flüssigkeit von geringem, spezifischen Gewichte.* Theoretische Betrachtungen, die sich im Auszug nicht wiedergeben lassen. (Ann. Chim. et Phys. [8.] 29. 364—71. Juli.) MEYER.

Gerhard C. Schmidt, *Über Adsorption.* Vierte Abhandlung. (3. Abhandlung s. Ztschr. f. physik. Ch. 78. 667; C. 1912. I. 1276.) Es wird eine strengere Ab-

leitung der *Absorptionsisotherme* gegeben:  $\left(\frac{a-x}{v}\right)S = Ke^A\left(\frac{S-x}{S}\right)x$ . Hier bedeutet  $a$  die ursprüngliche Menge des adsorbierenden Stoffes und  $x$  die adsorbierte Menge,  $v$  das Volumen;  $\frac{a-x}{v}$  ist also die Konzentration.  $S$  ist die

Sättigung,  $A$  und  $K$  sind Konstanten. Außerdem kann darauf hingewiesen werden, daß die *Adsorbierbarkeit des Jod- und Quecksilberdampfes mit der Vernichtung der Fluorescenz* durch beigemischte Gase parallel geht. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 674—82. 24/6. [19/4.] Münster i. W. Physikal. Inst.) LEIMBACH.

G. v. Georgievics, *Studien über Adsorption in Lösungen.* IV. Abhandlung: *Über die Bedeutung des  $x$  der Verteilungsformel und die Ursachen der Sorption.* Die Unterss. über die Sorption von Säuren durch Wolle aus wss. Lsg. (vgl. Monatshefte f. Chemie 33. 45; C. 1912. I. 1170) werden fortgesetzt. — Bei An-

wendung der Verteilungsformel  $\frac{x}{\sqrt{C_1}} = K$  erhält man in der Mehrzahl der Fälle nur dann eine gute Konstanz des  $K$ , wenn man für die Verss. mit den verdünnteren Lsgg. einerseits, für jene mit den konzentrierteren Lsgg. andererseits den entsprechenden Wurzelexponenten  $x$  berechnet. Innerhalb der durch die Verss. gegebenen Konzentrationsgrenzen ist  $x$  ein charakteristischer Ausdruck der betreffenden Sorption. Bei der Sorption aus den verdünntesten Lsgg. besteht der Vorgang in

der B. einer starren Lsg. — Zur Ermittlung der noch unbekanntenen  $x$ -Werte für Ameisen-, Malon- und Adipinsäure wurden die früheren Sorptionsverss. mit diesen SS. noch ergänzt. Um einen Vergleich der verschiedenen  $x$ -Werte zu ermöglichen, müssen die Verss. innerhalb desselben molekularen Konzentrationsgebietes liegen. Die neu berechneten  $x$ -Werte sind folgende:

Säure	$x$ -Wert	Koeffizienten für die innere Reibung	Säure	$x$ -Werte	Koeffizienten für die innere Reibung
Salpetersäure . .	6,95	1,0266	Ameisensäure . .	1,89	1,031
Bromwasserstoff . .	6,35	1,032	Bernsteinsäure . .	1,82	—
Chlorwasserstoff . .	5,25	1,067	Adipinsäure . .	1,79	—
Schwefelsäure . .	4,37	—	Essigsäure . .	1,63	1,113
Oxalsäure . .	3	—	Propionsäure . .	1,59	1,1968
Malonsäure . .	2,46	—	Buttersäure . .	1,48	1,28

Die Größe der  $x$ -Werte läuft demnach der Stärke der SS. vollkommen parallel. — *Phosphorsäure* besitzt eine sehr große Sorbierbarkeit, die bei konzentrierteren Lsgg. die aller anderen bisher untersuchten SS. übertrifft. Ihr  $x$  ist aber = 2, also relativ klein; sie kommt daher zwischen Malonsäure und Ameisensäure zu stehen, was ihrer Stärke vollkommen entspricht. — Verss. mit *Benzoessäure* und *Salicylsäure* (wie die Verss. mit  $H_3PO_4$  von A. Diehl) ergeben, daß aromatische SS. nicht durchwegs stärker als Mineralsäuren sorbiert werden. Benzoessäure steht in bezug auf Sorbierbarkeit zwischen Oxal- und Schwefelsäure; Salicylsäure wird aus sehr verd. Lsgg. weniger stark als  $H_2SO_4$ , aus konzentrierteren aber stärker als alle bisher untersuchten SS. sorbiert.  $x$  beträgt bei Benzoessäure 1,78, bei Salicylsäure 2,15.

Die Bedeutung des Wurzelexponenten  $x$  liegt darin, daß er ein Ausdruck für die Sorptionshemmung ist. Findet keine Absorption, sondern nur „Lösung“ im Adsorbens statt, wird also  $x = 1$ , so ergibt die graphische Darst. des Vorganges eine vom Nullpunkte ausgehende gerade Linie, während man bei eigentlicher „Adsorption“ eine Kurve erhält, die schließlich in eine Horizontale übergeht, wenn die Sorptionshemmung im Aufhören der ganzen Sorption (Adsorption + Lösung) bewirkt. Mit Hilfe der  $x$ -Werte und der Sorptionskurve kann man nun auch ein Bild von der Verteilung eines adsorbierten Körpers im Adsorbens selbst gewinnen: bei einem sehr kleinen  $x$  wird die sorbierte Substanz im Adsorbens sehr gleichmäßig verteilt sein, bei einem großen  $x$  hingegen wird sie in stärkerer Verdichtung um die Moleküle des Adsorbens gelagert sein. Bei der Sorption der starken SS. durch Wolle überwiegt die Adsorption, bei jener der schwachen SS. die B. einer festen Lsg. Je stärker eine Säure ist, umso stärker wird sie von Wolle adsorbiert. Bei Zugrundelegung der „Adsorptionsreihe“ an Stelle der „Sorptionreihe“ schwindet auch der früher beim Vergleich mit der inneren Reibung der SS. beobachtete Widerspruch. Die Adsorptionsreihe für die Mineralsäuren ist:



während die Reihenfolge in bezug auf innere Reibung die umgekehrte ist; dasselbe ist bei den einbasischen Fettsäuren (Ameisen-, Essig-, Propion-, Buttersäure) der Fall. Innerhalb einer u. derselben Gruppe ist demnach die Adsorption einer Säure durch Wolle umso größer, je kleiner die innere Reibung ihrer Lsg. ist. — Da sich der Vorgang der Sorption aus Adsorption und Lsg. im Adsorbens zusammensetzt, deren Verhältnis zueinander durch die Größe  $x$  bestimmt wird, so muß auch zwischen Lsg. der SS. im Adsorbens und ihrer inneren Reibung eine Beziehung



bestehen, und zwar die, daß sie parallel laufen müssen. Innerhalb einer u. derselben Gruppe von SS. wird daher jene, welche das kleinste  $\alpha$  und mithin die größte innere Reibung hat, auch in relativ größter Menge von der Wollfaser bei der Sorption gelöst werden. Die große Sorbierbarkeit von SS. mit verhältnismäßig kleinem  $\alpha$  ist durch die Annahme zu erklären, daß durch eine starke innere Reibung die Lsg. im Adsorbens begünstigt wird; jedenfalls wird von 2 gleich starken SS. diejenige von der Wollfaser in größerer Menge aufgenommen, deren Lsgg. eine größere innere Reibung besitzen. Die Stärke der SS. u. die innere Reibung ihrer Lsgg. erscheinen demnach als die 2 Hauptfaktoren, von welchen der ganze Vorgang der Sorption (Lsg. + Adsorption) in quantitativer wie qualitativer Hinsicht beherrscht wird.

Die chemische Anziehung zwischen den Molekülen der Wollsubstanz und den aufgenommenen Säuremolekülen wird erst zur Wirkung kommen, wenn die Konzentration der in der Wollfaser gelösten S. einen gewissen Betrag erreicht hat. In dem Maße, als dann die Sorption fortschreitet, wird auch diese Anziehung — die Adsorption — immer mehr in Erscheinung treten; es wird eine wachsende Verdichtung der aufgenommenen S. um die Keratinmoleküle stattfinden, und die anziehende Wrkg. derselben auf die in der Sorptionslg. befindlichen Säuremoleküle wird geringer, wodurch sich die Sorptionskurve immer mehr der horizontalen nähert. Wenn schließlich die adsorbierten Säuremoleküle den Keratinmolekülen genügend nahe gekommen sind, wird eine chemische Rk. eintreten können, und die Sorptionskurve nahezu oder ganz in eine Horizontale übergegangen sein. Je stärker die betreffende S. ist, umso eher wird eine chemische Rk. eintreten. Die Adsorption ist nur als eine Vorbereitung zur chemischen Rk. aufzufassen, trotzdem es eine chemische Kraft ist, die sie bedingt. Der unklare Ausdruck „*Adsorptionsverbindung*“ sollte daher fallen gelassen werden. — Eine Beziehung zwischen Adsorption u. Oberflächenspannungserniedrigung ist entweder gar nicht vorhanden oder nur von nebensächlicher Bedeutung. Die teilweise Parallellität von Sorption und Oberflächenspannungserniedrigung wird vielleicht durch andere Eigenschaften der SS. bedingt, welche sich häufig in gleicher Reihenfolge abstufen. — Die Wrkg. von SS. auf Bakterien ergibt eine Reihe, welche mit Ausnahme der Oxalsäure mit der Adsorptionsreihe der SS. für Wolle völlig übereinstimmt. Ebenso stimmt die aus der hämolytischen Wrkg. der SS. sich ergebende Reihe mit der Adsorptionsreihe für Wolle überein. (Monatshefte f. Chemie 34. 733—49. 23/5. [6/2.\*] Prag. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe d. Deutschen techn. Hochschule.) HÖHN.

G. v. Georgievics, *Über das Wesen und die Ursachen der Sorption aus wässrigen Lösungen*. Der Inhalt der Arbeit deckt sich im wesentlichen mit vorstehendem Ref. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 269—80. 27/5. [28/3.] Prag. Deutsche techn. Hochschule.) HÖHN.

G. v. Georgievics, *Studien über Adsorption in Lösungen. V. Abhandlung: Lösung, Adsorption, chemische Verbindung, Adhäsion*. (Vgl. die vorstehenden Ref.) Zunächst werden die Argumente erörtert, die gegen die chemische Auffassung der Sorption von SS. etc. durch Wolle sprechen. Die heute herrschende Anschauung über die Adsorption besteht in der Annahme einer Verdichtung des adsorbierten Stoffes an der Oberfläche des als Adsorbens wirkenden Körpers; dabei ist jedoch der Begriff der Oberfläche nicht genug festgelegt. Beim Färben versteht man darunter die die einzelnen Gespinntfasern begrenzenden Flächen; doch sind auch im Inneren der Wollfasern Elementarteilchen, die Fibrillen, enthalten, welche Oberflächen besitzen, während andererseits manchmal nur die an der Oberfläche des Gewebes liegenden Fasern beim Färben in Frage kommen. In allen diesen Fällen

handelt es sich um eine mehr oder weniger starke Diffusionshemmung; die Färbung ist dann im wesentlichen eine Adhäsionserscheinung, und die Sorption tritt in den Hintergrund.

Bei der Sorption besitzen sämtliche Moleküle des Adsorbens die gleiche Anziehungskraft auf den gelösten Körper. Der Vorgang der *Sorption* spielt sich demnach in folgender Weise ab: Die in W. gelöste S. diffundiert in die Wollfaser u. verteilt sich in derselben zunächst ganz gleichmäßig (Lösung). Später treten weitere Anteile hinzu, die Konzentration des sorbierten Stoffes im Adsorbens wird größer, es macht sich die chemische Anziehungskraft der Moleküle des Adsorbens geltend, und die Adsorption, bestehend in einer allmählich wachsenden Verdichtung des sorbierten Stoffes um die einzelnen Moleküle (oder Molekülaggregate) des Adsorbens, also auch um die im Inneren liegenden, tritt in Erscheinung. In dem Maße, als dies stattfindet, wird die von den Molekülen des Adsorbens auf die in der Sorptionslg. enthaltenen Moleküle ausgeübte Anziehung geringer, und es erfolgt daher eine Sorptionshemmung, das charakteristische Kennzeichen der Adsorption. — In der hier definierten Form wird die Sorption in erster Linie bei Anwendung eines quellbaren Adsorbens, möglichst vollständigem Ausschluß einer Diffusionshemmung und Anwendung von molekulardispers gelösten Stoffen stattfinden. In anderen Fällen, z. B. beim Färben mit Suspensionen, kolloidalen Indigo-Isolgg. etc., ist mit einer mehr oder weniger starken Diffusionshemmung zu rechnen, wodurch die Sorption zurückgedrängt wird, und die Adhäsion zur Geltung gelangt. — Die Erscheinungen, die man bisher unter dem Namen Adsorption zusammengefaßt hat, können daher sehr verschieden voneinander sein; Sorption u. Adhäsion können in sehr wechselndem Umfang miteinander kombiniert sein oder auch für sich allein auftreten. (Monatshofte f. Chemie 34. 751—57. 23/5. [6/2.\*] Prag. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe d. deutschen techn. Hochschule.) HÖHN.

W. C. Röntgen, *Über die Elektrizitätsleitung in einigen Krystallen und über den Einfluß der Bestrahlung darauf*, zum Teil in Gemeinschaft mit A. Joffé. Eher der Einfluß der Bestrahlung auf das Leitvermögen von Krystallen untersucht werden konnte, mußte ihre Eigenleitfähigkeit von neuem bestimmt werden. Dies geschah nach der im Prinzip bekannten Methode, daß die eine Belegung einer planparallelen aus dem Isolator geschnittenen Platte mit einer konstanten Spannung, die andere mit einem Elektrometer verbunden wurde. Es erwies sich jedoch als notwendig, einige wichtige Verbesserungen, die im Referat nicht wiederzugeben sind, anzubringen. Es wurde Quarz untersucht; die Resultate zeigen, daß der Wert der sogenannten CURIESchen Konstanten ein etwas anderer ist, als bisher angenommen wurde. (Ann. der Physik [4] 41. 449—93. 24/6. [15/3.] München. Physikal. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Rudolf Lohnstein, *Regeneration und Spannungserhöhung von Braunstein-Beutelelektroden*. Da die *Leclanché*elemente in Form des Beutelelements eine allmählich sinkende EMK. aufweisen, wird vorgeschlagen, die Beutelelektroden zur Verminderung des inneren Widerstandes 24—48 Stdn. in 10—20% Schwefelsäure und dann  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stde. in Wasser zu bringen. Das Element hat dann nicht nur seine anfängliche EMK. 1,5 Volt wieder erreicht, sondern sogar bis auf 1,9—2,0 Volt gesteigert. (Elektrochem. Ztschr. 20. 91—92. Juli.) MEYER.

Ed. Sarasin und Th. Tommasina, *Über eine neue Untersuchung des Voltaeffekts mit Hilfe der induzierten Radioaktivität*. Vff. haben ihre früheren Verss. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1205; C. 1908. II. 379), bei denen die über einem etwas abgeänderten ELSTER-GEITELschen Elektrometer befindliche Glocke

durch verschiedenartige Metalldrahtnetze hindurch aktiviert wurde, fortgesetzt. Sie kommen zu folgenden Resultaten: Besteht die Drahtnetzglocke, welche das Feld des Elektroskops völlig von dem der aktivierten Glocke trennt, aus demselben Metall wie die innere Wand der letzteren, und ist der Oberflächenzustand beider Glocken identisch, so ist die Geschwindigkeit der Entladung, welche durch die von der Strahlung der induzierten Aktivität erzeugte Ionisation bewirkt wird, die gleiche, einerlei, welches das Vorzeichen der Elektroskopladung war. Ist das Metall der Drahtnetzglocke ein anderes wie das der aktivierten Glocke, so ändert sich der Wert der Entladungsgeschwindigkeit je nach dem Zeichen der Ladung, welche man dem Elektroskop erteilt. Wenn das Metall der inneren Wand der aktivierten Glocke Kupfer oder Messing, das des Drahtnetzes Zink oder Aluminium ist, nimmt die Geschwindigkeit der Zerstreuung der positiven Ladungen des Elektroskops zu, während sie bei negativen Elektroskopladungen abnimmt. Ist das Metall der inneren Wand der aktivierten Glocke Zink oder Aluminium, das der Drahtnetzglocke Kupfer oder Messing, so wächst die Geschwindigkeit der Entladung der negativen Ladungen des Elektroskops, und diejenige der Entladung der positiven Ladungen nimmt ab. Diese Resultate werden von den Vff. im Zusammenhang mit den von VOLTA und anderen Forschern aufgestellten *elektrospezifischen Reihen der Metalle* diskutiert, worüber Näheres in Original nachgelesen werden mag. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1968—70. [30/6.\*]) BUGGE.

J. S. Townsend und H. T. Tizard, *Die Bewegung der Elektronen in Gasen.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 357; C. 1912. II. 1762.) Die früher für die Unters. der Bewegung *negativer Ionen* bei niederem Druck benutzten Methoden lassen sich auch auf solche Fälle ausdehnen, in welchen elektrische Kraft u. Druck in weiteren Grenzen variiert werden. Zur Ermittlung der kinetischen Bewegungsenergie der Ionen, der Geschwindigkeit in der Richtung einer elektrischen Kraft und des Wertes  $e/m$  für verschiedene Kräfte und Drucke müssen zwei für die Bewegung der Ionen charakteristische Erscheinungen experimentell untersucht werden: die anomale seitliche Diffusion eines Ionenstroms, der sich in einem gleichförmigen Feld bewegt, und die durch ein schwaches transversales Magnetfeld bewirkte Ablenkung des Stroms. Vff. führten eine Reihe von Experimenten in den bezeichneten Richtungen aus, wobei die negativen Ionen durch die Wrkg. ultravioletter Strahlen auf eine Metallplatte erzeugt wurden. Die Resultate, die sich einer kurzen Wiedergabe entziehen, stehen in guter Übereinstimmung mit früher erhaltenen Ergebnissen. Unter anderem ergab sich, daß die in trockener Luft gebildeten Ionen sich im Elektronenzustand befinden, wenn der Wert für  $Z/p$  ( $Z$  = elektrische Kraft in Volt/cm,  $p$  = Druck in mm) oberhalb 0,2 liegt; für  $e/m$  kann also der Wert  $5,3 \times 10^{17}$  angenommen werden. Da  $e/m$  für ein Luftmolekül  $10^{18}$  ist, stehen die beiden Massen im Verhältnis  $5,3 \times 10^4 : 1$ , und die Geschwindigkeit eines Elektrons im thermischen Gleichgewicht mit Luft muß daher 230-mal so groß sein, wie die Geschwindigkeit eines Luftmoleküls (=  $10^7$  cm/Sek.). Die tatsächlichen Geschwindigkeiten bei Anwendung elektrischer Kräfte sind um einen Faktor  $\sqrt{k}$  größer als dieser Wert. Damit die aus der kinetischen Gastheorie abgeleiteten gewöhnlichen Formeln auf die Bewegung der Elektronen angewendet werden können, muß die Geschwindigkeit  $W$  in der Richtung der elektrischen Kraft  $Z$  beträchtlich größer sein als  $\sqrt{k} \times 10^7$ . Die Werte für  $W$  erwiesen sich als abhängig von  $Z/p$ . Die aus den Bestst. von  $W$  u.  $k$  erhaltenen Werte von  $e/m$  für verschiedene Werte von  $Z/p$  werden im Original tabellarisch mitgeteilt. Die für  $e/m \times 10^{-17}$  gefundenen Zahlen unterscheiden sich nicht sehr von dem Wert 5,3, der sich unter Bedingungen ergibt, unter denen die Wrkgg. der Zusammen-

stöße zwischen Elektronen und Molekülen vernachlässigt werden können. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 88. 336—47. 2/6. [13/3.\*]) BUGGE.

Pierre Weiss, *Über die kinetische Theorie des Paramagnetismus der Krystalle.* Vf. gibt ein Schema für die Anordnung der Moleküle eines Krystalls und wendet auf diesen die gleiche Betrachtungsweise an, die LANGEVIN zur Theorie des Paramagnetismus der Gase geführt hat. Es ergibt sich, daß im allgemeinen das Mittel aus den für drei rechtwinklige Richtungen beobachteten Magnetisierungskoeffizienten dem CURIESchen Gesetz gehorcht, wobei der Magnetisierungskoeffizient  $\chi_m$  u. die CURIESche Konstante  $C_m$  durch folgende Formeln gegeben sind:

$$\sigma_m = \frac{\sigma^2_{m_0}}{3RT} H; \chi_m = \frac{\sigma^2_{m_0}}{3RT}; C_m = \frac{\sigma^2_{m_0}}{3R}.$$

Hierin ist  $\sigma_m$  die Molekularmagnetisierung und  $\sigma_{m_0}$  die absolute Molekularsättigung (=  $N \cdot \mu$ , Zahl der Moleküle pro Grammmolekül  $\times$  Molekularmoment). Ferner ist:

$$\sigma_m = \frac{\sigma^2_{m_0} H}{RT} \frac{\int e^{-\frac{W}{rT}} \cos^2 \alpha d\omega}{\int e^{-\frac{W}{rT}} d\omega}$$

(das Magnetfeld  $H$  schließt mit dem Molekularmoment  $\mu$  einen Winkel  $\alpha$  ein;  $W$  ist die einer jeden Orientierung eines Molekularmagnets entsprechende potentielle Energie,  $r$  ist die auf 1 Mol. bezogene Gaskonstante). Da  $e^{-\frac{W}{rT}}$  die D. in

der Richtung der Molekularmagnete ist, so ist der Faktor  $\frac{\int e^{-\frac{W}{rT}} \cos^2 \alpha d\omega}{\int e^{-\frac{W}{rT}} d\omega}$

der mittlere Wert für  $\cos^2 \alpha$  für alle Moleküle. Eine Substanz gehorcht dem CURIESchen Gesetz, oder sie gehorcht ihm nicht, je nachdem dieser mittlere Wert konstant ist oder nicht. Sind die Molekularmagnete in einem schmalen Bündel vereinigt, dessen Richtung praktisch unabhängig von der Temp. ist, so bleibt  $\cos^2 \alpha$  konstant. Die Substanz wird dem CURIESchen Gesetz mit einer CURIESchen Konstanten folgen, die im allgemeinen von der Richtung abhängt. Ebenso wird es sein, wenn die Elementarmagnete auf verschiedene schmale Bündel ohne Zusammenhang verteilt sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1674—76. 2/6. [26/5.\*]) BUGGE.

Pierre Weiss, *Die Magnetisierung der Krystalle und die Hypothese des molekularen Feldes.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Die vom Vf. aufgestellte Hypothese einer Orientierungsenergie  $w$  der Molekularmagnete in bezug auf das Krystallgitter muß durch die Annahme ergänzt werden, daß die Molekularmagnete der ferromagnetischen Krystalle außerdem noch eine Art von potentieller Energie besitzen, die in der Orientierung der benachbarten Magnete in bezug aufeinander zum Ausdruck kommt. Sie ist gegeben durch die Gleichung  $H_m = a \cdot J$ , worin  $H_m$  das Molekularfeld darstellt, das der Magnetisierungsintensität  $J$  proportional und wie sie gerichtet ist, während  $a$  die Konstante des molekularen Feldes ist. Vf. untersucht den Einfluß der gleichzeitigen Existenz dieser beiden Arten von potentieller Energie. Die diesbezüglichen theoretischen Ausführungen entziehen sich einer auszugswweisen Wiedergabe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1836—37. [16/6.\*])

BUGGE.

Pierre Weiss, *Über die Magnetfelder, die mit einem Elektromagnet erhalten werden, der mit Polstücken aus Ferrokobalt versehen ist.* (Vgl. DRP. Kl. 21g Nr. 257470; C. 1913. I. 1155.) Eisen, das 11 Magnetonen pro Atom besitzt, bildet mit Kobalt, dem 9 Magnetonen zukommen, eine Verb.  $\text{Fe}_2\text{Co}$  mit 12 Magnetonen pro Atom. *Ferrokobalt* hat eine Sättigungsmagnetisierung, die um 10% größer ist als die des Eisens (bei gewöhnlicher Temp.). Vf. konstruierte einen *Elektromagnet*, dessen Polstücke an den Spitzen aus Ferrokobalt bestehen. Durch vergleichende Messungen wurde festgestellt, daß die mit Ferrokobaltspitzen erhaltenen magnetischen Felder um 5% stärker sind als die Felder, die unter gleichen Bedingungen mit Polstücken aus schwedischem Eisen erzielt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1970—72. [30/6.\*])

BUGGE.

E. Bauer, *Untersuchungen über die Strahlung.* Vf. gibt einen Überblick über die Arbeiten von Lord RAYLEIGH, LORENTZ, JEANS, J. J. THOMSON, EINSTEIN, PLANCK etc. auf dem Gebiete der *Strahlung* des schwarzen Körpers (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 1466; C. 1912. I. 772) und diskutiert eingehend die von diesen Forschern aufgestellten Theorien. Ferner werden die Emission u. Absorption der *Flammen* und leuchtenden Gase besprochen, Erscheinungen, bei denen nach Ansicht des Vfs. Lumineszenzeffekte nur eine untergeordnete Rolle spielen. Nur in den Fällen, in denen es sich um chemische Rkk. handelt (wie z. B. im Innern des blauen Kegels des *Bunsenbrenners*), liegen Lumineszenzphänomene vor, die deshalb schwierig als solche zu erkennen sind, weil sie teilweise durch Temperatureffekte verdeckt werden. (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 5—69. Mai. 244—98. Juni. 372—454. Juli.)

BUGGE.

Jean Bielecki und Victor Henri, *Quantitative Untersuchung der Absorption ultravioletter Strahlen durch Monoamine, Diamine, Nitrile, Isonitrile, Amide und Oxime der Fettreihe.* (Vgl. S. 487.) Vff. ermittelten die Werte der Konstanten der molekularen Absorption  $\epsilon$  von alkoh. Lsgg. ( $J = J_0 \cdot 10^{-\epsilon c d}$ ) folgender Substanzen (für Wellenlängen von 2144—3000): *Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin, Trimethylamin, Triäthylamin, Tripropylamin, Äthylendiamin, Acetonitril, Methylcarbylamin, Acetamid, Propionamid, Acetoxim, Acetaldoxim.* — Bei allen zur Unters. gelangten Substanzen ergab sich ein regelmäßiges Anwachsen von  $\epsilon$  mit abnehmender Wellenlänge. Die Absorption der ultravioletten Strahlen durch primäre Amine der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$  nimmt mit steigendem Wert von  $n$  zu. Im Vergleich mit den entsprechenden Alkoholen absorbieren die primären Amine bedeutend stärker. Die sekundären und tertiären Amine verhalten sich bezüglich des Zusammenhanges zwischen Konstitution und Absorption wie die primären. Ersetzt man im Ammoniakmolekül die Wasserstoffatome nacheinander durch 1, 2 oder 3 Radikale der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , so nimmt die Absorption stark zu. Bei  $\lambda$  2195 ist sie z. B. für  $\text{NH}_3$  0,085; für  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  10,8; für  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  >19,4; bei  $\lambda$  2389 beträgt sie für  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  0,66; für  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  1,8; für  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  15,8. Nitrile und Isonitrile absorbieren nur wenig. Amide  $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$  absorbieren in ähnlicher Weise wie die entsprechenden SS.; die Substitution von OH durch  $\text{NH}_2$  bewirkt eine Erhöhung der Absorption. Die Absorption durch die Oxime ist stärker als die durch die Amine. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1860—63. [16/6.]

BUGGE.

Victor Henri, *Chemische Labilität und Absorption der ultravioletten Strahlen.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Das Absorptionsvermögen chemischer Substanzen gegenüber *ultravioletten Strahlen* steht in Beziehung zu anderen physikalischen u. chemischen Eigenschaften der betreffenden Körper (Konstitution, molekulare Doppelbrechung,

magnetisches Drehungsvermögen, Suszeptibilität etc.). Auch zwischen der „Labilität“ einer Substanz (d. h. ihrer Reaktionsfähigkeit) u. ihrem Absorptionsvermögen für Ultraviolett besteht ein Zusammenhang: reaktionsfähige Körper zeigen im Vergleich zu weniger reaktionsfähigen ein hohes Absorptionsvermögen. Dies geht aus folgender Tabelle (Auszug) hervor.

Substanzen mit geringer chemischer Labilität	$\epsilon$	Substanzen mit großer chemischer Labilität	$\epsilon$
Wasser . . . . .	0	Wasserstoffperoxyd . . . . .	15
Sauerstoff . . . . .	sehr klein	Ozon . . . . .	2733
Malonsäure . . . . .	19	Oxalsäure . . . . .	130
Bernsteinsäure . . . . .	14	Maleinsäure . . . . .	1940
Atropin . . . . .	175	Apoatropin . . . . .	780
Phenanthren . . . . .	540	Anthracen . . . . .	8340

(C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1979—82. [30/6.\*])

BUGGE.

G. Friedel, *Allgemeines Gesetz der Beugung von Röntgenstrahlen durch Krystalle*. WULF hat ein Gesetz aufgefunden (vgl. Physikal. Ztschr. 14. 217; C. 1913. I. 1388), das die Auslegung der von FRIEDRICH, LAUE, KNIPPING, DE BROGLIE etc. erhaltenen Photogramme vereinfacht. Vf. zeigt, daß man auch ohne die von WULF eingeführten Hypothesen zu einer allgemein gültigen Regel kommen kann. Es sind nur folgende Annahmen zu machen: 1. der einfallende Strahl enthält ein kontinuierliches Spektrum von Wellenlängen, die von der Größenordnung der Krystallparameter sind, 2. jeder Knoten des Gitters emittiert ein System von Wellen in Phasenübereinstimmung mit dem einfallenden Strahl. Näheres muß im Original nachgelesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1676—79. [2/6.\*]) BUGGE.

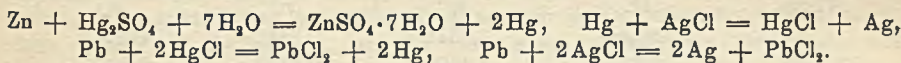
H. Baerwald, *Über die Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen*. In Fortsetzung früherer Versuche (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 14. 867) hat der Verfasser die Geschwindigkeit der von Kanalstrahlen erzeugten Sekundärstrahlen nach der LE-NARDSchen Methode untersucht, und zwar unter Variation der physikalischen Bedingungen und des Materials, an welchem die Sekundärstrahlen erregt werden. Von den Ergebnissen sind als besonders wichtig hervorzuheben: Die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen wachsen mit steigender Primärstrahlengeschwindigkeit bis zu einem Maximum und sind von der Intensität der Primärstrahlen unabhängig, dagegen ist ihre Menge dieser Intensität proportional. Die Primärstrahlen müssen mindestens eine Minimalspannung von etwa 900 Volt besitzen. Die Natur des von den Kanalstrahlen getroffenen Stoffes ist ohne Einfluß auf Menge und Geschwindigkeit der Sekundärstrahlung. (Ann. der Physik [4] 41. 643—69. 24/6. [15/4.] Darmstadt. Physikal. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

A. Hantzsch, *Über das colorimetrische Verdünnungsgesetz*. Vf. hat vor einiger Zeit (LIEBIGs Ann. 384. 135; C. 1911. II. 1679) einige Beobachtungen mitgeteilt, aus welchen die Ungültigkeit von BEERS Gesetz für verschiedene Lsgg. auch solcher Stoffe hervorzugehen schien, die nicht in Lsg. Polymeriegleichgewichte, sondern Isomeriegleichgewichte bilden. Derartige Abweichungen wurden bei den Keto-Enolgleichgewichten des *Acetessigesters* im Hexanlag., beim *p-Dichlordioxyterephthalsäureäthylester* und *Nitracetyloluid*, sowie bei den *chromoisomeren Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalzen* in nicht dissoziierenden Medien beobachtet. Es hat sich jetzt, wenigstens für die zwei erstgenannten Stoffe mit Sicherheit ergeben, daß diese Differenzen nur auf Spuren von nicht direkt nachweisbaren Verunreinigungen

der Stoffe oder der Lösungsmittel zurückzuführen sind. Für die Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalze ergibt sich die Ungültigkeit des Verdünnungsgesetzes in dissoziierenden Mitteln aus der verschiedenen anzunehmenden Dissoziationsfähigkeit der Chromoisomeren. In nicht dissoziierenden Medien läßt sich die Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes noch nicht sicher erklären. (LIEBIGS Ann. 398. 379—84. 15/7. [7/6.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Keivin Burns, *Über eine Verschiebung der Spektrallinien gewisser Metalle, die durch die Anwesenheit eines anderen Metaldampfes hervorgerufen wird.* (Vgl. S. 223.) Vf. hat festgestellt, daß die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Eisen- oder Quecksilberdampf im elektrischen Bogen eine Verschiebung der Linien des Bariums, Mangans und Cadmiums bewirkt in bezug auf die Lage, welche diese Linien einnehmen, wenn die letzteren Metalle überwiegen. Für die Wellenlängen der Bariumlinien erhält man im Eisenbogen kleinere Werte, als sie der Kohlebogen liefert. Die Wellenlängen der Manganlinien sind im Eisenbogen größer (im Durchschnitt um 0,006 Angström, bei manchen Linien um 0,030 Angström) als im Kohlebogen. Die Cadmiumlinien erscheinen im Quecksilberbogen gegenüber ihrer gewöhnlichen Lage um 0,012 Angström verschoben. Aus vorstehendem erhellt, daß es nicht ratsam ist, Linien von Verunreinigungen als Standardlinien zu wählen und ihnen die unter anderen Bedingungen gefundenen Wellenlängen beizulegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1976—78. [30/6\*.] BUGGE.

F. Pollitzer, *Bestimmung der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen und ihre Verwertung zur Berechnung elektromotorischer Kräfte.* II. (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 17. 5; C. 1911. I. 372 und NERNST, Ann. der Physik [4] 36. 395; C. 1911. II. 1718). In Fortsetzung der früheren Arbeit werden die spezifischen Wärmen der folgenden Stoffe bis zur Temp. des siedenden  $H_2$  herab bestimmt: Quecksilber (fest), Kalomel, Mercurosulphat, Zinksulphatheptahydrat, Eis, Thallochlorid. Die Ergebnisse werden durch die NERNST-LINDEMANNsche Formel, bezw. bei den mehratomigen Molekeln durch mehrere Glieder dieser Formel mit verschiedenen  $\beta v$ -Werten dargestellt. Die erhaltenen Daten werden dazu benutzt, um die freie Energie der folgenden Umsetzungen zu berechnen:



Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit dem NERNSTschen Wärmetheorem. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 513—18. 1/7. [20/4.] München.) SACKUR.

Ch. Leenhardt und A. Bontaric, *Kryoskopie in geschmolzenen wasserhaltigen Salzen.* Ausführlichere Mitteilung der früher nach C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 876; 154. 113; 155. 825; C. 1912. I. 205. 979; 1913. I. 8 referierten Unterss. über die Kryoskopie in geschmolzenem Natriumthiosulfat,  $Na_2S_2O_5 \cdot 5H_2O$ , und in geschmolzenem Natriumsulfat,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . Die gefundene kryoskopische Konstante des Natriumsulfats ist hier zu  $K = 32,15$  angegeben (nach VAN'T HOFFS Formel berechnet zu 32,5). Die Umwandlungswärme von  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  wurde zu  $L = 56,9$  bei  $31,3^\circ$  gefunden; sie darf für den Umwandlungspunkt  $31,38^\circ$  zu  $57$  angenommen werden. Die Van't Hoffsche Formel bewährt sich sehr genau bei Anwendung geschmolzener Salze als Lösungsmittel, und zwar ebensogut für den Schmelzpunkt, als für den Umwandlungspunkt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 651—57. 5/7. [23/5.] Fac. des Sciences Montpellier.) BLOCH.

J. Ville und E. Derrien, *Biochemische Katalyse einer Lumineszenzoxydation.* Nach den Beobachtungen der Vf. wird die Oxylumineszenz des Lophins (Triphenyl-

*imidazols*) (RADZISZEWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 70) in Ggw. von alkoh. Kalilauge durch das System Hämatin-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ganz wesentlich gesteigert. So tritt z. B. eine prächtige Lichterscheinung auf, wenn man zu einem Gemisch von 5 ccm einer 0,4<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig., absol.-alkoh. Lophinlsg., 6 Tropfen 10<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. Natronlauge und 10 bis 12 Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 8—10 Tropfen einer Hämatinlsg., erhalten durch tropfenweisen Zusatz von defibriniertem Blut zu einer 2<sup>o</sup>/<sub>10</sub>ig. alkoh. Weinsäurelsg., oder einige Häminkristalle oder etwas verd. Blut zusetzt. Verwendet man eine Lsg. von Lophin in Pyridin anstatt in alkoh. Natronlauge, so ist die gleichzeitige Ggw. von Weinsäure zur Hervorbringung der Lichterscheinung unentbehrlich. Am stärksten ist die Lichterscheinung, wenn man die alkoh. Lsg. des Lophins und Hämatis mit derjenigen der Natronlauge und des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mischt. Wenn die Lichterscheinung nachläßt, genügt ein Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Hämatin, um sie in der ursprünglichen Stärke wieder hervorzurufen. Dies läßt sich so lange wiederholen, als noch unverändertes Lophin in der Lsg. vorhanden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 2021—22. [30/6.\*])

DÜSTERBEHN.

## Anorganische Chemie.

C. Chéneveau, *Über die optischen Eigenschaften des Wassers und seine physikalische Konstitution*. Nach einer Hypothese von RÖNTGEN ist Wasser ein Gemisch zweier Bestandteile, von denen der eine, das gelöste Eis, sich mit steigenden Temp. vermindert. Es wird untersucht, ob diese Annahme mit dem optischen Verhalten des W. in Einklang zu bringen ist. Nach PICCARD enthält W. bei 0° 29,1<sup>o</sup>/<sub>100</sub> Eis, bei 100° nur 1<sup>o</sup>/<sub>100</sub>. Aus dem Brechungsindex des Eises 1,3095 u. seiner D. 0,9176 ergibt sich das spezifische Brechungsvermögen  $\frac{n-1}{d} = r_n = 0,3373$  (GLADSTONE), bezw.  $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = r_{n^2} = 0,2097$  (LORENTZ). Die physikalischen Konstanten des Wassers sind:

Temp.	D.	n	r <sub>n</sub>	r <sub>n<sup>2</sup></sub>
0°	0,99987	1,3341	0,3341	0,2063
100°	0,95838	1,3182	0,3320	0,2059

Daraus berechnet sich das spezifische Brechungsvermögen des anderen Bestandteiles des W., des *Hydrols* (SUTHERLAND) zu  $x_n = 0,3328$  bei 0° und 0,3319 bei 100°,  $x_{n^2} = 0,2049$  bei 0° und 0,2058 bei 100°. Die Übereinstimmung ist bei den verschiedenen Temp. befriedigend, so daß die RÖNTGENSche Hypothese bestätigt wird.

Nach einer Hypothese von DUCLAUX u. WOLLMANN soll sich die Menge des gelösten Eises um so mehr vermindern, je mehr Salze in dem W. aufgelöst sind. Hat man in 100 g Lsg. bei der Temp.  $T$   $P$  g Salz gelöst, und ist der Anteil des gelösten Eises in 100 g W. gleich  $p$ , so ist der Anteil des gelösten Eises in der Lsg.  $p \frac{100-P}{100}$ , der Anteil des Hydrols  $(100-P) - p \frac{100-P}{100}$ . Daraus ergibt sich dann das spezifische Brechungsvermögen  $r_{n^2}$  des Hydrols zu:

$$p \frac{100-P}{100} 0,2097 + \left[ (100-P) - p \frac{100-P}{100} \right] 0,2054 = (100-P) \cdot r_{n^2}.$$

Für eine Kaliumchloridlösung von 15° ergab sich:



$P$	$p \frac{100 - P}{100}$	Eis	$r_n^2$	$P$	$p \frac{100 - P}{100}$	Eis	$r_n^2$
0	16,3		0,2061	13,06	14,17		0,2061
5,49	15,4		0,2061	24,26	12,34		0,2061

(C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1972—74. [30/6\*.] )

MEYER.

A. H. W. Aten, *Über eine neue Modifikation des Schwefels.* (Zweite Mitteilung. Fortsetzung von Ztschr. f. physik. Ch. 81. 257; C. 1913. I. 683.) Es werden nun auch Verss. mit anderen Lösungsmitteln als  $S_2Cl_2$  mitgeteilt. Es ist richtiger, von einer neuen Molekülart als von einer neuen Modifikation des Schwefels zu sprechen. Den beiden *Molekülarten*, der löslichen,  $S_\lambda$ , u. der unl.,  $S_\mu$ , fügt der Vf. nun eine dritte hinzu,  $S_\pi$ . Die Löslichkeit des Schwefels in  $S_2Cl_2$  nach Erhitzen auf  $165^\circ$  ist beträchtlich größer als diejenige nach Erhitzen auf  $125^\circ$  (56,0 Atom-% S) und ohne Erhitzen (53,5 Atom-% S). Der Gehalt an  $S_\pi$  beim Erhitzen des Schwefels auf  $445^\circ$  und raschem Abkühlen ist nicht größer als beim Erhitzen auf  $170^\circ$ . Die Lösungsgeschwindigkeit der Schwefeltröpfchen ist weit kleiner als diejenige des kristallisierten Schwefels. Nach der Änderung der Löslichkeit in  $S_2Cl_2$  zu urteilen, ist die Rückverwandlung von  $S_\pi$  in  $S_\lambda$  in 8 Tagen beendet.  $S_\pi$  hat eine Löslichkeit von über 58,8 Atom-%. — Die *Löslichkeit des auf  $170^\circ$  erhitzten Schwefels in Toluol* ist größer als die Löslichkeit des gewöhnlichen Schwefels und um so größer, je größer die Menge des Bodenkörpers ist. Die Ursachen dieser erhöhten Löslichkeit werden ausführlich diskutiert. Es wird geschlossen, daß  $S_\pi$  im Bodenkörper vorhanden sein muß. Weiter wird erörtert, ob sich Mischkristalle von  $S_\pi$  u.  $S_\lambda$  bilden, der Einfluß der Verteilung des Schwefels auf die Löslichkeit und die *Farbe der Lsgg. von  $S_\pi$* ; die Lsg. des erhitzten Schwefels in Toluol ist gelb, was von  $S_\pi$  herrührt, denn die Farbe ist um so stärker, je größer die Löslichkeitserhöhung ist; noch stärker gefärbt ist die Lsg. in  $CS_2$ ; kühlt man eine Lsg. von  $S_\lambda$  u.  $S_\pi$  auf  $-80^\circ$ , so scheidet sich fast der gesamte  $S_\lambda$  ab und  $S_\pi$  bleibt in Lsg.; die Lsg. bleibt stark gelb. Die Farbe von  $S_\pi$  scheint also viel weniger von der Temp. abhängig zu sein als die Farbe von  $S_\lambda$ . — Verss. zur Reindarst. von  $S_\pi$  aus Toluollsgg. bei Zimmertemp. blieben erfolglos; sie führten nur zur Isolierung von  $S_\mu$ . Besondere Verss. behandeln die Frage, ob die vermeintliche neue Schwefel-form nicht doch vielleicht  $S_\mu$  ist. Es wird gezeigt, daß beim Verdampfen von Lsgg.  $S_\pi$  sich in  $S_\mu$  transformiert; es gelingt aber, die Verdampfung so zu leiten, daß der  $S_\pi$  erhalten bleibt und sich nur spurenweise in  $S_\mu$  verwandelt. Die vom Vf.  $S_\pi$  genannte Schwefelmolekülart scheint identisch zu sein mit dem *krümligen Schwefel* von MAGNUS (POGG. Ann. 100. 130; 141. 432). (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 442—58. 6/6. [2/4.] Chem. Lab. Univ. Amsterdam.)

BLOCH.

W. Nernst, *Das Gleichgewichtsdiagramm der beiden Schwefelmodifikationen.* Gegenüber KRUYT (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 726; C. 1913. I. 1177) wird betont, daß sich durch die vom Vf. 1906 gegebenen Näherungsformeln (Theoret. Chemie, 6. Auflage, S. 700 und 703; vgl. auch Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1910. 281; C. 1910. I. 1411) der Verlauf der *Umwandlungswärme des rhombischen in den monoklinen Schwefel* bis zu den tiefsten Temp. mit ziemlicher Annäherung vorhersagen ließ und daß sämtliche bekannte Werte der Umwandlungsarbeit wie auch der Umwandlungspunkt selber sich aus den beiden empirisch gewählten Konstanten der betreffenden Formeln hinreichend genau ergeben. Eine genaue Berechnung der später (1910) von KOREF und NERNST gefundenen Werte der spezifischen Wärmen ändert den Verlauf der  $A$ - u.  $U$ -Kurven merklich nur im Gebiete sehr tiefer Temp. — Die an den beiden Schwefelmodifikationen bisher angestellten

Messungen sind also mit dem Wärmesatz des Vfs. so gut im Einklang, als es die Genauigkeit der Messungen gestattet. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 546—50. 17/6. [12/5.]) BLOCH.

Sven Odén, *Der kolloide Schwefel*. Es sind die dreijährigen experimentellen Unterss. des Vfs. über den kolloiden Schwefel, seine Eigenschaften und Veränderungen in Form einer Monographie zusammengefaßt. (Vgl. auch SVEDBERG, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 18; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 49; ODÉN, Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 31; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 186; 9. 100; Ztschr. f. physik. Ch. 78. 682 und Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 119; Ztschr. f. physik. Ch. 80. 709; 82. 78; mit OHLON C. 1909. II. 1612; 1910. II. 1022; 1911. II. 185. 1768; 1912. I. 1276. 1683; 1913. I. 94. 1167.) Es wird zuerst ein Verzeichnis der Literatur über kolloiden Schwefel gegeben, chronologisch geordnet, von G. E. STAHL 1747 beginnend bis 1912 sich erstreckend, dann folgt eine geschichtliche Abhandlung über den kolloiden Schwefel, dann ein Kapitel über Darstellung und Reinigung, worin alle bisher angewendeten Verf. beschrieben sind.

Bei der Darstellung aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure (WACKENRODER, DEBUS, SELMI) kann man den Schwefel in fast ausschließlich kolloider Form erhalten, wenn man in eine möglichst konz., k. Schwefeldioxydsg. einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff einleitet und nach öfterer Wiederholung dieser Einleitung, ohne Zwischenschaltung einer Periode mit Schwefeldioxyd-einleitung, den Schwefel vorsichtig mit Natriumchlorid als Koagulum ausfällt; die gesamte Menge ist dann in reinem W. wieder l. und liefert ein haltbares Sol. Der Schwefel, welcher sich aus den Polythionsäuren der zurückbleibenden Fl. ausscheidet, ist dagegen größtenteils „unlöslich“. Wenn man dagegen nach dem Einleiten von  $H_2S$  gemäß dem Verf. von SOBRERO und SELMI Schwefeldioxyd einleitet, tritt eine Ausscheidung von „unlöslichem“ Schwefel ein. Die Rk. hat in konz. Lsgg. von  $SO_2$  keineswegs nach dem üblich angegebenen summarischen Verlauf:  $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$  ihr Ende erreicht, sondern es befinden sich dann noch beträchtliche Mengen unzers. Schwefelverb. in der Fl. Mit gesteigerter Konzentration der schwefligen S. findet zuerst eine Vermehrung, dann eine Abnahme der Kolloidbildung statt. Mit zunehmender Verdünnung der schwefligen S. nimmt die Menge der kleinen Teilchen ab, die der größeren zu. — Für die Praxis der Darst. nach dieser Methode ergibt sich, daß es, wenn es sich um das Erhalten möglichst hochdispenser Sole handelt, nötig ist, mit möglichst konz. Ausgangslsg. von Schwefeldioxyd zu arbeiten und den Schwefelwasserstoff nur zu Beginn der Ausscheidung von „unlöslichem“ Schwefel einzuleiten. Handelt es sich dagegen um Erzielung einer möglichst großen Ausbeute an kolloidem Schwefel, so ist es vorteilhaft, von weniger konz. Schwefeldioxydsgg. auszugehen, z. B. von  $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg.

Darst. durch Zers. der Thiosulfate durch Säuren. (ENGEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 112. 866; RAFFO, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 353; C. 91. I. 1049; 1908. II. 844.) Es wird bestätigt, daß durch Zers. einer k., konz. Natriumthiosulfatlg. durch konz. HCl nach ENGEL ein Teil des ausgeschiedenen Schwefels kolloider Natur ist; dagegen ist die gelbfarbige Substanz, welche im Anfang entsteht, kein kolloider Schwefel, sondern wahrscheinlich eine unbeständige Schwefelverb. — Für die Darst. nach RAFFO (Einw. von konz.  $H_2SO_4$  auf eine konz. Lsg. von Natriumthiosulfat) gilt folgendes: Eine möglichst hohe Konzentration der reagierenden Stoffe wirkt günstig auf die Kolloidbildung ein; eine Steigerung der Temp. wirkt wahrscheinlich ebenfalls fördernd. Kationen üben eine koagulierende, Anionen eine dispergierende u. schützende Wrkg. aus; eine Temperatursteigerung

wirkt zwar hindernd auf den reversiblen Koagulationsprozeß, verursacht aber bei Vorhandensein etwas größerer Konzentrationen der koagulierenden Kationen leicht irreversible Zustandsänderungen; bei einer optimalen Temp., ehe sich diese zerstörenden Wrkgg. mehr bemerkbar machen, ist daher die Menge des gebildeten Kolloids am größten. Praktisch und von Vorteil ist es, die Darst. in kleineren Portionen vorzunehmen, mit einem Reaktionsgemisch von ca. 100 cem, und sofort nach Darst. des kolloiden Schwefels die Fl. schnell abzukühlen, durch Zusatz einer Lsg. von reinem NaCl den gesamten kolloiden Schwefel zu koagulieren und das Koagulum durch Zentrifugieren schnell von der Fl. zu trennen. Die Neutralisation des sauren Reaktionsgemisches mit Natriumcarbonat nach RAFFO ist nicht anzuraten, da die kolloiden Teilchen durch alkal. Lsg. verändert werden, und solche Sole weit unbeständiger sind. Nach Befreiung des Koagulums von der Fl. wird dasselbe mit 80° warmem, reinem W. behandelt und geht in Sol über, wobei der „unlösliche“ Schwefel zurückbleibt. Dieser wird abzentrifugiert. — Bezüglich des Mechanismus der Rk. nimmt der Vf. an, daß die anfänglich sich bildende gelbe Fl. nicht aus kolloidem Schwefel besteht, u. daß nicht eine einfache Übersättigung vorliegt, sondern daß ein zersetzbarer Zwischenkörper entsteht, durch dessen Zerfall der Schwefel gebildet wird.

Ausführlicher als früher wird beschrieben die Darst. von Schwefelsolen mit Teilchen gleicher Größe (fraktionierte Koagulation), sowie die Reinigung der Sole, welche durch eine Kombination von Kathaphorese und Dialyse geglückt ist. Beschreibung und App. im Original.

Die Analyse der Sole wurde derart vorgenommen, daß sowohl die Schwefelgehalte der Sole, als auch die vorhandenen Salze bestimmt wurden. Ein Verf., welches diese beiden Bestst. in derselben Probe zuließ, bestand darin, das W. zu verdunsten, Schwefel + Fremdschubstanz zu wägen, den Schwefel zu verbrennen u. den Rückstand zu analysieren. Das zweite Verf. der Analyse bestand in der Überführung des kolloiden Schwefels in Schwefelsäure durch Oxydation mit Brom.

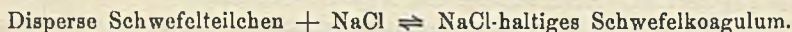
Bezüglich der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schwefelhydrosol vgl. C. 1913. I. 94. — Wird das Sol im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt, so tritt bei keiner Temp. eine scharfe Veränderung desselben hervor, sondern die Farbe nimmt nur allmählich eine dunklere Nuance an. Eine Schmelzung des Schwefels u. dadurch bedingte Veränderung des Sols ist nicht zu beobachten. Die Verss. des Vfs. bestätigen, daß die Hydrosol des Schwefels ein gewisses, wenn auch kleines Diffusionsvermögen u. einen osmotischen Druck besitzen. — Die amikroskopischen Schwefelhydrosol sind in der Durchsicht hellgelbe Fll.; mit zunehmender Teilchengröße werden sie mehr und mehr trübe und schließlich milchigweiß; gleichzeitig wird die Farbe mehr rötlich bis rötlichbraun, bei Solen mit noch größeren Teilchen purpurn bis blau. Breitet man eine Schicht des amikroskopischen Sols auf einer Glasplatte aus, welche mit schwarzem Papier unterlegt ist, so tritt die deutlich grüne Farbe des reflektierten Lichts hervor, während die weniger dispersen Sole eine mehr bläuliche Farbe des reflektierten Lichts aufweisen. Der Vf. wendet sich hier gegen Wo. OSTWALDS Annahme, daß mit stark abnehmender Teilchengröße die Farbe wieder in Blau übergehe. — Bezüglich des ultramikroskopischen Verhaltens ergibt sich, daß die weniger dispersen Sole deutliche Submikronen zeigen, welche von gelblichweißer bis hellweißer Farbe sind und je nach der verschiedenen Größe die BROWNSCHEN Bewegungen mehr oder weniger lebhaft ausführen. Die amikroskopischen Sole zeigen einen bläulichen Lichtkegel.

Die Veränderungen der Schwefelhydrosol werden nach folgenden Gesichtspunkten besprochen: A. Reversible Veränderungen: a) bei konstanter Temp. durch Veränderungen der Salzkonzentration hervorgerufen; b) bei konstantem

Salzgehalt durch Temperaturveränderung hervorgerufen. B. Irreversible Veränderungen: a) Ausbildung von Schwefelkristallen; b) irreversible Koagulation infolge großer Intensität des Koagulators oder Temperatursteigerung. Veränderung der Natur der dispersen Phase infolge c) Übergang des Schwefels in eine andere Modifikation; d) B. von Schwefelverbb.

Salzbindungsvermögen des Koagulums. Für ein gleichkörniges Sol mit unverändertem Dispersitätsgrad ist die von der Gewichtseinheit Schwefel gebundene Menge des Koagulators (Natriumchlorid) ( $\beta$ ) während der Koagulation konstant; dieselbe Größe ist vom Gehalt des Dispersionsmittels an Koagulator unabhängig. Das Salzbindungsvermögen ( $\beta$ ) des Koagulums nimmt mit dem Dispersitätsgrad ab, aber auch hier wird bei der Koagulation eine konstante Salzmenge von der Gewichtseinheit Koagulum gebunden. Aus dem ungleichen Bindungsvermögen von Teilchen verschiedener Größe folgt, daß während der stetig verlaufenden Koagulation eines ungleichkörnigen (polydispersen) Sols die von der Gewichtseinheit Koagulum gebundene Salzmenge nicht konstant ist. Bei Ggw. von S. wird die vom Koagulum gebundene Salzmenge sehr verringert. Die Salze (NaCl, KCl, RbCl, CsCl, BaCl<sub>2</sub> u. FeCl<sub>3</sub>) werden in äquivalenten Mengen von der Gewichtseinheit Koagulum gebunden.

Quantitativer Verlauf der Koagulation unter Verwendung von Chlornatrium als Koagulator. Da die Koagulation völlig reversibel verläuft, so läßt sie sich folgendermaßen schreiben:



Doch kann das Massenwirkungsgesetz nicht direkt auf dieses Gleichgewicht angewendet werden. — Das Studium des quantitativen Verlaufs hat als notwendige Bedingung für die Koagulation ergeben, daß der Koagulator eine gewisse Schwellenkonzentration erreicht hat; das Zustandekommen der Koagulation erfordert jedoch, daß der Koagulator in dem Maße, wie er vom Koagulum gebunden und daher verbraucht wird, durch neuen Zusatz immer wieder ersetzt wird, so daß die Konzentration stets ein wenig höher als der Schwellenwert bleibt.

Vergleich der Koagulationswirkung verschiedener Salze. (Vgl. auch C. 1910. II. 1022.) Es wurden auf Schwefelhydrosole verschiedene Dispersitätsgrades als Koagulatoren HCl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NaCl, KCl u. Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> einwirken gelassen. Es zeigt sich, daß bei größerer Koagulierungsfähigkeit des Koagulators die verschiedene Empfindlichkeit der Fraktionen weniger scharf hervortritt. An einem amikroskopischen Sol, dessen Teilchen an der Grenze ultramikroskopischer Sichtbarkeit lagen, wurde die koagulierende Wrkg. folgender Salze bei 18–20° studiert (Angabe des Schwellenwertes und des molekularen Fällungsvermögens): HCl, LiCl, NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, RbCl, CsCl, MgSO<sub>4</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u. UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Das Koagulum zeigt oft bei den verschiedenen Salzen ein verschiedenartiges Aussehen. Ein Vergleich ergibt eine große Steigerung des Fällungsvermögens der Kationen mit steigendem At.-Gew. derselben. Wie bei anderen Kolloiden wirken auch hier die zweiwertigen Kationen stärker koagulierend als die einwertigen. Die Kationen der Alkalisalze bilden nach ihrer koagulierenden Wrkg. folgende Reihe: Cs' > Rb' > K' > Na' > NH<sub>4</sub>' > Li' > H', die Anionen nach ihrer schützenden Wrkg. (unter Berücksichtigung der Befunde von RAFFO und MANCINI (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 9. 58; C. 1911. II. 1305) die Reihe:  $\frac{\text{SO}_4''}{2} > \text{NO}_3' > \text{Cl}' > \text{Br}' > \text{J}'$ , so daß bei gegebenem Kation die Jodide das größte, die Sulfate das kleinste Fällungsvermögen zeigen. Hier, bei einem rein anorgan. Kolloid, ergibt sich also die bisher

nur bei den Eiweißstoffen deutlich beobachtete Tatsache, daß bei den Alkalisalzen nicht nur das Kation, sondern auch das Anion von Einfluß auf die Koagulation ist.

Für die Verschiebung der Schwellenwerte mit der Temperatur (gegen KCl als Koagulator) läßt sich gut eine lineare Formel  $W_0 = W_t (1 + \gamma t)$  verwenden, worin  $W_t$  den Schwellenwert bei  $t^\circ$ ,  $W_0$  bei  $0^\circ$ ,  $t$  die Temp. u.  $\gamma$  eine Konstante bedeutet.

Die Unters. der in einem aufbewahrten amikroskopischen Sol ausgebildeten Schwefelkrystalle ergab, daß die Hauptmenge der auf dem Boden ausgebildeten Krystallkruste, sowie die auf der Oberfläche schwimmenden Kryställchen aus den gewöhnlichen rhombischen Bipyramiden bestanden, daneben wurden vereinzelt, besonders an den Gefäßwänden, monokline Krystalle gefunden, welche prismatisch ausgebildet, nach der C-Achse verlängert waren u. der MUTHMANNschen zweiten Modifikation zu entsprechen schienen, aber merkwürdig haltbar waren.

Die durch Zusatz von Elektrolyten bis zur Ausflockung des Sols hervorgerufene Koagulation ist im Anfangsstadium stets reversibel, dagegen treten oft, wenn der Koagulator längere Zeit einwirken konnte, irreversible Erscheinungen auf. Diese dürften auf Verschmelzung der wahrscheinlich unterkühlten Schwefeltröpfchen zurückzuführen sein. Der Eintritt der irreversiblen Veränderungen wird durch Temperaturzunahme begünstigt. Durch die irreversiblen Veränderungen wird die chemische Natur des Schwefels nicht verändert; er besteht aus  $S_\mu$ , geht aber nach längerer Aufbewahrung in  $S_\lambda$  über.

Bei alkalischer Reaktion des Dispersionsmittels wandelt sich der im kolloiden Schwefel, wenigstens in dessen größeren Konzentrationen, vorhandene  $S_\mu$  allmählich in den in  $CS_2$  löslichen Schwefel um. Nur in dem Falle, daß das Sol sehr verd. ist, bleiben die trüben,  $S_\lambda$  (oder  $\alpha$ -S) enthaltenden Fll. als Sole einigermaßen beständig. Der auf diese Weise ausgeschiedene  $\alpha$ -Schwefel adsorbiert im Gegensatz zu dem in gewöhnlicher Weise gebildeten Koagulum nur einen verschwindend kleinen Teil der vorhandenen Base. Für die Einw. des Alkaligehalts auf die Zerstörung der Sole infolge der Umwandlung  $S_\mu \rightarrow S_\lambda$  bei

$20^\circ$  läßt sich die Gleichung:  $\frac{1}{\tau} = \text{Konst. } C^a$  aufstellen, worin  $\tau$  die Zeit bis zum

Trübwerden in Minuten,  $C$  die Alkalikonzentration in Millimol pro Liter bedeutet. NaOH, LiOH und KOH wirken hierbei ungefähr gleich stark; dagegen erfordert Ammoniak bedeutend größere Zeit, um die Umwandlung zu bewirken. Dies deutet darauf hin, daß es die Hydroxylionen sind, welche die Umwandlungen verursachen. Obgleich die OH'-Ionen als negative auf den Solzustand stabilisierend wirken sollten, wirken sie also hier auf das Kolloid zerstörend dadurch, daß sie die disperse Phase verändern. Ein Einfluß der Kationen läßt sich hier nicht bemerken. — Für den Temperatureinfluß auf diese Umwandlung gilt die Gleichung:

$\frac{1}{\tau} = \text{Konst. } e^{\beta t}$ , worin  $e$  die Basis des natürlichen Logarithmensystems,  $\tau$  die Zeit in Minuten und  $t$  die Temp. in C-Graden ausdrückt.

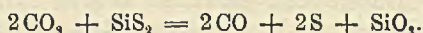
Veränderungen der Sole infolge Bildung von Schwefelverbindungen. Der Schwefel im kolloiden Zustand zeigt infolge seiner großen Zerteilung und der dadurch bedingten bedeutenden Oberfläche eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit gegenüber dem gewöhnlichen Schwefel. Mit seiner Hilfe lassen sich leicht kolloide Lsgg. der Edelmetallsulfide darstellen. Man bringt  $<^{0,001}/_1$ -n. Salzlsgg. (von Goldchlorid, Platinchlorwasserstoffsäure u. Silbernitrat) mit etwa 0,05% ig. Schwefelhydrosolen zusammen; bei Ag-Lsgg. müssen die Schwefelsole chlorfrei sein. Die erhaltenen Sulfidsole sind braun, gegen Kochen beständig, werden aber durch

Elektrolyte völlig irreversibel koaguliert. Die Dispersität derselben nimmt mit der Dispersität der Ausgangssole ab und zu.

Zum Schluß diskutiert der Vf. im Anschluß an diese Verss. über kolloiden Schwefel die angegebenen Theorien über die *Elektrolytkoagulation*. In den von HARDY, BREDIG und FREUNDLICH aufgestellten Hypothesen dürften die Richtlinien für eine künftige allumfassende Theorie gegeben sein. (Nova acta regiae societatis scientiarum upsaliensis [4] 3. Nr. 4. 193 Seiten. 1913. [3/5.\* 1912.] Sep. vom Vf. Chem. Inst. Upsala.)

BLOCH.

**N. D. Costeanu**, *Über die Einwirkung von gasförmiger Kohlensäure auf anorganische Sulfide*. Mit den Sulfiden des Silbers, Kupfers, Cadmiums, Wismuts und Antimons reagiert  $\text{CO}_2$  nicht. Man könnte danach eine  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre anwenden, um manche amorphen Sulfide durch Schmelzen in kristallisierte umzuwandeln. *Siliciumsulfid*, in einer Atmosphäre von  $\text{CO}_2$ -Gas bei  $1100^\circ$  mittels elektrischen Widerstandsofens erhitzt, wandelt sich in *Kieselsäure* um, wobei *Kohlenoxyd*gas sich bildet, und Schwefel sich absetzt:



Die Einw. erfolgt sehr langsam, anscheinend wegen der B. einer Kieselsäuredecke, welche die weitere Einw. verhindert, auf der Oberfläche des Sulfids. Die Rk. findet auch schon bei  $450^\circ$  statt und liefert nicht die geringste Spur schwefeliger S. Das ist ein Beweis dafür, daß  $\text{CO}_2$  auf Schwefel bei höherer Temp. nicht einwirkt, und stimmt mit BERTHELOTs Angabe (C. r. d. l'Acad. des sciences 96. 218) überein, daß  $\text{CO}$  auf  $\text{SO}_2$  einwirkt, wobei  $\text{CO}_2$ -Gas und Schwefel sich bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1985—87. [30/6.\*])

BLOCH.

**J. Clarens**, *Über die Existenz der Bromite*. Versetzt man die eine Hälfte einer frisch bereiteten Hypobromitlsg. sofort, die andere nach vorausgegangenem, kurzem Erhitzen auf ca.  $80^\circ$  mit überschüssigem Ammoniumsalz, so beobachtet man, daß die erstere Hälfte mit k. alkal. Arsenitlsg. nicht mehr reagiert, die zweite aber etwa 10% des Oxydationsvermögens der ursprünglichen Hypobromitlsg. bewahrt hat. Dieser mit der k. alkal. Arsenitlsg. noch reagierende Anteil muß aus Bromit bestehen. Um letzteres zu beweisen, zerstörte Vf. in einer derartigen bromithaltigen Hypobromitlsg. das Hypobromit durch Ammoniumsalz oder Harnstoff, versetzte die Fl. darauf mit  $\text{AgNO}_3$  bis zum Erscheinen einer bleibenden braunen Fällung, was erst nach vollständiger Abscheidung des Bromids als  $\text{AgBr}$  eintreten kann, und filtrierte. Im Filtrat konnte sich jetzt nur Bromat und das angebliche Bromit befinden. In einem Teil des Filtrats wurde das Bromit durch k. alkal. Arsenitlsg., in einem zweiten Teil die Summe von Bromat + Bromit durch h., stark saure Arsenitlsg., im dritten das Gesamtbrom bestimmt. Es ergab sich, daß die dem angeblichen Bromit und dem Bromat entsprechenden Brommengen im Verhältnis von 80 : 32 standen, was mit der Bromitformel,  $\text{BrO}_2\text{Me}$ , im Einklang steht. — Aus den obigen Resultaten ergibt sich ohne weiteres ein Weg zur *Best. von Hypobromit, Bromit und Bromat im Gemisch*. Wegen Einzelheiten verweist Vf. auf seine Diss. Toulouse 1913. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1998—2000. [30/6.\*])

DÜSTERBEHN.

**W. Oechsner de Coninck und A. Boutaric**, *Über die Elektrolyse der Lithionlösungen*. Während nach DUTER, BERSON und DESTREM (C. r. d. l'Acad. des sciences 104. 354; 106. 1794) bei der Elektrolyse der wss.  $\text{KOH}$ -,  $\text{NaOH}$ -,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lsgg. sich an der positiven Elektrode bedeutend weniger O entwickelt, als der Hälfte der an der negativen Elektrode auftretenden H-Menge entspricht,

fanden Vff. bei der Elektrolyse einer wss., 10%ig. LiOH-Lsg. ein stets über 2 hinausgehendes Verhältnis von H:O. Bei geringen Stromdichten erreichte das Verhältnis den Wert 2,30, um bei großen Stromdichten auf 2,06 zu sinken. Als Kathode diente ein Platinraht, als Anode ein Platinblech. Wurde die Kathode und Anode miteinander vertauscht, so ermäßigte sich das Verhältnis von H:O auf 2,06. Eine B. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> trat nicht ein. (Ann. Chim. et Phys. [8] 29. 471—72. Juli.) DÜSTERBEHN.

Cecile Spielrein, Gleichgewicht von Lithiumsulfat mit Alkalisulfaten in Gegenwart ihrer gemischten Lösung bis 100°. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 346 C. 1912. II. 1425.) Natriumlithiumsulfat. Man erhält bei 0° ein Doppelsalz der Formel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·5,5H<sub>2</sub>O zwischen den beiden Eckpunkten 31,5 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 5,9 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 18,5 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 11,4 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dieses Salz hört auf zu existieren bei 16°. Sein Existenzgebiet über 0° ist begrenzt durch einen Tripelpunkt von der Zus. 20,4 g Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 11,7 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und bei 16° durch einen anderen Tripelpunkt von 32,2 g Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 9,3 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Über dieser Grenze erscheint ein Doppelsalz 3Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, welches bis 24° existiert, und welches bei dieser Temp. zu existieren aufhört zwischen den beiden Tripelpunkten 26,0 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 14,9 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 16,5 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 21,4 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Isotherme von 21° hat die Existenz nachzuweisen ermöglicht. Der Ast des Doppelsalzes liegt zwischen 29,5 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 11,4 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 16,8 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 20,0 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei 32° scheint kein Doppelsalz zu existieren. Zwischen 24 und 32° existiert das Doppelsalz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·4Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. Der Tripelpunkt bei 32° entspricht 20 g Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 16,8 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zwischen 32 und 100° existiert eine einzige definierte Verb. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O. Die Eckpunkte der Isothermen entsprechen bei 33,5° 25,8 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 13,9 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 14,4 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 21,8 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei 53° 28,0 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 16,6 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 16,7 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 27,3 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei 99° 27,4 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 14,4 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 14,4 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 25,1 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dieses Doppelsalz zeigt ein Maximum der Löslichkeit zwischen 53 u. 63°. — Kaliumlithiumsulfat. Die Isothermen von 20, 60 und 98° haben die Existenz des Doppelsalzes K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als einzige definierte Verb. bis 100° dargetan zwischen den folgenden Eckpunkten: bei 20° 35,6 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 3,6 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 13,3 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 13,1 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei 60° 32,5 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 6,0 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 10,6 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 16,3 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei 98° 30,2 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 9,3 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 9,0 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 23,1 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Ammoniumlithiumsulfat. Es existiert bis 100° ein einziges Doppelsalz (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwischen den Grenzpunkten bei 20° 38,8 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 17,2 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 12,6 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 72,9 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei 57° 38,6 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 11,3 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 18,2 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 82,2 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei 97° 38,0 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 19,2 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 10,6 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 93,1 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Diese drei Isothermen von 20, 57 und 97° lagern sich bei horizontaler Projektion übereinander, und infolgedessen bleibt die Löslichkeit mit der Temp. merklich konstant, was nach Le CHATELIER zum Schlusse führt, daß die Lösungswärme des Doppelsalzes bei allen Temp. gleich Null ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 46—48. [7/7.\*]) BLOCH.

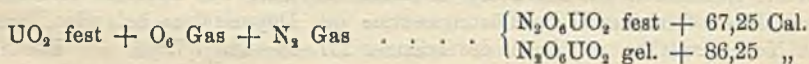
E. Ebler und K. Herrdegen, Über die Einwirkung von Calciumhydrid auf Sulfate. Vorläufige Mitteilung. Calciumhydrid bietet ein bequemes Mittel, um allgemein Sulfate in kürzester Zeit ohne Zufuhr von Wärme zu reduzieren. Die „autogene“ Reduktion erfolgt z. B. bei Bariumsulfat im Sinne der Gleichung: BaSO<sub>4</sub> + 4CaH<sub>2</sub> = BaS + 4CaO + 4H<sub>2</sub>, wobei es nicht ausgeschlossen ist, daß zum Teil auch Calciumsulfid u. Bariumoxyd entsteht. Auf jeden Fall ist das Reduktionsprod. in verd. HCl löslich. Der Wasserstoff beteiligt sich nicht an der Reduktion. Die entwickelten H-Mengen waren stets größer als der obigen Gleichung entspricht, weil bei der Reaktionstemp. das Calciumhydrid in Ca u. H dissoziiert. Bei der Ausführung der Vers. wurde stets ein Überschuß von Calciumhydrid als

Verdünnungsmittel angewandt, und das Schiffchen von außen erwärmt, weil bei einem Mischungsverhältnis im Sinne der Gleichung (1 Mol. Sulfat u. 4 Mol. Calciumhydrid) die Reduktion in so kurzer Zeit verläuft, daß der App. zertrümmert wird. Die M. gerät in wenigen Sekunden in Weißglut, der entweichende H brennt mit großer durch Calciumdampf rotgelb gefärbter Flamme bis zum Aufhören der Rk. — Die Zündung wird ähnlich wie bei der Aluminothermie durch ein Zündgemisch mit Magnesiumband bewirkt. — Bei manchen Schwermetallsulfaten, z. B.  $\text{PbSO}_4$ , verläuft die Einw. außerordentlich explosiv, bei manchen führt die Reduktion bis zum Metall. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2264—67. 12/7. [25/6.] Chem. Lab. Univ. Heidelberg.) BLOCH.

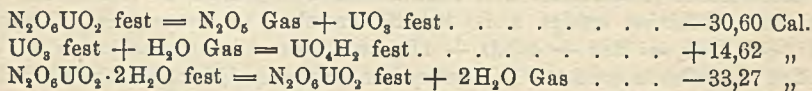
F. Paschen, *Die Dispersion des Fluorits im Ultrarot*. Vf. hat seine älteren Bestimmungen der Dispersion des Flußspats im Ultrarot mit verfeinerten Hilfsmitteln wiederholt (Ann. der Physik [4] 4. 299) und ein wenig abweichende Werte gefunden, und zwar sind die neuen Werte für die Brechungsindices um 5 bis  $9 \cdot 10^{-5}$  größer als die alten. Diese Differenzen liegen durchaus innerhalb der Fehlergrenzen der früheren Methode. (Ann. der Physik [4] 41. 670—72. 24/6. [28/4.]) SACKUR.

de Forcrand, *Hydrate des Uransäureanhydrids und Bildungswärme des Uranyl-nitrats*. (Vgl. S. 24.) Um die Bildungswärme des wasserfreien Uranyl-nitrats bestimmen zu können, ist es notwendig, die Oxydationswärme des U, die Bildungswärme der Uranihydrate und die Neutralisationswärme der Uransäure und ihrer Hydrate durch  $\text{HNO}_3$  zu kennen. — Aus den von MIXTER (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 221; C. 1912. II. 906. 2037) ausgeführten Bestst. der Oxydationswärme des U und  $\text{UO}_2$  berechnen sich:  $3\text{U} + \text{O}_6 = 3\text{UO}_2 + 769,9 \text{ Cal.}$ ,  $\text{U} + \text{O}_2 = \text{UO}_2 + 256,6 \text{ Cal.} = +128,3 \text{ Cal.}$  für O. Für den Übergang von  $\text{UO}_2$  zu  $\text{UO}_3$  wird man den Wert  $+37,65 \text{ Cal.}$  annehmen können, welcher von MIXTER für den Übergang von  $\text{UO}_2$  zu  $\text{U}_3\text{O}_8$  berechnet worden ist. — Löst man zur Darst. von gel. Uranyl-nitrat  $\text{UO}_3$ ,  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in der erforderlichen Menge verd.  $\text{HNO}_3$ , so beobachtet man bei dem gelben, stark hygroskopischen, durch Erhitzen von Uranyl-nitrat im O-Strom auf  $290-300^\circ$  dargestellten  $\text{UO}_3 + 19,803$ , beim Hydrat  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 14,846$ , beim Dihydrat  $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 12,375 \text{ Cal.}$  Hieraus läßt sich folgern, daß das erste Mol. des fixierten fl. W.  $+4,957 \text{ Cal.}$ , d. i. für festes W.  $+3,527$ , das zweite Mol. fl. W.  $+2,471$ , d. i. für festes W.  $+1,041 \text{ Cal.}$  entwickelt.

Die Uransäure,  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ist also ein ziemlich beständiges Hydrat, welches bei  $80^\circ$  nicht verwittert, u. dessen Kp. bei etwa  $220^\circ$  liegen wird, während das Dihydrat, Kp.  $135^\circ$ , bei  $80^\circ$  ziemlich rasch verwittert u. im Vakuum langsam 1 Mol. W. verliert. — Aus den obigen Werten kann man weiter ableiten:



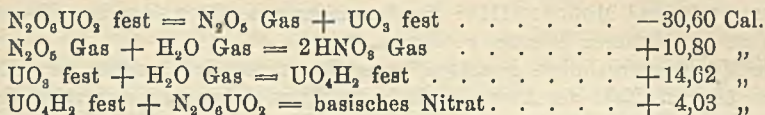
Diese Werte nähern sich denjenigen des Cu. — Schließlich ermöglichen diese Befunde, die Vorgänge beim Erhitzen des Dihydrats und des Uranyl-nitrats zu präzisieren:



Nimmt man noch nach Analogie mit dem basischen Kupfernitrat an, daß die Vereinigung von  $\text{UO}_3\text{H}_2$  mit Uranyl-nitrat  $+4,03 \text{ Cal.}$  entwickelt, so kann man die beim Erhitzen des Dihydrats des Uranyl-nitrats über  $100^\circ$  auftretenden beiden Rkk.



miteinander vergleichen. Die erstere, eine einfache Entwässerung, erfordert —33,27 Cal., die zweite liefert:



Die einfache Entwässerung und die von der Zers. begleitete Entwässerung absorbieren demnach nahezu die gleiche Wärmemenge, nämlich —33 u. —34 Cal. Beide Rkk. werden sich also in denselben Temperaturgrenzen (zwischen 100 u. 125°) vollziehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1954—58. [30/6.\*]) DÜSTERBEHN.

P. Lebeau und A. Damiens, *Über die Zusammensetzung der bei der Einwirkung von Wasser auf die Uranium- und Thoriumcarbide entstehenden Gasgemische.* (Vgl. S. 454.) Die Zers. des Uraniumcarbids durch W. ist eine ziemlich langsame; sie erfordert je nach dem Graphitgehalt dieses Carbids zwischen 5 bis 25 Tage und mehr. Das sich bei dieser Zers. bildende Hydrat ist grün u. fixiert in der Kälte unter Wärmeentw. O in einer Menge, welche dem Übergang eines Uranohydrats in ein Hydrat des  $\text{U}_3\text{O}_8$  entspricht. Hierbei färbt sich das Hydrat dunkel. In Ggw. eines Überschusses an W. geht die Oxydation nur bis zum Uranohydrat. Das Uranohydrat löst sich in SS. mit grüner Farbe. — Die Zers. des Thoriumcarbids ist in 3—4 Tagen beendet. Das sich abscheidende Hydrat entspricht der Zus.  $\text{ThO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und oxydiert sich nicht weiter. — Die Analyse der sich bei der Zers. der Carbide bildenden Gasgemische hatte folgendes Ergebnis:

	1.	1.	2.	3.	3.
Dauer der Rk. . . . .	6 $\frac{1}{2}$	15	23	3	3 $\frac{1}{2}$ Tage
Gasvolumen pro g Carbid . . .	35,65	34,97	32,09	55,30	56,20 ccm
H . . . . .	49,70	49,53	28,91	59,77	59,46 „
Methan . . . . .	14,15	11,81	19,79	3,09	3,16 „
Äthan . . . . .	23,43	24,89	22,68	10,66	10,72 „
Propan . . . . .	2,97	2,51	5,55	1,66	1,36 „
Butan . . . . .	0,90	0,62	4,73	0,83	0,86 „
Äthylen . . . . .	2,18	2,34	1,36	2,71	2,85 „
Propylen und Homologe . . . .	5,34	5,79	14,43	6,72	6,37 „
Acetylenkohlenwasserstoffe . .	1,33	2,51	2,55	15,16	15,22 „

Die Probe 1. des Uraniumcarbids enthielt 1,47% Graphit, die Probe 2. war dagegen frei von Graphit. Das Thoriumcarbid enthielt 3,09% Graphit. — Ein erheblicher Unterschied besteht zwischen den Zersetzungsprodd. eines graphithaltigen und eines graphitfreien Uraniumcarbids. Im letzteren Falle scheint die Zers. eine langsamere und die Hydrierung der KW-stoffe eine vollständigere zu sein. — Die gasanalytische Methode der Vf. lieferte wesentlich andere Resultate, als die bisher benutzten Methoden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1987—89. [30/6.\*]) DÜSTERB.

R. Cenac, *Einfluß der Temperatur auf die Oberflächenspannung des Quecksilbers im Vakuum.* Vf. ermittelte die Oberflächenspannung des Quecksilbers nach der

Temp.	I.	II.	III.
0° . . . . .	460	467	509
100° . . . . .	437	443	481
180° . . . . .	419	425	460

Methode von TATE bei verschiedenen Temp. im Vakuum. In der Tabelle auf S. 661 finden sich die Werte für  $A$  in Dynen, berechnet nach LOHNSTEIN (I.), RAYLEIGH (II.) und MORGAN (III.); die Anwendung der MORGANSchen Konstanten scheint zu anfechtbaren Werten zu führen.

Die Messungsergebnisse gestatten, unter Benutzung des Gesetzes von EÖTVÖS, Schlüsse über die Zahl der Atome im Mol. des Hg zu ziehen; am wahrscheinlichsten ist die Annahme von 3 Atomen. Der Temp.-Koeffizient  $\epsilon$  (definiert durch die Gleichung  $A = A_0 (1 - \epsilon t)$ ) ergibt sich zu 0,0005. (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 298—312. Juni.)  
BUGGE.

A. Holt, E. C. Edgar und J. B. Firth, *Die Sorption von Wasserstoff durch Palladiumblech. Berichtigung* eines Zitats und eines einzelnen Versuchsergebnisses zur Arbeit Ztschr. f. physik. Ch. 82. 513; C. 1913. I. 1400. (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 507. 6/6. [16/5].)  
LEIMBACH.

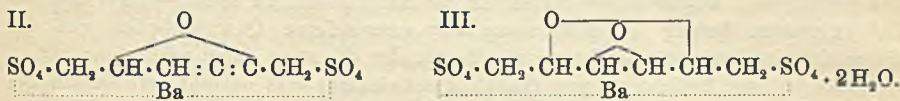
## Organische Chemie.

P. N. Evans und Lena M. Sutton, *Der Wirkungsgrad bei der Herstellung von Äther aus Alkohol und Schwefelsäure*. Es sollten der Wirkungsgrad des Verf., die Vollständigkeit der Rk. u. die Ursache ihres unvollständigen Verlaufs nachgeprüft werden. 25 ccm gewöhnliche konz.  $H_2SO_4$  und 25 ccm A. von 91,4 Gewichts-% wurden gemischt, das Gemisch auf eine Temp. um  $140^\circ$  herum gehalten und dann A. von der gleichen Stärke kontinuierlich zufließen gelassen. Das in 13 Stdn. sich ansammelnde Destillat wurde in 100 ccm-Fractionen aufgefangen, von welchen jede nach D. und Kp. untersucht wurde. Dann wurden künstliche Gemische von den nach der Gleichung  $2C_2H_5OH = C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$  berechneten Mengen A.,  $\ddot{A}$ . und W. in derselben Weise fraktioniert u. die Ausbeuten mit den bei der Ätherdarst. selbst erhaltenen Ausbeuten verglichen. — Die Verss. hatten die folgenden Ergebnisse: 1. Die Umwandlung von A. in  $\ddot{A}$ . erfolgt im besten Falle zu etwa 40%. Dieser Wirkungsgrad wurde erreicht, wenn das Destillat etwa 176mal das ursprüngliche Volumen der Schwefelsäure, oder wenn der gebildete A. 40mal das Volumen oder 16mal das Gewicht der angewendeten S. angenommen hatte. Der Wirkungsgrad fällt rasch, wenn im Reaktionsgefäß ein teeriger und halbfester Rückstand bleibt, welcher auch nur  $\frac{1}{20}$  des Gewichtes der angewendeten S. beträgt. Die Abnahme der Wirksamkeit ist nicht auf die Anreicherung von W. zurückzuführen, denn die Rk. verläuft normal, auch wenn verd. Schwefelsäure angewendet wird. Etwa 15—20% der verwendeten Schwefelsäure können als zu schweflicher S. reduziert angenommen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 794—800. Juni. [9/4.] PURDUE Univ. Lafayette. Indiana.)  
BLOCH.

W. R. Bloor, *Mannitester der Schwefelsäure*. (Journ. of Biol. Chem. 7. 427; 11. 141. 421; C. 1910. II. 726; 1912. I. 1445; II. 105.) Bei der Darst. von Estern des Mannits mit höheren Fettsäuren bei  $70^\circ$  waren die Ausbeuten unbefriedigend. Das wurde der zerstörenden Wrkg. der konz. Schwefelsäure zugeschrieben. Bei  $38-40^\circ$  waren die Ausbeuten besser, aber die Ester waren nun nicht mehr die gleichen, wie die bei  $70^\circ$  erhaltenen. Bei  $70^\circ$  waren Hauptprod. die Isomannidester; daneben entstanden kleine Mengen Mannitanester; bei  $40^\circ$  wurde nur Mannitanester gebildet. Die zur Aufklärung dieser Verhältnisse unternommene Unters. der Einw. von konz.  $H_2SO_4$  auf Mannit hatte folgende Ergebnisse:

Wird Mannit in konz. Schwefelsäure gelöst, so wird er zur Form  $C_6H_8O(OH)_2$  dehydratisiert; gleichzeitig verbindet er sich mit der S. zum Dischwefelsäureester.

Bei niedrigen Temp. wird hauptsächlich ein linksdrehender Ester gebildet; bei höheren Temp. bilden sich rechtsdrehende Verbb. und Derivate, welche teilweise die Verbindungsfähigkeit mit Säuregruppen eingebüßt haben. (Darin liegt wahrscheinlich der Grund für die geringe Ausbeute an Fettsäureestern bei höherer Temp.) — In Ggw. von höheren Fettsäuren werden Ester vermutlich mit dem oben erwähnten Anhydrid des Mannits gebildet; diese werden beim Trennungsprozeß hydratisiert zu Mannid- und Mannitanformen. — Die erhaltenen Schwefelsäureverbb. wurden in Form der krystallisierten Bariumsalze isoliert: *Bariumsalze des Mannitdischwefelsäureesters*,  $\text{Ba} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}(\text{SO}_4)_2$  (I.); Löslichkeit in Wasser von  $22^\circ$   $1,5\%$ ; spez. Drehung  $-17,1^\circ$ ; wird nur bei Einw. von kalter Schwefelsäure auf Mannit gebildet. — *Verb. II.* =  $\text{Ba} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}(\text{SO}_4)_2$ , von der gleichen Formel, aber rechtsdrehend; Löslichkeit in W. von  $22^\circ$   $22\%$ ; spez. Drehung  $+9,1^\circ$ ; wird bei  $38^\circ$  und höherer Temp. gebildet. — *Verb. III.* =  $\text{Ba} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Ba} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{SO}_4)_2$ ; wird nur bei höheren Temp. gebildet; Löslichkeit in W. von  $22^\circ$   $6,5\%$ ; spezifische Drehung  $+68,7^\circ$ . Diese Verbb. sind sehr empfindlich gegen trockene Hitze und zers. sich bei der Temp. des sd. Wasserbads. Verd. Säuren hydrolysieren sie zu 1 Mol.  $\text{BaSO}_4$  u. 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für jedes Molekül des Salzes. Keine der Verbb. reduziert FEHLINGSche Lsg. Für die Verbb. II. u. III. werden vorläufig nachstehende Formeln aufgestellt; I. wird als isomer zu II. angenommen:



(Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 784—94. Juni. [31/3.] Lab. Biol. Chem. Washington Univ. St. Louis. Mo. u. HARVARD Univ. Boston. Mass.) BLOCH.

Roger Douris, *Über die Hydrierung einiger sekundärer  $\alpha$ -Äthylenalkohole in Gegenwart von Nickel*. Unterwirft man *Propenylisoamylcarbinol*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , *Vinylisobutylcarbinol*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , und *Propenylcyclohexylcarbinol*,  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , bei  $195$ — $200^\circ$  der katalytischen Reduktion durch H in Ggw. eines unterhalb  $270^\circ$  dargestellten Ni, so erhält man ein Gemisch des gesättigten Ketons und des gesättigten KW-stoffs. Es tritt also zum Teil eine Isomerisierung des Alkohols in folgendem Sinne:  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{R}' = \text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$  ein. — *Vinylisobutylcarbinol*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , aus Isobutylmagnesiumbromid und Acrolein, sirupöse, stark riechende Fl., Kp.<sub>13</sub>  $54$ — $55^\circ$ , D.<sub>4</sub>  $0,8426$ , D.<sub>15</sub>  $0,8306$ . — *Propenylcyclohexylcarbinol*,  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Crotonaldehyd, farblose, sirupöse Fl. von schwachem, aber anhaltendem und unangenehmem Geruch, Kp.<sub>13</sub>  $112$ — $114^\circ$ , ist nicht frei von Dicyclohexyl zu erhalten.

*Propylisoamylketon*,  $\text{C}_9\text{H}_{17} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$ , Kp.  $177$ — $179^\circ$ , D.<sub>4</sub>  $0,8362$ , D.<sub>21</sub>  $0,8205$ ; Semicarbazon, F.  $107^\circ$ . Identisch mit dem durch Oxydation des Propylisoamylcarbinols erhaltenen Keton. — *Propylisoamylcarbinol*,  $\text{C}_9\text{H}_{17} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$ , aus Isoamylmagnesiumbromid und Butylaldehyd, Kp.<sub>760</sub>  $184$ — $186^\circ$ , D.<sub>4</sub>  $0,8335$ , D.<sub>16</sub>  $0,8199$ . — *Äthylisobutylketon*,  $\text{C}_7\text{H}_{13} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ , Kp.  $134$ — $135^\circ$ ; Semicarbazon, F.  $129^\circ$ . — *Propylcyclohexylketon* konnte von dem es begleitenden KW-stoff nicht getrennt werden; Semicarbazon, F.  $155^\circ$ . — Von den sich gleichzeitig bildenden KW-stoffen konnte nur *Butylcyclohexan*, Kp.  $178$ — $182^\circ$ , D.<sub>4</sub>  $0,8305$ , D.<sub>20</sub>  $0,8178$ , in reiner Form isoliert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 55—57. [7/7\*].) DÜSTERBEHN.

Adolf Franke und Ernst Pollitzer, *Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde*. (Vgl. PRIBRAM, FRANKE, Monatshefte f. Chemie 33. 415;

C. 1912. II. 322.) Bei den Homologen des Formaldehyds sollte zunächst festgestellt werden, ob auch hier Kondensationsprodd. entstehen und ob sich Säure bildet, bzw. ob Esterkondensation eintritt. In Gegensatz zu BERTHELOT u. GAUDECHON (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 478; C. 1910. II. 1285) fanden die Vf., daß die gesättigten *Aldehyde der Fettreihe* R·CHO unter der Einw. von ultravioletten Strahlen fast glatt in Kohlenoxyd und den KW-stoff RH zerfallen. Nebenbei entstehen auch Kondensationsprodd., deren Zus. aber nicht ermittelt werden konnte, da es nicht möglich war, aus den komplizierten Reaktionsgemischen einheitliche Körper abzutrennen; außer Kondensation (Verharzung) findet in reichlichem Maß Polymerisation (B. von Paraldehyd) statt. Säuren entstehen bei Belichtung der Formaldehydhomologen nicht, wenn Feuchtigkeit und namentlich der O der Luft sorgfältig ferngehalten werden; die entsprechenden Ester ließen sich in keinem Falle unter den Reaktionsprodd. nachweisen. Dieses Ergebnis macht auch beim Formaldehyd (s. o.) die Annahme einer intermediären Esterkondensation unwahrscheinlich; möglicherweise entsteht die Ameisensäure beim Belichten des Formaldehyds aus CO, welches sich unter dem Einfluß der kurzwelligen Strahlen mit W. zu Ameisensäure verbindet. — Benzaldehyd und Zimtaldehyd lieferten keine gasförmigen Zersetzungsprodd. Crotonaldehyd entwickelt nur Spuren von Gas; es scheint demnach der glatte Zerfall des Moleküls R·CHO in CO und RH nur für die gesättigten, aliphatischen Aldehyde charakteristisch zu sein. — Bei den Belichtungsverss. betrug die Entfernung der verwendeten Quarzkölbchen von der Quarz-Quecksilberlampe 2—3 mm; die Temp. der Fl. stieg dabei nicht über 50°.

Das bei der Belichtung von *Önanthol* entwickelte Gas besteht fast ausschließlich aus CO; aus dem fl. Reaktionsgemisch destillierten *n-Hexan*, dann im Vakuum bei 150° ein dickfl., gelbes Öl, während ein dickes, braunes Öl zurückblieb, das nach mehrstdg. Stehen sehr geringe Mengen eines feinen, krystallinischen Nd. (Metönanthol?) ausschied. — *Isobutyraldehyd* entwickelt bei der Belichtung ein Gemisch gleicher Teile von CO und Propan. Die Fraktion vom Kp.<sub>740</sub> 160—170° des Rückstandes bildet ein gelbes, leicht bewegliches Öl der Zus. C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>; aus der im Vakuum bei 125—133° übergelassenen Fraktion, einem dicken, farblosen Öl, wurde eine kleine Menge eines unter gewöhnlichem Druck bei 190° sd. Körpers erhalten, F. unscharf gegen 90°. *Paraisobutyraldehyd* entsteht aus dem monomeren Aldehyd bei längerem Stehen auch ohne Belichtung; durch die ultravioletten Strahlen scheint der Vorgang beschleunigt zu werden. — Bei Belichtung einer Lsg. von *Isobutyraldehyd* in 9 Tln. W. entstand nach längerer Zeit ein oben schwimmendes, gelbes Öl; die Zus. des entwickelten Gases war erst nach längerer Belichtung dieselbe wie beim trockenen Aldehyd. — Die nach Belichtung von *Propionaldehyd* hinterbleibende Fl. lieferte ein im Vakuum zur Hauptsache zwischen 47 und 130° übergelassenes Destillat, aus dem keine konstant sd. Fraktion abgetrennt werden konnte; zurück blieb ein dickes, dunkles Öl. — *Acetaldehyd* färbte sich nach ca. 60-stdg. Belichtung gelb; das reichlich entwickelte Gas und die belichtete Fl. wurden nicht näher untersucht. — Bei der Belichtung von Paraldehyd zeigte sich schwache Gasentw. (Monatshefte f. Chemie 34. 797—809. 23/5. [13/2.\*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.)

HÖHN.

**A. Mailhe**, *Über die katalytische Darstellung der Ketone*. Vf. erhebt Einspruch gegen die Behauptung von SENDERENS (Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 243; C. 1913. I. 1498), wonach man einen großen Mißerfolg erlebe, wenn man sich zur Darst. der Ketone der vom Vf. empfohlenen Katalysatoren, wie Zinkstaub, ZnO, CdO etc., bedienen würde. Es wird vom Vf. an Hand der früher erhaltenen Resultate wiederholt nachgewiesen, daß das ZnO und vor allem das CdO, allein oder im Gemisch mit dem Metall, gute Katalysatoren für die SS., ausgenommen die Iso-

butter- und Isovaleriansäure, welche nur eine geringe Ausbeute an Keton liefern, sind. Das CdO kann wegen seiner unbegrenzten Wirksamkeit mit Vorteil als Katalysator dienen. Eine Herabsetzung des großen Wertes des  $\text{ThO}_2$  als Katalysator für die SS. soll durch die Erklärungen des Vfs. keineswegs bezweckt werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 666—71. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Albin Haller und Edouard Bauer, *Synthesen mit Hilfe von Natriumamid*. II. Mitteilung. (Forts. von Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 372; C. 1913. I. 1873.) (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1910. I. 1589. 1698; 1913. II. 42.) Nachzutragen ist folgendes. Phenylurethan des *Dimethyl-2,2-äthyl-4-hexanols-3*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$ , F.  $107^\circ$ , krystallisiert mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, welches im Vakuum nicht entweicht. — *Benzyl-diäthylpinakolin* (*Dimethyl-2,2-äthyl-4-benzyl-4-hexanon-3*),  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ , aus Diäthylpinakolin, Na-Amid und Benzylchlorid in Ggw. von Toluol, Öl,  $\text{Kp}_{15}$   $152-154^\circ$ , reagiert nicht mit Hydroxylamin und Semicarbazid. — Phenylurethan des *Trimethyl-2,4,4-hexanols-3*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}$ , F.  $64^\circ$ . (Ann. Chim. et Phys. [8] 29. 313—49. Juli.) DÜSTERBEHN.

André Job und Paul Goissedet, *Ceriumacetylacetonate*. Versetzt man eine wss. Suspension von Cerihydrat mit überschüssigem Acetylaceton und schüttelt, so färbt sich die M. braun, und im Laufe einiger Tage bilden sich dunkelrote Nadeln des normalen, wasserhaltigen Ceriacetylacetonats,  $\text{Ce}[\text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2]_4 + 11\text{H}_2\text{O}$ , die, im Vakuum getrocknet und aus  $\text{CCl}_4$  umkrystallisiert, die wasserfreie Verb. in Form schwarzer, metallisch glänzender, leicht zerbrechlicher Nadeln, F.  $171-172^\circ$  (MAQUENNEScher Block), liefern. Wird die Verb. etwas über ihren F. erhitzt, so zerfließt sie zischend infolge plötzlicher Verbrennung des Mol. auf Kosten des Cerisauerstoffs. Das Ceriacetylacetonat ist swl. in W.; die Lsg. ist stark hydrolytisch gespalten und nur in Ggw. von überschüssigem Acetylaceton beständig. Die Verb. ist l. in den meisten organischen Lösungsmitteln mit blutroter Farbe; die Lsgg. sind beständig, wenn das Lösungsmittel nicht oxydierbar ist, im anderen Falle, wie z. B. beim Terpentinöl und A., tritt Reduktion zur Ceroverb. unter Entfärbung ein, was durch die BILTZsche Rk. — Ceroacetylacetonat erzeugt in alkoh. Lsg. mit Goldchlorid eine dem Cassiuspurpur ähnliche Färbung — leicht zu erkennen ist. — Die Lsgg. des wasserfreien Ceriacetylacetonats in Bzl. oder Äthylbromid eignen sich zur Kryoskopie, doch fallen die Resultate um ca. 7% zu niedrig aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 50—52. [7/7.\*])

DÜSTERBEHN.

Oechsner de Coninck und Raynaud, *Einige Bemerkungen über das Uranylformiat*. Antwort an Courtois. (Vgl. S. 133.) Vff. weisen darauf hin, daß sie ein anderes Uranylformiat in den Händen gehabt und unter anderen Versuchsbedingungen gearbeitet haben als COURTOIS. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 665—66. 5/7. [19/5.] Montpellier. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

F. C. Palazzo, *Über die Tautomerie der Knallsäure*. (Gazz. chim. ital. 43. I. 563—70. — C. 1913. I. 1101.) CZENSNY.

Georg Mühle, *Über Ricinstearolsäure*. Das *Ricinstearolsäurejodid*,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CJ} : \text{CJ} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , erhält man, wenn man Ricinstearolsäure und J in  $\text{CS}_2$  in Ggw. von  $\text{FeJ}_2$  im Dunkeln 2 Monate stehen läßt (vgl. LIEBERMANN, SACHSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2588; C. 91. II. 810), oder wenn man die S. und J in Eg. bei gewöhnlicher Temp. oder bei  $40^\circ$  umsetzt. Erfolgt die Jodierung in Eg. bei  $70-80^\circ$  (vgl. dazu ARNAUD, POSTERNAK, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 220; C. 1909. II. 1317), so entstehen ölige Reaktionsprodd., die

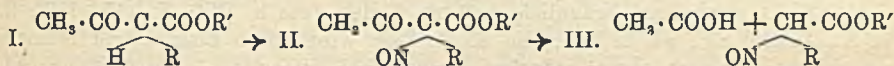
Acetyl-derivate und Polymerisationsprodd. der Ricin-Ste-arolsäure enthalten und das Jodid erst nach der Verseifung mittels Sodalsg. auf dem Wasserbade liefern. Nadeln aus A., F. 62°; bräunt sich bei 130–140°; zers. sich bei 175°; wl. in Lg., sonst ll.; lichtbeständig; spaltet beim Kochen mit KOH Jod ab; wird durch k.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. oxydiert. —  $\text{Na} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{J}_2$ . Nadeln aus W. —  $\text{Ba}(\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{J}_2)_2$ . Nadeln aus verd. A. — *Methyl-ester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Schwach gelb gefärbtes Öl, zers. sich bei 150°; ll. in A. und Ä. — Für die Darst. der *Ricin-Ste-arolsäure* verfährt man unter Benutzung der Angaben von MANGOLD (Monatshefte f. Chemie 15. 314; C. 94. II. 272) und von HOFFMANN-LA ROCHE (DRP. 243582; C. 1912. I. 695) zweckmäßig folgendermaßen. Man läßt zu 1 kg Ricinusöl in  $\frac{1}{2}$  l A. langsam 540 g Br fließen, kocht dann mit einer Lsg. von 1,2 kg KOH in 0,8 l W., verdünnt mit der 5fachen Menge W., säuert mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an und krystallisiert aus Lg. um. Die S. sd. unzers. bei 260° unter 10 mm Druck. Als Nebenprod. ent- steht in geringer Menge die  $\alpha$ -*Isotrioxystearinsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , von HAZURA und GRÄSSNER (Monatshefte f. Chemie 9. 477; C. 88. 1260). — Aus einem Präparat von Ricinusölsäure hatte sich nach ca. 20jährigem Stehen ein weißer Bodensatz gebildet. Dieser erwies sich als eine *Dioxystearinsäure*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Blättchen aus A., F. 140–141°; ll. in A., Ä., Eg. Die S. ist höchstwahrscheinlich mit der von JULLIARD (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 238; C. 95. I. 739) und von H. MEYER (Arch. der Pharm. 235. 185; C. 97. I. 1229) beschriebenen Dioxystearinsäure identisch. — *Ricinusölsäure* sd. entgegen den Angaben von KRAFFT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2735; C. 88. 1346) unzers. bei 226–228° unter 10 mm Druck; erst unter einem Druck von 60 mm tritt Zers. unter B. von fl. Spaltungsprodd. ein; eine krystallinische S.  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , wie sie KRAFFT bei der Dest. erhalten hat, wird nicht gebildet. — Die *Ricin- elaidinsäure* sd. entgegen den Angaben von MANGOLD (l. c.) unzers. bei 240–242° unter 10 mm Druck; eine S.  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$  wird bei der Dest. nicht erhalten. — *Acetyl- ricin- elaidinsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Aus Ricin- elaidinsäure und Essigsäureanhydrid bei 150°. Hellgelbes zähes Öl; ll. in A., Ä., Eg.

*Acetylricin-Ste-arolsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Hellgelbes zähes Öl, ll. in A., Ä., Eg. — *Ricin-Ste-arolsäuremethyl-ester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Beim Kochen von Ricin-Ste-arolsäure mit einer 3%ig. methylalkoh. HCl oder beim Schütteln einer stark alkal. Lsg. von Ricin-Ste-arolsäure mit Dimethylsulfat. Schwach riechendes Öl; Kp.<sub>12</sub> 225°; ll. in A. u. Ä.; D. 0,9389. — *Ricin-Ste-arolsäure- äthyl-ester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_3$ . Esterartig riechendes Öl, Kp.<sub>12</sub> 230°; D. 0,9371; ll. in A. und Ä. — *Monoricin-Ste-arolglycerin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Monochlorhydrin mit ricin-Ste-arolsäurem Na im  $\text{CO}_2$ -Strome auf 150°. Schwach gelb gefärbtes, zähes Öl, ll. in Ä., wl. in A. und Lg. — *Triricin-Ste-arol- glycerin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_2$ . Aus Trichlorhydrin und ricin-Ste-arolsäurem Na im Rohr bei 190–200°. Sehr zähes, gelbes Öl, ll. in Ä., wl. in A. u. Lg. — *Monochlor-Ste-arolsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Man setzt Ricin-Ste-arolsäure mit  $\text{PCl}_5$  um und zers. das erhaltene Säurechlorid mit Eiswasser. Schwach gelb gefärbtes, zähes Öl; zers. sich bei der Dest. im Vakuum; meist ll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2091–98. 12/7. [6/6.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Erwin Ott, *Über symmetrische und asymmetrische Dicarbonsäurechloride*. II. Mit- teilung. (I. Mitt. vgl. LIEBIGS Ann. 392. 245; C. 1912. II. 1618.) Das als Typus eines asymm. Chlorids mit sehr reaktionsträgen Halogenatomen zu betrachtende *Chlormaleinsäurechlorid* zeigt einen auffallenden Unterschied von symm. Chloriden und von asymm. Chloriden mit relativ schnell austauschbaren Halogenatomen bei

der Reduktion durch  $H_2 +$  Platinschwarz nach FOKIN-WILLSTÄTTER. Denn während symm. Chloride, z. B. *Fumar-* und *Chlorfumarsäurechlorid*, in äth. Lsg. den Katalysator augenblicklich vergiften, so daß selbst zugesetztes Limonen nicht mehr reduziert wird, kann das Chlormaleinsäurechlorid nach dieser Methode leicht reduziert werden. Als Endprod. entsteht *n. Buttersäure*. Daneben erhält man das *Lacton einer Oxysäure*, deren Isolierung aber nicht gelang. Die Reduktion läßt sich bis fast zu Ende führen, wenn man die bei der Rk. entstandene Salzsäure von Zeit zu Zeit durch Evakuieren vollständig entfernt. Allmählich jedoch tritt auch hier Vergiftung ein, so daß zum Schluß noch etwas unvollständig reduziertes Lacton vorhanden ist, wie man an der Eigenschaft des Reaktionsprod., Silberlag. zu reduzieren, erkennen kann. Das *Dibrommaleinsäurechlorid* war zwar anfänglich auch reduzierbar, allein als etwa  $\frac{2}{6}$  der theoretischen  $H_2$ -Menge absorbiert war, trat völlige Vergiftung des Platinschwarzes ein. Unsymm. *o-Phthalychlorid*, sowie *Phthalsäuretetrachlorid* erwiesen sich überhaupt als nicht reduzierbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2172—75. 12/7. [16/6.] Zürich. Chem. Inst. der Techn. Hochsch.)  
CZENSNY.

Julius Schmidt und Emil Aeckerle, *Über aliphatische Nitrosocarbonsäureester*. Nach früheren Beobachtungen (LIEBIGs Ann. 377. 23. 30; C. 1911. I. 63. 64) liefern acylsubstituierte, gesättigte Carbonsäureester der aliphatischen Reihe bei Abwesenheit von Lösungsmitteln mit nitrosen Gasen unter Abspaltung der Acylgruppe wahre Nitrosoabkömmlinge aliphatischer Carbonsäureester. Daraus, daß diese Nitrosierung wohl bei monoalkylsubstituierten Acetessigestern, nicht aber bei dialkylsubstituierten Acetessigestern möglich war, ist geschlossen worden, daß die Rk. unter B. eines hypothetischen Zwischenproduktes (II.) in folgender Weise verläuft.

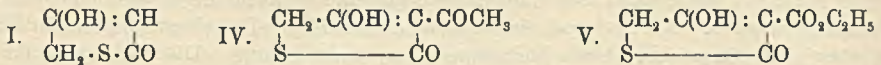


Die Notwendigkeit der Anwesenheit eines Wasserstoffatoms an der acylierten Methylengruppe wurde jetzt noch dadurch bewiesen, daß sich auch *Methylchloracetessigester* nicht nitrosieren läßt. Endgültig konnte der Verlauf der Rk. dadurch bewiesen werden, daß es gelang, bei der Nitrosierung des *Methylbenzoylessigesters* das Zwischenprod. zu isolieren.

Experimentelles. *Methylchloracetessigester*,  $C_7H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot CO \cdot C(Cl)(CH_3) \cdot COOC_2H_5$ . Aus Methylacetessigester und Sulfurylchlorid. Farbloses Öl.  $K_p$ -75 116—117°.  $D_4^{18}$  1,157.  $n_D^{18} = 1,4382$ . Riecht campherartig u. greift die Schleimhäute an. Reagiert nicht mit salpetriger Säure. — *Methylbenzoylnitrosoessigester*,  $C_{12}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NO)(CH_3) \cdot COOC_2H_5$ . Aus Methylbenzoylessigester und salpetriger S. Tiefblaues Öl.  $n_D^{18} = 1,4902$ . Zers. Jodkalium u. oxydiert Ferrosulfat. (LIEBIGs Ann. 398. 251—56. 15/7. [11/4.] Stuttgart. Lab. f. reine u. pharmaz. Chem. d. Techn. Hochschule.)  
POSNER.

Erich Benary, *Über Thiotetronsäure und Derivate*. Als *Thiotetronsäure* wird das Schwefelisologe der Tetronsäure (I.) bezeichnet. Aus *Acetylthioglykolsäurechlorid*,  $CH_3CO \cdot S \cdot CH_2CO \cdot Cl$ , und *Cyanessigester* erhält man als Kupplungsprod. den kristallisierten *Acetylthioglykocyanessigester*,  $CH_3CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C(OH) : C(CN) \cdot CO_2C_2H_5$  (II.). *Acetessigester* und *Malonester* geben analoge Reaktionsprodd. (z. B.  $CH_3CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot C(OH) : C(CO_2C_2H_5)_2$  (III.)). Öle, welche durch verd. NaOH sofort unter Abspaltung der Acetylgruppen verändert werden; dabei entstehen jedoch nicht die freien Mercaptane, sondern diese gehen sogleich unter Alkoholaustritt in Derivate der Thiotetronsäure über. Der *Thiotetron- $\alpha$ -carbonsäureester* (V.) läßt sich

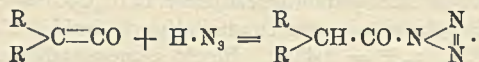
leicht in die Thiotetronsäure (I.) selbst überführen. Diese verhält sich der Tetronsäure sehr ähnlich; sie gibt z. B. mit Natriumnitrit in wss. Lsg. die gleiche violette Farbenrk. wie diese, welche auf der B. einer Isonitrosoverb. beruht.



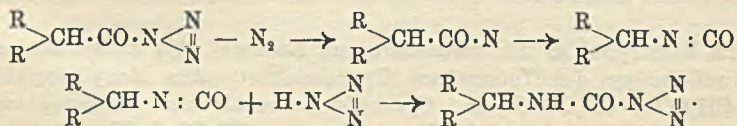
Experimentelles. *Acetylthioglykolsäure*,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ; aus gleichen Teilen Thioglykolsäure u. Acetylchlorid; aus Thioessigsäure u. Chloressigsäure in sodaalkal. Lsg.; schwach gelblich gefärbtes, fast geruchloses, ziemlich dickfl. Öl; Kp.<sub>17</sub> 158—159°; mit W. mischbar; die wss. Lsg. wird durch Eisenchlorid vorübergehend intensiv blau gefärbt. — Chlorid,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{ClS}$ ; wasserhelle Fl. von stechendem Geruch; Kp.<sub>30</sub> 93—95°; liefert (1 Mol.) mit 2 Mol. Na-Cyaneessigester in Äther *Acetylthioglykoylcyanessigester*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$  (II.); weiche Nadeln (aus A.); F. 70—76°; ll. außer in PAe., kaum l. in W.; gibt in alkoh. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  eine rote Färbung und reagiert sauer. — *Acetylthioglykoylacetessigester* (III.); aus 1 Mol. Acetylthioglykoylchlorid und 2 Mol. in Ä. bereitetem Natriumacetessigester; schweres, hellgelb gefärbtes Öl; gibt mit verd. NaOH  $\alpha$ -*Acetylthiotetronsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5\text{S}$  (IV.); weiche Nadeln (aus wenig A.); F. 86—88°; ll. außer in PAe.; ll. in Sodalsg. — Phenylhydrazon,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ ; gelbliche Nadeln (aus A.); F. 173—174°; ll. in Eg., wl. in Ä.; zeigt schwach saure Eigenschaften; die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird durch Eisenchlorid violett, die alkoh. gelbbraun gefärbt. — *Acetylthioglykoylmalonester*; aus Acetylthioglykoylchlorid u. Na-Malonester; gelbes Öl; geht mit NaOH über in *Thiotetron- $\alpha$ -carbonsäureäthylester*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$  (V.); Nadeln (aus wenig A.); F. 122—123°; ll. in Bzl. u. Eg., l. in Ä.; die alkoh. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine blutrote Färbung; reagiert sauer; geht beim Kochen mit W. über in *Thiotetronsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5\text{S}$  (I.); manchmal bräunlich gefärbte Nadeln (aus h. W.); F. 115—117°; ll. in A., Ä. und Eg., wl. in Bzl.; die alkoh. Lsg. wird durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt; reagiert sauer; reduziert ammoniakal. Silberlsg. —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{S}$ ; wl. Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2103—7. 12/7. [28/5.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

E. Oliveri-Mandalà und E. Calderaro, *Azide der Carbaminsäuren aus Ketenen*. 7. Mitteilung. (6. Mitt. vgl. S. 354.) *Ketene* geben mit Stickstoffwasserstoffsäure ebenfalls die Azide der entsprechenden Carbaminsäuren nach folgendem Schema:



Das so entstandene *Carbonsäureazid* geht infolge seiner Instabilität sofort unter Verlust von 2 Atomen N in *Isocyanat* über, welches durch weitere Addition von 1 Mol. Stickstoffwasserstoffsäure in das Azid der entsprechenden Carbaminsäure übergeführt wird:



Es gelang, beim Diphenylketen zwar nicht, die Rk. bei der ersten Phase aufzuhalten, da bereits während der Verdunstung der äth. Lsg. im Luftstrom Stickstoffabspaltung eintrat, indessen war es möglich, das entstandene Isocyanat zwar nicht zu isolieren, aber doch durch Überführung (mittels alkoh. Ammoniak) in Diphenylmethylharnstoff nachzuweisen.



Experimenteller Teil. *Azid der Methylcarbaminsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$ . B. Man läßt Bromacetyl bromid in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre auf mit absol. Ä. überschichtete Zinkspäne tropfen und fängt das so entstandene Keten in einer stark gekühlten äth. Lsg. von Stickstoffwasserstoffsäure auf. Dünne Plättchen aus Lg., bezw. längsgestreifte Tafeln, F. 46–47°; mäßig l. in W., ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., fast unl. in k., wl. in w. PAe.; leicht flüchtig; ätzend; verursacht bei längerem Einatmen Kopfschmerzen. Die B. des Azids beweist, daß das Keten in der von STAUDINGER, KLEVER gegebenen Ketoform, und nicht in der von WILSMORE vorgeschlagenen Enolform eines Oxyacetylen,  $\text{CH}=\text{C} \cdot \text{OH}$ , reagiert hat; denn sonst hätte ein Oxytriazol entstehen müssen. Durch ca.  $\frac{1}{3}$ -stdg. Kochen mit Anilin in absol. alkoh. Lsg. wird symm. *Methylphenylharnstoff*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ , erhalten. Einw. von alkoh. Ammoniak in der Kälte liefert Ammoniumfulminat u. *Methylharnstoff*. Beim Aufkochen mit W. zerfällt das Azid in  $\text{CO}_2$ , Stickstoffwasserstoffsäure und Methylamin. *Stickstoffwasserstoffsäures Methylamin*,  $\text{CH}_5\text{N}_4$ , zerfließlich, ll. in A. u. W., hat keinen scharfen F., ist bei 115° vollständig geschm.

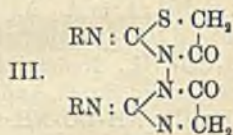
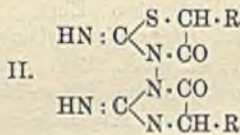
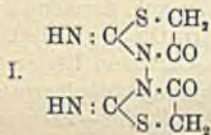
*Diphenylketen*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CO}$ , B. nach SCHROETER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2346; C. 1909. II. 355) durch Erwärmen einer Bzl.-Lsg. von Azibenzil im  $\text{CO}_2$ -Strom auf 60°. Durch Zufügen von Stickstoffwasserstoffsäure in absol. Ä. zu der so erhaltenen benzolischen Lsg. des Ketens und Erwärmen entsteht das *Azid der Diphenylcarbaminsäure*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$ , längsgestreifte, gerade Prismen mit quadratischer Grundfläche oder Nadeln aus Bzl., F. 121–123°; unl. in W. u. PAe., wl. in Bzl., l. in A., Ä., Chlf. u. Essigester. Einw. von konz., alkoh. Ammoniak im Rohr bei 100–110° liefert *unsymm. Diphenylmethylharnstoff*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , Nadeln, F. 143°, wl. in Ä., Bzl., mäßig l. in Chlf. und Essigester. Analog wird durch Anilin in absol. A. bei 90°  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -diphenylmethylharnstoff,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , erhalten; Krystalle aus viel A., F. 208–209°; unl. in W. und k. A., swl. in Ä., Bzl., Lg., ll. in Essigsäure und Chlf.; in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit orangeroter Färbung l. (Gazz. chim. ital. 43. I. 538–43. 16/6. [25/2.] Palermo. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

Daniel Berthelot und Henry Gaudechon, *Über die Darstellung des Kohlenstoffoxycyanids*. (Forts. von S. 580.) Das Kohlenstoffoxycyanid,  $\text{CN} \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$ , bildet sich aus einem Gasgemisch von CO und Cyan auch unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladungen bei Spannungen von 6000 Volt. Das hierbei entstehende Oxycyanid ist indessen noch stärker polymerisiert als das durch die Einw. des ultravioletten Lichtes erhaltene, denn es wird durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weit langsamer zu  $\text{CO}_2$  und HCN hydrolysiert als dieses. — Durch einfaches Erhitzen eines Gasgemisches von CO und Cyan bis auf 900° bildete sich kein Oxycyanid, ebensowenig gelang es, diesen Körper durch Umsetzung von  $\text{COCl}_2$  mit Silber- oder Quecksilbercyanid darzustellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1990–92. [30/6.\*]) DÜSTERBEHN.

Treat B. Johnson, *Hydantoine. Geschichte des 2-Thiohydantoins*. XXII. (XXI. vgl. JOHNSON, NICOLET, Amer. Chem. Journ. 49. 197; C. 1913. I. 1758.) *2-Thiohydantoin*,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{ON}_2\text{S} = \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CO}$ , ist weder in der letzten Ausgabe von RICHTERS Lexikon der Kohlenstoffverb., noch in BEILSTEINS Handbuch beschrieben. Es wurde aber von KLASON (Ofv. kongl. Vet.-Ak. 1890. 87; C. 90. II. 344) durch Erhitzen von *Aminoessigsäureäthylester* mit *Kaliumthiocyanat* auf 140–150° erhalten. Diese Rk. setzt die intermediäre B. von Thiohydantoinsäure voraus. Die B. von 2-Thiohydantoin nach KLASON wird vom Vf. bestätigt; allein die Ausbeute ist sehr gering, und das Verf. daher nicht zur Darst. des 2-Thiohydantoins geeignet. Beim

Erhitzen von Thiohydantoin säureäthylester mit verd. HCl ließ sich keine B. von 2-Thiohydantoin nachweisen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 780—84. Juni. [11/4.] SHEFFIELD Lab. YALE Univ. New Haven, Conn.) BLOCH.

G. Frerichs und H. Höller, *Bisthiohydantoin*. Das *Hydrazodicarbonthioamid*,  $H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ , von FREUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2877; C. 94. I. 147) kann als *Bisthioharnstoff* bezeichnet werden. Die B. des *Bisthiohydantoin* (I.) nach FRERICHS u. FÜRSTER (LIEBIGS Ann. 371. 227; C. 1910. I. 1236) aus *Bisthioharnstoff* u. *Monochloressigsäure* verläuft genau wie die B. von *Thiohydantoin* aus *Thioharnstoff* u. *Monochloressigsäure*. Der *Bisthioharnstoff* liefert mit  $\alpha$ -Brompropionsäure und mit  $\alpha$ -n-Brombuttersäure glatt *Bisthiohydantoin* der Formel II. ( $R = CH_3$  u.  $C_2H_5$ ). Während das einfache *Thiohydantoin* mehr basisch als sauer ist, sind die *Bisthiohydantoin* nicht mehr basisch und viel stärker sauer als das einfache *Thiohydantoin*. Sie sind in W. und verd. SS. unl., lösen sich aber leicht auf Zusatz von Alkalien u. auch von Alkalicarbonaten unter B. von Alkalisalzen. Auch Ammoniak bildet II. Salze; die ammoniakal. Lsg. läßt mit  $BaCl_2$  wl. krystallinische Ba-Salze entstehen. Die H-Atome der NH-Gruppen lassen sich mit größter Leichtigkeit durch Alkylreste ersetzen. Die  $N, N'$ -Dialkylbisthiohydantoin (III.) sind in W. unl., ebenso in Alkalien, weil sie keine Salze mehr zu bilden vermögen; sie lösen sich aber in A. und in Eg. und krystallisieren bisweilen mit Krystallessigsäure.

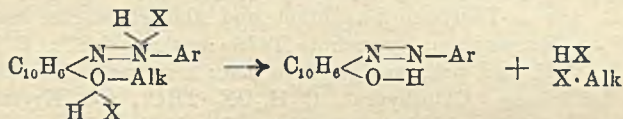


*Bisthiohydantoin* (I.); aus *Bisthioharnstoff*, gel. in W., beim Kochen mit *Monochloressigsäure*; unl. Nadelchen; zers. sich bei hoher Temp., ohne vorher zu schm. — K-Salz,  $C_6H_6O_2N_4S_2 + 2KOH$ ; krystallinisches Pulver. —  $C_6H_6O_2N_4S_2 + Ba(OH)_2$ ; krystallinischer Nd. — *N, N*-Dimethylbisthiohydantoin,  $C_8H_{10}O_2N_4S_2$  (vgl. III.); aus der alkoh.-wss. Lsg. des K-Salzes mit Methyljodid; Nadeln (aus Eg.); schm. oberhalb  $270^\circ$ . — In analoger Weise entsteht mit Äthyljodid *N, N*-Diäthylbisthiohydantoin,  $C_{10}H_{14}O_2N_4S_2$  (vgl. III.); Nadeln (aus A.); F.  $224^\circ$ . — *C, C'*-Dimethylbisthiohydantoin,  $C_8H_{10}O_2N_4S_2$  (vgl. II.); aus *Bisthioharnstoff*, gel. in h. W., beim Kochen mit  $\alpha$ -Brompropionsäure; Krystalle (aus Eg.) mit 1 Mol.  $CH_3CO_2H$ , welches sich an der Luft verflüchtigt und durch W. und Ä. gewaschen werden kann; schm. unter Zers. oberhalb  $280^\circ$ ; l. in h. A. —  $C_8H_{10}O_2N_4S_2 + Ba(OH)_2$ ; zll. Nd. — Das K-Salz liefert in alkoh.-wss. Lsg. mit  $CH_3J$  *N, N*-Dimethyl-*C, C'*-dimethylbisthiohydantoin,  $C_{10}H_{14}O_2N_4S_2$ ; Nadeln (aus Eg.); F.  $255-256^\circ$ , mit  $C_2H_5J$  *N, N*-Diäthyl-*C, C'*-dimethylbisthiohydantoin,  $C_{12}H_{18}O_2N_4S_2$ ; Nadeln (aus h. A.); F.  $187^\circ$ . — *C, C'*-Diäthylbisthiohydantoin,  $C_{10}H_{14}O_2N_4S_2$  (vgl. II.); aus *Bisthioharnstoff* in W. beim Kochen mit  $\alpha$ -n-Brombuttersäure; schwach rosafarbte Blättchen (aus Eg.) mit 2 Mol.  $CH_3CO_2H$ , welche an der Luft oder beim Waschen mit Ä. abgegeben werden; F.  $225-226^\circ$ ; l. in h. A. —  $C_{10}H_{14}O_2N_4S_2 + Ba(OH)_2$ ; zll., krystallinisches Pulver. — Das K-Salz liefert mit  $CH_3J$  *N, N*-Dimethyl-*C, C'*-diäthylbisthiohydantoin,  $C_{12}H_{18}O_2N_4S_2$ , Nadeln (aus A.); F.  $216-217^\circ$ ; mit  $C_2H_5J$  *N, N*-Diäthyl-*C, C'*-diäthylbisthiohydantoin,  $C_{14}H_{22}O_2N_4S_2$ ; Krystalle (aus A.); F.  $154^\circ$ . (LIEBIGS Ann. 398. 256—64. 15/7. [10/4.] Chem. Inst. Univ. Bonn.) BLOCH.

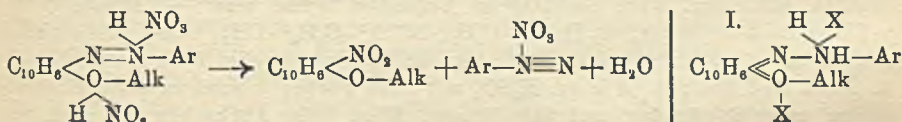
H. Schade und E. Boden, *Antwort auf die Bemerkungen von L. Lichtwitz betreffs der Abhandlung: „Über die Anomalie der Harnsäurelöslichkeit (kolloide Harn-*

säure)“ (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 84. 416; C. 1913. I. 2112.) Polemik, in der vor allem der Begriff „kolloide Harnsäure“, der für die „Gallerte“ der Harnsäure bestehen bleibt, noch einmal abgegrenzt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 238—43. 15/7. [12/6.])  
FÖRSTER.

G. Charrier und G. Ferreri, *Esterifizierung von o-Oxyazoverbindungen*. 2. Mitteilung. (1. Mitt. vgl. Gazz. chim. ital. 42. II. 117—44; C. 1912. II. 1280.) Die basischen Eigenschaften der in der 1. Mitteilung aufgeführten o-Oxyazoverbb. werden verstärkt durch den Eintritt von Hydroxyl- oder Alkoxygruppen in den Benzolkern, dagegen, wie vorauszusehen, stark vermindert durch den Eintritt negativer Gruppen. So sind die Derivate der Anisyl-, Phenetyl- und Oxyphenyl-azo- $\beta$ -naphthols II. in verd. SS. und bilden krystallinische Chlorhydrate; die Derivate des Phenylazo- $\beta$ -naphthols und Homologe sind weniger l. in verd. SS., wogegen die Derivate mit Halogenen oder Nitrogruppen im Benzolkern fast unl. in verd. SS. sind, und ihre Salze nur in absol. äth. Lsg. sich bereiten lassen. Ebenso wächst ihre Stabilität gegenüber verseifenden Agenzien mit der Zunahme ihrer basischen Eigenschaften. Im allgemeinen sind die Äther der Arylazo- $\beta$ -naphthole biacid, können aber unter besonderen Umständen auch monoacid fungieren. Die Salze mit 2 Mol. Wasserstoffsäuren sind im allgemeinen gut krystallisierende Substanzen, l. in A. u. anderen organischen Lösungsmitteln unter partieller Dissoziation, unl. in Ä. und Bzl. in Ggw. von HCl, werden von W. sofort zers., ziemlich stabil an trockner Luft, verlieren an feuchter Luft allmählich den gesamten Säuregehalt. Diese Salze fassen Vf. als Ammoniumoxoniumsalze auf (vgl. nachstehende Formulierung), da sie



beim Erwärmen auf 100° in freies Arylazo- $\beta$ -naphthol, Alkylhalogenid u. Halogenwasserstoffsäure zerfallen, ein Halogenwasserstoff also dem Alkylradikal benachbart sein muß. Eine intramolekulare Umlagerung der Alkoholgruppe bei der Salzbildung dürfte ausgeschlossen sein, weil die Salze sich bei der Reduktion normal verhalten, und weil sie mit W. oder Alkali die entsprechenden Äther zurückliefern. Möglich ist es auch, die Salze chinoid zu formulieren (s. folg. Formel I.), aber diese erklärt weder in befriedigender Weise die Einw. von W. auf die Chlorhydrate, noch die Zers. der Nitrate, die wahrscheinlich nach dem folgenden Schema verläuft:



Mit HNO<sub>2</sub> bilden die Äther der Arylazo- $\beta$ -naphthole ebenfalls gut krystallisierende, luftbeständige Salze, welche wl. in Ä., leichter l. in A. u. Chlf., unl. in Bzl. und Lg. sind. Für die Darst. der im Folgenden genannten Äthyläther wird zweckmäßig als Kondensationsmittel 50%ig. wss. Kalilauge benutzt.

Experimenteller Teil. *Methyläther des Phenylazo- $\beta$ -naphthols*, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>(O·CH<sub>3</sub>)·N=N—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Chlorhydrat, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>·2HCl, rotbraune Krystalle mit cantharidengrünem Reflex; wenig stabil, raucht an der Luft unter Entw. von HCl, wird durch W. sofort hydrolysiert; spaltet sich beim Erhitzen auf 100° in *Phenylazo- $\beta$ -naphthol*, F. 132—133°, *Methylchlorid* u. HCl. Bromhydrat, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>·2HBr,

rote Krystalle; zerfällt bei 100° in Phenylazo- $\beta$ -naphthol, Methylbromid u. HBr. — *Phenylazo- $\beta$ -naphtholäthyläther*,  $C_{10}H_6(\cdot O \cdot C_6H_5) - N = N - C_6H_5$ , B. aus Phenylazo- $\beta$ -naphthol mit überschüssigem Äthylsulfat und einem starken Überschuß 50%<sub>ig</sub>. wss. KOH; granatrote Prismen, bezw. quadratische Tafeln aus Lg., F. 79°; ll. in A., Ä., Chlf. und Bzl., weniger l. in Lg.; läßt sich nur schwierig krystallisiert erhalten; l. in verd. Mineralsäuren, in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe. Liefert beim Erwärmen mit verd. SS. *Phenylazo- $\beta$ -naphthol* (F. 132—133°) und Äthylalkohol, bei der Reduktion mit Zink-Essigsäure Anilin u. den *Äthyläther des 1-Aminonaphthols* (2). Chlorhydrat,  $C_{18}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$ , metallisch grüne Blättchen aus absol. Ä. Verhält sich bei der Reduktion mit Zn + HCl wie die freie Base; bei 100° wird die Halogenwasserstoffsäure und die Alkoholgruppe als Äthylchlorid, bezw. HCl abgespalten. Bromhydrat,  $C_{18}H_{16}ON_2 \cdot 2HBr$ , kaffeebraunes, krystallinisches Pulver mit metallisch grünem Reflex; Spaltung bei 100° analog dem vorigen. Jodhydrat,  $C_{18}H_{16}ON_2 \cdot 2HJ$ , dunkel kaffeebraunes, krystallinisches Pulver; Zers. bei 100° tiefgreifend, doch ließen sich wenigstens geringe Mengen Phenylazo- $\beta$ -naphthol und Äthyljodid isolieren.

*Äthyläther des o-Toluylo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{10}H_{18}ON_2 = C_{10}H_6(\cdot O \cdot C_2H_5) - N = N^1 \cdot C_6H_4^3 \cdot CH_3$ , B. analog der des Phenylderivates; granatrote Nadeln aus A., F. 36°; ll. in allen Lösungsmitteln außer in A.; in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe l.; ebenfalls l. in verd. Mineralsäuren unter Rotfärbung und Salzbildung. Chlorhydrat,  $C_{10}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl$ , rote Nadeln aus der äth. Lsg., Eigenschaften und Verhalten wie die vorhergehenden; analog Zers. bei 100°. Bei der Reduktion der Base mit Zink + Essigsäure wird *o-Toluidin* und der *Äthyläther des 1-Amino-2-naphthols* erhalten. — *Methyläther des m-Toluylo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{18}H_{18}ON_2 = C_{10}H_6(\cdot O \cdot CH_3) \cdot N = N^1 \cdot C_6H_4^3 \cdot CH_3$ , B. aus m-Toluylo- $\beta$ -naphthol und überschüssigem Methylsulfat in Ggw. von 30%<sub>ig</sub>. Natronlauge; granatrote Tafeln aus A., F. 81°; ll. in w., wl. in k. A., ll. in Ä., Chlf. und Bzl., weniger l. in Bzn.; l. in verd. Mineralsäuren, ll. in konz. unter Rotfärbung. Chlorhydrat,  $C_{18}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl$ , rote Krystalle aus der äth. Lsg., Zers. bei 100° wie die bisherigen. Der Methyläther gibt bei der Verseifung *m-Toluylo- $\beta$ -naphthol*, F. 141°, und bei der Reduktion mit Zink + Essigsäure den *Methyläther des 1-Amino-2-naphthols* und *m-Toluidin*.

*Äthyläther des m-Toluylo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{18}H_{18}ON_2$ , B. durch Einw. von 50%<sub>ig</sub>. Kalilauge auf m-Toluylo- $\beta$ -naphthol und Äthylsulfat; rote Blättchen aus Lg., F. 84°; ll. in A., Ä., Chlf. und Bzl.; l. mit roter Farbe in SS.; gibt bei der Verseifung *m-Toluylo- $\beta$ -naphthol* u. bei der Reduktion den *Äthyläther des 1-Amino-2-naphthols* und *m-Toluidin*. Chlorhydrat,  $C_{18}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl$ , kaffeebraunes, krystallinisches Pulver, wird von Feuchtigkeit leicht hydrolysiert, an trockner Luft ziemlich beständig, wird bei 100° in bekannter Weise zers. — *Äthyläther des p-Toluylo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{10}H_6(\cdot O \cdot C_6H_5) \cdot N = N^1 \cdot C_6H_4^4 \cdot CH_3$ , rote, prismatische Nadeln aus A., F. 48°; ll. in Ä., Bzl. und Chlf., weniger, aber noch reichlich l. in A., PAe. und Bzn.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe, l. auch in verd. Mineralsäuren unter Rotfärbung und Salzbildung. Wird beim Aufkochen mit verd. SS. leicht verseift; Reduktion mit Zn-Staub und Essigsäure normal. Chlorhydrat,  $C_{10}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl$ , rotbraune Nadeln aus absol. A.; bei 100° wird Äthylchlorid und HCl abgespalten.

*Methyläther des m-Chlorphenylazo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{10}H_6(\cdot O \cdot CH_3) \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ , rote Prismen oder Nadeln aus A., F. 77°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, fast unl. in verd. Mineralsäuren, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe, wird beim Aufkochen mit verd. SS. leicht verseift, bei der Reduktion in *m-Chloranilin* und *1-Amino-2-naphtholmethyläther* übergeführt. Chlorhydrat,  $C_{17}H_{15}ON_2Cl \cdot 2HCl$ , rote Nadelchen, zers. sich bei 100°. — *Äthyläther des m-Chlorphenylazo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{10}H_6(\cdot O \cdot C_2H_5) \cdot N = N \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ , rote Nadeln aus A., F. 35°; ll. in den meisten orga-

nischen Lösungsmitteln, wl. in verd. Mineralsäuren, Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  rot. Chlorhydrat,  $C_{18}H_{15}ON_2Cl \cdot 2HCl$ , granatrote Krystalle. — *Methyläther des p-Chlorphenylazo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{10}H_6(O \cdot CH_3) \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ , rote Nadeln, F. 65°; im allgemeinen weniger l. als der Äthyläther in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ll. in Ä., Bzl. und Chlf., weniger in A. u. Lg.; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  rot. Wird beim Erhitzen mit verd. SS. leicht verseift. Chlorhydrat,  $C_{17}H_{13}ON_2Cl \cdot 2HCl$ , rotes, krystallinisches Pulver aus der absol. äth. Lsg., bei 100° wird Chlormethyl und HCl abgespalten. — *Äthyläther des p-Chlorphenylazo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{10}H_6(O \cdot C_2H_5) \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ , rote, goldglänzende Nadeln aus A., F. 53°; ll. in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, l. in konz. Mineralsäuren mit roter Farbe. Chlorhydrat,  $C_{18}H_{15}ON_2Cl \cdot 2HCl$ , rotbraunes, krystallinisches Pulver aus der absol. äth. Lsg., bei 100° wird Äthylchlorid und HCl abgespalten.

*Methyläther des 2,4-Dichlorphenylazo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{10}H_6(O \cdot CH_3) \cdot N=N \cdot C_6H_3Cl_2^{2,4}$ , granatrote Blättchen aus A., F. 98°; relativ wl. in A., leichter l. in Ä. und Chlf. Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  rot. Chlorhydrat,  $C_{17}H_{12}ON_2Cl_2 \cdot 2HCl$ , ziegelrotes, krystallinisches Pulver; bei 100° werden Methylchlorid und HCl abgespalten. — *Äthyläther des 2,4-Dichlorphenylazo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{10}H_6(O \cdot C_2H_5) \cdot N=N \cdot C_6H_3Cl_2^{2,4}$ , granatrote Nadeln aus A., F. 102°; wl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln auch in Ä.; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  rot. Chlorhydrat,  $C_{18}H_{14}ON_2Cl_2 \cdot 2HCl$ , rotbraune Kryställchen mit metallischem Reflex, wenig stabil, wird wie die bisher beschriebenen Chlorhydrate von Feuchtigkeit leicht hydrolysiert, bei 100° wird Äthylchlorid und HCl abgespalten. — *Methyläther des m-Bromphenylazo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{10}H_6(O \cdot CH_3) \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot Br$ , granatrote Nadeln, F. 92°, ll. in w., wl. in k. A., ll. in Bzl., Chlf., Ä., weniger in Lg., fast unl. in verd. Mineralsäuren, l. in konz. SS. unter Rotfärbung. Chlorhydrat,  $C_{17}H_{13}ON_2Br \cdot 2HCl$ , rote, krystallinische M. mit Metallglanz, bei 100° wird Methylchlorid und HCl abgespalten. — *Äthyläther des m-Bromphenylazo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{10}H_6(O \cdot C_2H_5) \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot Br$ , goldgelbe Nadelchen aus verd. A., F. 52°; ll. in allen organischen Lösungsmitteln; l. in konz. Mineralsäuren mit roter Farbe unter Salzbildung. Chlorhydrat,  $C_{18}H_{15}ON_2Br \cdot 2HCl$ , metallisch grüne Blättchen, bei 100° wird Äthylchlorid und HCl abgespalten.

*Äthyläther des p-Anisylazo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{10}H_6(O \cdot C_2H_5) \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ , B. durch Veräthern mit Äthylsulfat und 50%ig. Kalilauge. Krystalle aus Bzn., F. 55—56° (in Mitt. I. irrtümlich F. 52—53° angegeben). Chlorhydrat,  $C_{18}H_{18}O_2N_2 \cdot 2HCl$ , rotbraunes, krystallinisches Pulver, spaltet bei 100° Äthylchlorid und HCl ab. — *Diäthyläther des o-Oxyphenylazo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{10}H_6(O \cdot C_2H_5) \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ , B. (vgl. Mitt. I.). Die Alkylierung geschieht besser in Ggw. von 50%ig. Kalilauge; rote Nadeln, F. 102°. Chlorhydrat,  $C_{30}H_{20}O_2N_2 \cdot 2HCl$ , dunkel granatrotes, krystallinisches Pulver aus der äth. Lsg., spaltet bei 100° Äthylchlorid und HCl ab. — *Diäthyläther des p-Oxyphenylazo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{10}H_6(O \cdot C_2H_5) \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ , Alkylierung besser in Ggw. von 50%ig. Kalilauge; F. 81°. Chlorhydrat,  $C_{30}H_{20}O_2N_2 \cdot 2HCl$ , rote Blättchen, bei 100° wird  $C_2H_5Cl$  u. HCl abgespalten.

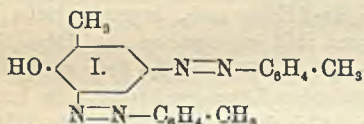
*Methyläther des m-Nitrophenylazo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{10}H_6(O \cdot CH_3) \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , B. durch Methylierung mit Methylsulfat in Ggw. von 30%ig. Natronlauge; rote Nadeln aus A., F. 94—95°; ll. in k., sowie in w. Bzl., Toluol und Chlf., weniger l. in k. Ä. u. A.; fast unl. in verd. SS., l. in konz. SS. unter Rotfärbung; wird beim Aufkochen mit verd. SS. verseift. Chlorhydrat,  $C_{17}H_{13}O_3N_2 \cdot 2HCl$ , granatrote, krystallinische M., spaltet bei 100°  $CH_3 \cdot Cl + HCl$  ab. Bromhydrat,  $C_{17}H_{13}O_3N_2 \cdot 2HBr$ , ziegelrote, krystallinische M., spaltet bei 100°  $CH_3 \cdot Br + HCl$  ab. — *Äthyläther des m-Nitrophenylazo- $\beta$ -naphthols*,  $C_{10}H_6(O \cdot C_2H_5) \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , granatrote Nadeln aus A., F. 106—107°; swl. in der Kälte in A. und wl. in Ä., leichter beim Erwärmen, ll. in Bzl., Toluol, Chlf., fast unl. in verd. SS., l. in konz. SS. unter Rotfärbung. Chlorhydrat,  $C_{18}H_{15}O_3N_2 \cdot 2HCl$ , granatrotes Pulver;

bei 100° wird  $C_6H_5 \cdot Cl$  und  $HCl$  abgespalten. (Gazz. chim. ital. 43. I. 543—58. 16/6. [Febr.] Turin. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

**G. Ponzio**, *Über die Bildung der Azo- und Disazophenole*. Vf. hat beobachtet daß sich die in der Überschrift genannten Körper bilden, wenn man mit Natriumacetat versetzte und dann mit Essigsäure angesäuerte, stark verd. wss. Lsgg. von *Benzoldiazoniumsalzen* längere Zeit stehen läßt. Rk. wird erklärt mit der intermediären B. von *Phenol*, welches seinerseits mit dem *Benzoldiazoniumsalz* reagiert. Je nach der Verdünnung entsteht dabei als Hauptprod. das entsprechende Mono- oder Disazophenol. Dieselbe Rk. kann natürlich auch durch direkten Zusatz von *Phenol* hervorgerufen werden.

**Experimenteller Teil.** *Benzol-p-azophenol, p-Oxyazobenzol*. B. neben geringen Mengen *Phenol-2,4-disazobenzol* beim Versetzen von *Benzoldiazoniumchlorid* lsg. (aus 9,3 g Anilin) mit krystallisiertem Natriumacetat (25 g) Verdünnen auf 5 l und längeres Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur; gelbe Blättchen aus Bzl., F. 154° (bisher beschrieben als orangefarben, F. 148°). *Acetat*,  $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ , F. 89°, zeigt Chromoisomerie: weiße, bezw. gelbe Nadeln aus Lg.; die gelbe Form ist die stabile. Löst sich bei kurzem Erhitzen mit verd. Natronlauge mit ebenfalls gelber Farbe, beim Ansäuern fällt *Benzol-p-azophenol* aus. — *Benzoat*,  $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ , F. 138°; zeigt Chromoisomerie, weiße, bezw. gelbe Nadeln aus Lg. oder A., die weiße Form ist die labile u. wird nach 24 Stdn. gelb.

Verdünt man in der obigen Vorschrift nur auf 500 ccm, so entsteht als Hauptprodukt *Phenol-2,4-disazobenzol*,  $HO \cdot C_6H_3(\cdot N=N \cdot C_6H_5)_2 \cdot (N=N \cdot C_6H_5)_2$ , braune Plättchen aus Alkohol, F. 123°. — *Acetat*,  $C_{20}H_{16}O_3N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(\cdot N=N \cdot C_6H_5)_2$ , orangefarbene Nadeln aus Alkohol, F. 116°. — *o-Toluol-o-disazo-o-kresol* (I).

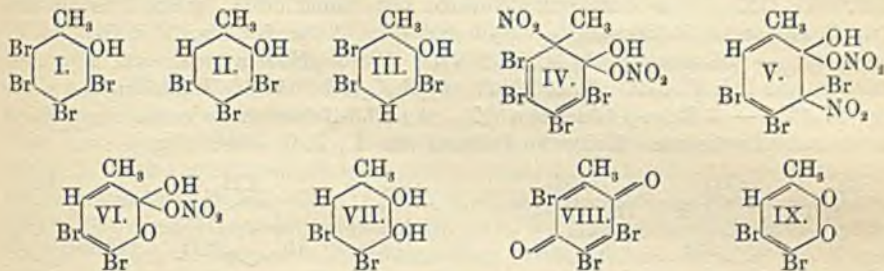


B. aus diazotiertem *o-Toluidin* (10,7 g) Natriumacetat u. Verdünnen auf 500 ccm; daneben wird etwas *o-Toluolazo-o-kresol*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_3(\cdot CH_3)_2 \cdot OH$ , gebildet. *o-Toluol-o-disazo-o-kresol*, braune Nadeln aus A., F. 148°. (Gazz. chim. ital. 43. I. 559—62. 16/6. [26/2.] Sassari. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

**Th. Zincke**, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Halogenderivate von o-Alkylphenolen*. Zweite Mitteilung. *Über Salpetersäurederivate des 3,4,5- und des 3,5,6-Tribrom-o-kresols*. Mitbearbeitet von **Nelson W. Janney**. (Vgl. LIEBIGS Ann. 394. 1; C. 1913. I. 251.) In derselben Weise wie *Tetrabrom-o-kresol* (I). (l. c.) gehen auch die beiden *Tribrom-o-kresole* (II. und III.) mit Salpetersäure eigenartige Verb. ein. Aus den übrigen Bromderivaten des *o-Kresols* konnten dagegen mit Ausnahme des *3,4-Dibrom-o-kresols* keine derartigen Substanzen erhalten werden (vgl. das folgende Ref.). Empirisch verläuft die Rk. bei den beiden *Tribrom-o-kresolen* gleich, aber die entstehenden Verb. zeigen verschiedenes Verhalten. Die aus *3,5,6-Tribrom-o-kresol* (III.) dargestellte gleicht dem Salpetersäureprod. des *Tetrabrom-o-kresols* und hat daher wohl die Formel IV. Ganz anders verhält sich das Salpetersäureprod. des *3,4,5-Tribrom-o-kresols* (II.). Es läßt sich nicht wieder in *Tribrom-o-kresol* zurückführen. Beim Erhitzen in geeigneten Lösungsmitteln gibt es eine Verb.  $C_7H_5O_6NBr_2$ , die bei der Reduktion *Dibrommethylbrenzcatechin* (VII.) gibt. Danach hat das Salpetersäureprod. des *3,4,5-Tribrom-o-kresols* wahrscheinlich die Konstitution V., die Verb.  $C_7H_5O_5NBr_2$  die Konstitution VI. Bemerkenswert ist, daß das Salpetersäureprod. V. beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in *Tribrom-p-toluchinon* (VIII.) übergeht.

**Experimenteller Teil.** *3,4,5-Tribrom-o-kresolsalpetersäurechinitrol*,

$C_7H_5O_6N_2Br_3$  (V.). Aus 3,4,5-Tribrom-o-kresol und Salpetersäure (D. 1,48). Farblose Nadeln aus Ä. + Bzn. Färbt sich bei 100° gelbrot. F. 126° unter Zers.; ll. in Ä., Eg., Bzl.; l. in Alkali unter Zers. Liefert beim Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$  Tribrom-p-toluchinon (VIII.). F. 234°. — 4,5-Dibrom-2-salpetersäure-o-toluchinon,  $C_7H_5O_6NBr_2$  (VI.). Aus dem Tribromkresolsalpetersäurechinitrol beim Kochen mit Tetrachloräthan. Hellgelbe Prismen aus Eg. oder  $HNO_3$ . Färbt sich bei 160° rot. F. 173° unter Zers.; zll. in A. und Eg., wl. in Bzl. Gelb l. in Alkali. Wird beim Ansäuern nicht wieder gefällt. — 4,5-Dibrom-2,3-dioxytoluol (4,5-Dibromhomobromcatechin),  $C_7H_6O_2Br_2$  (VII.). Aus Dibromsalpetersäure-o-toluchinon und Zinnchlorür



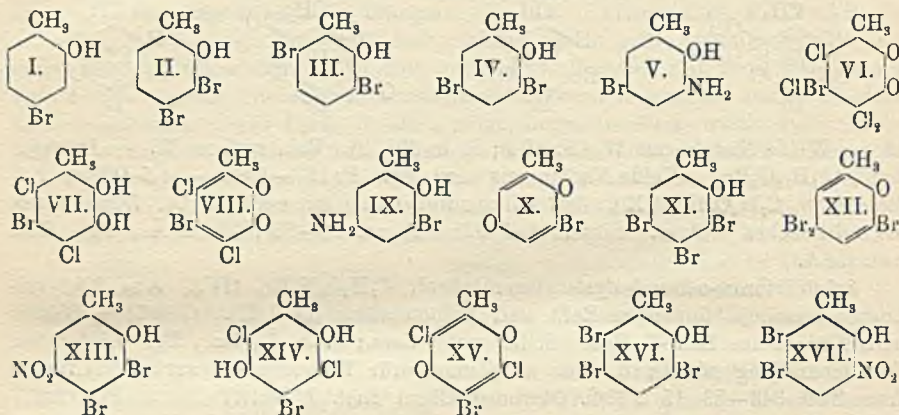
in A. Weiße Nadeln aus W. F. 104°; ll. in Eg., A., Bzl., zwl. in W. — Diacetylverb.,  $C_{11}H_{10}O_4Br_2$ . Weiße Nadeln aus verd. Eg. F. 137—138°. — 4,5-Dibrom-2,3-toluchinon,  $C_7H_4O_2Br_2$  (IX.). Aus Dibromdioxytoluol mit verd.  $HNO_3$ . Dunkelrotes, kristallinisches Pulver. Sintert bei 92°. F. ca. 96—98°; ll. in Ä., Eg., Bzl., zwl. in A.

3,5,6-Tribrom-o-kresolsalpetersäurechinitrol,  $C_7H_5O_6N_2Br_3$  (IV.). Aus 3,5,6-Tribrom-o-kresol (s. folgendes Ref.) und Salpetersäure (D. 1,48). Gelbliche Blätter oder Nadeln aus Bzl. + Bzn. F. 96° unter Zers.; ll. in Ä., Bzl., Eg. Liefert bei der Behandlung mit Eg. u. dann mit Zinnchlorür Tribromkresol zurück. (LIEBIGS Ann. 398. 343—53. 15/7. [3/5.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Th. Zincke und Nelson W. Janney, Über Bromderivate des o-Kresols. Die Vff. haben mehrere bis jetzt unbekannte Brom-o-kresole dargestellt und untersucht. Auf die Konstitutionsaufklärung dieser Körper kann im Referat nicht eingegangen werden.

Experimenteller Teil. 4-Brom-2-nitrotoluol. Aus 2-Nitro-p-toluidin. 4-Brom-o-toluidin, F. 30°. — Acetylverb. Weiße Nadeln, F. 156°. — 4-Brom-o-kresol,  $C_7H_7OBr$  (I.). Aus 4-Brom-o-toluidin durch Diazotierung. Nadeln aus Bzn., F. 80°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, l. in h. Sodalsg. Acetylverb., Fl. Benzoylverb. Farblose, rhombische Blättchen aus Methylalkohol, F. 41°. — Dinitro-4-brom-o-kresol. Aus 4-Brom-o-kresol oder 3,4-Dibrom-o-kresol mit Salpetersäure. Gelbe Prismen, F. 169°. — 3,4-Dibrom-o-kresol,  $C_7H_6OBr_2$  (II.). Aus 4-Brom-o-kresol mit Brom in Chlf. bei Ggw. von Eisenpulver. Weiße Nadeln aus Bzn., F. 94—95°, ll. in A., Ä., Bzl. u. Eg., l. in Sodalsg. Acetylverb.,  $C_9H_8O_2Br_2$ . Weiße Nadeln aus verd. Eg., F. 49°. — 3,6-Dibrom-o-kresol,  $C_7H_6OBr_2$  (III.). Aus 6-Brom-o-kresol mit Brom in Chlf. bei Ggw. von Eisenpulver. Farblose Krystalle, F. ca. 38°, Kp. 255—260°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Benzoylverb.,  $C_{14}H_{10}O_2Br_2$ . Weiße Nadeln aus verd. Eg., F. 104°, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — 3,5-Dibrom-o-kresol (IV.). Aus o-Kresol durch Bromierung. Liefert mit Natriumnitrit in Eg. 5,3-Bromnitro-o-kresol. Aus diesem entsteht durch Reduktion mit Zinnchlorür 5,3-Bromamino-o-kresol (V.). Hydrochlorid, wl. in k. W., ll. in A. — Diacetylverb.,  $C_{11}H_{10}O_4NBr$ . Nadeln aus 50%ig. Eg., F. 203°. — Verb.  $C_7H_5O_2Cl_4Br$  (VI.). Aus

5,3-Bromamino-o-kresol in Eg. + HCl beim Sättigen mit Chlor. Gelbe Prismen aus Bzn. F. gegen 80°, ll. in Bzl. und Eg. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür 4,6-Dichlor-5-Brom-2,3-dioxytoluol,  $C_7H_5O_2Cl_2Br$  (VII.). Farblose Nadeln aus Bzn., F. 186°; ll. in Eg., A. und Bzl., unzers. l. in Alkali. *Diacetylverb.*,  $C_{11}H_9O_4Cl_2Br$ . Blättchen aus Eg., F. 176—177°. — 4,6-Dichlor-5-brom-2,3-toluchinon,  $C_7H_5O_2Cl_2Br$  (VIII.). Aus 4,6-Dichlor-5-brom-2,3-dioxytoluol mit Salpetersäure. Rotes, krystallinisches Pulver, F. 121—122°, ll. in Ä., Eg. und Bzl. — 3,5-Bromnitro-o-kresol. Aus 3,5-Dibrom-o-kresol mit Eg. und Salpetersäure. Gelbe Nadeln aus Bzn., F. 120°. *Acetylverb.* Krystalle aus Eg., F. 137°. — 3,5-Bromamino-o-kresol,  $C_7H_5ONBr$  (IX.). Aus der Bromnitroverb. mit Zinnchlorür. Weiße Prismen aus Bzl., F. 146° unter Rotfärbung. — Hydrochlorid. Weiße Nadeln, ll. in W., wl. in Salzsäure. — *Monoacetylverb.*,  $C_9H_{10}O_2NBr$ . Weiße Nadeln aus verd. Eg. oder Prismen aus Bzl., F. 152°. *Diacetylverb.*,  $C_{11}H_{12}O_3NBr$ . Weiße Blättchen aus verd. Eg., F. 167°. — 3-Brom-p-toluchinon (X.). Aus 3,5-Bromamino-o-kresol durch Oxydation mit Chromsäure. Hellgelbe Prismen aus Ä., F. 93—94°.



3,4,5-Tribrom-o-kresol,  $C_7H_5OBr_3$  (XI.). Aus 4-Brom-o-kresol mit Brom in Chlf. bei Ggw. von Eisenpulver oder aus dem Ketobromid des 3,5-Dibrom-o-kresols mit Schwefelsäure. Zu Warzen vereinigte Nadeln aus Bzn., F. 89°, ll. in den meisten Lösungsmitteln, l. in h. Sodalsg. Liefert mit Salpetersäure ein Salpetersäurechinitrol (vgl. vorstehendes Ref.). *Acetylverb.*,  $C_9H_7O_2Br_3$ . Weiße Blättchen aus verd. Eg., F. 106—107°, ll. in Eg. — *Ketobromid des 3,5-Dibrom-o-kresols*,  $C_7H_5OBr_3$  (XII.). Aus 3,5-Dibrom-o-kresol mit Eg. und Bromkalk. Gelbe Prismen aus Bzn., die bald verwittrern. F. 110° unter Rotfärbung und Zers. Wenig haltbar. — 3,4-Dibrom-5-nitro-o-kresol (XIII.). Aus 3,4,5-Tribrom-o-kresol mit salpetriger S. Gelbe Nadeln aus Bzl.-Bzn., F. 141° unter Rotfärbung. — 3,6-Dichlor-4-brom-p-toluhydrochinon,  $C_7H_5O_2Cl_2Br$  (XIV.). Aus dem Diketochlorid des 3,4-Dibrom-5-amino-o-kresols durch Reduktion mit Zinnchlorür. Weiße Prismen oder Nadeln aus verd. Eg. + HCl, F. 200—201°, zil. in A., zwl. in Eg. u. Bzl. *Diacetylverb.* Nadeln aus Eg., F. 226 bis 227°. — 3,6-Dichlor-4-brom-p-toluchinon,  $C_7H_5O_2Cl_2Br$  (XV.). Aus dem vorstehenden Hydrochinon mit Salpetersäure. Gelbe, hexagonale Blättchen aus Bzl., F. 233°, zwl. in A., Bzl. und Eg. — 3,5,6-Tribrom-o-kresol,  $C_7H_5OBr_3$  (XVI.). Aus 6-Brom-o-kresol mit Brom in Chlf. bei Ggw. von Eisenpulver. Prismatische Nadeln aus Bzn., F. 91°, ll. in Ä., Bzl., Eg., ll. in h. Sodalsg. Liefert mit HNO<sub>3</sub> ein Salpetersäurechinitrol (s. vorstehendes Ref.). *Acetylverb.*,  $C_9H_7O_2Br_3$ . Büschelförmig vereinigte Nadeln aus verd. Eg., F. 76—77°. — 5,6-Dibrom-3-nitro-o-kresol,  $C_7H_5ONBr_2$  (XVII.). Aus 3,5,6-Tribrom-o-kresol mit salpetriger S. Hellgelbe Nadeln



aus Bzn. F. 100°, ll. in Ä. und Bzl. Die Alkalisalze sind rot gefärbt und wl. in verd. Alkali. *Acetylverb.*,  $C_9H_7O_4NBr_2$ . Gelbliche Nadeln aus verd. Eg., F. 74°. Das 5,6-Dibrom-3-nitro-o-kresol liefert durch Reduktion zum Dibromaminokresol, Überführung in das Ketochlorid und Reduktion das obenbeschriebene 4,6-Dichlor-5-brom-2,3-dioxytoluol. (LIEBIGS Ann. 398. 354—72. 15/7. [3/5.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.)  
 POSNER.

Dumesnil, *Durch Einwirkung der Xylylendibromide auf das Natriumderivat des Isopropylphenylketons erhaltene Diketone und ihre Spaltung mit Hilfe von Natriumamid.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 111; C. 1911. II. 946.) *o-Di-(methyl-2-benzoyl-2-propyl)-benzol*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus Isopropylphenylketon, Na-Amid und *o*-Xylylenbromid in Ggw. von Bzl., weiße Krystalle, F. 68°; Dioxim, F. 240°, swl. in h. A. — *p-Di-(methyl-2-benzoyl-2-propyl)-benzol*, weiße Nadeln, F. 113°; Dioxim, F. 278°. — *m-Di-(methyl-2-benzoyl-2-propyl)-benzol*, große, weiße Krystalle, F. 44°; Dioxim, F. 210°. — Diese Diketone werden durch fein pulverisiertes Na-Amid in sd. Xylollsg. in die *o*-Xylylenbisdimethylacetamide,  $NH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ , gespalten. *o*-Xylylenbisdimethylacetamid, Krystalle, F. 130°, *p*-Xylylenbisdimethylacetamid, Krystalle, F. 238°, *m*-Xylylenbisdimethylacetamid, weiße Nadeln, F. 162°. — Durch 50%ig.  $H_2SO_4$  werden diese Amide im Rohr bei 150° zu den korrespondierenden SS. verseift. *o*-Xylylenbisdimethyllessigsäure,  $COOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$ , weiße Krystalle, F. 135°. *p*-Xylylenbisdimethyllessigsäure, weiße Krystalle, F. 217°. *m*-Xylylenbisdimethyllessigsäure, weiße Krystalle, F. 155°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 53—55. [7/7.\*])  
 DÜSTERBEHN.

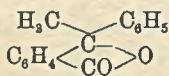
Franz v. Hemmelmayr, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf die Dioxybenzoesäuren.* Für das Verhalten der Dioxybenzoesäuren bei der Nitrierung ist nicht die Haftfestigkeit der Carboxylgruppe (vgl. Monatshefte f. Chemie 34. 365; C. 1913. I. 1679), sondern die verschiedene Widerstandsfähigkeit gegen die oxydierende Wrkg. der  $HNO_3$  maßgebend. Vf. hat alle Dioxybenzoesäuren unter gleichen Bedingungen der Einw. von  $HNO_3$  (D. 1,4) ausgesetzt und dabei zunächst festgestellt, daß die vom Brenzcatechin und Hydrochinon sich ableitenden dabei fast vollständig zu Oxalsäure oxydiert werden. Von den drei vom Resorcin sich ableitenden SS. liefert die  $\alpha$ -Resorcyssäure, die in bezug auf Haftfestigkeit des Carboxyls die beständigste aller Dioxybenzoesäuren ist, ebenfalls sehr große Mengen Oxalsäure; die  $\gamma$ -Resorcyssäure reagiert stürmisch unter B. eines Trinitroderivats, das sich mit ziemlicher Sicherheit von einer Monoxybenzoesäure ableitet, während die  $\beta$ -Resorcyssäure erst beim Erwärmen oder nach Zugabe von rauchender  $HNO_3$  unter B. von Mononitro- $\beta$ -resorcyssäure reagiert. Der nitrierende Einfluß der  $HNO_3$  überwiegt also bei jenen Dioxybenzoesäuren, bei denen die beiden *m*-Stellungen zum Carboxyl unbesetzt sind u. mindestens ein OH zu diesen Stellungen p-ständig ist; damit hängt zusammen, daß Nitrogruppen, die zu Carboxyl *m*- u. gleichzeitig zu Hydroxyl *p*-ständig sind, also jene Stellung einnehmen, wohin sie die richtenden Einflüsse von  $CO_2H$  und OH gleichzeitig verweisen, auch der Carboxylgruppe die größte Festigkeit verleihen. — Einführung von Br in die *p*-Stellung zum Carboxyl setzt die Oxydierbarkeit der  $\alpha$ -Resorcyssäure so weit herab, daß jetzt mit  $HNO_3$  unter gleichen Bedingungen wie oben eine Dinitrobrom- $\alpha$ -resorcyssäure erhalten werden kann.

Außer Oxalsäure wurde bei  $\alpha$ -Resorcyssäure in sehr geringer Menge eine stickstoffreiche, mehrere Nitrogruppen enthaltende Substanz erhalten. Protocatechusäure liefert in verschwindend kleiner Ausbeute ein stickstoffhaltiges Reaktionsprod., vermutlich Tetranitro-*o*-benzochinon, das sich in 2 isomeren Formen erhalten

ließ. Verhindert man die oxydierende Wrkg. der  $\text{HNO}_3$  möglichst, z. B. durch Arbeiten mit der berechneten Menge in wasserfreien Lösungsmitteln, so liefert Gentisinsäure in guter Ausbeute Nitrogentisinsäure;  $\alpha$ -Resorcylsäure ergibt auch unter diesen Bedingungen nur geringe Mengen von Mononitro- $\alpha$ -resorcylsäure.

Experimenteller Teil. Das aus *Protocatechusäure* beim Übergießen mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) in stürmischer Rk. entstehende Prod. geht in W. bis auf einen geringen gelben Rückstand in Lsg. (Oxalsäure); der Rückstand, *Tetranitro-o-benzochinon* (?),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4$ , bildet orangerote Nadeln (aus h. W.), wl. in k. W. mit gelber Farbe, zll. in h. W.; die Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  keine Färbung. — Nach der Nitrierung von *Protocatechusäure* mit der für  $1 \text{ NO}_2$  berechneten Menge  $\text{HNO}_3$  in Eg. wurde das *Tetranitro-o-benzochinon* in gelben Nadeln (aus h. W.) erhalten. — *Brenzcatechin-o-carbonsäure* liefert mit konz.  $\text{HNO}_3$  in heftiger Rk. lediglich Oxalsäure. —  $\alpha$ -Resorcylsäure gibt beim Übergießen mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) in heftiger Rk. größtenteils Oxalsäure u. geringe Mengen von gelben, nicht einheitlichen Krystallen. Mit der für  $1 \text{ NO}_2$  berechneten Menge  $\text{HNO}_3$  in reinem Ä. entsteht in sehr geringer Ausbeute *Mononitro- $\alpha$ -resorcylsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}$ ; dunkelrote Nadeln (aus h. W.), zers. sich gegen  $210^\circ$  unter Gasentw.; wl. in k., sl. in h. W., ebenso in A. u. Ä.  $\text{FeCl}_3$  färbt die wss. Lsg. rötlichbraun. — Eine *Trinitromonooxybenzoesäure*,  $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_9\text{N}_3$ , wurde aus  $\gamma$ -Resorcylsäure mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) erhalten; braunrotes Pulver (aus h. W.), u. Mk. einseitig zugespitzte Nadeln. Beim Erhitzen erfolgt allmählich Zers., bei  $240^\circ$  starkes Aufschäumen. Merklich l. in k., sl. in h. W., wl. in h. A. und Eg., zll. in Ä. — Zur Darst. von *Nitrogentisinsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{N}$ , tropft man die für  $1 \text{ NO}_2$  berechnete Menge  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) zu einer k. Lsg. von *Gentisinsäure* in absol. Ä.; Ausbeute ca. 30% der Theorie. Gelbe Krystalldrusen mit  $2 \text{ H}_2\text{O}$  (aus h. W.), F.  $230^\circ$  unter Zers. (Monatshefte f. Chemie 34. 811—20. 23/5. [20/2.\*] Graz. Chem. Lab. d. Landesoberrealschule.) HÖHN.

**Alfons Ostersetzer**, *Darstellung des Methylphenylphthalids*. Die Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf o-Benzoylbenzoesäure, die zu Triphenylcarbinol-o-carbonsäure u. durch Anhydrierung der letzteren zum Phthalophenon führen sollte, ergab nur ölige Reaktionsprodd. Besser verläuft die Rk. mit Methylmagnesiumjodid, wobei die als Zwischenprodukt zu erwartende Alkoholsäure nicht gefaßt werden kann, und direkt *Methylphenylphthalid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2$  (Formel nebenst.), entsteht; schimmernde Blättchen (aus Lg.), F.  $76^\circ$ ; l. in wss. A. (Monatshefte f. Chemie 34. 795—96. 23/5. [20/2.\*]) HÖHN.

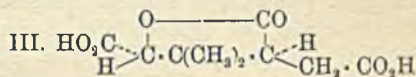
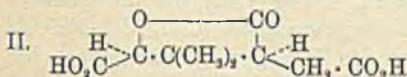
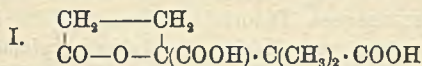


**Ossian Aschan**, *Konstitutionsbestimmungen in der Camphengruppe*. (Fünfte Abhandlung.) 1. Über die Molrefraktion des Camphens. Obwohl Vf. der optischen Methode einen entscheidenden Wert in so komplizierten Fällen, wie dem des Camphens, nicht beilegt, hat er die Refraktionswerte zweier mit besonderer Sorgfalt gereinigter Proben von *Camphen* bestimmt. Ganz reines Camphen ist nur wenig zähe, vielmehr weich und mürbe und zeigt deutlich krystallinische Struktur. Es sublimiert allmählich in großen, wohl ausgebildeten Krystallen, die sich zusammendrücken lassen, ohne zerquetscht zu werden. Sie sind wegen ihrer Deformierbarkeit vermutlich als Übergangsformen zu den „flüssigen Krystallen“ anzusehen. *Camphen* aus amerikanischem Terpentinöl: Kp.  $158\text{—}158,5^\circ$ , F.  $43\text{—}43,5^\circ$ , D.<sup>50</sup> 0,8486,  $n_D^{50}$  (soll vermutlich heißen  $n_D^{50}$ ?, d. Ref.) = 1,460 48,  $[\alpha]_D^{16}$  =  $+17,95^\circ$  (in Bzl. p = 20,025). — *Camphen* aus griechischem Terpentinöl: Kp.<sub>745</sub>  $157,2\text{—}157,9^\circ$ , F.  $46\text{—}47^\circ$ , D.<sup>50</sup> 0,8446,  $n_D^{50}$  = 1,456 41,  $[\alpha]_D^{30}$  =  $+74,55^\circ$  (in Bzl. p = 50,065). Die Refraktionswerte stimmen mit den früheren Bestat. fast vollständig überein.

2. Über den Abbau der Camphensäure. Vf. hat früher (LIEBIGS Ann.

375. 336; C. 1910. II. 1535) mitgeteilt, daß die aus  $\alpha$ -Bromcamphensäure mit Alkali als Hauptprod. entstehende Dehydrocamphensäure von verdünnter Salpetersäure zu einer *Lactondicarbonsäure*  $C_9H_{12}O_6$  vom F.  $256^\circ$  oxydiert wird. Dieser *Lactondicarbonsäure* wurde damals unter Vorbehalt die Konstitution I. eines *Lactons* der  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxyadipin- $\beta$ -carbonsäure zuerteilt. Es hat sich jetzt herausgestellt, daß diese Annahme nicht richtig war. Die *Lactondicarbonsäure* gibt nämlich mit Jodwasserstoff zunächst eine stereoisomere *Lactondicarbonsäure* vom F.  $186^\circ$  und dann durch Reduktion *Isocamphoronsäure*. Danach sind die beiden stereoisomeren *Lactondicarbonsäuren* *Lactone* der *cis*-, bezw. *trans*- $\beta, \beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -oxyadipin- $\gamma$ -carbonsäure (II., bezw. III. Die Formeln sind sterisch gedacht. Die punktierten Linien liegen hinter der Ebene des Papiers). Auch die mit Alkali aus diesen *Lactonen* entstehenden Oxysäuren sind stereoisomer. Vf. hält die *Lactondicarbonsäure* vom F.  $256^\circ$  für die *trans*-Form.

Aus den jetzt bekannten Tatsachen geht hervor, daß man bei Annahme der WAGNERSchen Camphenformel, die Vf. jetzt als wahrscheinlich ansieht, eine Umlagerung des Kohlenstoffskeletts während der Oxydation des Camphens mit Permanganat in alkal. Lsg. annehmen muß. Die Erörterungen HAWORTHS u. KINGS (Journ. Chem. Soc. London 101. 1975; C. 1913. I. 270) über die Konstitution der Camphensäure und des Camphens kommen jetzt nicht mehr in Betracht.



Experimenteller Teil. *Cis*-*Lactonsäure* der  $\beta, \beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -oxyadipin- $\gamma$ -carbonsäure,  $C_9H_{12}O_6$  (+  $H_2O$ ) (II.). Aus der *trans*-Form beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure oder mit Bromwasserstoff-Eg., Schwefelsäure oder Salzsäure. Große, schiefe Prismen. F.  $185\text{--}186^\circ$ . Wasserhaltige Krystalle aus W. Liefert mit Jodwasserstoffsäure bei  $170\text{--}180^\circ$  *Isocamphoronsäure*,  $C_9H_{14}O_6$ . Krystalle aus Eg. Platte Prismen aus W. F.  $165\text{--}166^\circ$ . — *trans*-*Lactonsäure* der  $\beta, \beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -oxyadipin- $\gamma$ -carbonsäure (III.). Aus Dehydrocamphensäure durch Oxydation. F.  $256^\circ$ . Ist die vom Vf. früher (l. c.) als *Lacton* der  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -oxyadipin- $\beta$ -carbonsäure angesehene *Lactondicarbonsäure*  $C_9H_{12}O_6$ . Liefert bei der Reduktion ebenfalls *Isocamphoronsäure*. (LIEBIGS Ann. 398. 299—313. 15/7. [14/4.] Helsingfors. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

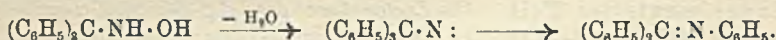
H. Rupe, Über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen. (V. Abhandlung.) (Forts. v. LIEBIGS Ann. 395. 87. 136; C. 1913. I. 920. 923.) Über *Keto-Enolumlagerung* bei Abkömmlingen des *Acetessigsäurementhylesters* (bearbeitet von Eduard Lenzinger). Durch die Einführung von Phenyl in die *Acetessigsäure* wird ein asymm. Kohlenstoffatom gebildet, es entsteht eine *Racemverb.*, was dadurch bewiesen wird, daß der *Menthylester* der *Phenylacetessigsäure* stark rechtsdrehend ist, die *Links*drehung des *Menthols* wird übertroffen durch die Drehung der *Rechts*form der *Phenylacetessigsäure*. Letztere kann aber nur dann vorhanden sein, wenn die *Verb.* die *Keto*form besitzt. Eine solche ist in dem festen *d*-*Phenylacetessigsäurementhylester* anzunehmen. Geht die *Keto*- in die *Enol*form über, so muß das asymm. Kohlenstoffatom verschwinden, und ein linksdrehender *Menthylester* entstehen. Vf. hat jetzt gefunden, daß starke organische Basen, besonders *Piperidin*, die *Keto-Enolumlagerung* bedeutend beschleunigen. Innerhalb gewisser Grenzen ist die Geschwindigkeit dieser Rk. eine

Funktion der Katalysatorkonzentration. — *d*-Phenylacessigsäurementhylster (*Ketoform*).  $[\alpha]_D^{20} = +26,09^\circ$  (in Bzl.  $p = 9,958$ ), geht in Bzl. mit einer Spur Piperidin in 10 Stunden, mit einem Tropfen Piperidin in 8 Minuten in die *Enolform* über. Konstante Enddrehung:  $[\alpha]_D^{20} = -67,20^\circ$ . — *d*-Phenylbenzoylessigsäurementhylster (*Ketoform*).  $[\alpha]_D^{20} = +20,76^\circ$  (in Bzl.  $p = 9,988$ ), geht in Bzl. mit einer Spur Piperidin in 18 Stunden in die *Enolform* über. Konstante Enddrehung:  $[\alpha]_D^{20} = -62,83^\circ$ . (LIEBIGS Ann. 398. 372—78. 15/7. [22/5.] Basel. Chem. Lab. d. Univ.)  
POSNER.

Julius Stieglitz und Paul N. Leech, *Die molekulare Umlagerung von Triphenylmethylhydroxylamin*. STIEGLITZ hat in Anwendung seiner Theorie der molekularen Umlagerungen von Säurebromamiden etc. auf die BECKMANNsche Umlagerung von Ketonoximen angenommen, daß zuerst ein sich umlagerndes einwertiges Stickstoffderivat entsteht, das sich durch Wasserverlust aus einem zunächst entstehenden Additionsprodd. eines Moleküls Oxim mit 1 Mol. Säure bilden soll. So sollte die Umlagerung von Benzophenonoxim in Ggw. von  $\text{PCl}_5$  nach folgendem Schema verlaufen:



Benzchloranilid ist das erste faßbare Prod. der Rk. Es wird jetzt die Anwendbarkeit der STIEGLITZschen Theorie auf Derivate des Hydroxylamins durch eine Unters. der Umlagerung von *Triphenylmethylhydroxylamin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ , in Ggw. von  $\text{PCl}_5$  u. anderen Reagenzien geprüft. Diese Verb., die die nämliche Struktur wie das hypothetische Benzophenonumlagerungsprod.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCl} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$  besitzt, geht bei der Einw. von  $\text{PCl}_5$  unter den Umlagerungsbedingungen des Benzophenons glatt in *Benzophenonanil* über:

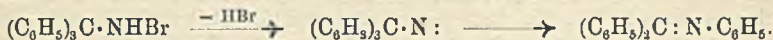


Verss. mit benzoilyliertem Triphenylmethylhydroxylamin haben ergeben, daß dieses bei der Verwendung von Basen an Stelle von W. entziehenden Mitteln umgelagert wird. — *Benzophenonchlorimin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{NCl}$ , konnte bisher auf keine Weise umgelagert werden. Der Weg über die einwertige Stickstoffverb. scheint der leichteste Weg zur Umlagerung zu sein.

Die Darst. des Triphenylmethylhydroxylamins erfolgt nach dem Verf. von MOTHWURF mit der Abänderung, daß die Base als salzsaures Salz aus äth. Lsg. statt als oxalsaures Salz gefällt wird. Behandelt man die Base in äth. Lsg. mit  $\text{PCl}_5$ , so scheidet sich das salzsaure *Benzophenonphenylimid* (F. 188—190°) aus. Das aus dem Salz gewonnene *Benzophenonphenylimid*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}$  (PAULY, LIEBIGS Ann. 187. 198; C. 77. 534), scheidet sich aus Lg. in gelben, bei 111—112° schm. Krystallen aus und wird beim Erwärmen mit  $\text{HCl}$  in alkoh. Lsg. zu Benzophenon und Anilin verseift. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2147—51. 12/7. [9/5.] Kent. Chem. Lab. of the Univ. of Chicago.)  
SCHMIDT.

Julius Stieglitz und Isabelle Vosburgh, *Die molekulare Umlagerung von Triphenylmethylbromamin*. Die von HOFMANN entdeckte Umlagerung von Säurehalogenamiden unter B. von Aminen und deren Derivaten wird bekanntlich durch Basen (Alkalien, Ag, Carbonat, Na-Alkoholate etc.) bewirkt. Die zunächst reagierenden Prodd. sind jedenfalls Metallsalze der Säurehalogenamide, und zwar wahrscheinlich Gemisch der beiden tautomeren Formen  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NMe}(\text{Hal})$  u.  $\text{R} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{Me}) \cdot \text{NHal}$ . Es bleibt unentschieden, welches Salz direkt zur B. des Zwischenprod.  $\text{R} \cdot \text{CO} : \text{N}$  befähigt ist; die B. dieses Zwischenprod. kann man aus beiden Salzen ableiten, wenn schon das Salz  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NMe}(\text{Hal})$  die bequemere Deutung zuläßt.

Als Beitrag zu dieser Frage, haben die Vff. das Verhalten der Triphenylmethylhalogenamide,  $(C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot Hal$ , die nur Salze von der Form  $(C_6H_5)_3C \cdot NMeHal$  bilden können, bei der Umlagerung untersucht. Wie zu erwarten, lagert sich z. B. *Triphenylmethylbromamin* bei der Einw. von Basen — genau wie bei der Hofmannschen Umlagerung von Säurebromamiden — unter B. von *Benzophenonphenylimid* um:



Zweifellos besitzt in diesem Falle das primär entstehende Salz die Struktur eines Stickstoffsalzes,  $(C_6H_5)_3C \cdot NMe \cdot Br$ ; die Leichtigkeit, mit der sich die Umlagerung vollzieht, läßt die Annahme eines ähnlichen aktiven tautomeren Salzes bei der Umlagerung der Säurebromamide gerechtfertigt erscheinen. — Das Verhalten des Triphenylmethylhydroxylamins gegen wasserentziehende Mittel, das des Benzoyltriphenylmethylhydroxylamins gegen Basen und das des Triphenylmethylbromamins gegen Basen bestätigen die STIEGLITZsche Theorie. — Benzophenonchlorimid wird beim Erhitzen mit Natronkalk nicht umgelagert. — *Triphenylmethyl-dichloramin*,  $(CH_3)_2C \cdot NCl_2$ , verliert beim Erhitzen auf seinen F. ( $128^\circ$ ) Cl unter Umlagerung in Benzophenonphenylimid und Bildung von wenig Chlorbenzophenonphenylimid.

*Triphenylmethylbromamin*,  $C_{10}H_{18}NBr$ . Aus Triphenylmethylamin und Br in Chlf. unter Eiskühlung. Weiße Krystalle aus Lg., F.  $63^\circ$ . Beim Erhitzen des Bromamins mit Natronkalk auf  $100-120^\circ$  entsteht unter Umlagerung das *Benzophenonphenylimid*. Die gleiche Umlagerung wird durch eine h., methylalkoh. Lsg. von Na-Methylat bewirkt, wobei infolge der reduzierenden Wrkg. des Methylats auch Triphenylmethylamin entsteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2151—56. 12/7. [6/5.] Kent. Chem. Lab. of the Univ. of Chicago.) SCHMIDT.

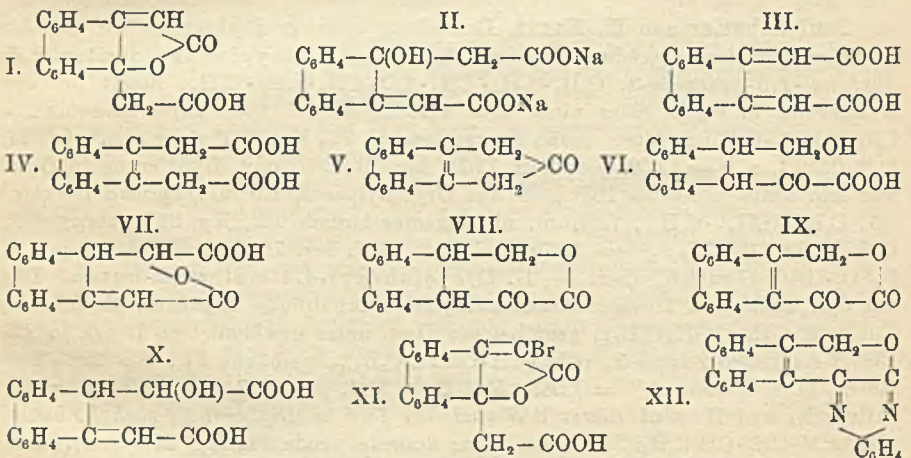
Paul Sabatier und M. Murat, *Darstellung mehrerer Diphenylpentane und der korrespondierenden Dicyclohexylpentane*. (Vgl. S. 39.) I. Dicyclohexylpentan-1,5. *Diphenyl-1,5-pentanon-3*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , liefert bei der Hydrierung in Ggw. eines nicht sehr aktiven Ni bei  $180^\circ$  *Diphenylpentan-1,5*,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_5 \cdot C_6H_5$ , farblose, schön fluoreszierende Fl., Kp.  $324^\circ$  (korr.), D. $^{20}$  0,9924, D. $^{19}$  0,9814,  $n_D^{19} = 1,559$ , Mol.-Refr. 73,72, ber. 73,77. Durch Hydrierung in Ggw. von sehr aktivem Ni bei  $165^\circ$  geht das Diphenylpentan-1,5 in *Dicyclohexylpentan-1,5*,  $C_6H_{11} \cdot (CH_2)_3 \cdot C_6H_{11}$ , farblose, nicht fluoreszierende Fl., Kp.  $311^\circ$  (korr.), D. $^{20}$  0,8832, D. $^{21}$  0,8719,  $n_D^{21} = 1,479$ , Mol.-Refr. 76,6, ber. 76,14, indifferent gegen k.  $H_2SO_4$ - $HNO_3$ -Gemisch, über. — II. Dicyclohexyl-4,4-methyl-2-butan. Das aus  $C_6H_5MgBr$  und Isovaleriansäuremethylester erhaltliche *Diphenylmethylbutanol*,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ , geht bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in *Diphenyl-4,4-methyl-2-butan-3*,  $(CH_3)_2CH \cdot CH : C(C_6H_5)_2$ , gelbliche Fl., Kp.  $298-299^\circ$  (korr.), D. $^{20}$  0,9792,  $n_D^{21} = 1,581$ , Mol.-Refr. 74,3, ber. 73,7, über. Durch wenig aktives Ni und H wird dieser KW-stoff bei  $180^\circ$  in *Diphenyl-4,4-methyl-2-butan*,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)_2$ , farblose, etwas fluoreszierende Fl., Kp.  $297^\circ$  (korr.), D. $^{20}$  0,9756, D. $^{21}$  0,9641,  $n_D^{21} = 1,551$ , Mol.-Refr. 73,9, ber. 73,8, verwandelt. In Ggw. von sehr aktivem Ni wird dieser KW-stoff bei  $160-165^\circ$  zu *Dicyclohexyl-4,4-methyl-2-butan*,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_{11})_2$ , farblose, nicht fluoreszierende Fl., Kp.  $290-291^\circ$  (korr.), D. $^{20}$  0,9058, D. $^{21}$  0,8940,  $n_D^{21} = 1,489$ , Mol.-Refr. 76,28, ber. 76,14, indifferent gegen k.  $H_2SO_4$ - $HNO_3$ -Gemisch, reduziert.

III. Dicyclohexyl-1,3-äthyl-2-propan. Durch Einw. von  $C_2H_5MgJ$  auf Diphenylpropanon gelangt man zum *Dibenzyläthylcarbinol*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , welches bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck in *Diphenyl-1,3-äthyl-2-propen-1*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot C_6H_5$ , Kp.  $306-307^\circ$  (korr.), D. $^{20}$  1,0159,  $n_D^{21} =$

1,589, Mol.-Refr. 73,6, ber. 73,7, übergeht. Durch H in Ggw. von wenig aktivem Ni wird dieser KW-stoff bei 230° zu *Diphenyl-1,3-äthyl-2-propan*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , farblose, fluorescierende Fl., Kp. 304–305° (korr.),  $D_4^{20}$  0,9855,  $D_4^{21}$  0,9736,  $n_D^{21} = 1,553$ , Mol.-Refr. 74,0, ber. 73,7, reduziert. Die katalytische Hydrierung dieses KW-stoffs in Ggw. von sehr aktivem Ni unterhalb 180° gelangt man zum *Dicyclohexyl-1,3-äthyl-2-propan*,  $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}$ , farblose, nicht fluorescierende Fl., Kp. 296° (korr.),  $D_4^{20}$  0,8966,  $D_4^{21}$  0,8846,  $n_D^{21} = 1,843$ , Mol.-Refr. 76,23, ber. 76,14. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1951–54. [30/6.\*])

DÜSTERBEHN.

Erich Beschke, *Zur Kenntnis substituierter Crotonlactonessigsäuren*. (Mitbearbeitet von G. Köhres und F. Marshall.) In Verfolgung der bei der Einw. von Zink und Bromessigester auf Benzil gemachten Beobachtungen (LIEBIGS Ann. 384. 143; 391. 118; C. 1911. II. 1452; 1912. II. 1446) hat Vf. jetzt gefunden, daß die Einw. von Zink und Bromessigester auf *Phenanthrenchinon* im wesentlichen in gleicher Weise verläuft, doch zeigen sich bei den einzelnen Reaktionsstufen größere Unterschiede, als man bei dem sonst so gleichen chemischen Verhalten der beiden o-Diketone erwarten sollte. Phenanthrenchinon liefert mit Zink u. Bromessigester direkt die der Diphenylcrotonlactonessigsäure analog *Δ<sub>1</sub>-2,3-Biphenylcrotonlacton-3-essigsäure* (I). Dies erklärt sich so, daß hier einige Zwischenprodd. nicht existenzfähig sind, die sich in der Benzilreihe leicht gewinnen lassen. Diese S. gibt mit Alkali das Salz der *3,4-Dihydro-3-oxy-2,3-biphenylenmuconsäure* (II). Die freie S. ist nicht existenzfähig, sondern geht sofort wieder in das Lacton über. Die in der Benzilreihe leicht vor sich gehende Wasserabspaltung zu der doppelt ungesättigten Biphenylenmuconsäure (III.) gelang hier nicht. Bei der Reduktion liefert das Salz *Phenanthren-9,10-diessigsäure* (IV.). Letztere läßt sich leicht in *2-Ketophenanthrylinderin* (V.) überführen. Der Äthylester der Biphenylcrotonlactonessigsäure (I.)



geht beim Schütteln mit alkoh. Natriumäthylat zuerst in das Monoäthylestermononatriumsalz und dann in das Dinatriumsalz der *2,3-Biphenylenmuconsäure* (VI.) über. Der aus ersterem Salz in Freiheit gesetzte Monoäthylester lactonisiert sich sofort zu dem dem ursprünglichen  $\gamma$ -Lactonester isomeren  $\delta$ -Lactonester, dem Ester der *3,4-Biphenylenhexen-(2)-olid-(5,1)-säure* (VII.). Aus dem zweitgenannten Dinatriumsalz erhält man die (im Gegensatz zur Diphenylmuconsäure) isolierbare, intensiv gelb gefärbte *2,3-Biphenylenmuconsäure* (III.), die aber beim Umkrystallisieren ebenfalls lactonisiert und die Biphenylenhexenolidsäure (VII.) liefert. Die in

der Diphenylreihe leicht mögliche Rückverwandlung der  $\delta$ -Lactonsäure (VII.) in die  $\gamma$ -Lactonsäure (I.) gelingt hier nicht. Die Konstitution der Biphenylenhexenolidsäure (VII.) geht daraus hervor, daß dieselbe durch Oxydation unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung ein Lacton (VIII.) u. dann das  $\delta$ -Lacton der Phenanthren-9-oxymethyl-10-ketocarbonsäure (IX.) liefert. Mit NaOH liefert die Biphenylenhexenolidsäure (VII.) das Na-Salz der 2,3-Biphenylen-3,4-dihydro-4-oxymuconsäure (X.), das bei der Oxydation ebenfalls das schon erwähnte Lacton (VIII.) gibt.

Experimenteller Teil.  $\Delta_1$ -2,3-Biphenylenecrotonlactonessigsäure-3,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (I.). Aus Phenanthrenchinon, Bromessigsäureester und Zink in Bzl. Farblose Krystalle aus A. F. 216°. —  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Na}$ . Blättchen, wl. in Sodalsg. —  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Ag}$ . Farblose, lichtbeständige, krystallinische M. — 1-Brombiphenylenecrotonlactonessigsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$  (XI.). Aus vorstehender S. durch genaue Neutralisation mit NaOH und Zusatz von wss. Bromlsg. Farblose Krystalle aus Eg. F. 198°. Liefert mit Zinkstaub und A. oder Eg. die vorstehende S. zurück. — 3,4-Dihydro-3-oxo-2,3-biphenylenmuconsäure (II.). Die Salze entstehen aus Biphenylenecrotonlactonessigsäure beim Erwärmen mit Alkalien. Die freie S. ist nicht existenzfähig, sondern geht sofort wieder in das Lacton über. —  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Na}_2$ . Farblose Krystalle, wl. in A. —  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Ba}$ . Krystalle, swl. in sd. W. — Phenanthren-9,10-dioessigsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (IV.). Aus dem Na-Salz der vorstehenden S. mit Natriumamalgam. Farblose Krystalle aus Eg. oder A. F. 305°, zwl. in sd. Eg. u. A. —  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Na}_2$ . — Diäthylester,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (analog IV.). Nadelchen aus A. F. 94°. — 2-Ketophenanthrydrinden,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}$  (V.). Aus vorstehender S. durch Erhitzen über den F. Farblose Blättchen aus Eg. F. 219°, unl. in k. Alkali. — Oxim,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ON}$ . Schwach bräunliche Krystalle aus Eg. F. 258° unter Zers. Wird bei längerem Kochen mit Eg. zers. — Äthylester der  $\Delta_1$ -2,3-Biphenylenecrotonlactonessigsäure-3,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (analog I.). Krystalle aus A. F. 104°. — 2,3-Biphenylenmuconsäuremonoäthylester (analog III.). Das Na-Salz entsteht aus vorstehendem Ester mit Natriumäthylat. Die freie Estersäure bildet eine citronengelbe, halb feste M. u. läßt sich nicht rein gewinnen. —  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Ag}$ . Schwach gelbes Pulver. — Beim Stehen oder Erwärmen geht die freie Estersäure über in 3,4-Biphenylenhexen-2-olid-5,1-säure-5 äthylester,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (analog VII.). Krystalle aus Eg. F. 234°, swl. in sd. A. — 2,3-Biphenylenmuconsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (III.). Aus Biphenylenecrotonlactonessigester mit h., alkoh. Natronlauge. Die freie S. ist ein goldgelber Nd. ohne eigenen F. und läßt sich nicht reinigen. —  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Na}_2$ . Krystallinische Fällung von wechselnder Zus. —  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ba}$ . Krystallinische Fällung. —  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ag}_2$ . Schwach gelb gefärbter Nd. Die freie S. lagert sich beim Erwärmen um in 3,4-Biphenylenhexen-2-olid-5,1-säure-5,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (VII.). Farblose Krystalle aus Eg. oder A. F. 280° unter Zers. —  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Ag}$ . Lichtbeständiger Nd. — 2,3-Biphenylen-3,4-dihydro-4-oxymuconsäure (X.). Das Na-Salz entsteht aus vorstehender Verb. mit alkoh. NaOH. — Die freie S. ist nicht existenzfähig, sondern geht sofort wieder in vorstehende Verb. über. —  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Na}_2$ . —  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Ag}_2$ . — Lacton der 9,10-Dihydrophenanthren-9-oxymethyl-10-ketocarbonsäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (VIII.). Aus Biphenylenhexenolidsäure oder deren Na-Salz durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure, bezw. Permanganat. Farblose Krystalle aus Eg. F. 211°, zwl. in h. Eg. — 9,10-Dihydrophenanthren-9-oxymethyl-10-ketocarbonsäure (VI.). Die Salze entstehen aus vorstehendem Lacton mit sd. Alkali. Die freie S. lactonisiert sich beim Umkrystallisieren wieder. —  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Ag}$ . Lichtbeständiger, farbloser Nd. — Phenylhydrizon des Lactons der Dihydrophenanthrenoxymethylketocarbonsäure,  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ . Schwach gelb gefärbte Blättchen aus Eg. F. 234°. — o-Aminoanilidoverb. desselben Lactons,  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ . Aus dem Lacton und o-Phenylendiamin. Gelbe Nadelchen. F. 236°, zers. sich beim Umkrystallisieren aus Eg. — Lacton der Phenanthren-9-oxymethyl-10-ketocarbonsäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_3$  (IX.). Aus dem Lacton der Dihydrophenanthrenoxy-

methylketocarbonsäure oder direkt aus Biphenylenhexenolidsäure durch Oxydation mit Chromsäure. Citronengelbe Krystalle aus Eg. F. 302°, wl. in Eg. — *Phenanthren-9-oxymethyl-10-ketocarbonsäure*. Die Salze entstehen aus vorstehendem Lacton mit h., alkoh. Natronlauge. Die freie S. bildet einen farblosen Nd. —  $C_{17}H_{11}O_4Ag$ . Krystallinischer Nd. Das Ag-Salz geht beim Erhitzen glatt in vorstehendes Lacton über. — *Phenylhydrazon* des Lactons der Phenanthren-9-oxymethyl-10-ketocarbonsäure,  $C_{23}H_{16}O_2N_2$ . Intensiv gelbe Nadeln aus Eg. F. 292°. — *Anilidoverb.* des Lactons  $C_{23}H_{16}O_2N$ . Gelbe Nadeln aus Eg. F. 263°. — *Oxim* des Lactons  $C_{17}H_{11}O_3N$ . Braungelbe Nadeln aus Eg. F. 285°. — *o-Aminoanilidoverb.*,  $C_{23}H_{16}O_2N_2$ . Aus dem Lacton u. o-Phenylendiamin. Gelbe Nadeln. F. 269° unter Zers. — *Phenazin*,  $C_{23}H_{14}ON_2$  (XII). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Eg. Gelbrote Nadeln aus Eg. F. 271°, swl. in Eg. Entsteht auch aus der o-Aminoanilidoverb. des Dihydrallactons. (LIEBIGS Ann. 398. 265—98. 15/7. [21/4.] Gießen. Lab. der Univ.) POSNER.

**R. Stollé und F. Wolff**, *Über einige Abkömmlinge der Diphenylenessigsäure und Bisdiphenylenbernsteinsäure*. Diphenylenessigsäure gibt mit Thionylchlorid das *Diphenylenessigsäurechlorid*; daneben entsteht leicht etwas *Bisdiphenylenbernsteinsäurechlorid* und bei langer Dauer der Einw. *Diphenylenchloressigsäurechlorid*. HEUMANN u. KÖCHLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 1627), die das Thionylchlorid zur Darst. von Säurechloriden (vgl. H. MEYER, Monatshefte f. Chemie 22. 415. 792; C. 1901. II. 527. 1118) benutzten, haben zugleich festgestellt, daß es auch unmittelbar chlorierend wirkt. — BÖTTINGER hat für den Zerfall des Thionylchlorids folgende Gleichung als wahrscheinlich aufgestellt:  $2SOCl_2 = SO_2 + SCl_2 + Cl_2$ , die sich wohl durch folgende:  $4SOCl_2 = 2SO_2 + S_2Cl_2 + 3Cl_2$  ersetzen läßt, wenn man die Unbeständigkeit des umstrittenen Schwefeldichlorids berücksichtigt. Bei 200stdg. Kochen von reinem Thionylchlorid werden neben unverändertem Ausgangsmaterial etwa 5% eines unter gewöhnlichem Druck nicht destillierbaren Öles erhalten, das sich mit W. unter B. von S,  $SO_2$  u. HCl zersetzt, also wohl Schwefelchlorür darstellt. Bei der Wrkg. des Thionylchlorids scheinen geringe Verunreinigungen oft eine wesentliche Rolle zu spielen.

*Diphenylenessigsäurechlorid*,  $(C_6H_4)_2 : CH \cdot COCl$ . Bei 1—2stdg. Kochen von Diphenylenessigsäure (20 g) mit Thionylchlorid (30 g) und  $CCl_4$  (50 ccm). Leicht zersetzliche Krystalle aus Ä., F. 77°, ll. in Ä., Bzl., Lg., wird durch W. zu Diphenylenessigsäure verseift. — *Diphenylenessigsäureamid*,  $(C_6H_4)_2 : CH \cdot CO \cdot NH_2$  (VORLÄNDER, PRITZSCHE, S. 265). Aus dem Chlorid in Ä. mittels  $NH_3$ -Gas. Nadeln aus A., F. 251°; ll. in der Hitze in A., Bzl., Chlf., Eg., wl. in Ä., Lg.; wird beim Erhitzen mit konz. HCl zur S. verseift. — *Diphenylenessigsäureanilid* (STAUDINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3065; C. 1906. II. 1500),  $(C_6H_4)_2 : CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Aus dem Chlorid und Anilin bei 150° oder aus dem Diphenylenessigsäureäthylester und Anilin bei 150°. Krystallpulver aus Eg., F. 255°. — *Bisdiphenylenbernsteinsäurechlorid*,  $COCl \cdot C(C_6H_4)_2 \cdot C(C_6H_4)_2 \cdot COCl$ . Aus Diphenylenessigsäurechlorid in sd.  $CCl_4$  mittels Chlorgas oder als Nebenprod. bei mehrstündigem Kochen von Diphenylenessigsäure mit der doppelten Menge Thionylchlorid. Krystalle aus Bzl., F. 213° (Zers.), ll. in h. Bzl., wl. in A. und Ä., unl. in W. Gibt beim Erhitzen im Rohr mit konz. HCl Bisdiphenylenäthan. — *Bisdiphenylenbernsteinsäuremethyl-ester*,  $CH_3 \cdot O_2C \cdot C(C_6H_4)_2 \cdot C(C_6H_4)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Aus dem Chlorid in Bzl. mittels methylalkoh. Na-Methylat. Krystallpulver aus Eg., F. 237°; wl. in A., l. in Eg. — *Bisdiphenylenbernsteinsäureäthylester*,  $C_{32}H_{26}O_4$  (STAUDINGER, l. c.). Aus dem Chlorid u. Na-Äthylat in alkoh. Lsg. Krystallpulver aus A., F. 168°; ll. in h. Bzl., Chlf., weniger l. in A. — *Bisdiphenylenbernsteinsäureanilid*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot OC \cdot C(C_6H_4)_2 \cdot C(C_6H_4)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Aus dem Chlorid u. Anilin bei 150°. Krystallpulver aus



Eg., F. 250°; l. in h. A. u. h. Eg. — *Diphenylenchloressigsäurechlorid*,  $(C_6H_5)_2 : CCl \cdot COCl$  (STAUDINGER, l. c., KLINGER, LIEBIG & Ann. 389. 245; C. 1912. II. 33). Bei 200 stdg. Erhitzen von Diphenylenessigsäure oder Diphenylenessigsäurechlorid mit überschüssigem Thionylchlorid. Gelbliches Krystallpulver aus Bzl., F. 111—112° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2248—52. 12/7. [21/6.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

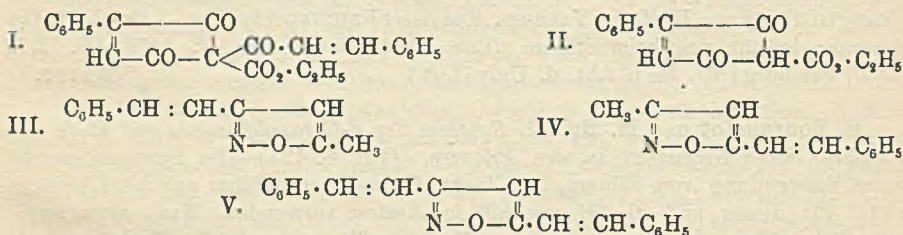
H. Kiliani, *Neues über den Antiarissaft*. (Vgl. KILIANI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 677; C. 1913. I. 1428.) Der Vf. hat neuerdings 14 kg Antiarissaft, aus Mittelborneo stammend, untersucht. Aus ihm konnten nur 14 g krystallisiertes Glykosid, und zwar nur  $\beta$ -Antiarin, gewonnen werden.  $\alpha$ -Antiarin ließ sich in dem Saft nicht nachweisen. Dagegen wurden 315 g des früher beschriebenen *krystallisierenden Eiweißstoffes*,  $[C_{96}H_{50}O_{13}N_{10}S_2]_x$ , erhalten, der zum Teil aus dem Saft auskrystallisiert war. Dieser mußte demnach eine gesättigte Lsg. des Eiweißstoffes gewesen sein. Es ist anzunehmen, daß der Eiweißkörper in dem Saft schon ursprünglich vorhanden ist und nicht etwa nachträglich durch Fermente gebildet wird. — Der Saft enthält neben dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Antiarin ein drittes sehr starkes Herzgift, das in W. ll.  $\gamma$ -Antiarin, das sich aus den Mutterlaugen der ersteren durch Gerbsäure abscheiden läßt, aber nicht in krystallinischem Zustande isoliert werden kann. Ferner findet sich in dem Saft eine höchst labile Säure von der wahrscheinlichen Zus.  $C_{16}H_{14}O_7$ , die nach ihrem Verhalten zu Alkalien und zu  $FeCl_3$  vermutlich ein o-Dioxybenzolderivat (oder Pyrogallolderivat) ist. Bezüglich der sehr komplizierten Isolierungsverf. der oben genannten Verb. muß auf das Original verwiesen werden. — *Eiweißkörper*,  $[C_{96}H_{50}O_{13}N_{10}S_2]_x$ . Existiert nach den Unterss. von Soellner in zwei verschiedenen Krystallformen: a) aus Essigsäure: anscheinend monokline, nadelige, schwach doppelbrechende Krystalle; b) aus n. HCl: rhombische oder monokline, tafelige, stark doppelbrechende Krystalle (vgl. dazu KOTAKE, KNOOP, Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 488; C. 1912. I. 919, und KILIANI, l. c.). — *Säure*  $C_{16}H_{14}O_7$  (?). Derbe, stark glänzende Krystalle aus W., sintert zwischen 178° und 184° allmählich zusammen; swl. in Ä., wl. in A., l. in Essigester; reagiert sehr stark sauer; läßt sich nicht scharf titrieren. 1,2 g lösen sich in 85 Tln. sd. W. Die wss. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  eine Grünfärbung, die sich allmählich verstärkt und auf Zusatz von  $NH_3$  in Bordeauxrot umschlägt. Die Kaliumsalzlg. zers. sich beim Einengen über konz.  $H_2SO_4$  im Vakuum. Reduziert FEHLINGSche Lsg. —  $Ca \cdot C_{16}H_{14}O_7$ . Amorph; bräunt sich beim Stehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2179—88. 12/7. [23/6.] Freiburg i/Br. Med. Abt. d. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

E. Bourquelot und M. Bridel, *Synthese des  $\beta$ -Geranylglucosids mit Hilfe von Emulsin; seine Gegenwart in den Pflanzen*. (Vgl. S. 425.) Die Synthese wurde unter Verwendung von reinem, opt.-inakt. Geraniol ausgeführt und als Lösungsmittel für dieses und die Glucose 80%ig. Aceton verwendet. Nach etwa zweimonatlicher Einw. des Emulsins bei gewöhnlicher Temp. wurde das Reaktionsprod. in üblicher Weise aufgearbeitet, wobei das  $\beta$ -Geranylglucosid als harte, farblose, bisher nicht zu krystallisierende M., l. in W.,  $[\alpha]_D = -25^\circ 49'$  (in W.,  $c = 1,6344$ ), erhalten wurde. Das Glucosid reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht; es wird in wss. Lsg. durch Bleiessig gefällt und durch Emulsin rasch hydrolysiert. — Es gelang den Vff., die Ggw. dieses Glucosids in der frischen Pflanze von Pelargonium odoratissimum nachzuweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 72—74. [7/7.\*]) DÜSTERBEHN.

Angelo Angeli, *Über die Konstitution des Santonins*. Der Vf. verwarft sich dagegen, daß seine Unterss. über die *Hydrierung des Santonins* (vgl. C. 1907. I. 1333) unvollständig seien, und macht ASAHINA (vgl. S. 157) darauf aufmerksam, daß des Vfs. vorläufiger Mitteilung (l. c.) eine längere Abhandlung (vgl. ANGELI,

MARINO, Mem. Accad. Linc. 6. 5 [1907]) gefolgt ist. Aus dieser ist folgendes nachzutragen: Das Santonin ist gegen Permanganat unbeständig und reagiert auch mit Ozon, ist also eine ungesättigte Verb. Bei der Einw. von k. verd. Permanganatlg. auf Natriumsantoninat entsteht ein *Dioxysantonin*,  $C_{15}H_{18}O_6$ , u. eine *Säure*  $C_7H_{12}(CH \cdot CO \cdot CO_2H)(CO_2H)(CO \cdot CH_3) \cdot OH$  identisch mit der von BARGELLINI bei der Behandlung von Santonin mit Ozon erhaltenen Verb. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 17. I. 248; C. 1908. I. 1629). Dieselbe liefert bei weiterer Oxydation *Oxalsäure* und eine gesättigte *aliphatische S.*, der man folgende Konstitution zuschreiben muß:  $C_6H_{11}(CO_2H)(CO_2H) \cdot C(CO_2H)_2$  (bisubstituierte Malonsäure). Man muß daher im Santonin die Atomgruppierung  $\begin{matrix} \cdot C & & C \\ & \diagdown & / \\ & C & C \\ & / & \diagdown \\ \cdot C & & C \end{matrix}$  annehmen, was das Vorhandensein einer Brücke analog wie im Campher sehr wahrscheinlich macht. Auch läßt sich die B. einer gesättigten Heptantetracarbonsäure mit 11 C-Atomen aus dem Santonin mit 15 C-Atomen mit der CANIZZAROSCHEN Formel nicht in Einklang bringen. Gegen diese spricht ferner, daß auch die Darst. von Dihydrosantoninen unterdes geglückt ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2233—35. 12/7. [17/6.] Florenz.) CZENSNY.

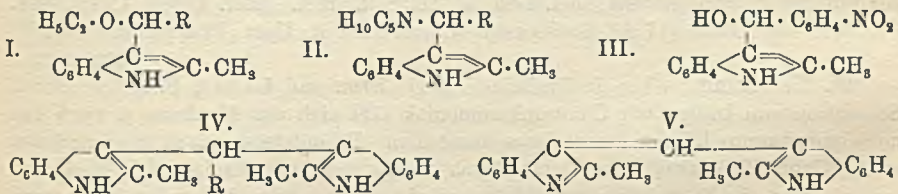
V. Lampe und J. Milobędzka, *Studien über Curcumin*. Die Vff. haben das *Dicinnamoylmethan*,  $(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO)_2CH_2$ , nach folgender Reaktionsfolge:  $2C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COCl + H_2C(CO_2 \cdot C_2H_5) \rightarrow (C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5) \rightarrow (C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO)_2C(CO_2H)_2 \rightarrow (C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO)_2CH_2$ , darzustellen versucht. Es zeigte sich jedoch, daß bei der Umsetzung des Zimtsäurechlorids mit Na-Malonester statt des erwarteten Kondensationsprod. eine *Verb.*  $C_{23}H_{18}O_6$  erhalten wird, der die Formel II. zuzuschreiben ist. — Das obige Diketon läßt sich gewinnen, wenn man den Cinnamoylacetessigester zum *Cinnamoylacetone*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , verseift, dieses mittels Zimtsäurechlorid in das *Dicinnamoylacetone*,  $(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$ , überführt und das Triketon hydrolysiert. Das *Dicinnamoylmethan* scheint im chemischen und physikalischen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Curcumin zu haben, dem von MILOBEDZKA, KOSTANECKI u. LAMPE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2163; C. 1910. II. 651) die Formel  $[CH_3 \cdot O \cdot C_6H_5(OH) \cdot CH : CH \cdot CO]CH_2$  zugeschrieben wird.



*Verb.*  $C_{23}H_{18}O_6$  (I.). Aus Na-Malonester u. Zimtsäurechlorid in Ä. neben der *Verb.*  $C_{14}H_{12}O_4$ . Gelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 188—189°; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe. — *Verb.*  $C_{14}H_{12}O_4$  (II.). Prismatische Nadeln aus A., F. 107—109°; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit schwach gelber Farbe; l. in NaOH. — *Cinnamoylacetone*. Durch Verseifen des Cinnamoylacetessigesters. Gelbliche Prismen aus A., F. 86 bis 88°; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelblichgrüner Farbe. — *Dicinnamoylacetone*. Man gibt zu einer absol. äth. Lsg. von Cinnamoylacetone Natriumamid und fügt nach 12-stünd. Stehen Zimtsäurechlorid in äth. Lsg. hinzu. Gelbe Krystalle aus A., F. 112—114°; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelber Farbe und gelber Fluorescenz. — *Dicinnamoylmethan*. Beim Kochen des Dicinnamoylacetone mit 50%ig. Essigsäure. Bronze gelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 144°, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit orange-

roter Farbe und gelber Fluorescenz. Die alkal. Lsg. gibt mit Cu-Acetat einen grünen Nd. u. färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  tiefrot. Färbt ungebeizte Baumwolle schwach gelb an. — 3-Cinnamoyl-5-methylisoxazol (III.) oder 5-Cinnamoyl-3-methylisoxazol (IV.). Aus Cinnamoylaceton und salzsaurem Hydroxylamin in sd., alkoh. Lsg. Blättchen aus verd. A., F. 92—94°. — 3,5-Dicinnamoylisoxazol (V.). Aus Dicinnamoylmethan und salzsaurem Hydroxylamin in sd. A. Fast farblose, prismatische Nadeln aus A., F. 170—172°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2235—40. 12/7. [27/6.] Krakau. Agrikulturchem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

**M. Scholtz**, *Das Verhalten des  $\alpha$ -Methylindols gegen Aldehyde und Ameisensäure*. Bei der Einw. von Aldehyden auf  $\alpha$ -Methylindol in alkal. Lsg. reagiert, ebenso wie in neutraler oder saurer Lsg. (vgl. dazu E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 2988; FREUND, LEBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2640; C. 1905. II. 628), die Methingruppe der Indolverb., gleichzeitig nimmt aber auch der als Lösungsmittel dienende A. an der Rk. unter B. von Verbb. der Formel I. teil. In Ggw. von Methylalkohol entstehen die entsprechenden Methylverb. Wendet man in alkoh. Lsg. an Stelle von NaOH Piperidin als Kondensationsmittel an, so tritt dieses in die entstehende Verb. ein; es werden Verbb. von der Formel II. erhalten. Abweichend von den anderen aromatischen Aldehyden gibt der o-Nitrobenzaldehyd sowohl in natronalkal. wie in piperidinhaltiger Lsg. unter einem der Aldolkondensation entsprechenden Vorgang die Verb. III. Durch die o-Stellung des Substituenten dürfte dieses abweichende Verhalten nicht zu erklären sein, denn sowohl der Salicylaldehyd, wie der o-Chlorbenzaldehyd reagieren wie die nicht orthosubstituierten Aldehyde unter B. von Verbb. der Formeln I. und II. Daß bei diesen Rkk. die Methingruppe des Methylindols und nicht die Methylgruppe reagiert, folgt aus der Unfähigkeit der erhaltenen Prodd., nochmals mit Aldehyden zu reagieren. Daß das zum N  $\beta$ -ständige Kohlenstoffatom des Pyrrolringes auch in alkal. Lsg. seine Reaktionsfähigkeit nicht verloren hat, ist dadurch bewiesen, daß zuweilen die in neutraler Lsg. entstehenden Diindylverb. (IV.) in geringer Menge als Nebenprodd. entstehen; Verbb. von diesem Typus entstehen ausschließlich beim Zimtaldehyd u. p-Oxybenzaldehyd. — Mit Ameisensäure gibt das Methylindol das  $\alpha$ -Methylindyl- $\alpha$ -methylindolidenmethan (V.) in Form seines ameisen-sauren Salzes. In Ggw. von Mineralsäuren entstehen die entsprechenden Salze, die, wie zu erwarten, nur ein Äquivalent S. enthalten, während das ameisen-saure zwei Äquivalente Ameisensäure aufweist. Die aus dem ameisen-sauren Salz durch  $\text{NH}_3$  erhaltene freie Base gibt bei der Reduktion das von v. WALTHER und CLEMEN (Journ. f. prakt. Ch. [2] 61. 240; C. 1900. I. 1158) beschriebene Di- $\alpha$ -methylindylmethan.



*Phenyläthoxy- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ . Aus  $\alpha$ -Methylindol (1 Mol.) und Benzaldehyd (1 Mol.) in A. mittels 10%ig. NaOH. Blättchen aus A., F. 123°; ll. in A. — *p-Tolyläthoxy- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ON}$ . Aus p-Tolylaldehyd wie oben. Prismen aus A., F. 101°; sll. in A. — *p-Tolylmethoxy- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ . Aus p-Tolylaldehyd, Methylalkohol und  $\alpha$ -Methylindol. Prismen aus A., F. 153°. — *Furfuryläthoxy- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ . Aus Furfurol, A. und  $\alpha$ -Methylindol.

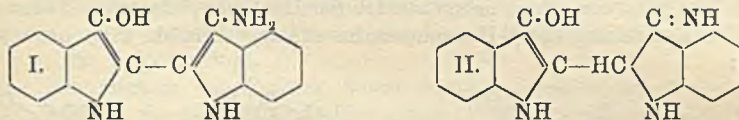
Nadeln aus A., F. 158°; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit orangegelber Farbe. — *Furfuryl-methoxy- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $C_4H_3O \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_9H_8N$ . Aus Furfurol, Methylalkohol und  $\alpha$ -Methylindol. Graue Prismen aus Methylalkohol + W., F. 108°; sll. in Methylalkohol. — *p-Methoxyphenyläthoxy- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_9H_8N$ . Aus Anisaldehyd, A. und  $\alpha$ -Methylindol. Tafeln aus A., F. 133°. — *p-Methoxyphenylmethoxy- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C_9H_8N$ . Aus Anisaldehyd, Methylalkohol u.  $\alpha$ -Methylindol. Blättchen aus Methylalkohol, F. 151°; sll. in Methylalkohol; färbt sich an der Luft rot. — *o-Chlorphenyläthoxy- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $C_6H_4Cl \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_9H_8N$ . Aus o-Chlorbenzaldehyd, A. und  $\alpha$ -Methylindol. Tafeln aus A., F. 122°. — *p-Chlorphenyläthoxy- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $C_{19}H_{19}ONCl$ . Aus p-Chlorbenzaldehyd, A. und  $\alpha$ -Methylindol. Nadeln aus A., F. 91°. — *m-Nitrophenyläthoxy- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_9H_8N$ . Aus m-Nitrobenzaldehyd, A. und  $\alpha$ -Methylindol. Gelbe Blättchen aus A., F. 130°. — *m-Nitrophenylmethoxy- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $C_{17}H_{10}O_2N_2$ . Aus m-Nitrobenzaldehyd, Methylalkohol und  $\alpha$ -Methylindol. Gelbe Prismen aus A., F. 155°. — *o-Nitrophenyl- $\alpha$ -methylindylcarbinol* (III.). Aus o-Nitrobenzaldehyd und  $\alpha$ -Methylindol in Methylalkohol oder A. in Ggw. von NaOH oder Piperidin. Orangefarbene Blättchen, F. 138°.

*o-Oxyphenylpiperidino- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot C_9H_8N$ . Aus  $\alpha$ -Methylindol u. Salicylaldehyd in A. in Ggw. von Piperidin. Prismen aus Aceton + W., F. 201°; wl. in A., leichter l. in w. Aceton; färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft rosa. — *o-Oxy-m-methylphenylpiperidino- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $(HO)^2(CH_3)^2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(NC_5H_{10}) \cdot C_9H_8N$ . Aus p-Homosalicylaldehyd, Piperidin u.  $\alpha$ -Methylindol. Nadeln aus A., F. 132°; ll. in h. A. — *p-Oxyphenyl-bis- $\alpha$ -methylindylmethan*,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_9H_8N)_2$ . Aus p-Oxybenzaldehyd u.  $\alpha$ -Methylindol in A. in Ggw. von HCl. Krystallpulver, F. 237°; färbt sich leicht rot. — *Cinnamaldi- $\alpha$ -methylindol,  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma, \gamma$ -di- $\alpha$ -methylindyl- $\alpha$ -propylen*,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(C_9H_8N)_2$ . Aus Zimtaldehyd u.  $\alpha$ -Methylindol in alkal. (natronhaltiger), neutraler oder schwach saurer Lsg. Gelbliche Nadeln aus A., F. 226°; ll. in h. A., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe. —  *$\alpha$ -Methylindyl- $\alpha$ -methylindolidenmethan* (V.). Aus  $\alpha$ -Methylindol und Ameisensäure erhält man das ameisensaure Salz, aus diesem durch  $NH_3$  die freie Base. Orangefelbes Pulver, F. 230°; wl. in A., Ä., Bzl., Chlf.; ll. in Eg. mit dunkelroter Farbe. — *Ameisensaures Salz*,  $C_{19}H_{16}N_2 \cdot 2CH_2O_2$ . Rote Nadeln aus A. + W. oder A. + Ä., F. 104°; ll. in A. — *HBr-Salz*,  $C_{19}H_{17}N_2Br$ . Aus  $\alpha$ -Methylindol, Ameisensäure und 25%ig. HBr. Feurigrote Nadeln, färbt sich oberhalb 180° allmählich dunkel, schm. bei 236°; ll. in h. A. — *Perchlorat*,  $C_{19}H_{17}O_4N_2Cl$ . Aus  $\alpha$ -Methylindol, Ameisensäure und Überechorsäure. Rote Nadeln, färbt sich oberhalb 200° dunkel, beginnt bei 230° zu sintern, zers. sich bei 260°; ll. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2138—46. 12/7. [17/6.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ. Pharmazent. Abteil.)

SCHMIDT.

**W. Madelung**, *Über Indigoimine*. (Vgl. BINZ und LANGE, S. 363.) Durch Schmelzen von Indigo mit Chlorzinkammoniak läßt sich das Monimin u. auch das noch unbekanntes Diimin des Indigos darstellen. Es entstehen auch hier zunächst grügefärbte Zinksalze, welche sich durch SS. zu den indigofarbenen Iminen zers. lassen. Für die Entstehung verschiedener oder isomerer Prodd., außer Mono- und Diimin, ergaben sich unter diesen Bedingungen keinerlei Anhaltspunkte. — Die beiden Imine unterscheiden sich von Indigo wesentlich durch ihre erheblich leichtere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Das Monimin steht in dieser Beziehung zwischen dem Indigo und dem Diimin. Ähnliche Beziehungen bestehen auch in der verschiedenen Zersetzlichkeit. Während das Monimin noch, wenn auch unter Zers., mit rotvioletter Dampfe sublimiert, zers. sich das Diimin oberhalb 200° direkt unter Abspaltung von Ammoniak. Der wesentlichste Unterschied

beider Verb. tritt jedoch bei der Überführung in ihre Leukoderivate in Erscheinung. Während das Leukoderivat des Monimins als aminophenolartige Verb. alkalilöslich ist und sich mit alkal. Hydrosulfitslg. in normaler Weise verköpeln läßt, erhält man bei der Reduktion des Diimins ein Alkalien unl. Diamin. Durch dieses Verhalten wird auch eine Trennung beider Verb. ermöglicht. Ebenso wie das Diimin kann auch das Monimin durch Hydrolyse in Indigo zurückverwandelt werden. — Wie die Imine des Indigos, sind auch deren Leukoderivate hydrolysierbar. Dieses Verhalten dürfte darauf zurückzuführen sein, daß hier Verb. vom Typus des Indoxyls vorliegen. Die in der Küpe enthaltene Leukoverb. des Indigomonimins kann daher nicht nur als Enolverb. (Amin I.), sondern auch als Ketimin II. formuliert werden. — Beide Imine ziehen aus ihren Lagg., z. B. in verd. Essigsäure, leicht auf Wolle und tannierte Baumwolle.



Experimentelles. *Indigomonimin*,  $C_{11}H_{11}ON_3$ ; man trägt Indigo portionenweise bei  $200^\circ$  in eine Schmelze von Chlorzinkammoniak ein und erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stde.; mkr. Nadelchen (aus Xylol); Nadeln (aus 50%ig. Essigsäure) mit 1 Mol. Krystall-essigsäure; geht beim Kochen mit verd. Essigsäure in Indigo über. — *Indigodimin*,  $C_{16}H_{13}N_4$ ; bei  $2\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen von Indigo mit Chlorzinkammoniak auf  $260^\circ$ ; entsteht auch aus Indigomonimin mit alkoh.  $NH_3$  bei  $100^\circ$ ; rosettenförmige, mkr. Krystalle (aus Bzl.); zers. sich über  $200^\circ$  unter Entw. von  $NH_3$  (qualitatives Erkennungsmittel!); in reinem Zustand beständig, aber sehr empfindlich gegen Sauerstoff bei Ggw. von Alkali oder  $NH_3$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2259—64. 12/7. [28/6.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

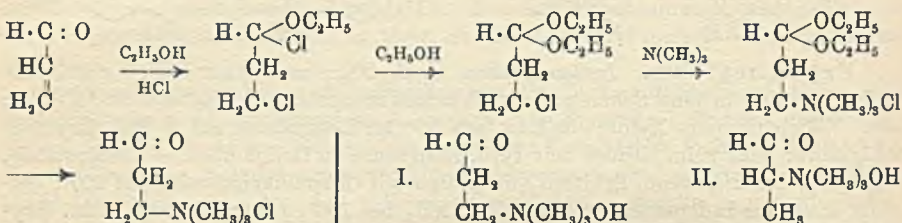
André Meyer, *Über die Azofarbstoffe des Phenylisoxazolons*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 610; C. 1911. I. 1297.) I. Saure Farbstoffe. *Phenylisoxazolonzobenzol-p-sulfosaures Na*,  $SO_3Na \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4O_2N \cdot 2H_2O$ , aus Diazosulfanilsäure, goldgelbe Blättchen, färbt Seide in essigsauerm Bade goldgelb, Wolle in Ggw. von  $KHSO_4$  gleichmäßig gelb. — *Phenylisoxazolono-m-xylo-o-sulfosaures Na*,  $SO_3Na \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot N : N \cdot C_6H_4O_2N \cdot 2H_2O$ , orangegelbes Krystallpulver, zl. in W., färbt Wolle und Seide in saurem Bade dunkelorangegeb. — *Phenylisoxazolono- $\alpha$ -naphthalin- $\alpha$ -sulfosaures Na*,  $SO_3Na \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot C_6H_4O_2N \cdot 2H_2O$ , aus der Naphthionsäure, dunkelorangebraune Blättchen, färbt Wolle u. Seide braunrot. — *Phenylisoxazolono- $\beta$ -naphthalin-2,6,8-disulfosaures Na*,  $(SO_3Na)_2 \cdot C_{10}H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4O_2N \cdot 2H_2O$ , aus der Aminosäure G, gelbe Krystalle, färbt Wolle und Seide orangegeb.

II. Substantive Farbstoffe. *Diphenyldisazophenylisoxazolonnaphthionsaures Na*,  $C_6H_4O_2N \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6(NH_2) \cdot SO_3Na$ , dunkelrotes Pulver, wird durch SS. blau, färbt Baumwolle direkt scharlachrot. — *Ditolylidisazophenylisoxazolonoaminonaphtholdisulfosaures Na-1,8,3,6*,  $C_6H_4O_2N \cdot N : N \cdot C_7H_6 \cdot C_7H_6 \cdot N : N \cdot C_{10}H_5 \cdot (NH_2)(OH)(SO_3Na)_2$ , aus o-Tolidin u. H-Säure, rötlichviolett Pulver, wird in Ggw. von SS. blauviolett, färbt Baumwolle dunkelviolett. — *Dimethoxydiphenyldisazophenylisoxazolonoaminonaphtholdisulfosaures Na-8,1,3,5*,  $C_6H_4O_2N \cdot N : N \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot N : N \cdot C_{10}H_3(NH_2)(OH)(SO_3Na)_2$ , aus Dianisidin u. K-Säure, färbt violett. — *Diphenyldisazophenylisoxazolonsalicylsaures Na*, dunkelbraunes, wl. Pulver, färbt Baumwolle hellorangegeb.

III. Einw. des Lichts auf die Isoxazolonsfarbstoffe. Die Farbentöne unterscheiden sich wenig von denjenigen der korrespondierenden Pyrazolderivate,

doch sind die Isoxazonfarbstoffe weit weniger lichteht, als jene, besonders gegen ultraviolette Strahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1992—95. [30/6.\*].) DÜSTERB.

V. Brabant, *Über das Homologe des Muscarins in der C<sub>3</sub>-Reihe*. Das nächste Homologe des Muscarins, das  $\beta$ -Homomuscarin (I.), zu dem noch eine isomere  $\alpha$ -Form (II.) existiert, wurde auf folgendem Wege synthetisch erhalten. Frisch dargestelltes Acrolein wurde über den Äthyl-1,3-dichlorpropyläther in das Acetal des  $\beta$ -Chlorpropionaldehyds verwandelt. Dieses lagert leicht beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß Trimethylamin an; aus dem Additionsprod. wird mit konz. HCl das Chlorhydrat des  $\beta$ -Homomuscarins erhalten, das alle Rkk. der Aldehyd- und Amingruppen zeigt. Es gibt Doppelsalze mit Gold- und Platinchlorid, reduziert FEHLINGSche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg., kondensiert sich mit Phenylhydrazin und gibt ein scharf schmelzendes Semicarbazon, das zum Nachweis sich eignet. Die Entstehung des  $\beta$ -Homomuscarins aus dem Acrolein zeigt nachstehendes Schema:



Experimenteller Teil. *Äthyl-1,3-dichlorpropyläther*, durch Zusatz von Acrolein zu mit HCl gesättigtem A.; Kp.<sub>76</sub> 72°, unl. in W., raucht an der Luft unter Verbreitung eines stechenden Geruches; gibt mit Natriumalkoholat oder bei 2- bis 3-tägigem Stehen mit überschüssigem A. bei gewöhnlicher Temp. *Diäthylacetal des  $\beta$ -Chlorpropionaldehyds*, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>·CH·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl, unl. in W., l. in den meisten organischen Lösungsmitteln, entwickelt beim Erwärmen einen angenehmen Geruch; zers. sich bei ca. 145° unter Abgabe von HCl u. B. von Acrolein. — *Chlorhydrat des  $\beta$ -Homomuscarinacetals*, *Trimethyl- $\beta$ , $\beta$ -dioxäthylpropylammoniumchlorid*, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>·CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl, erhalten aus dem Acetal des Chlorpropionaldehyds u. Trimethylamin in 33%ig., alkoh. Lsg. bei Wasserbadtemp.; sternförmige, kleine, sehr hygroskopische Nadeln; l. in W. u. A., unl. in Ä. — *Platindoppelsalz*, [HC(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·PtCl<sub>6</sub>, erhalten in alkoh. Lsg., prismatisch-rhombische, orangefarbene Krystalle aus Methylalkohol; ll. in W., nicht in A.; beginnt bei 160° sich zu schwärzen; zers. sich unter Gasentwicklung gegen 190—195°. — *Golddoppelsalz*, HC(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·AuCl<sub>4</sub>, erhalten aus wss. Lsg.; glänzende, strohgelbe Nadeln; ll. in A., unl. in W.; reduziert sich, beim Stehen besonders in wss. Lsg. unter Abscheidung von metallischem Goldspiegel; verfärbt sich bei 85°, schm. bei 93—95° zu einer klaren, goldgelben Fl., die sich rasch zers.

*$\beta$ -Homomuscarinchlorhydrat*, aus dem Acetal mit dem 8-fachen Volumen stark gekühlter, konz. HCl; etwas hygroskopische Krystalle, ll. in W. und A., unl. in Ä. — *Platindoppelsalz*, [HCO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·PtCl<sub>6</sub>, in wss. und alkoh. Lsg. erhalten; mkr., schwach orange gelbe Stäbchen aus h. W.; wl. in k. A. und W.; zers. sich, ohne zu schm., gegen 156—160°. — *Golddoppelsalz*, HCO·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·AuCl<sub>4</sub>, in wss. Lsg. erhalten; mkr. Krystalle, unl. in W., l. in A.; zers. sich beim Erhitzen in W. unter Goldabscheidung; beginnt bei 130° sich zu verfärben, schm. unter Zers. bei 150—155°. — *Semicarbazon des  $\beta$ -Homomuscarinchlorhydrats*, NH<sub>2</sub>·CO·NH·N = CH·CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl; durch Erwärmen des Chlorhydrats mit der gleichen Menge Kaliumacetat und salzsaurem Semicarbazid; kleine,

reguläre Oktaeder; F. 247,5° (korr.). (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 206—14. 15/7 [10/6.] Löwen. Inst. f. physiol. Chem. d. Univ.) FÖRSTER.

H. Rohonyi, *Kolloidchemische Eiweißstudien*. In salzfreien Ovalbuminlsg. erzeugt eine gut gereinigte Pepsinlsg. bei schwach saurer Rk. einen sofort ausfallenden Nd., der in W. unl., in S., Lauge sowie in Salzlsgg. l. ist. Er handelt sich um eine *Adsorptionsverb.* aus *Pepsin* und *Ovalbumin*. Sie ist wl. in überschüssigem Ovalbumin, zl. in einem Überschuß von Pepsin und endlich abhängig von der H-Ionenkonzentration, insofern sie bis zu einer gewissen Grenze gelöst bleibt, dann ausfällt und bei stärker saurer Rk. wieder in Lsg. geht. Das Maß der Bindung der HCl an das Pepsineiweiß ist unabhängig vom Lösungszustand des Eiweißes, wie elektrische Leitfähigkeitsbestst. ergeben. Diese Messungen beweisen gleichzeitig, daß die Fähigkeit der Eiweißkörper, die Leitfähigkeit von Elektrolytlsgg. herabzusetzen, nur von ihrer Menge und nicht von der Größe ihrer Teilchen in der Lsg. abhängt.

Die Inaktivierung des Pepsins durch  $\frac{1}{4}$ stdg. Erhitzen auf 95—100° beeinträchtigt nicht die B. des Ovalbumin-Pepsinkomplexes, ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Annahme, daß die Adsorption des Ferments an das Substrat und die Wrkg. des Ferments zwei getrennte Vorgänge sind. Es werden analoge *Verb.* des Pepsins mit *Serumalbumin*, *Acidalbumin*, *Serunglobulin*, *Casein* und *Albumose* beschrieben, endlich Fällungen von Eiweiß, bezw. Albumosen mit *Papayotin*, *Pankreatin* und *Chymosin*. Fast alle diese Komplexe fallen sofort aus, nur in wenigen Fällen ist Erwärmung nötig.

Die *Paranucleinbildung* bei der Einwirkung von Pepsin auf *Casein* beruht ebenfalls auf der B. einer Adsorptionsverb., u. zwar aus Casein u. *Caseose*. In der Tat weisen künstliche Adsorptionsfällungen von Casein und Caseose gleiche Eigenschaften und gleichen P-Gehalt auf wie das Paranuclein. Wahrscheinlich beruht auch die bekannte *Plasteinbildung* auf der B. von Albumose-Fermentkomplexen. (Biochem. Ztschr. 53. 179—209. 18/7. [5/6.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

H. Rohonyi, *Ringfiguren in der gefrorenen Gelatine*. Eine an der Reagensglaswand haftende dünne Schicht 2—5%ig. *Gelatinelösung* bildet beim Eintauchen des Glases in eine Kältemischung von —8 bis —10° Ringfiguren aus konzentrisch angeordneten, abwechselnd hellen und dunklen Ringen. Die hellen Linien bestehen aus Eiskristallen, die dunklen aus erstarrter und wasserarm gewordener Gelatine. Diese Erscheinung läßt sich ähnlich erklären, wie es W. OSTWALD (Lehrb. d. allgem. Chemie II. 2. 778) für die von LIESEGANG (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 70; C. 1907. II. 1534) aufgefundenen Diffusionsringe getan hat, nämlich durch die Annahme übersättigter metastabiler Lsgg. in der Gelatine. (Biochem. Ztschr. 53. 210—14. 18/7. [18/6.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

L. Berczeller, *Stalagmetrische Studien an kolloiden und kristalloiden Lösungen*. I. Mitteilung. Das Aufkochen von salzarmen, nicht ausflockenden Eiweißlsgg. führt zu einer stalagmetrisch meßbaren Erniedrigung der Oberflächenspannung. Nach einiger Zeit nimmt die Oberflächenspannung wieder zu, u. zwar wahrscheinlich infolge der allmählich eintretenden Ausflockung der durch das Erhitzen veränderten Teilchen.

Weitere Verss. betreffen die bei der Verdauung des Eiweißes auftretenden Veränderungen der *Oberflächenspannung*. Die ersten Abbauprod., die Albumosen, erniedrigen die Oberflächenspannung des W. (Wittepepton stärker als Grüblerpepton). Bei Ggw. von Trypsin ist diese Erniedrigung viel geringer. Auch ist dann die

Oberflächenspannung nicht konstant, sondern nimmt stetig ab. Wahrscheinlich bildet sich zuerst ein lockerer Komplex Albumosetrypsin, der die Oberflächenspannung des W. nur wenig erniedrigt. Mit zunehmender Hydrolyse durch das Trypsin entstehen dann Substanzen, welche die Oberflächenspannung weniger beeinflussen. *Pepsin* wirkt ganz ähnlich. In Übereinstimmung mit diesen Befunden verläuft die Verdauung verschiedener Eiweißkörper mit *Pepsin* u. mit *Trypsin* so, daß die Oberflächenspannung zunächst sinkt (B. von Albumosen) und dann wieder ansteigt (weitere Hydrolyse). (Biochem. Ztschr. 53. 215—31. 18/7. [18/6.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)  
RIESSER.

L. Berczeller, *Stalagmometrische Studien an kolloiden und kristalloiden Lösungen*. II. Mitteilung. Sorgfältigst gereinigtes *Casein* beeinflusst die stalagmometrisch gemessene Oberflächenspannung des W. nicht. Nach dem Aufkochen, wobei teilweise Lsg. des *Caseins* eintritt, ist indessen starke Herabsetzung der Oberflächenspannung zu konstatieren. Wahrscheinlich spielt hierbei die beim Kochen auftretende Hydrolyse eine Rolle. Lsgg. des *Caseins* in SS. und Laugen weisen eine stark verminderte Oberflächenspannung auf, wobei die Wrkg. proportional der Konzentration der S., bezw. Lauge ist. (Biochem. Ztschr. 53. 232—37. 18/7. [18/6.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)  
RIESSER.

L. Berczeller und L. Csáki, *Stalagmometrische Studien an kolloiden und kristalloiden Lösungen*. III. Mitteilung. Nach TRAUBES Unterss. (Biochem. Ztschr. 42. 470; C. 1912. II. 1139) vermindert Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zu Alkaloidsalzlsgg. deren Oberflächenspannung. Dasselbe findet Vf. für die Wrkg. einiger starker Laugen auf wss. Lsgg. verschiedener *Alkaloide* (*Atropinsulfat*, salzsaures *Pilocarpin*, *Cocain*, *Physostigmin*). In alkoh. Lsg. verursacht Alkalizusatz keine Änderung der Oberflächenspannung. Die in wss. Lsg. bewirkte Herabsetzung verschwindet im Laufe von 24—72 Stdn., u. die normale Oberflächenspannung kehrt wieder. Wahrscheinlich sind diese Erscheinungen durch eine Fällung der *Alkaloide* bedingt, die allerdings minimal und kaum merklich ist.

Ähnliche Resultate geben auch Verss. mit *Natriumsalicylat* unter Zusatz von SS. Es tritt eine erhebliche Herabsetzung der Oberflächenspannung ein, die allmählich wieder verschwindet. Die Herabsetzung entspricht der B. einer übersättigten Lsg. von freier *Salicylsäure*. In dem Maße, als diese ausfällt, kehrt die Oberflächenspannung zur Ausgangsgröße zurück. Weiterhin wurde die Adsorption der *Alkaloide* in alkal. Lsg. durch eine Reihe von Adsorbentien in der Weise untersucht, daß die Oberflächenspannung sowohl vor, wie nach dem Schütteln der alkal. Lsg. mit dem Adsorbens stalagmometrisch gemessen wurde. Es ergab sich zunächst, daß ein u. dasselbe Adsorbens verschiedene *Alkaloide* nicht mit gleicher Stärke adsorbiert. Dabei scheint ein *Alkaloid* um so besser adsorbiert zu werden, je schwerer l. es in der alkal. Lsg. ist, und je stärker der Zusatz von Lauge seine Oberflächenspannung erniedrigt. Die verschiedenen Adsorbentien wirken auf dasselbe *Alkaloid* verschieden stark, um so stärker, je weniger alkal. sie sind. (Biochem. Ztschr. 53. 238—55. 18/7. [18/6.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

## Physiologische Chemie.

F. Jadin und A. Astruc, *Das Arsen und das Mangan in den jungen und alten Blättern*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 291. 406; C. 1913. I. 545. 1208.) Die Bestat. des As- und Mn-Gehalts der jungen und alten Blätter von 7 immergrünen Pflanzen ließen erkennen, daß das Alter eines u. desselben Pflanzenorgans



dessen As- u. Mn-Gehalt stark beeinflußt. Der Unterschied im Mn- u. As-Gehalt der jungen und alten Blätter einer u. derselben Pflanze ist am größten, wenn die Werte auf die frischen Blätter bezogen werden; die jungen Blätter sind ärmer an As u. Mn als die alten. Auf trockne Blätter bezogen, erscheinen die Unterschiede im Mn- und As-Gehalt weniger erheblich. Legt man die Blätterasche den Bestst. zugrunde, so ergibt sich das umgekehrte Bild; die jungen Blätter zeigen hier einen höheren As- und Mn-Gehalt, als die alten Blätter. Bemerkte sei indessen, daß bezüglich der obigen Schlußfolgerungen bei den trocknen Blättern und den Blätteraschen auch einige Ausnahmen beobachtet wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 2023—24. [30/6.\*]) DÜSTERBEHN.

K. Yoshimura, *Über das Vorkommen einiger organischer Basen im getrockneten Roggen des Herings*. Der untersuchte *getrocknete Roggen des Herings*, ein japanisches Nahrungsmittel, enthält 7,907% Wasser u. 92,093% Trockensubstanz. Die Trockensubstanz enthielt 12,063% Gesamt-N, 1,253% Rohfett, 0,602% Gesamtphosphor u. 1,443% Gesamt-N in wss. Extrakt. Die Verteilung des Stickstoffs in wss. Extrakt war 41,65% Eiweiß-N, 23,42% Ammoniak-N, 16,11% Basen-N und 18,02% N in anderer Form. Durch Phosphorwolframsäurefällung wurden erhalten *Trimethylamin*, *Tetramethyldiamin* und in beträchtlicher Menge *Cholin*. *Cholin* u. *Trimethylamin* sind wahrscheinlich durch Zers. von *Lecithin* gebildet; für das Vork. reichlicher Mengen *Ammoniak* bei der Fäulnis ist die B. aus einem Teil des Eiweißes anzunehmen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 174—77. 10/7. [10/6.] Kagoshima [Japan]. Chem. Lab. d. landw. Hochschule.) FÖRSTER.

K. Yoshimura und M. Kanai, *Beiträge zur Kenntnis der stickstoffhaltigen Bestandteile des Pilzes Cortinellus shiitake P. Henn.* Das untersuchte Material des *getrockneten Pilzes Cortinellus shiitake*, der auf dem gefaulten Holze der Buche, Eiche usw. gezüchtet wird, enthielt 12,645% W. und 87,355% Trockensubstanz. Die Trockensubstanz enthielt 3,993% Gesamtstickstoff, 0,641% Rohfett, 5,781% Asche und 0,804%  $P_2O_5$ . Vom Gesamt-N waren 60,26% Eiweiß-N, 2,13% Ammoniak-N und 37,61% Nichteiweiß-N. Durch Phosphorwolframsäurefällung wurden aus 2 l lufttrockener Pilze gewonnen: 0,4 g *Adenin*, Spuren von *Trimethylamin*, 0,41 g *Cholin*, 1,6 g *Alanin*, 2,3 g *Leucin*; 0,5 g *Glutaminsäure*, 0,3 g *Prolin*, wenig *Phenylalanin* und 50 g *Mannit*. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 178—84. 10/7. [10/6.] Kagoshima [Japan]. Chem. Lab. der landw. Hochschule.) FÖRSTER.

E. Winterstein und C. Reuter, *Über das Vorkommen von Histidinbetain im Steinpilz*. Die von REUTER (Ztschr. f. physiol. Ch. 78. 201; C. 1912. II. 936) erhaltene Base ist identisch mit dem von KUTSCHER (Zentralblatt f. Physiol. 24. 775; 25. 497; C. 1911. I. 497) im Champignonextrakt aufgefundenen *Herzynin* und mit dem von BARGER und EWINS (Journ. Chem. Soc. London 99. 2336; C. 1912. I. 580) aus dem Ergothionein des Mutterkorns durch Entschwefelung dargestellten *Histidinbetain*. Die Base des Steinpilzes ist somit den Pflanzenbetainen anzureihen. — Pikrate des Histidinbetains aus Steinpilz. — *Monopikrat*, erhalten durch Neutralisation der Base mit Pikrinsäure oder durch Zugabe von Pikrinsäure zur neutralen Lsg. ihrer Salze, oder aus dem Dipikrat durch Zusatz der berechneten Menge Natronlauge; feine, weiche Nadelchen mit 1 Mol. Krystallwasser, das bei 105° entweicht; F. 201°. — *Dipikrat*, erhalten durch Zusatz von Natriumpikrat zur Lsg. des Chlorids, die durch Abdampfen von überschüssiger HCl befreit ist, oder aus dem Monopikrat durch Zusatz einer gesättigten Pikrinsäurelsg.; schwerer l. als das Monopikrat; flache, dünne Prismen oder längliche Platten mit 2 Mol. Krystallwasser, die bei 105° unter Verwitterung abgegeben werden; F. 212

bis 213° (nach vorübergehender Bräunung). — Für die Best. der *optischen Aktivität des Histidinbetains* wurden 0,4769 g Goldsalz,  $C_9H_{16}N_2O_2 \cdot 2HAuCl_4$ , in wss. Suspension mit  $H_2S$  in der Wärme zers. und das Filtrat auf 10 ccm eingengt; es drehte im LANDOLTSchen App. im 2 mm-Rohr 0,88° nach rechts.  $[\alpha]_D$  für das Dichlorid bei Ggw. von 6 Mol. freier HCl = +30,0°;  $[\alpha]_D$  für die freie Base bei Ggw. von 8 Mol. freier HCl = +41,1°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 234—37. 15/7. [14/6.] Zürich. Agrikult.- u. physiol.-chem. Lab. der eidgenöss. techn. Hochschule.)

FÜRSTER.

Sigmund Fränkel, *Die Theorie und Praxis der Diastasen*. Experimentalvortrag, gehalten in der Plenarversammlung des Vereins österreichischer Chemiker. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 175. 1/7. [26/4.\*].)

FÜRSTER.

Georg Trier, *Über die nach den Methoden der Lecithindarstellung aus Pflanzensamen erhältlichen Verbindungen*. II. Mitteilung. *Vergleichende Hydrolyse von Eilecithin*. Der Nachweis von Aminoäthylalkohol in anderen Lecithinen als Bohnensamenlecithin (vgl. S. 590) wurde zuerst bei Eilecithin versucht. Damit verbunden wurde der Vergleich der Gewinnung von Glycerinphosphorsäure aus Pflanzenlecithin und Eilecithin. Das verwendete Präparat von E. MERCK enthielt 1,85% N und 3,67% P (P : N = 1 : 1,12) und 3,5% Feuchtigkeit; ein zweites enthielt 1,66% N und 3,46% P. Nach der Hydrolyse wurden erhalten Cholin als salzsaures Salz, Glycerinphosphorsäure als Bariumsalz und Aminoäthylalkohol als Aurat. Die Tatsache, daß bei gleicher Darstellungstechnik aus Eilecithin schneeweiße, leicht zerreibliche, aus Pflanzenlecithinen schwertrocknende, gefärbte u. stark hygroskopische Ba-Salze der Glycerinphosphorsäure erhalten werden, wird auf Unterschied im chemischen Aufbau zurückgeführt. Aminoäthylalkohol liegt im Eilecithin zum Teil in nichtmethylierter Form vor. Bei Fortlassen von Phosphorwolframsäure bei Isolierung der Spaltprodd. stieg die Ausbeute an Aminoäthylalkohol auf ein Vielfaches. Die Aminostickstoffmenge gehört wesentlich dem Aminoäthylalkohol an; der bei der Barythydrolyse freiwerdende Anteil ist somit im Lecithin mittels der Hydroxylgruppe gebunden, während die Aminogruppe frei ist. Die Behandlung mit Cadmiumchlorid ermöglicht eine Trennung des Cholinlecithins vom Aminoäthylalkohollecithin in der Weise, daß sich letzteres im Filtrat der Cadmiumfällung anhäuft. Am Schluß ist eine vergleichende Unters. der bei der Barytapaltung isolierbaren Aminoäthylalkoholmenge mit der aus den Bestst. nach VAN SLYKE berechneten angegeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 141—52. 10/7. [10/6.] Zürich. Agrikult.-chem. Lab. d. eidgen. techn. Hochschule.)

FÜRSTER.

Georg Trier, *Über die nach den Methoden der Lecithindarstellung aus Pflanzensamen erhältlichen Verbindungen*. III. Mitteilung. *Hafersamen*. Ein nach SCHULZE und PFENNINGER (Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 174; C. 1911. I. 1424) erhaltenes Phosphatid aus Hafermehl enthielt im Filtrat der Phosphorwolframsäurefällung des Hydrolysats 0,12% Aminostickstoff und 10,78% Galaktose. Ein an Stelle des glycerinphosphorsäuren Ba ausfallendes Ba-Salz enthielt 32,22% Ba und 9,73% P;  $[\alpha]_D = +4,3^\circ$  (0,2450 g in 5 g W. gel.); wahrscheinlich liegt ein Gemisch wasserhaltiger Bariumsalze der Glycerin- und der Glyceringlykolphosphorsäure vor. — Im folgenden wurden aus 2 verschiedenen Hafersorten (A und B) nach verschiedenen Verf. Phosphatide hergestellt und untersucht. Durch Extraktion mit einem Gemisch von Methylalkohol und Bzl. werden die Lipide sehr vollkommen herausgelöst; der dunkle, schwer zu verarbeitende Extrakt enthält viel schleimige Stoffe. Der Extrakt wurde mit P.Ae. ausgezogen; die petrolätherischen Lsgg. ließen beim Aufnehmen in Aceton ein dickes, dunkles Öl fallen, das nach der Reinigung eine sehr dunkle lecithinartige, bei scharfer Trocknung ganz fest werdende M. darstellen

(Ausbeute 200 g aus 15 kg Hafergries); enthält 3,36% P und 1,66% N. Bei der Hydrolyse wurden erhalten *Cholin* (als Chlorid und Aurat) und *Aminoäthylalkohol* (als Aurat).

Der in schonenderer Weise extrahierte Hafergries B ergab ganz andere Präparate. Die Ausbeute an Phosphatid betrug beim Ausziehen mit 95%ig. A. ohne vorherige Entfettung mit Aceton 0,775%; sie war fast  $2\frac{1}{2}$  mal größer als in der zuvor entfetteten Probe. Weiter wurden aus 10 kg Hafergries aus einem alkoh. Extrakt nach vorheriger Entfettung mit Ä. 36 g, ohne die Entfettung 57 g Phosphatid erhalten. Bei 50—60° hergestellter alkoh. Extrakt von mit Ä. entfettetem Hafergries schied beim Einengen eine schwere Masse aus; die Phosphatidpräparate sind inhomogen; der in A. gelöst gebliebene Teil, der sich in seiner Zus. dem Protagon nähert, deutet an, daß durch A. zunächst die nichtlecithinartigen Anteile herausgelöst werden. Die Hauptmenge wurde durch Aufnehmen der schweren Ausscheidung mit PAe. erhalten. Nach der Reinigung ist es hellgelb gefärbt und wird bei scharfer Trocknung wachsartig; enthält 1,89% P, 0,76% N (P : N = 1 : 0,89) und 15% Kohlenhydrat; ist durch verd. Säuren viel schwerer zersetzlich als die bei erschöpfender Extraktion des Grieses erhaltenen phosphorreicherer und kohlenhydratärmeren Präparate. Auch für den ziemlich fettreichen *Hafersamen* ergab sich als *beste Extraktionsart* solche mit 95%ig. A. bei gelinder Wärme, wobei auf möglichst genaue Einhaltung der Temp. (50°) zu achten ist. Das derartig erhaltene Phosphatid enthielt 1,56% P und 0,78% N (P : N = 1 : 1). Es wurde nur wenig *Cholin* daraus isoliert; Colamin und Betain konnten nicht nachgewiesen werden, dagegen wurde eine in h. A. unl., weiße, seidenglänzende, nicht krystallisierte Substanz erhalten, die nach ihrer Reinigung Basenrkk. gab; die wss. Lag. gab mit Phosphorwolframsäure und Natriumwismutjodid starke Fällungen; enthält 1% N; kann weder dem *Cholin*, noch *Aminoäthylalkohol*, noch deren Zersetzungsprodd. angehören. (Ztschr. f. physiol. Chem. 86. 153—73. 10/7. [10/6.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. Eidgen. techn. Hochschule.) FÖRSTER.

F. F. Carhart und G. H. Miller, *Die Frucht der amerikanischen Stechpalme*. Die getrocknete Frucht der gewöhnlichen amerikanischen Stechpalme enthält 46,34% Zucker, und zwar Fructose und Glucose zu gleichen Teilen. Ferner wurde Oxalsäure nachgewiesen. Der Aschengehalt der getrockneten Frucht beträgt 8,31%, der Stickstoffgehalt 0,61%, die Gegenwart von Albumin wurde nachgewiesen. Die Ölextraktion ergab ein Öl vom spez. Gew. 0,9358, das seiner physikalischen und chemischen Beschaffenheit nach dem Ricinusöl sehr nahe steht. (Chem. News 107. 243—44. 23/5. [2/5.] CORNELL College.) JUNG.

H. Pellet, *Die Zusammensetzung der Rübe in den Jahren 1825 und 1913*. Aufzählung der Stoffe, die DUBRUNFAUT im Jahre 1825 als in der Rübe vorhanden angibt, und derjenigen Stoffe, die bis zum Jahre 1913 in der Rübe u. der Melasse gefunden worden sind. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 883 bis 885. Juni.) RÜHLE.

Josef Urban, *Läßt sich durch einen einjährigen vergleichenden Versuch die Qualität von Zuckerrübensamen richtig erkennen?* Im Gegensatz zu BRIEM (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 146) gelangt der Vf. auf Grund seiner Erfahrungen und eines zweijährigen Vers. zu dem Schlusse, daß jeder Rübensamen stets seine ererbte relative Qualität beibehält; ein Rübensamen, der zuckerreichere Rüben hervorbringt, bekundet diese Eigenschaften im Vergleiche mit anderen Sorten auf verschiedenen Feldern und in jedem Jahre. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 444 bis 448. Juni.) RÜHLE.

J. de Grobert, *Über die Schwankungen im Gehalt der Zuckerrübe an Zucker während der verschiedenen Zeitabschnitte im Verlauf ihres Wachstums*. Vf. bespricht zunächst die Funktionen der einzelnen Organe einer Pflanze wie der Zuckerrübe und anschließend daran den Zusammenhang, der zwischen der Menge des in der Zuckerrübe enthaltenen Zuckers und den Funktionen der Blätter besteht. Er gelangt dabei zu dem Schluß, daß der Zucker in den Blättern entsteht, und daß, wenn die Blätter entfernt worden sind, die Wurzel an Zucker verarmt. Weiterhin werden die klimatischen Einww., insbesondere der Feuchtigkeit des Bodens und der Luft, der Wärme und der Belichtung dargelegt; es ergibt sich aus den gesamten Betrachtungen der Schluß, daß das Gewicht des in der Rübenwurzel enthaltenen Zuckers nur dann beständig zunimmt, wenn die B. des Zuckers beständig den Verbrauch der Pflanze daran übersteigt, und daß das nur dann erreicht wird, wenn das Wachstum zu keiner Zeit infolge ungünstiger äußerer Umstände gehemmt oder aufgehalten wird. Die zur Samenzucht verwendeten Rüben (Mutterrüben, 2. Wachstumsjahr) vermehren ihr Gewicht nur wenig bis zur Blüte; bei der Ernte ist die Rübe in eine holzige M. verwandelt, die kaum noch Zucker enthält. Die Frage nach dem Schicksal des in der Rübe enthaltenen Zuckers während des 2. Wachstumsjahres ist sehr schwer zu lösen; es scheint, als ob der Zucker der Mutterrübe an der B. der Blätter wie im ersten Jahre teilnähme, und daß, wenn die Rübe kräftig ist, es von neuem zur B. von Zucker kommt, u. sich der Gehalt der Wurzel daran wieder herstellt. Soweit die B. der Samen in Frage kommt, ist die Frage nach Ansicht des Vfs. noch zu ungeklärt, um eine Ansicht äußern zu können (vgl. nachf. Ref.). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 796 bis 817. Juni.) RÜHLE.

Maurice Deutsch, *Der Reichtum der Zuckerrüben der Ernte 1912 an Zucker*. Es werden die Ursachen erörtert, die zu der reichen Ernte 1912 geführt haben können. Die während des Wachstums bis zur Ernte der Rüben herrschenden klimatischen Verhältnisse waren nach den bisherigen Anschauungen darüber der Entw. der Rüben ungünstig; die trotzdem erzielte reiche Ernte hat das Vertrauen auf die Richtigkeit dieser Anschauungen erschüttert (vgl. vorst. und nachf. Ref.). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 817—35. Juni.) RÜHLE.

L. Cassel, *Bildung und Verschwinden des Zuckers in der Rübe*. Nach einer Darst. der für die B. des Zuckers in der Rübe in Frage kommenden Vorgänge und der Art ihres Zusammenwirkens werden im besonderen die beiden Ernten 1911 u. 1912 unter Berücksichtigung der zuvor gewonnenen Erkenntnisse besprochen. Danach ist die schlechte Ernte des Jahres 1911 einesteils auf den Mangel an den wichtigsten für die Chlorophyllwirkung der Blätter wesentlichen Bestandteile zurückzuführen u. andernteils auf eine Hemmung der Entw. der Blätter. Demgegenüber war die ausgezeichnete Ernte des Jahres 1912 verursacht worden durch die Gleichmäßigkeit des Wachstums und den Überfluß an für die Chlorophyllwrkg. der Blätter wichtigen Stoffen gerade zu der Zeit, zu welcher die klimatischen Verhältnisse der B. des Zuckers am günstigsten waren (vgl. vorsteh. u. nachfolg. Ref.). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 869—80. Juni. Générumont.) RÜHLE.

Vivien und Nugues, *Samenrüben*. Vff. konnten in einem Falle Mutterrüben mit so hohem Gehalte an Rohrzucker analysieren, daß die Annahme berechtigt ist, daß diese Rüben Zucker, noch während sie Samen trugen, bildeten, und daß dies vielleicht in den Wurzeln geschah (vgl. vorsteh. Ref.). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 889—91. Juni.) RÜHLE.

G. d'Ippolito, *Über die Immunität der Alkaloidpflanzen gegen ihr eigenes Gift*. Vf. zeigt an zahlreichen Beispielen und in der Literatur, daß die letale Dosis für Pflanzen bei den in ihnen vorkommenden Giften erheblich erhöht ist. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 393—414. [Juni.] Modena. Landwirtsch. Vers.-Stat.) GRIMME.

Alfred Neumann, *Können ungelöste Substanzen von außen in die Blut- oder Lymphcapillaren gelangen?* Um zu entscheiden, ob ein Übertritt korpuskulärer Elemente aus dem Unterhautzellgewebe in die Blutflüssigkeit ohne vorausgehende Lsg. möglich ist, wurden verschiedene Substanzen — Argentum colloïdale (1- bis 10%ig), Milch, Glykogen (1%ig), Indophenollsg. (1%ig), Sudansuspension (1%ig) Lsg. von Natr. oleinicum, Ölsäure, Butter erwärmt, Butter in A. gel., Suspensionen von Butter, von Lanolin, von Lecithin — Mäusen subcutan injiziert und im Blut ultramikroskopisch nach korpuskulären Teilchen gefahndet. Die Verss. sprechen gegen die Möglichkeit der Passage aufgeschwemmter Teilchen. Bei der Resorption subcutan einverleibten Fettes muß daher der Aufnahme ins Blut eine Überführung in W. l. Form oder eine Emulsionierung und Aufnahme durch Phagocyten notwendig vorausgehen. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 214—19. 17/5. [2/5.] Wien-Edlach.) GUGGENHEIM.

F. Blum, *Studien zur Physiologie der Schilddrüse*. Durch eingehende Unterss. wurde die Entscheidung der Frage versucht, ob die Schilddrüse ihren spezifischen Jodeiweißkörper sekretorisch an den Organismus abgibt, oder ob sie das Halogen nur in ihrem eigenen speziellen Haushalt verwertet. Nach Ausarbeitung einwandfreier Nachweismethoden von Jod selbst in großen Mengen organischen Materials und der Auffindung einer sicheren Trennung von organischem und anorganisch gebundenem Jod (vgl. folgendes Ref.) wurden die Unterss. auf breitester Basis durchgeführt. Sie gaben eine neue u. weitgehende Bestätigung der vom Vf. vertretenen Auffassung, daß die Lebenstätigkeit der Schilddrüse auf *intraglandulärer Entgiftung* beruht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 427—28. 20/6. [26/4.] Frankfurt a. M. Biolog. Institut.) FÖRSTER.

F. Blum und R. Grützner, *Studien zur Physiologie der Schilddrüse*. I. Mitteilung. *Methoden der Jodbestimmungen in organischen Substanzen*. Für die Überführung des in organischer Bindung vorhandenen Jods in den ionisierten Zustand, in Jodid oder Jodat, die für seine sichere Best. nötig ist, wurde statt der BAUMANNschen Soda-Salpeterschmelze die *Veraschung der organischen Substanz mit Bariumsuperoxyd* gewählt. Die nach Reduktion der Schmelze mit Kohle durch Auslaugen erhaltene Jodalkalilsg. ist nach Entfernung der Bariumsalze durch Einleiten von CO<sub>2</sub> genügend salzarm. Nach einer kritischen Besprechung der besonders häufig verwendeten Methoden, des colorimetrischen Verf. von BAUMANN u. der titrimetrischen Best. des Jods als Jodsäure, wird die den vorliegenden Fragestellungen besonders angepaßte Methode des Vfs. zur *Best. des Jods* beschrieben. Sie ist kurz folgende: Die nach obigem Verf. erhaltene Jodalkalilsg. wird in sodaalkalischer Lsg. mit Permanganat oxydiert, die Oxydation in schwefelsaurer Lsg. vollendet; nach Reduktion des Permanganats in alkal. Lsg. unter Schonung der gebildeten Jodsäure mittels u. A. nach der Vertreibung des überschüssigen A. aus dem Filtrat durch Kochen, wird mit Phosphorsäure angesäuert u. kurz mit Ammoniumsulfat gekocht; die erkaltete Lsg. wird nach Zusatz von Jodkalium, Stärke u. überschüssige Schwefelsäure mit  $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat titriert. Das Permanganat muß stets im Überschuß vorhanden sein; die saure Rk. am Schluß der Oxydation ist nötig wegen Beseitigung der meist aus Cyaniden gebildeten reichlichen Menge salpe-

triger S.; die manganfreie alkal. Lsg. muß vor dem Ansäuern vollständig vom A. befreit sein; nach Fortschaffung der letzten Reste salpetriger S. durch Kochen in phosphorsaurer Lsg. ist die Jodsäure mit  $H_2SO_4$  nicht zu geringer Konzentration — mindestens Kongo sauer — zu machen. Für die Entscheidung der Frage, ob überhaupt Jod vorhanden ist, ist das Verf. wegen der radikalen Entfernung aller anderen oxydieren Substanzen das einzig einwandfreie.

Die *Trennung von organischem und anorganischem Jod in Blut und Organen* wurde durch *Acetontrennungsverfahren* bewirkt, dessen Anwendung auf der Koagulation aller Proteine mit 4 Volumen Aceton u. der Löslichkeit der Alkalijodide in 80%ig. Aceton beruht. Unter organisch gebundenem Jod ist das an Eiweißkörper gebundene, ins Koagulum gehende Jod verstanden; jodhaltige Fettkörper, die im Filtrat auftreten mußten, spielen jedoch, nach Verss. mit Schilddrüsen und Schilddrüsenäften, unter normalen Verhältnissen, quantitativ keine Rolle. Das Verf. stellt die Trennung des etwa vorhandenen Jodalkalis ohne vom Schilddrüsen-eiweiß chronisch weittragende Eingriffe sicher; diese Trennung ist Bedingung für die Entscheidung der Frage, ob Schilddrüsen-eiweiß im Blute kreist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 429—70. 20/6. [26/4.] Frankfurt a. M. Biolog. Inst.) FÖRSTER.

G. Buglia und A. Costantino, *Beiträge zur Muskelchemie*. Supplement zur IV. Mitteilung. *Beobachtungen über die Wärmetrocknung des Muskelgewebes einiger Seetiere*. Die Verss. wurden am Muskelgewebe von *Scyllium catulus*, *Octopus vulgaris* u. *Sipunculus nudus* ausgeführt. Es zeigte sich, daß bei der Austrocknung des Muskelgewebes bei einer Temp. von 100—102°, am stärksten bei *Scyllium catulus*, *Verlust von Stoffen mit alkalischer Rk.* eintritt, die wahrscheinlich von der Zers. sog. Extraktivstoffe herrühren. Bei *Scyllium catulus* wurde als Zersetzungsprod. *Ammoniak* nachgewiesen, das aus der Zers. des Harnstoffs herkommt. Bei Steigerung der Temp. des Ölbadens auf 110—112° verliert das Muskelgewebe von *Scyllium* und *Octopus* Stoffe, die saure Rk. haben. — Bei Trocknung des Muskelgewebes von *Scyllium* bei 100—102° bildet sich nach 3 oder 4 Tagen langsam ein Nd. von weißen nadelförmigen Krystallen, deren wss. Lsg. nicht auf Lackmus reagiert u. nach der Alkalisierung beim Sieden Dämpfe von alkal. Rk. entwickelt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 137—40. 10/7. [9/6.] Neapel. Chem.-physiol. Abt. der zoolog. Station.) FÖRSTER.

E. Ballowitz, *Über das Vorkommen alkoholbeständiger carminroter und braunroter Farbstoffe in der Haut von Knochenfischen*. In den Hautstücken bestimmter Teleostier sind Farbstoffe enthalten, die durch monatelanges Aufbewahren in starkem A. und in einem gleichen Gemisch von Äther sulf. und absol. A. nicht aufgelöst oder irgendwie verändert wurden; sie unterscheiden sich somit von denen in den Erythrophen der Knochenfische enthaltenen roten Farbstoffen, die durch A. schnell aus den Chromatophoren extrahiert werden. Die alkoholbeständigen, roten Farbstoffe treten in zwei sehr verschiedenen Farbnuancen auf, als carminrote und braunrote. Beide Pigmente sind an gröbere und feinere, in den Erythrophen in großer Zahl befindliche Körnchen gebunden. Die braunroten Körnchen sind vergesellschaftet mit reichlichem, gelbem, in kleinsten Körnchen sitzendem, in A. sl. Pigment. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 215—18. 15/7. [11/6.] Münster i. W. Anatom. Inst. der Westfäl. Wilhelms-Univ.) FÖRSTER.

Fr. Rabe, *Die Oxydasereaktion unter Blausäurewirkung*. Erwiderung an H. RAUBITSCHER (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 12. 572; C. 1913. I. 1442). (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 371—72. 26/5. Marburg. Med. Klinik) GUGGENHEIM.

**Heinrich Zeller**, *Untersuchungen über die eßbaren indischen Schwalbennester*. Die Nests substanz gehört nach den bisherigen Unterss. zu den Glucoproteiden. Die vorliegende Unters. galt im wesentlichen dem *Kohlenhydratkomplex* u. den *basischen Bestandteilen*, die bei der Hydrolyse auftreten. Die Nester waren teils rein weiß, teils rostbraun, teils gelb bis dunkelbraun und zeigten deutliche Schlierenbildung. Beim Zusammenbringen mit W. quellen die einzelnen Teilchen auf; Alauncarmin bewirkte gleichmäßige Färbung. Bei 3-maliger Extraktion mit W. nimmt die anorganische Substanz jedesmal ab, während die Menge der organischen Substanz annähernd gleich ist; demnach ist die Nests substanz selbst zum Teil in W. l. Alle Wasserauszüge geben die Biuretprobe und reduzieren FEHLINGSche Lsg. nicht; der erste Auszug reagiert sehr schwach sauer, der zweite und dritte neutral. Ein Teil der *Asche* löst sich mit alkal. Rk. in W. und enthält Schwefelsäure, Salzsäure und Natrium; der in W. unl. Teil der Asche löst sich unter Aufbrausen in HCl; die salzsaure Lsg. enthält Calcium- und Magnesium. Im äth. Auszug der Substanz wurde wenig organisch gebundener Phosphor gefunden. Die mit 0,1%ig. HCl und dann nacheinander je 2-mal mit W., A. und Ä. gereinigte Substanz enthielt 1,1% Schwefel; sie gibt die Biuret-, Tryptophan- und Schwefelbleiprobe, ebenso die von MILLON und MOLISCH.

Die *Spaltung der gereinigten Substanz* wurde durch verschieden langes Kochen mit abgemessener Menge Säure bestimmter Konzentration am Rückflußkühler bewirkt. Sowohl mit  $H_2SO_4$ , als mit HCl und mit  $C_2H_4O_2$  wurden Substanzen erhalten, die FEHLINGSche Lsgg. reduzieren. Die größte Menge reduzierender Substanz wurde mit 4%ig.  $H_2SO_4$  erhalten; bei 3-stdg. Kochen mit 2,5%ig. HCl wurde kein Reduktionsvermögen beobachtet, wohl aber bei kürzer dauernder Hydrolyse. Die durch weitere Verss. erhaltenen Resultate sprechen dafür, daß bei der Hydrolyse 2 reduzierende Subst. auftreten, von denen die eine (I.) schon bei Wasserbadtemp. auftritt und beim Kochen eine Zers. erleidet, die andere (II.) erst beim Kochen erscheint und bei dieser Temp. widerstandsfähiger ist. Substanz I. wurde 2-mal linksdrehend gefunden und 2-mal optisch-inaktiv, Substanz II. stets rechtsdrehend. Die Kohlenhydratnatur von Substanz I. steht in Frage, die von Substanz II. ist als feststehend zu bezeichnen; Glucosamin liegt offenbar nicht vor.

Die *Hexonbasenbestimmung* geschah nach dem Verf. von KOSSEL u. KUTSCHER. Der Basenstickstoff machte 11,76% des Gesamtstickstoffs aus; er teilte sich in 1,17% Ammoniak-N, 5,88% Histidin-N, 4,29% Arginin-N u. 2,42% Lysin-N. Daraus berechnen sich für 100 g Nests substanz 1,35 g *Histidin*, 1,2 g *Arginin* und 1,8 g *Lysin*. Durch Wägung wurden gefunden 1,3 g Histidin, 1,06 g Arginin u. 0,99 g Lysin. — 3 *Ovomucoidpräparate*, 2 nach MÖRNER (Ztschr. f. physiol. Ch. 18. 525; C. 94. I. 288) und 1 nach NEUMEISTER (Ztschr. f. Biologie [N. F.] 9. 369) hergestellt, gaben durch 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad mit 3,3%ig. HCl am Rückflußkühler, auf Traubenzucker berechnet, 33,7%, 12,36% und 15,2% reduzierender Substanz. Nach Dialysierung der Lsgg. bis zum Verschwinden des Reduktionsvermögens und Einengen des Dialysats krystallisierte *Glucosamin*. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 85—106. 10/7. [27/5.] Tübingen. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

**Julius Báron und Michael Póányi**, *Über die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik auf Vorgänge im tierischen Organismus*. Auf Grund des *Nernstschen Wärmetheorems* lassen sich die *Veränderungen der freien Energie im Organismus* berechnen. Dies wird für den speziellen Fall eines Stoffwechselverss. für die einzelnen *Stoffwechselforgänge* durchgeführt. Die Berechnung ergibt, daß die Veränderungen der freien Energie bei den einzelnen Rkk. nahe gleich den Wärmetönungen sind. Auf Grund dieser Beziehungen wird erwiesen, daß die Vorgänge im menschlichen oder tierischen Organismus, soweit sie im wesentlichen nur

aus Kohlenhydrat-, Fett- und Eiweißverbrennung, sowie Fettsynthese aus Kohlenhydraten und Leistung von mechanischer Arbeit bestehen, den vom zweiten Hauptsatz der Thermodynamik gestellten Bedingungen entsprechen, vorausgesetzt, daß der Organismus nicht mit Wärmeaufnahme arbeitet.

Der zweite Hauptsatz kann nunmehr auch zur Kritik unserer Vorstellungen über den Ablauf gewisser physiologischer Vorgänge dienen. Er verlangt, daß der Quotient der Zunahmen der freien Energie durch die Abnahmen, den Vf. als *thermodynamischen Nutzeffekt* bezeichnet, stets kleiner als 1 ist. Als Beispiel wird der thermodynamische Nutzeffekt der auf Grund einer *Mehrverbrennung von Zucker* geleisteten mechanischen Arbeit und der *Fettsynthese aus Traubenzucker* berechnet. Beide Quotienten sind kleiner als 1 und erweisen damit die Zulässigkeit der betreffenden Theorien. (Biochem. Ztschr. 53. 1—20. 15/7. [5/6.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)  
RIESSER.

F. Tangl, *Ein Calorimeter für kleine Tiere*. Beschreibung und Abbildung eines *Respirationscalorimeters*, das, nach dem Prinzip des von BOHR und HASSELBALCH angegebenen Calorimeters konstruiert, größere Dimensionen und einige zweckmäßige Abänderungen aufweist. (Biochem. Ztschr. 53. 21—35. 15/7. [5/6.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)  
RIESSER.

F. Tangl, *Calorimetrie der Nierenarbeit*. Mit Hilfe des vom Vf. konstruierten Calorimeters (vgl. vorst. Ref.) wurde der gesamte Energieumsatz weißer Ratten vor u. nach Nierenexstirpation gemessen. Aus der beobachteten Abnahme des Energieumsatzes nach der Operation läßt sich berechnen, daß die Arbeit der Nieren 8,2% des gesamten Energieumsatzes beträgt. Das ist annähernd der gleiche Wert, wie er durch Messung des Gaswechsels beim Hunde gefunden worden ist (Biochem. Ztschr. 34. 1; C. 1911. II. 704). (Biochem. Ztschr. 53. 36—40. 15/7. [14/6.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)  
RIESSER.

St. Cserna und G. Kelemen, *Größe der Arbeit kranker Nieren. Experimentelle Untersuchungen*. Nach der von TANGL (Biochem. Ztschr. 34. 1; C. 1911. II. 704) angegebenen Methode der Messung der Nierenarbeit durch Best. des Gaswechsels vor und nach Nierenexstirpation wurde die Arbeit kranker Nieren am Hunde bestimmt. Die Nephritis wurde durch Vergiftung oder vorübergehende Sistierung des Nierenkreislaufs künstlich herbeigeführt. Es ergab sich, daß die Ausschaltung der erkrankten Niere den Gesamtgaswechsel stärker erniedrigt als die Ausschaltung gesunder Nieren, daß also die pathologische Niere einen erhöhten Umsatz hat. Die von ihr geleistete Arbeit übertrifft die der gesunden Niere um die Hälfte. Sobald jedoch die Nephritis zu Anurie führt, wird der Umsatz der Niere stark herabgesetzt. Da, wo bei leichter Nierenschädigung die Nierenarbeit erhöht war, schien auch der Stoffwechsel anderer Organe gesteigert zu sein. (Biochem. Ztschr. 53. 41—68. 15/7. [18/6.] Budapest. Inst. f. experim. Pathol. und physiol. Chemie.)  
RIESSER.

Fritz Verzár, *Die Größe der Milzarbeit*. Die Best. der Milzarbeit des Hundes durch Messung des Gaswechsels vor u. nach Milzexstirpation zeigt, daß der Stoffwechsel der Milz im Vergleich zu dem anderer Organe sehr gering ist. Die direkte Best. des Blutgaswechsels der Milz von Katzen nach der BARCROFTSchen Methode ergab einen  $O_2$ -Verbrauch von 0,05 ccm  $O_2$  pro g u. Minute. Dies entspricht den in den Verss. am Hunde erhaltenen Ergebnissen u. bedeutet, daß der Stoffwechsel der Milz etwa dem von ruhenden parenchymatösen Organen entspricht. Als Nebenfund wird erwähnt, daß intravenös injizierte Dextrose und l. Stärke auch



nach Milzexstirpation glatt verbrannt werden. (Biochem. Ztschr. 53. 69—79. 15/7. [5/6.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

Karl Hannemann, *Zur Kenntnis des Einflusses des Großhirns auf den Stoff- und Energieumsatz*. Die Unters. der Wärmeabgabe und des Gaswechsels des Frosches nach Entfernung des ganzen Großhirns oder nur der Hemisphären oder endlich nur der Lobi optici läßt eine sehr erhebliche, mehrere Tage andauernde Erhöhung des Stoffwechsels erkennen. Es ist sowohl der  $O_2$ -Verbrauch als die  $CO_2$ -Abgabe erhöht, die letztere meist stärker — mit Ausnahme der Verss. mit alleiniger Exstirpation der Hemisphären — als der  $O_2$ -Verbrauch. Gleichzeitig steigt die Wärmeproduktion stark an. (Biochem. Ztschr. 53. 80—99. 15/7. [5/6.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

Franz G. Alexander und Stephan Cserna, *Einfluß der Narkose auf den Gaswechsel des Gehirns*. Der Gaswechsel des Gehirns, durch direkte Unters. des Sinusblutes am nicht narkotisierten Hunde gemessen, ist sehr bedeutend. Der  $O_2$ -Verbrauch beträgt ungefähr 0,36 ccm pro Minute und g Hirngewicht. In der Narkose sinkt der Gaswechsel stark ab, um 60—90%, und zwar um so mehr, je tiefer die Narkose ist. Das Verhältnis von  $CO_2$ -Abgabe zum  $O_2$ -Verbrauch ist bei Anwendung verschiedener Narkotica nicht das gleiche. In der Äthernarkose sinkt die  $CO_2$ -Abgabe weniger als der  $O_2$ -Verbrauch, während in der Morphinnarkose gerade das Gegenteil der Fall ist. Im Verlauf der durch  $MgSO_4$  bewirkten Narkose tritt zuerst, gleichzeitig mit dem vorangehenden Excitationsstadium, eine Erhöhung des Gaswechsels ein, die mit der später einsetzenden Lähmung der höheren Zentren in eine starke Abnahme übergeht.  $CaCl_2$ -Infusion hebt die  $MgSO_4$ -Narkose auf und führt ebenso den Gaswechsel wieder auf die ursprüngliche Höhe zurück. (Biochem. Ztschr. 53. 100—15. 15/7. [5/6.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

Paul Hári, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis der Wirkung der Kohlenhydrate auf den Energieumsatz*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 44. 66; C. 1912. II. 1676.) In dem von TANGL (vgl. S. 700) beschriebenen Respirationscalorimeter wurden Gaswechsel und Wärmeabgabe von Ratten und Mäusen unter dem Einfluß von Traubenzuckerinjektionen verfolgt. Folgendes sind die vom Vf. zusammengefaßten Ergebnisse: Traubenzucker erzeugt, in einer Menge von 10 g pro 1 kg Körpergewicht in 10%ig. Lag. einer gefütterten Maus unter die Haut eingespritzt, eine Steigerung der Wärmeproduktion um 8,0—13,2%. In einer Menge von 28—32 g pro 1 kg Körpergewicht hungernden Ratten injiziert, bewirkt er eine Steigerung von 28,0—29,9%. In letzteren Verss. ist jedoch eine toxische Wrkg. des Zuckers mitbeteiligt. Die nach der Zuckereinspritzung in erhöhter Menge produzierte Wärme wird, wenn nur wenig W. mit der Zuckerls. injiziert wird, ausschließlich durch Strahlung, wenn viel W. eingespritzt wird, zu einem großen Teile auch durch gesteigerte Wasserverdampfung abgegeben. (Biochem. Ztschr. 53. 116—39. 15/7. [30/5.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

A. Verzár und A. v. Fejér, *Die Verbrennung von Traubenzucker im Pankreasdiabetes*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 44. 201; C. 1912. II. 1677.) Durch Respirationsverss. am curaresierten Hunde sollte entschieden werden, ob nach Pankreasexstirpation noch Zucker verbrannt wird. Bis zum vierten Tage nach der Operation bedingt intravenöse Injektion von Traubenzucker in der Tat eine Erhöhung des respiratorischen Quotienten, es wird also Zucker verbrannt. Später jedoch hört die Zuckerverbrennung vollständig auf. Der  $O_2$ -Verbrauch ist dabei mitunter erhöht bei konstantem, respiratorischem Quotienten.

Durch Bluttransfusion, Infusion von gewöhnlichem Blut u. von Blut aus dem Pankreas wurde keine Erhöhung des respiratorischen Quotienten, als Zeichen der wieder erlangten Fähigkeit zur Zuckerverbrennung, erreicht; Verss. mit dem von KNOWLTON und STARLING als Pankreashormon empfohlenen sauren Extrakt des Pankreas ergaben kein eindeutiges Resultat. (Biochem. Ztschr. 53. 140—67. 15/7. [18/6.] Budapest. Inst. f. allgem. Pathol. u. physiol. Chem. d. Univ.) RIESSER.

A von Fejér, *Einfluß des Schmelzpunktes nichtemulgierter Fette auf die Geschwindigkeit ihrer Entleerung aus dem Magen.* (Vgl. TANGU u. ERDELYI, Biochem. Ztschr. 34. 94; C. 1911. II. 705.) Auch nichtemulgierte Fette, Hunden per os mit dem Futter gegeben, werden nach Maßgabe ihres Schmelzpunktes u. ihrer Viscosität aus dem Magen in den Darm entleert, um so langsamer, je höher ihr Schmelzpunkt, u. je größer ihre Viscosität. Dabei ist die Entleerung der nichtemulgierten Fette allgemein langsamer als die der emulgierten. Fette und fettfreies Beifutter beeinflussen gegenseitig ihre Entleerung aus dem Magen: Die Entleerung der untersuchten Fette, mit Ausnahme des Olivenöls, wird verlangsamt, wenn fettfreies Futter dazugegeben wird, u. umgekehrt wird der Übertritt der fettfreien Nahrungstoffe durch Fette verzögert, um so mehr, je viscöser das Fett ist. Die Tatsache, daß kurze Zeit nach der Aufnahme eines gemischten Futters die Fette zu einem erheblichen Teil in den Darm entleert sind, während die fettfreien Bestandteile noch vollständig im Magen wiedergefunden werden, deutet auf eine sehr schnelle Entmischung der Nahrungsbestandteile im Magen. (Biochem. Ztschr. 53. 168—78. 15/7. [18/6.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Jacques Loeb und Hardolph Wasteneys, *Der Einfluß von Basen auf die Geschwindigkeit der Oxydationen in befruchteten Eiern.* Die S. 163 für unbefruchtete Eier beschriebenen Verss. sind auf befruchtete Eier von *Strongylocentrotus purpuratus* übertragen worden. Die O-Aufnahme durch diese Eier wurde durch schwache Basen, wie  $\text{NH}_4\text{OH}$  und  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , fast gar nicht beeinflußt und durch starke Basen nur dann, wenn deren Konzentration höher war als  $\frac{1}{1000}$ -n. (Journ. of Biol. Chem. 14. 459—64. Juni. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Jacques Loeb und Hardolph Wasteneys, *Der Einfluß hypertotonischer Lösungen auf die Geschwindigkeit der Oxydationen in befruchteten und unbefruchteten Eiern.* Wurden unbefruchtete Eier von *Strongylocentrotus purpuratus*, welche künstlich zur Membranbildung angeregt waren, in hypertotonische Salzlsg. gebracht, so war die Geschwindigkeit der Oxydationen die gleiche wie in normalem Seewasser; die hypertotonische Lsg. steigerte die Geschwindigkeit der Oxydationen nicht. Ebenso wenig wurde die Geschwindigkeit der Oxydationen in befruchteten Eiern von *Strongylocentrotus purpuratus* durch hypertotonische Salzlsg. gesteigert. Daß die Geschwindigkeit der Oxydationen in unbefruchteten Eiern, welche den Prozeß der Membranbildung nicht durchgemacht haben, durch hypertotonische Lsgg. gesteigert wird, beruht darauf, daß die hypertotonische Lsg. das Ei zur Membranbildung anregt; die gleiche Wrkg. kann durch schwache Basen hervorgerufen werden. — Vollständige Cytolyse des unbefruchteten Eis durch Saponin steigert die Oxydationsgeschwindigkeit in gleichem Maße wie die Befruchtung. (Journ. of Biol. Chem. 14. 469—80. Juni. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Jacques Loeb und Hardolph Wasteneys, *Beruhet Narkose auf Erzeugung von Asphyxie?* Es wurde die Geschwindigkeit der Oxydationen in befruchteten Seeigeleiern in Ggw. und in Abwesenheit von Narcoticis gemessen; als *Narcotica* wurden *Chloralhydrat*, *Athylurethan*, *Chloroform*, *Methyl-*, *Athyl-*, *Propyl-* u. *Butyl-*

*alkohol* verwandt. Eine nennenswerte Beeinflussung der Oxydationsgeschwindigkeit in den Eiern erfolgte unter dem Einfluß der Narcotica nicht; die in der Überschrift aufgeworfene Frage ist demnach zu verneinen. (Journ. of Biol. Chem. 14. 517—23. Juni. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

R. Lépine und Bould, *Über die Verminderung der Chloride in dem unter Druck ausgeschiedenen Harn.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 754; C. 1913. I. 1529.) Es wurde bei Hunden, die mehrmals eine 7<sub>00</sub>ig. NaCl-Lsg. und zur Beförderung der Diurese einige g Glucose eingespritzt erhielten, die eine Niere unter einen Druck von 40 cm gesetzt, während die andere frei blieb. Es wurden ausgeschieden pro 1000 ccm Fl. durch die freie (I.), bzw. unter Druck stehende (II.) Niere: 6,6 (I.), 10,5 (II.) Harnstoff, 24 (I.), 39 (II.) Zucker, 8,4 (I.), 6,4 (II.) NaCl. In absol. Werten pro Stde. betragen die Ausscheidungen der unter Druck stehenden Niere, diejenigen der freien Niere = 100 gesetzt: 36 Tle. W., 57 Tle. Harnstoff, 55 Tle. Zucker, 27 Tle. NaCl. Diese Verminderung der NaCl-Menge im Harn der unter Druck stehenden Niere rührt daher, daß die Chloride teils in geringerem Maße austreten, teils stärker resorbiert werden. Die Resorption des NaCl ist bei normal secernierenden Nieren auf beiden Seiten nahezu die gleiche. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1958—61. [30/6.\*]) DÜSTERBEHN.

Heinrich Sochański, *Untersuchungen der Harnaciditätsverhältnisse nach Verabreichung von Alkalien bei Gesunden und Kranken.* Die ausgeführten Harn-titrationen führten den Vf. zu folgenden Schlüssen: Die Alkalisalze vermindern die Acidität rasch, aber vorübergehend, Li- und K-Salze wirken stärker als Na-Salze. Geringe Dosen von NaHCO<sub>3</sub>, während der Verdauung verabreicht, vergrößern die Ausscheidung von HCl, in geringerem Grade tut dies KHCO<sub>3</sub>; in noch geringerem LiHCO<sub>3</sub>. Erdalkalisalze alkalisieren schwach, langsam, jedoch andauernd. Am stärksten wirken sie, gleichwie die Alkalisalze, als Oxyde oder Bicarbonate, bei weitem schwächer in Gestalt von Phosphaten oder Chloriden. Die tägliche NH<sub>3</sub>-Menge vermindert sich nach dem Gebrauche von Alkalisalzen erheblicher, als nach dem der Erdalkalisalze. Mischungen von Erdalkali- und Alkalisalzen rufen eine starke u. andauernde Alkalinisation hervor, am stärksten bewirken dies Mischungen von Carbonaten. Die Wrkg. der einzelnen Basen ist qualitativ in allen Fällen dieselbe, quantitativ hängt sie hauptsächlich von der im Organismus enthaltenen Säuremenge ab. Auf die Zuckermenge bei Diabetes haben die Basen keinen Einfluß. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 246—70. 26/5. Lemberg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Max Dohrn, *Beitrag zum Nucleinstoffwechsel.* Bei einem Stoffwechselvers. wurde zu einer Nahrung, bestehend aus 300 g Brot, 80 g Butter, 250 g Äpfel, 200 g Ei u. 2 l Milch, *Thymusnucleinsäure* hinzugegeben, die 11,1% N, 14,0% Phosphorsäure und 5,88% Basenstickstoff enthielt. Die Harnstoffbest. wurden nach PFLÜGER-BLEIBTreu ausgeführt. Der *Harnstoffstickstoff* ist gegenüber den Verss. von FRANK (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 68. 349; C. 1912. II. 534) u. FRANK u. SCHITTENHELM (Ztschr. f. physiol. Cb. 63. 269; C. 1910. I. 370) in der Nucleinsäureperiode nicht erhöht; der *Harnsäurestickstoff* steigt nur um 50% an, d. h. auf den berechneten Purinbasen-N berechnet um 9,7%; die *Phosphorsäure* steigt stark an; der eingeführte Gesamtstickstoff wird nicht vollständig wiedergefunden. Die erhaltenen Resultate deuten an, daß fast die gesamte Nucleinsäure vor der Resorption aufgespalten ist, und daß die geringe Vermehrung im Harnsäurestickstoff den resorbierten Basenstickstoffanteil darstellt. Anschließend geht Vf. auf eine von ihm (Ztschr. f. klin. Med. 74. Heft 5/6) aufgestellte Hypothese auf Bindung der Harn-

säure im Gichtikerblut ein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 130—36. 10/7. [5/6.] Charlottenburg.) FÖRSTER.

**Julius Gröh**, *Wirkung des Eisengehaltes des Blutmehles auf den Eisenumsatz der mit Blutmehl gefütterten Tiere*. An zwei Schweinen, die zum Maisfutter Zulagen von Blutmehl erhielten, wurde die Ausscheidung des Eisens im Harn u. Kot quantitativ bestimmt. Der Vergleich mit der im Futter zugeführten Eisenmenge ergibt, daß die Tiere sowohl bei reiner Maisfütterung, als bei starker Vermehrung der Fe-Zufuhr durch Blutmehlzulagen ebensoviel Fe ausschieden, als sie im Futter zu sich nahmen, d. h. im Eisengleichgewicht waren. (Biochem. Ztschr. 53. 256—58. 18/7. [14/6.] Budapest. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

**A. I. Ringer, E. M. Frankel und L. Jonas**, *Die Chemie der Zuckerbildung im Organismus. III. Das Schicksal der Isobuttersäure, Isovaleriansäure und Isocaprinsäure im diabetischen Organismus unter Berücksichtigung des intermediären Stoffwechsels des Leucins und Valins*. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 14. 43; C. 1913. I. 1295.) Phlorrhizinisierte Hunde erhielten subcutan Isobuttersäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Isovaleriansäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , und Isocaprinsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ; vor, während und nach der Verabreichung dieser SS. wurde der Harn der Tiere auf seinen Gehalt an Gesamt-N,  $\text{NH}_3$ , Dextrose, Aceton, Acetessigsäure und  $\beta$ -Oxybuttersäure untersucht. Isobuttersäure u. Isocaprinsäure lieferten Extraglucose, wurden also im diabetischen Organismus in Dextrose umgewandelt; Isovaleriansäure steigerte die Glucoseausscheidung nicht, wohl aber die Ausscheidung von Acetessigsäure, Aceton und  $\beta$ -Oxybuttersäure. — Isovaleriansäure wird als ein Zwischenprod. beim Abbau des Leucins, und Isobuttersäure als ein solches beim Abbau des Valins betrachtet. (Journ. of Biol. Chem. 14. 525—38. Juni. Philadelphia. Physiol.-chem. Abt. d. Univ.) HENLE.

**A. I. Ringer, E. M. Frankel und L. Jonas**, *Die Chemie der Zuckerbildung im Organismus. IV. Das Schicksal der Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Malonsäure im diabetischen Organismus unter Berücksichtigung des intermediären Stoffwechsels der Asparaginsäure, Glutaminsäure, des Prolins, Lysins, Arginins und Ornithins*. Phlorrhizinisierte Hunde erhielten per os oder subcutan Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Malonsäure; vor, während und nach der Verabreichung dieser SS. wurde der Harn der Tiere auf seinen Gehalt an Gesamt-N,  $\text{NH}_3$ , Dextrose, Aceton, Acetessigsäure und  $\beta$ -Oxybuttersäure untersucht. Bernsteinsäure und Äpfelsäure lieferten große Mengen, Malonsäure lieferte geringe Mengen Extraglucose. — Bernsteinsäure wird als ein Zwischenprod. beim Abbau der Glutaminsäure, des Ornithins, Prolins und Arginins; Malonsäure als ein solches beim Abbau der Asparaginsäure; Glutarsäure (welche keine Extraglucose liefert) als ein solches beim Abbau des Lysins betrachtet. (Journ. of Biol. Chem. 14. 539—50. Juni. Philadelphia. Physiol.-chem. Abt. d. Univ.) HENLE.

**Gaetano Viale**, *Kochsalzausscheidung durch den Schweiß während der Ermüdung*. Durch Best. der Sekretionsflüssigkeit einer gemessenen Hautfläche (Stirne) und ihres Cl-Gehalts ergaben sich folgende Feststellungen: Die Schweißsekretion von 100 qcm Stirne beträgt in Märschen von nicht über 3000 m 3,7—6,7 g pro  $\frac{1}{4}$  Stde. Die Schweißmenge nimmt am Anfang des Marsches zu, nachher ab. Die NaCl-Konzentration im Schweiß steigt während des Marsches, sie beträgt im Mittel 0,85% NaCl. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 180—82. [5/2.\*] Monte Rosa. Lab. von ANGELO MOSSO.) GUGGENHEIM.

Angelo Pugliese, *Zusammensetzung des durch Wärme und durch Arbeit erzielten Schweißes. Bemerkung zu der Mitteilung von Gaetano Viale: „Über die Ausscheidung von Natriumchlorid mit dem Schweiß bei anstrengender Arbeit“*. Der von VIALE (vgl. vorsteh. Ref.) festgestellte Unterschied in der Zus. des durch Hitze u. des durch Arbeitsleistung erzielten Schweißes ist vom Vf. schon früher (Biochem. Ztschr. 39. 133; C. 1912. I. 1629) beim Pferde festgestellt worden. (Biochem. Ztschr. 51. 229—30. 24/5. [30/4.])  
RIESSER.

Joh. Biberfeld, *Zur Wirkungsweise des Atophans*. Wenn die von WEINTRAUD vertretene Ansicht, die Harnsäure ausschwemmende Wrkg. des Atophans bestehe in einer Erhöhung der Nierendurchlässigkeit, richtig wäre, so müßte auch für andere Purinkörper als die Harnsäure eine Steigerung der Ausscheidungsgröße vorhanden sein. Für das *Oxykaffein* konnte Vf. eine derartige Beschleunigung der Ausscheidung nicht nachweisen, es war eher eine Hemmung zu beobachten. Auch die beim Phlorrhizindiabetes bereits abnorme Durchlässigkeit der Niere für Glucose wird durch Atophan nicht gesteigert, eher vermindert. Die Nierenwrkg. scheint deshalb nicht das einzig Maßgebende der Atophanwrkg. zu sein. — Die Phosphatausscheidung wird beim Hunde durch Atophan beschleunigt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 301—9. 26/5. Breslau. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)  
GUGGENHEIM.

R. Meissner, *Über die Bindung des Arsenwasserstoffs im Blut*. Mit einem Verf., welches sich an die von RECKLEBEN, LOCKEMANN (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 671; C. 1908. I. 1087) beschriebene Methode anlehnt (Einzelheiten vgl. Original), wurde das *AsH<sub>3</sub>-Absorptionsvermögen* der einzelnen im Blute vorhandenen Stoffe bestimmt. Aus den mit W., 0,9%ig. NaCl-Lsg., verschiedenen Arten von Blut u. Serum, Eidottersuspension, Olivenöl, Hühnereiweiß ausgeführten Vorverss. ergab sich einerseits die Notwendigkeit absolut gleicher Versuchsbedingungen — es müssen die zu vergleichenden Lsgg. oder Suspensionen mit gleich starkem AsH<sub>3</sub> versetzt und gleich lang geschüttelt werden —, andererseits, daß sowohl Hämoglobin wie Lipoider in konz. Form große Affinität zu AsH<sub>3</sub> haben. Die Best. des *AsH<sub>3</sub>-Absorptionsvermögens verschiedener Lipoider* — Cholesterin, Lecithin, Fettsäure, Fett — und ihrer Suspensionen, bezw. äth. und Chlf.-Lsgg. ergab, daß die Lipoider in der Quantität, wie sie im Blut vorkommen, die AsH<sub>3</sub>-Bindung nicht zu beeinflussen vermögen. Selbst das lipoidreiche Gehirn vermochte nicht mehr AsH<sub>3</sub> zu binden als seine Suspensionsflüssigkeit (0,9% NaCl).

Von allen in Frage kommenden Blutbestandteilen bindet allein das Hämoglobin das AsH<sub>3</sub> energisch. An dieser Bindung ist die Hämatinkomponente stark beteiligt. Dies erhellt einerseits aus dem großem *AsH<sub>3</sub>-Bindungsvermögen von reinem Hämatin*, andererseits aus der Tatsache, daß CO-haltiges Blut ein geringeres Bindungsvermögen für AsH<sub>3</sub> zeigt, sowie durch AsH<sub>3</sub> weniger hämolysierbar ist als normales Blut. Da das Fe-freie *Hämatoporphyrin* viel weniger AsH<sub>3</sub> bindet als das Hämatin, so ist es wahrscheinlich, daß das Fe bei der AsH<sub>3</sub>-Bindung von wesentlicher Bedeutung ist. Von verschiedenen Ferri- und Ferrosalzen — Ferratin SCHMIEDBERG, FeSO<sub>4</sub>, Liq. ferri oxyd. dialysat., K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, Berlinerblau, Nitroprussidnatrium — ergab nur das *Nitroprussidnatrium* ein großes AsH<sub>3</sub>-Absorptionsvermögen. Es fiel dabei ein fester Körper aus, der sowohl As, wie Fe enthält.

Zwecks einer *Entgiftung des AsH<sub>3</sub> im Blut* wurden verschiedene Substanzen geprüft. Cholesterin und Jodipin waren wirkungslos. Die auf Grund der großen Bindungsfähigkeit von Hg- u. Ag-Salzen (vgl. RECKLEBEN, LOCKEMANN, ECKARDT, l. c.) unternommene Prüfung von kolloidalen Hg- und Ag-Präparaten — Novargol, Protargol, Collargol, Kalomelol — ergaben sämtlich ein großes Bindungsvermögen

für  $\text{AsH}_3$ . Für dessen Entgiftung auf vitalem Wege erwiesen sie sich jedoch infolge der toxischen Nierenwrkg. unbrauchbar. Von verschiedenen anderen Substanzen —  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ , Chloralhydrat — gab nur  $\text{CdCl}_2$  ein erhöhtes Bindungsvermögen.

Die infolge  $\text{AsH}_3$ -Vergiftung einsetzende *Hämolyse* verläuft in 2 Phasen. Die 1. besteht in Aufnahme, Bindung u. B. einer Oxydationsstufe oder einer Komplexverb. Die 2. Phase beansprucht längere Zeit. Sie endet mit der Hämolyse, welche zum Teil von einer Entfärbung des Blutfarbstoffs begleitet ist. In vitro läßt sich beim Zusammentreffen von  $\text{AsH}_3$  und Blut ein konstantes Spektrum nachweisen, das gewisse Ähnlichkeit mit dem des Sulfmethämoglobins zeigt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 284—300. 26/5. Breslau. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENH.

E. Sieburg, *Über das biologische Verhalten der p-Chlor-m-kresotinsäure*. Das Natriumsalz der *p-Chlor-m-kresotinsäure* hindert noch in einer Konzentration von 1 : 950 die Entw.  $\text{H}_2\text{S}$  aus S bildender Mikroben in der Milch; es wirkt demnach 6-mal stärker desinfizierend als Phenol u. 30-mal stärker als salicylsaures Natrium. Die Entw. verschiedener pathogener Bakterien im menschlichen Harn wurde von der Substanz in einer Verdünnung von 1 : 500 stark gehemmt. 5 g an Hunde, 2 g an Menschen verfüttert, blieben ohne jede schädigende Wrkg. Die Substanz wird im Harn als gepaarte Schwefelsäure ausgeschieden, die in Form langer, atlasglänzender, prismatischer Säulen aus dem Harn isoliert wurde. F. 200°. Die Substanz konnte auch in vitro nach dem Verf. von BAUMANN durch Einw. von Kaliumpyrosulfat bei Ggw. von KOH auf das Natriumsalz der S. gewonnen werden. Ein Vers., aus dem Natriumsalz der *p-Chlor-m-kresotinsäure* bei Ggw. von Natriumsulfid unter der Einw. frisch vermahlener Hammel-leber die gepaarte Schwefelsäure zu erhalten, ergab ein negatives Resultat. (Biochem. Ztschr. 53. 259—64. 18/7. [18/6.] Rostock. Inst. f. Pharmakol. u. physiol. Chem. d. Univ.) RIESSER.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

C. Neuberg und Joh. Kerb, *Über die Vorgänge bei der Hefegärung*. Schon früher (Ztschr. f. Gärungsphysiol. 1. 114; C. 1912. II. 1299) hatten Vf. gefunden, daß die *Carboxylase* der Hefe bei Einw. auf ein Gemenge von *Brenztraubensäure* und *Glycerin* Äthylalkohol bildet. Diese Verss. sind im Großen wiederholt worden. Es ergab sich, daß in einer Lsg. von 1 kg Brenztraubensäure und 1,1 kg Glycerin in 100 l W. durch 22 kg Hefe in 4 Tagen 626,1 g A. gebildet werden. Aus den Kontrollverss. geht hervor, daß 1 kg Brenztraubensäure in 1%ig. Lsg. 489 g A., 1,1 kg Glycerin 266,1 g, die Hefe allein 208 g A. bilden, während schließlich der Eigengehalt der angewandten Hefe an A. 170 g beträgt. Es wird also sowohl aus Brenztraubensäure allein, als vor allem aus Brenztraubensäure + Glycerin A. in erheblichem Umfange gebildet. Da aus der Brenztraubensäure zunächst Acetaldehyd hervorgeht, so handelt es sich bei der B. von A. um einen vitalen Reduktionsprozeß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2225—28. 12/7. [9/6.\* 23/6.] Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Inst. d. Landw. Hochschule.) RIESSER.

Hans Euler und Henry Cassel, *Über Katalysatoren der alkoholischen Gärung*. Vorläufige Mitteilung. Die Tätigkeit der Hefe wird durch die *katalytische Wirkung von Salzen organischer Säuren*, besonders solchen der Ameisensäurereihe und von Oxyssäuren, außerordentlich beschleunigt. Die Erscheinung steht mit der Tatsache, daß einige der betreffenden SS. selbst  $\text{CO}_2$  abspalten, in keinem Zusammenhang. Die zur Erzielung einer Beschleunigung von 75% erforderliche Salzmenge ist

gering, 0,04 g auf 110 ccm. Trockenhefe und Preßsaft aus Münchener Hefe werden durch die Salzzusätze in ihrer Gärwrkg. nicht oder nur unwesentlich gefördert; ebenso wird die Menge der Kohlenhydratphosphorsäureester bei Zusatz von Salzen aliphatischer SS. zur Zuckerlsg. nicht gesteigert. Verss. von *Vergärung der Glucose durch lebende Hefe* (gemeinsam mit E. Hille), bei der die Menge des verschwundenen Zuckers aus der prozentischen Abnahme der optischen Drehung und aus der gleichzeitig entwickelten Menge  $\text{CO}_2$  berechnet wurde, zeigten, daß schon relativ geringe Mengen von Salzen, z. B. *Ammoniumformiat*, die Differenz  $\Delta$ -C erhöhen. Diese Differenz bedeutet das Resultat zweier Rkk.: 1. Hexose  $\rightarrow$  Zwischenprod. (Rk. A) und 2. Zwischenprod.  $\rightarrow$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und  $\text{CO}_2$  (Rk. B); es wird demnach durch Zusatz von Ammoniumformiat zu gärenden Fll. die Rk. A mehr beschleunigt als die Rk. B. Der beschleunigende Einfluß einer gewissen Salzmenge (im untersuchten Konzentrationsgebiet) ist um so größer, je weniger Hefe in der Lsg. ist; bei gegebener Hefemenge erreicht der untersuchte Effekt bei steigender Salzmenge ein Maximum. — Die beschleunigende Wrkg. tritt auch in Ggw. von neutralem Phosphat ein. — Die Beschleunigung der *Mannosegärung* durch Ammoniumformiat ist erheblich geringer als diejenige der *Glucosegärung*. — Mit *Natriumlactat*, *Ammoniumacetat* und *Natriumracemat* wurden ganz ähnliche Einflüsse erzielt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 122—29. 10/7. [3/6.] Stockholm. Biochem. Lab. der Hochschule.)

FÖRSTER.

Pierre Thomas, *Über die Proteinsubstanzen der Hefe*. Vf. hat aus teilweise autolyseierter Hefe zwei verschiedene Proteinsubstanzen isoliert. Die erste, ihren Eigenschaften nach zu den Paranucléoproteiden gehörende, ist unl. in W., wl. in 10%ig. NaCl-Lsg., wird aber in dieser Lsg. durch Hitze nicht koaguliert; sie löst sich in verd. Alkalien, Kalkwasser u. Lsgg. der Alkalicarbonate. Aus den alkal. Lsgg. wird die Substanz durch Mineralsäuren und Essigsäure gefällt, während Phosphorsäure in denselben einen Nd. erzeugt, der sich in gelinder Wärme löst, um beim Erkalten wieder zu erscheinen. Die Substanz enthält 16,10—16,18% N, 1,75—1,83% P und 0,38% S; sie gibt alle Farbenrkk. der Eiweißstoffe. Sie ist zwischen das Casein und Ovovitellin einzureihen, ist aber dem ersteren ähnlicher als dem letzterem. — Die zweite Proteinsubstanz besitzt die Eigenschaften eines Albumins u. wird vom Vf. *Cerevisin* genannt. Dasselbe ist l. in W., aus der Lsg. aber durch Essigsäure, auch nach der Sättigung mit  $\text{MgSO}_4$  oder nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen gesättigter Ammoniumsulfatlsg. nicht fällbar. Die wss., neutrale oder schwach saure Lsg. koaguliert ziemlich ununterbrochen zwischen 41 und 70°. Das *Cerevisin* enthält 16,3—16,4% N, 0,89—0,94% S, sowie Spuren von P, letztere aber wohl nur zufällig. Das Albumin gibt mit den Alkaloidreagenzien und Mineralsäuren, einschl. der Metaphosphorsäure, die gewöhnlichen Fällungsrkk., ebenso die bekannten Farbenrkk., insbesondere die Glyoxylsäurerk. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 2024—27. [30/6\*].)

DÜSTERBEHN.

Charles Lepierre, *Ersatz des Zinks durch Kupfer bei der Kultur des Aspergillus niger*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 681—84. 5/7. — C. 1913. II. 166.)

DÜSTERBEHN.

William T. Lockett, *Die Oxydation von Thiosulfat an Bakterienfiltern*. (Vgl. FOWLER, ARDERN, LOCKETT, Proc. Royal Soc. London, Serie B. 83. 149; C. 1911. I. 674.) Es wurden Thiosulfatlsgg. verschiedener Stärke durch gereifte bakterielle Abwasserfilter hindurchgeschickt, bis das Thiosulfat vollkommen oxydiert war und wenig oder keinen Sauerstoff mehr aus sauren Permanganatlsgg. aufnahm. Die Verss. ergaben, daß verd. Lsgg. von *Thiosulfaten* ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), *Trithionaten* ( $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$ ), *Tetrathionaten* ( $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ) u. *Pentathionaten* ( $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$ ) durch bakterielle Filter oxydiert werden können. Während der Oxydation werden saure Filtrate gebildet;

der Zusatz von genügend Alkali zur Verhütung der B. freier S. beschleunigt die Oxydationswrkg. Alle diese Verbb. werden schließlich zu Sulfaten oxydiert. Dithionate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ) können auf bakteriellen Filtern nicht oxydiert werden. Thio-sulfatlagg. werden von einer Konzentration von 500 Tln.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  auf 100000 aufwärts oxydiert, u. zwar nicht direkt zu Sulfat, sondern unter Zwischenbildung von Tetra- u. Pentathionat und gelegentlich kleinen Mengen von Trithionat. 70% des Thiosulfatschwefels läßt sich als Sulfat wiederfinden. Tri-, Tetra- u. Pentathionatlagg. können in einer Konzentration von 100 Tln. Thionat auf 100000 Tle. aufwärts oxydiert werden. Trithionat wird zu Sulfat oxydiert unter Zwischenbildung beträchtlicher Mengen Tetrathionat, letzteres bildet bei der Oxydation zu Sulfat geringe Mengen Pentathionat. Pentathionat wird direkt zu Sulfat oxydiert.

Die üblichen Prüfungen auf Thionsäuren sind mit wenigen Ausnahmen anwendbar auf Lagg. von Thionaten von 0,1 u. 0,02%. Die Menge des aus saurer Permanganatlg. in 3 Minuten u. in 4 Stdn. absorbierten Sauerstoffs ist bei Thio-sulfat, Tetrathionat u. Pentathionat die gleiche, bei Trithionat eine geringere; von den drei erstgenannten SS. absorbiert je 1 g 0,477, 0,460 und 0,574 g Sauerstoff in 3 Minuten und 4 Stunden, von Trithionsäure absorbiert 1 g 0,2925 g in 4 Stunden und etwa  $\frac{2}{3}$  davon in 3 Minuten. Die Oxydation von Thiosulfat u. Tetrathionat auf bakteriellen Filtern ist wahrscheinlich zurückzuführen auf bakterielle Wrkg., welche einigermaßen unterstützt wird durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Filtermaterials. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 573—81. 16/6. [2/5.\*] Manchester.)

BLOCH.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gabriel Bertrand und H. Agulhon, *Über die Gegenwart von Bor in der Milch und den Eiern.* (Vgl. S. 58.) Milch und Eier erwiesen sich ebenfalls als borhaltig. Gefunden wurden in Frauenmilch 0,08 mg, in Eselinnenmilch 0,1 mg, in Kuhmilch 0,2 mg Bor pro l. Das Bor ist in der Milch als Borat enthalten. In den Eiern ist das Bor in der Hauptsache im Eiweiß abgelagert; gefunden wurden im Eigelb 0,016 mg, im Eiweiß des Hühnereies 1 mg pro kg Trockengewicht, entsprechend 0,008, bezw. 0,136 mg, bezogen auf frisches Eigelb, bezw. Eiweiß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 2027—29. [30/6.\*]) DÜSTERBEHN.

Giovanni Salomone, *Analyse einiger Butterproben aus Tripolis und der Kyreniaka.* Nachstehend die Analysen von fünf Proben (1—5) Kuhbutter und drei Proben aus Mischungen von Kuh- und Ziegenmilch (6—8):

	1	2	3	4	5	6	7	8
D. <sup>15</sup> . . . . .	0,9359	0,9363	0,9443	0,9358	0,9372	0,9385	0,9374	0,9405
F. . . . .	32,5°	30,8°	32,2°	32,7°	29,7°	33,4°	32,5°	33,6°
E. . . . .	24,3°	21,8°	23,0°	24,5°	19,1°	22,6°	21,8°	24,1°
CRISMERSche Zahl . . .	57°	48°	50°	54°	56°	38°	46°	57°
KOETTSTORFERSche Zahl	234,3	227,4	225,6	237,1	209,3	234,8	229,4	253,7
REICHERT - MEIZSLsche Zahl cem . . . . .	33,2	25,1	29,7	30,8	21,6	23,9	34,5	29,3
Brechungsindex (40°) .	40,1	39,7	37,5	40,6	40,2	41,2	39,8	40,9
Mol.-Gew. d. nicht flüchtigen Fettsäuren . . .	256,4	247,1	251,4	245,5	253,0	249,8	258,1	251,4
Jodzahl . . . . .	32,8	34,5	29,8	37,5	31,1	34,7	27,5	36,1
NaCl % . . . . .	3,62	2,80	1,94	2,09	2,48	2,43	2,80	1,95



Während die anderen Konstanten sich in normalen Grenzen bewegen, zeigt die REICHERT-MEISZLSche Zahl Schwankungen, wie sie sonst kaum beobachtet werden (21,6—34,5). (Boll. Chim. Farm. 52. 466—68. Juni. Pinerolo. Techn. Inst.) GRIMME.

L. Mathieu und P. Chauvet, *Über die Löslichkeit des Weinstein in den Weinen*. Vf. studierten den Einfluß der Ggw. freier Wein-, Äpfel- und Citronensäure auf die Löslichkeit des Weinstein im Wein u. fanden, daß freie Weinsäure die Löslichkeit des Weinstein verringert, freie Äpfel- und Citronensäure dieselbe erhöht. Freie Essigsäure wirkt im Sinne von Äpfel- und Citronensäure. Diese Befunde werden von den Vf. eingehend erörtert. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 845—55. Juni. Beaune. Önologische Station der Bourgogne.) DÜSTERBEHN.

L. Mathieu und L. Ferre, *Über die Bestimmung der fixen organischen Säuren und über ein neues Verfahren zur Bestimmung der Citronensäure der Moste und Weine*. Es wird von den Vf. folgende Arbeitsweise vorgeschlagen. 1. Trennung der im Wein enthaltenen SS. nach dem Verf. von MESTREZAT (Ann. Chim. analyt. appl. 12. 173; C. 1907. II. 185) mit event. Best. der Milchsäure im Filtrat nach MÖSLINGER. — 2. Best. der Weinsäure in einem Teil des in  $H_2SO_4$  gel. Nd. nach KLING. — 3. Oxydation eines anderen Teiles des Nd. in saurer und alkal. Lsg. nach MESTREZAT. Es erfordert 1 g Weinsäure in saurer Lsg. 1,447 g, in alkal. Lsg. 0,620 g  $KMnO_4$ , 1 g Äpfelsäure in saurer Lsg. 2,078 g, in alkal. Lsg. 0,615 g  $KMnO_4$ , 1 g Citronensäure in saurer Lsg. 1,820 g, in alkal. Lsg. 0,480 g  $KMnO_4$  zur Oxydation. Angenommen wird, daß  $x$  g Weinsäure,  $y$  g Äpfelsäure und  $z$  g Citronensäure vorhanden sind. Da  $x$  bereits direkt nach dem Verf. von KLING bestimmt worden ist, so hat man für die Oxydation in saurer Lsg. durch das Volumen  $V$  und in alkal. Lsg. durch das Volumen  $V'$  der  $KMnO_4$ -Lsg., wenn  $a$  der Titer dieser Lsg. ist:

$$y \times 2,078 + z \cdot 1,820 = Va - x \cdot 1,447$$

$$y \times 0,615 + z \cdot 0,480 = V'a - x \cdot 0,620$$

Wenn man in diesen beiden Gleichungen  $x$  durch den bereits gefundenen Wert ersetzt, so kann man  $y$  u.  $z$  berechnen. — Diese Methode ist bei Weinen ebenfalls anwendbar, da die etwa vorhandene Bernsteinsäure, welche sich auch im Nd. von MESTREZAT befinden wird, von  $KMnO_4$  nicht angegriffen wird und nach einer der bekannten Methoden gesondert bestimmt werden kann. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 842—44. Juni. Beaune. Önologische Station der Bourgogne.) DÜSTERBEHN.

## Medizinische Chemie.

L.-G. Torande, *Über die Untersuchung von radioaktivem Schlamm und radioaktiven Rückständen, die in der Therapie Verwendung finden*. Bemerkungen über die Messung der Aktivität und die Ermittlung des Gehalts an Radium, Thorium und Aktinium in radioaktiven Präparaten. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 340 bis 343. Juni. [März.\*] Tunis.) BUGGE.

A. Goudberg, *Die Verwertung des Inulins im Stoffwechsel bei Ernährungskuren*. Nach Einnahme von Inulin zeigte sich eine deutliche, wenn auch relativ geringe Steigerung des Respirationsquotienten, welche über eine längere Zeit bestehen bleibt. Daraus wird geschlossen, daß nach Inulinzufuhr mehr Kohlenhydrate verbrannt werden, u. daß die Umsetzung des Inulins relativ langsam vor sich geht. Der hierbei deutlich gesteigerte  $O_2$ -Verbrauch ist ein Zeichen der sog.

Verdauungsarbeit. Auf Grund dieser Befunde, sowie mit Hinblick auf die Arbeiten von G. ROSENFELD (Berl. klin. Wchschr. 1907. Nr. 52) und von KLOTZ erblickt Vf. im Inulin ein in der Therapie des Diabetes gut verwertbares Kohlenhydrat. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 310—25. 26/5. Hamburg. Physiol. Lab. d. allg. Krankenhauses St. Georg.)

GUGGENHEIM.

L. Lichtwitz, *Die Löslichkeit der wichtigsten Steinbildner im Harn*. Vf. schildert die Bedeutung der Kolloide für die Löslichkeit der Harnsäure und des harnsauren Na, des oxalsauren Ca und des phosphorsauren Ca. Nach ihm hat die Ionenacidität nur einen geringen Einfluß auf die *Harnsäurelöslichkeit* und wird dort, wo er wirklich vorhanden ist, durch den Einfluß auf die schützenden Kolloide vermittelt. Ebenso genügt die Theorie der Übersättigung nicht, um die abnorme Harnsäurelöslichkeit zu erklären; weder lassen sich künstlich so stark übersättigte Lösungen herstellen, noch besitzt der Harn den Charakter einer übersättigten Lösung, indem er bei Gegenwart eines Sedimentes weit konzentrierter bleibt, als der wss. Löslichkeit entspricht. — Nach KLEMPERER und TRITSCHLER (Ztschr. f. klin. Med. 44. 387) beruht die abnorme *Löslichkeit des oxalsauren Ca* auf einer Wrkg. der Mg-Salze. Nach Verss. mit H. Buchholz sind diese jedoch in den in Betracht kommenden Konzentrationen ohne Einfluß. In gleicher Weise ließ sich für die *Löslichkeit des phosphorsauren Ca* dartun, daß die Konzentrationen der beteiligten Ionen eine untergeordnete Rolle spielen. Unterss. von Harnen bei sogen. Phosphaturie haben ergeben, daß der alkal. secernierte Harn ein in Ä. l. Kolloid enthält, das sich an der Grenzfläche Harn-Luft ansammelt und gerinnt. Dabei findet oft Trübung des anfangs klaren Harns statt. Diese Phosphattrübung entsteht sofort, wenn man den Harn mit Ä. ausschüttelt. Einen gemeinsamen Nachweis der Bedeutung der Kolloide für die Löslichkeit der 3 Steinbildner im Harn läßt sich dadurch führen, daß man die Krystalloide durch Dialyse von den Kolloiden trennt. In den meisten Fällen fiel aus den auf das Ausgangsvolumen konz. Dialysaten ein Sediment aus, das in einigen Fällen aus Harnsäure, Ca-Oxalat und Ca-Phosphat bestand. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 271—83. 26/5. [5/1.] Göttingen. Med. Klinik d. Univ.)

GUGGENHEIM.

H. Beumer und M. Bürger, *Beiträge zur Chemie des Blutes in Krankheiten, mit besonderer Berücksichtigung der Lipide. III. Mitteilung*. (II. Mitteilung: Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 71. 311; C. 1913. I. 1524.) In den Blutkörperchen und im Serum verschiedener Kranken — Polyglobulie, perniciöse Anämie, Inanition, Leukämie, Icterus und Cholämie — wurden Bestst. des Lecithins, Cholesterins, der Cholesterinester, der Fettsäuren, des Fe, des S, des N ausgeführt. Über die Einzelbefunde u. ihre Deutung vgl. das Original. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 343—61. 26/5. Charlottenburg-Westend. I. Innere Abteil. des städt. Krankenhauses.)

GUGGENHEIM.

H. Beumer und M. Bürger, *Beiträge zur Chemie des Blutes in Krankheiten, mit besonderer Berücksichtigung der Lipide. IV. Mitteilung. Diabetes u. Lipämie*. Bestst. von Lecithin, Cholesterin, Cholesterinester, Fettsäuren, Eiweiß im Serum und in den Blutkörperchen von Diabetikern im Acidosestadium ergaben eine deutliche Erhöhung des Lipoidgehaltes des Serums, die speziell die Cholesterinester betrifft. Der Lipoidgehalt der Blutkörperchen blieb ziemlich unbeeinflusst. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 362—66. 26/5. Charlottenburg-Westend. I. Innere Abteil. d. städt. Krankenhauses.)

GUGGENHEIM.

H. Beumer und M. Bürger, *Ein Beitrag zur Chemie des Knochenmarks*. (V. Mitteilung der „Beiträge zur Chemie des Blutes in Krankheiten“.) Bestst. der

in vorst. Ref. genannten Komponenten der mit A. und Ä. extrahierbaren Lipoidfraktion des Knochenmarks bei Normalen, perniciosöser Anämie, Pankreasatrophie, Carc. oesophagi, Leukämie. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 367—70. 26/5. Charlottenburg-Westend. I. Innere Abteil. d. städt. Krankenhauses) GUGGENH.

R. V. Stanford, *Vergleichende Studien über Cerebrospinalflüssigkeit bei Geisteskrankheit. II. Stickstoff. Quantitative Bestimmung von kleinen Mengen Stickstoff.* Die Methode für die Best. des Stickstoffs in der Cerebrospinalflüssigkeit ist auf einer Vereinigung der KJELDAHLschen u. NESZLERSchen Verff. begründet. Es ergibt sich somit folgender Untersuchungsgang: 1. Überführung des Gesamt-N in Ammoniak, 2. die Überführung des Ammoniaks in wss. Lsg. und 3. die colorimetrische Best. des Ammoniaks in dieser Lsg. mittels NESZLERScher Lsg., wobei möglichst die Arbeitsweise bei der gewöhnlichen Wasseranalyse innegehalten wird. Unterschiede von mehr als 1,0 mg/100 wurden bei Doppelanalysen nicht erhalten. Die gebrauchten Reagenzien sind auf ihren N-Gehalt zu untersuchen. Im folgenden wird unter „Stickstoffzahl“ die Anzahl Hundertstelmilligramme Gesamtstickstoff verstanden, die in 1 ccm der betr. Cerebrospinalfl. enthalten sind. Bei 26 Fll. von Paralytikern in verschiedenen Stadien der Krankheit liegen die N-Zahlen zwischen 20 u. 30, nur in 3 Fällen unterhalb 20; bei Imbecillität und manisch depressivem Irresein liegen die N-Zahlen nur in 4 von 17 Fällen über 20, niemals höher als 25; von 8 Fll. von Epileptikern lieferten nur 2 Fll. N-Zahlen über 20; hier besteht anscheinend kein Zusammenhang zwischen N-Zahl und Dichte; 4 Fälle dementer Endzustände gaben hohe N-Zahlen und Dichten. Im großen und ganzen gehen *Dichte u. Stickstoffzahl parallel*. Es kann aber auch eine Vermehrung nichtstickstoffhaltiger Verbb. stattfinden, ohne daß eine entsprechende Vermehrung der stickstoffhaltigen Bestandteile eintritt, und umgekehrt.

Cholin wurde in der Cerebrospinalfl. weder bei Paralytikern, noch bei anderen Geisteskranken gefunden. Dagegen wurde beim Verarbeiten der Fll. *Ammoniumchlorid* und eine Substanz erhalten, die wie Cholin die Alkaloidfarbenrk. gibt; sie wird erst bei der Verarbeitung der Fl. gebildet. Die Cerebrospinalfl. bei Geisteskranken enthält Ammoniumsalze nur in äußerst kleinen Mengen. Die bei anderen Unters. gefundenen größeren Mengen sind auf Zersetzungsprozesse während des Verarbeitens zurückzuführen. Der Stickstoffzahl kommt eine größere diagnostische Bedeutung als der Dichtebest. zu (vgl. S. 609), da für progressive Paralyse und andere Geisteskrankheiten zur Unterscheidung genügende Zahlen gefunden wurden; besonders erlaubt die N-Zahl eine Unterscheidung der Manie der progressiven Paralyse (N-Zahl 20 und mehr) vor anderen manischen Zuständen (N-Zahl durchschnittlich 15—16). — Die Ergebnisse der N-Bestst. stehen mit der Theorie der Krankheiten im Einklang. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 219—33. 15/7. [12/6.] Cardiff. City Mental Hospital) FÖRSTER.

## Pharmazeutische Chemie.

F. A. Miller, *Arzneipflanzenkultur.* Ein zusammenfassender Bericht über Erfahrungen bei der Kultur der wichtigsten, *Alkaloide liefernden Solanaceen: Belladonna, Hyoscyamus, Stramonium u. Digitalis.* (Amer. Journ. Pharm. 85. 291—301. Juli. [18/1.] Indianapolis. Indiana. ELI LILLY & Co. Botan. Abteilung.) GRIMME.

Parke, Davis & Co., *Phylacogen.* Stellt im allgemeinen einen Auszug einer gemischten Kultur der wichtigsten Krankheitserreger dar. Zur Herst. von Spezialpräparaten wird der Auszug mit dem gleichen Volumen eines Auszugs einer Rein-

kultur des Bacillus gemischt, der bekämpft werden soll. Es werden nähere Angaben über Herst., Wertbestimmung, physiologische Wrkg. und klinische Verss. gemacht. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Amer. Journ. Pharm. 85. 306—18. Juli.) GRIMME.

Joseph W. England, *Geruchlose Opiumtinktur*. Sie stellt eine Lsg. der in W. l. wirksamen Bestandteile des Opiums dar, u. wird gewonnen durch Ausziehen der granulierten Droge mit W., Eindampfen des Auszuges und Reinigung des Rückstandes mit Bzn. Auf diese Weise werden Harze, Kautschuk, riechende Anteile etc. entfernt. Die durch Aufnehmen in W. † A. hergestellte Tinktur hat den Übelstand, daß sie leicht nach Bzn. riecht. Vf. berichtet über seine Verss. mit einem fabrikatorisch hergestellten geruchlosen Opium, bei denen Verarbeitung auf Tinktur die Benzinbehandlung vermieden wird. (Amer. Journ. Pharm. 85. 305—6. Juli. [11/6.\*] New Jersey.) GRIMME.

G. Frerichs, *Acetum pyrolignosum crudum und rectificatum*. Das D. A.-B. fordert für rohen Holzessig einen Gehalt von mindestens 6% Essigsäure, für reinen von höchstens 5,4%, und letzterer soll durch Abdestillieren von 80% des rohen Prod. gewonnen werden. Nach Verss. des Vfs. besteht die durch Titration des Robprod. ermittelte Säure in erheblichen Maße aus anderen SS. wie Essigsäure, so daß die Forderung des Arzneibuches, wie folgt, zu ändern ist: 100 g roher Holzessig müssen mindestens 80% klares, fast farbloses Destillat geben mit mindestens 6% Essigsäure. Dementsprechend muß die Darstellungsvorschrift des reinen Holzessigs insofern geändert werden, daß der Gehalt an Essigsäure durch Zusatz von W. auf 6% einzustellen ist. Im reinen Holzessig soll die Prüfung auf Gehalt ebenfalls durch Dest. von 80% und Titration des Destillats ausgeführt werden, wobei ein Minimalgehalt von 4% gefordert werden muß (wenn der heutige Gehalt von 5,4% beibehalten werden soll). (Apoth.-Ztg. 28. 525—26. 12/7. Bonn.) GRIMME.

W. Unger, *Zum Kapitel „Folia Farfarae“*. Vf. zeigt an der Hand von mkr. Abbildungen den Unterschied im Bau von sog. „Sonnen- und Schattenblättern“. (Apoth.-Ztg. 28. 536—37. 16/7. Würzburg.) GRIMME.

L. Derlin, *Über Pepsin*. Vf. bringt eine zusammenfassende Literaturübersicht über Herst. und Prüfung des Pepsins. Auf Grund eigener Verss., betreffs derer auf das Original verwiesen wird, kommt er zu folgenden Schlüssen: Als bestes u. passendstes Verdünnungsmittel eignet sich Milchzucker; als Höchstgrenze für den Säuregehalt wird der Verbrauch von 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH für die Lsg. von 1 g in 100 ccm W. empfohlen. Die wss. Lsg. soll klar bis opaleszierend sein. Pepsin soll mindestens 4% Eiweiß, bestimmt als N  $\times$  6,25, enthalten, die Verdauungsprobe soll in 2 Stdn. abgeschlossen werden. (Apoth.-Ztg. 28. 547—49. 19/7. Stettin. Analyt. Lab. der Krankenhauspapotheke.) GRIMME.

I. Bellucci, *Über einige unverträgliche, pharmazeutische Mischungen des Salols*. (Gazz. chim. ital. 43. I. 521—28. — C. 1913. I. 189.) CZENSNY.

## Agrikulturchemie.

A. Müntz und E. Lainé, *Untersuchungen über die Bewässerung der Böden*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 481; C. 1912. I. 1243.) Es wurde festgestellt, daß das Bewässerungsminimum, welches stets die besten Kultursergebnisse

liefert, nur ein relatives Bewässerungsminimum ist, da es von der Neigung, der Bepflanzung, der Wölbung des Bodens und anderen Faktoren abhängig ist. Das Bewässerungsminimum stellt stets einen beträchtlichen Überschuß des wirklichen Wasserbedürfnisses der Ernte dar. Man muß versuchen, diesen Überschuß durch eine rationelle Auswahl der Faktoren entsprechend zu reduzieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 21—27. [7/7.\*])

DÜSTERBEHN.

**Vogel**, *Bemerkung zu meinen Beobachtungen über das Verhalten von Nitrat im Ackerboden.* (Vgl. Landw. Vers.-Stat. 78. 265; C. 1912. II. 861.) Die abnorm hohen, äußerst unregelmäßigen N-Verluste, die Vf. beim Aufbewahren flacher Bodenschichten in Porzellanschalen fand, erklären sich daraus, daß die benutzten Schalen mit einer Glasur versehen waren, welche mit ihr in Berührung befindliche salpetersaure Salze aufnahm und sehr energisch festhielt. Als richtig bleibt bestehen, daß auch in flachen Bodenschichten N-Verluste eintreten, die schon nach wenigen Tagen 10—12% des zugesetzten Salpeter-N ausmachen können. Diese Verluste beruhen offenbar auf Denitrifikation. Eine Spaltung des Nitrats auf chemischem Wege findet nicht statt. (Landw. Vers.-Stat. 82. 159—60. 9/6. Bromberg.)

KEMPE.

**Josef Urban**, *Über die Wirkung der Schwefelblüte auf das Wachstum der Zuckerrübe.* Außer BOULLANGER (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 369; C. 1912. I. 1138) und DEMOLON (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 524; C. 1912. I. 1329) beschäftigten sich auch DEGRULLY, M. CHANGRIN und A. DERIOT mit der wachstumssteigernden Wirkung des Schwefels. Nach DEGRULLY (Le progrès agricole et viticole 1912. Nr. 11) ist das Wachstum der geschwefelten Weinstöcke stets üppiger; durch die Schwefelung wird das Reifen der Trauben ungefähr um 10 Tage beschleunigt. CHANGRIN und DERIOT (Journ. d'Agric. 1912. Nr. 12) verwendeten zu ihren Verss. Kartoffeln, Futterrüben und Halbzuckerrüben. Der Vf. wählte Zuckerrüben, welche mit Kaliumsulfat, Superphosphat, Ammoniumsulfat u. Chilesalpeter gedüngt waren. Die Wirkung des Schwefels zeigte sich in diesem Falle in einer geringen Steigerung des Ertrages. Ein Unterschied in der Färbung des Krautes während der Entw. konnte bei Zusatz oder Fehlen von Schwefel nicht beobachtet werden. Auch der Zuckergehalt u. die Qualität des Preßsaftes waren in beiden Fällen gleich. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 441—44. Juni. Versuchsstat. f. Zuckerindustrie Prag.)

BLOCH.

**O. Munerati, G. Mezzadrolì und T. V. Zapparoli**, *Beobachtungen über Beta maritima L. in den Jahren 1910—1912.* Im Verfolg der Arbeiten MUNERATIS (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 577; C. 1911. I. 26) berichten die Vff. über die Ergebnisse ihrer dreijährigen Kulturverss. Es ergab sich, daß die Pflanze sowohl ein- u. zweijährig, als auch perennierend auftreten kann. Sie zeichnet sich durch sehr großes Variationsvermögen aus und gestattet eine leichte Sortenreinzucht. Für Dünger, vor allem  $P_2O_5$ , ist sie sehr empfänglich, durch systematische Kultur nähert sie sich im Habitus und ihren Bestandteilen immer mehr der kultivierten Zuckerrübe. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 415—45.)

GRIMME.

**H. V. Tartar und B. Pilkington**, *Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung des Hopfens aus verschiedenen Anbaugenden.* Eine Zusammenstellung der erschöpfenden Analyse der verschiedensten Hopfensorten, sowohl mechanisch wie chemisch. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 478—80. Juni. [März.\*] Corvallis. Oregon. Chem. Lab. der landwirtsch. Vers.-Stat.)

GRIMME.

Ugo Varvaro, *Die Düngung der Baumwolle*. Bericht über Baumwollkulturverss. bei kräftiger Düngung mit Mist und Gründüngungspflanzen, mit oder ohne Zusatz von  $P_2O_5$  u. Gips. Es konnte in allen Fällen eine Ertragssteigerung durch die Düngung gegenüber ungedüngt konstatiert werden. Am besten bewährt hat sich die Gründüngung im Verein mit einer  $P_2O_5 + K_2SO_4$ -Gabe. (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 335—92. [Mai.] Palermo.) GRIMME.

## Analytische Chemie.

Henri Labrouste, *Sichtbarkeit von Spuren fremder Substanzen, welche sich auf einer Oberfläche von reinem Wasser abgelagert haben*. Es wird ein einfaches Verf. beschrieben, durch welches sofort u. in jedem Augenblick der Reinheitsgrad einer Flüssigkeitsoberfläche ohne Anwendung besonderer App. festgestellt werden kann. Man gibt z. B. auf eine Schicht von reinem W., die sich in einer flachen Porzellanschale befindet, eine geringe Menge Öl, erleuchtet die Schale seitlich durch eine Nernstlampe und beobachtet den weißen Grund der Schale, während man auf die Oberfläche der Fl. einen Luftstrom richtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 44 bis 46. [7/7.]) DÜSTERBEHN.

René Dubrisay, *Über eine neue Methode der physikalisch-chemischen Volumetrie*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 657—65. 5/7. — C. 1913. I. 1628.) DÜSTERB.

B. S. Mc Bride und E. R. Weaver, *Über die Bestimmung des Sulfats in Ammoniumsulfatlösungen mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung im Leuchtgas*. Es wurden zwei gravimetrische, ein volumetrisches und ein turbidimetrisches Verf. geprüft. Das erste gravimetrische Verf. besteht darin, die Probe auf 300 ccm zu verdünnen oder soweit einzudampfen, 50 ccm konz. HCl zuzufügen, zum Kochen zu erhitzen, 10 ccm einer 10%ig. Lsg. von  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  unter beständigem Rühren einlaufen zu lassen (8—10 ccm pro Minute), zur Trockne einzudampfen, mit 200 ccm h. W. (insgesamt) zu behandeln, als  $BaSO_4$  zu wägen und eine Spur Kieselsäure mit HF und  $H_2SO_4$  zu entfernen. — Das zweite gravimetrische Verf. besteht in der gleichartigen Fällung wie beim ersten Verf., aber in nahezu neutraler Lsg. (mit Methylorange und HCl neutral gemacht und mit 2 ccm HCl 1 : 1 angesäuert).

Das volumetrische Verf. ist ähnlich dem Verf. von HOLLIGER (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 84; C. 1910. I. 864). Man verwendet eine Lsg. von 50,0 g  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  im l und eine solche von 30,5 g  $K_2Cr_2O_7$  im l. Zu 300 ccm W. fügt man 10 ccm HCl (1 : 1) und genau 15 ccm von jeder der beiden Lsgg., erhitzt zum Sieden, fügt 3 Tropfen verd. Ferrichloridlsg., dann langsam 10%ig.  $NH_3$  zu, bis sich ein bleibender Nd. bildet, dann 5 ccm  $NH_3$  im Überschuß, kocht 5 Minuten, filtriert, säuert das erkaltete Filtrat mit HCl an, fügt 2 g festes KJ oder eine entsprechende Menge einer Lsg. zu und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $Na_2S_2O_3$ -Lsg. und Stärke. Die Menge des bei diesem Blindvers. verbrauchten Thiosulfats ist bei jeder Best. abzuziehen. — Man bringt die auf Sulfat zu prüfende Lsg. auf 300 ccm, fügt 10 ccm HCl (1 : 1) zu, kocht, läßt 15 ccm der  $BaCl_2$ -Lsg. zufließen, kocht 5 Minuten, fügt 15 ccm  $K_2Cr_2O_7$ -Lsg. und etwas Ferrichlorid zu und verfährt weiter, wie beim Blindvers. beschrieben.

Das Turbidimeter besteht aus einem zylindrischen, vom Boden aus in cm graduierten Glasrohr, welches von einer unter dem Boden befindlichen Glühlampe beleuchtet wird. Kondensat und Waschwässer von den Schwefelkästen der Gasfabrikation werden mit HCl neutralisiert (Indicator p-Nitrophenol), dann werden

2 ccm HCl (1 : 1) im Überschuß zugegeben; die Lsg. wird gemessen u. 90 ccm davon werden zur Best. verwendet. Zu der zwischen 25 und 30<sup>o</sup> gehaltenen Lsg. werden 10 ccm einer 10<sup>o</sup>/<sub>100</sub>ig. Lsg. von BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O zugefügt, u. das Ganze wird heftig gerührt, bis die Fällung vollständig ist (das dauert selten länger als 1 Minute). Man gießt nun von der Suspension in die reine und trockene, von BaSO<sub>4</sub>-Häutchen vorsichtig befreite Turbidimeterröhre so viel, bis der Faden der Lampe dem Blick entschwindet, liest den Stand an der Teilung ab, macht den gleichen Vers. mit neuen, gut aufgerührten 90 ccm der Lsg. usw., bis die Ablesungen übereinstimmen. Die Menge des durch die Kurve der Flüssigkeitshöhe im Turbidimeterrohr angegebenen Schwefels multipliziert mit der Zahl der ccm neutralisierten Kondensats und dividiert durch 90 ccm ergibt die Gesamtmenge des bei der Verbrennung des Gases erhaltenen Schwefels. Drei Bestst. nach diesem Verf. werden schneller gemacht als eine Best. nach einem anderen Verf.

Ein Vergleich dieser Verff. ergibt, daß für genaues Arbeiten die gravimetrischen, für rasches Arbeiten die volumetrischen und turbidimetrischen Verff. vorzuziehen sind. Die durchschnittlichen Abweichungen der einzelnen Bestst. voneinander betragen etwa 1<sup>o</sup>/<sub>100</sub> oder weniger bei dem volumetrischen, etwa 5<sup>o</sup>/<sub>100</sub> oder weniger bei dem turbidimetrischen Verf. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 469—74. Juni. [März.] Bureau of Standards Washington.)

BLOCH.

R. S. McBride und E. R. Weaver, *Über die Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas*. Ein Vergleich des Referee-, Hinman-Jenkins- und Elliotapparates ergibt, daß bei geeigneter Anwendungsweise mit jedem befriedigende Resultate zu erzielen sind. Drei wichtige Bedingungen für den Erfolg sind: a) eine geeignete Menge des Gases, b) eine stark alkal. Atmosphäre in der Kondensationskammer, und c) Vermeidung jeglicher Gummiverbb. zwischen Brenner und Kondensationskammer. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 474—76. Juni. [März.] Bureau of Standards. Washington.)

BLOCH.

W. P. Kelley, *Über den Einfluß von Sulfaten auf die Bestimmung der Nitrate*. Nach LIPMAN u. SHARP (Univ. Cal. Publ. Agr. Sci. 1. Nr. 2. 21—37) findet bei der Best. der Nitrate mittels des Phenoldisulfosäurereagens ein beträchtlicher Verlust an Nitrat statt, wenn eine Nitratlsg. eingedampft wird, welche Natriumsulfat enthält. Dagegen soll der Zusatz von trockenem Natriumsulfat zum trockenen Nitratrückstand keinen Verlust an Nitrat verursachen. Es sollen also allgemein Sulfate einen Verlust herbeiführen durch Austreiben von Salpetersäure während des Eindampfens auf dem Wasserbad, und die Nitratbest. in sulfathaltigen Lsgg. müßte mit Hilfe eines anderen Verf. durchgeführt werden. — Die Prüfung dieser Angaben zeigte, daß, wenn irgendwie bedeutende Mengen von Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsulfat zugegen sind, tatsächlich ein beträchtlicher Nitratverlust statthat (bei Natriumsulfat bis zu 50<sup>o</sup>/<sub>100</sub> des Nitrats), während Calcium- u. Magnesiumsulfat keine Verluste verursachen. Saure Sulfate (Natriumbisulfat) führen relativ große Verluste herbei, welche aber vermieden werden, wenn das saure Sulfat durch genügende Mengen Carbonat vorher in das normale Sulfat übergeführt worden war. Natriumcarbonat allein ruft keinen Verlust an Carbonat hervor.

Es ist nach diesen Befunden unangebracht, aus dem Verhalten einzelner Sulfate zu schließen, daß das Sulfatradikal in jeder anorganischen Bindung in gleicher Weise wirkt. Die Nitratverluste während des Eindampfens in Ggw. von Sulfaten scheinen auf saure Sulfate zurückzuführen zu sein, welche entweder in der Lsg. als solche vorhanden waren oder aber sich erst während des Eindampfens gebildet haben. Letztere Annahme dürfte die wahrscheinlichere sein, da Verluste hauptsächlich in Ggw. derjenigen Sulfate eintreten, welche leicht in saure Sulfate über-

gehen. — Calciumsulfat erweist sich als wirksames Koagulationsmittel bei *Best. von Nitraten in Böden*. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 775—79. Juni. [26/4.] Hawaii Experiment Station, Honolulu.) BLOCH.

W. Gemmell, *Die Bestimmung von Kupfer in Legierungen*. Bei Unters. von Kupfer-Zinn-Legierungen wird Auflösung in Salpeterschwefelsäure (2g in einem Gemisch aus 10 ccm HNO<sub>3</sub> [D. 1,42], 10 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [D. 1,84] und 30 ccm W.) und elektrolytische Abscheidung des Cu empfohlen. Für letzteren Zweck eignen sich besonders die Pt-Gazeelektroden nach SAND (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 326; C. 1907. II. 425 und Journ. Soc. Chem. Ind. 26. 490). Die Best. des Sn geschieht in der nach Abscheidung des Cu erhaltenen Lsg. durch Verdünnen u. Aufkochen und Abfiltrieren des SnO<sub>2</sub>, oder durch Ausfällen mit 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltendem gesättigtem H<sub>2</sub>S-Wasser, Lösen des Nd. in Schwefelammonium und Abscheiden des Sn daraus mittels Elektrolyse. Zur Best. des Pb werden 5—10 g der Legierung wie oben angegeben gel., eingengt bis zur Entw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dämpfen, verd. bis die Lsg. 25 Raum-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, aufgekocht, wobei kein SnO<sub>2</sub> ausfällt, nach dem Abkühlen weiter verd. (7 Raum-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Lsg.) u. vom PbSO<sub>4</sub> nach längerem Stehen abfiltriert. Fe und Ni werden in der nach Ausfällung des Sn erhaltenen Lsg. bestimmt durch Ausfällen mit NaOH, Lösen in HCl, Fällern des Fe nach Zusatz von NH<sub>4</sub>Cl mit NH<sub>3</sub> und des Ni in Filtrate mittels Dimethylglyoxim. Das Zn wird in der nach Abscheidung des Fe und Ni mittels NaOH erhaltenen Lsg. nach Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Eindampfen bis zum Entweichen von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Dämpfen, Alkalischemachen mit NaOH und Ansäuern mit Essigsäure elektrolytisch bestimmt. Die Brauchbarkeit und Genauigkeit der Verf. wird an verschiedenen Analyseergebnissen dargetan. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 581—84. 16/6. [14/5.\*]) RÜHLE.

I. Bellucci und L. Grassi, *Die Anwendung des Cupferrons bei der Trennung des Titans vom Aluminium*. Vf. weisen auf die Vorteile hin, welche die Verwendung des oben genannten Salzes bei der analytischen Best. des Eisens, Chroms, Mangans, Nickels, Kobalts, Zinks und der alkal. Erden speziell in *Ggw. des Aluminiums* bietet. Zur Trennung des Titans vom Aluminium fügt man der schwefel- oder salzsauren Lsg. eine ca. 6%ige Lsg. des Reagenzes in W. zu, bis die B. eines weißen Nd. über dem gelben der Ti-Verb. einen geringen Überschuß des Fällungsmittels anzeigt. Der abfiltrierte Nd. wird 1 Stde. auf dem Wasserbade getrocknet und dann im Tiegel zu TiO<sub>2</sub> verbrannt. Ein Auswaschen des Nd. mit NH<sub>3</sub>, wie beim Fe, ist unnötig, da der Überschuß des Cupferrons die Genauigkeit nicht beeinträchtigt. Der Nd. kann bald abfiltriert werden, darf aber auch längere Zeit unter der Fl. stehen bleiben. Bei der Trennung vom Al muß der Nd. mit verd. HCl gewaschen werden, ein mehrmaliges Fällen ist unnötig. Die Trennung gibt noch bei einem Molekularverhältnis Ti : Al = 1 : 50 genaue Resultate (Beleganalysen vgl. Original). Das Ti-Salz verbrennt ohne Schwierigkeit zu TiO<sub>2</sub> und ist beständig gegen W.; es wird durch längeres Kochen mit demselben nicht angegriffen. (Gazz. chim. ital. 43. I. 570—76. 16/6. Rom. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

Giuseppe Malatesta und Ettore Di Nola, *Beitrag zum Nachweis des Goldes und des Platins*. Die von PERTUSI und GASTALDI mitgeteilte Methode zum Nachweis von HCN mit Cu-Acetat und Benzidinacetat (vgl. S. 86) läßt sich nach Verss. der Vf. mit einigen Änderungen gut zum Nachweis von Au und Pt verwenden. Als Reagens dient eine Lsg. von 1 g Benzidin in 10 ccm Essigsäure + 50 ccm W. Sie gibt mit stark verd. Goldsalzlg eine tiefe Blaufärbung, die allmählich in Violett übergeht. In Ggw. von freier Essigsäure ist die Färbung grün u. geht auf Zusatz von überschüssigem Benzidin in Blau über. Stark verd. Pt-Lsg. gibt mit dem



Reagens in kurzer Zeit einen blauen, flockigen Nd., der sich gut absetzt u. event. zur quantitativen Best. dienen kann. Erwärmen befördert die Abscheidung des Nd. und färbt ihn dunkler. Verd. Ferrisalzlg. gibt mit Benzinacetat eine nur im Überschuß von Benzinidin beständige Blaufärbung. Freie Mineralsäuren verhindern nicht die Au-Rk., verzögern jedoch die Pt-Rk. in der Kälte. Sind Au u. Pt neben Fe nachzuweisen, so entfernt man letzteres durch vorherige Behandlung mit verd. HCl oder HNO<sub>3</sub>. Die Empfindlichkeitsgrenze der Rk. liegt für Au bei 0,000 0035, für Pt bei 0,000 0125. (Boll. Chim. Farm. 52. 461—63. Juni. Mailand. Chem. Lab. der Zollbehörde.) GRIMME.

Roland Schmiedel, *Über den Nachweis des Methylalkohols*. Vf. bespricht zunächst die neueren Methoden zum Nachweis des Methylalkohols, die fast alle auf seiner Überführung in Formaldehyd und Nachweis des letzteren beruhen, und schildert sodann seine eigene Methode, wobei die Oxydation bis zur Ameisensäure getrieben wird. Der auf 5° abgekühlte Alkohol wird mit NaOH alkalisiert und in 1/2 stdg., später 3/4—1 stdg. Pausen mit je 3—5 ccm 1% ig. Perhydropyrogallol versetzt. Tritt keine Gasentwicklung mehr ein, so läßt man noch 8 Stdn. stehen, zerstört den überschüssigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Thiosulfat, säuert an und destilliert mit Wasserdampf in eine Vorlage, die mit einer sd. Anschwemmung von CaCO<sub>3</sub> beschickt ist. Sind ca. 700 ccm überdestilliert, so filtriert man heiß, dampft das Filtrat zur Trockne und erhitzt 1 Stde. auf 125—130°. Lösen in 100 ccm W., Lsg. mit je 25 ccm Ä. zweimal ausschütteln, wss. Lsg. nach Zusatz von 2 g krystallisiertem Na-Acetat mit HCl schwach ansäuern und 100 ccm 5% ig. HgCl<sub>2</sub>-Lsg. zugeben. Kolben im lebhaft sd. Wasserbade 2 Stdn. erhitzen, ausgeschiedenes Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wiederholt mit sd. W. dekantieren, im Goochtiigel abfiltrieren, mit h. W., A. u. Ä. waschen und im Dampftrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz trocknen. 1 g Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 0,0975 g Ameisensäure = 0,0678 g Methylalkohol. (Pharm. Zentralhalle 54. 709—16. 17/7. [20/5.] Stuttgart.) GRIMME.

E. Moore Mumford, *Die Bestimmung von Phenol in Gegenwart von organischer Substanz*. Die phenolhaltige Lsg. wird mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt. Die Phenolschwefelsäure wird dann nitriert u. die Lsg. gekocht, um die organische Substanz zu zerstören. Das Phenol bleibt in der Lsg. als nitrierte Phenolschwefelsäure u. wird beim Behandeln der Lsg. mit Ammoniak in das hellgelbe Ammoniumpikrat verwandelt, das colorimetrisch bestimmt wird. (Chem. News 107. 253. 30/5. The Frankland Lab. University, Manchester.) JUNG.

Ph. L. de Vilmorin und F. Levallois, *Über die Hydrolyse der Lävulosane und ihre Anwendung in der Pflanzenanalyse*. Eine systematische Nachprüfung der bis jetzt zur Hydrolyse der Lävulosane, speziell des *Inulins*, empfohlenen Methoden führte zu folgendem Ergebnis: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Oxalsäure geben zu ungleichmäßige Resultate, um als Basis für eine analytische Methode dienen zu können. Essigsäure eignet sich in Konzentrationen von 3—10% zwischen 80 und 100°, vorzugsweise aber bei 80° gut für diesen Zweck, indessen fallen die Resultate bereits bei 100° etwas (um etwa 1%) zu hoch aus. Auch besitzt diese S. den Nachteil, zu große Mengen zu erfordern, die später bei der Best. der gebildeten reduzierenden Zucker störend wirken; außerdem erfolgt die Hydrolyse in Ggw. von Essigsäure recht langsam. Zu empfehlen ist dagegen die *Sulfosalicylsäure*, welche in sehr geringer Konzentration (0,72 bis höchstens 4,3%<sub>100</sub>) bei Temp. zwischen 80 u. 100° in ziemlich weiten Zeitintervallen konstante Resultate liefert. Diese S. beeinflusst außerdem die spätere Best. der Zucker durch FEHLINGSche Lsg. nicht. (Bull. Soc.

Chim. de France [4] 13. 684—91. 5/7. Verrières le Buisson. Lab. von VILMORIN, ANDRIEUX & Co.) DÜSTERBEHN.

Franz Herles, *Polarimetrische Bestimmung der Stärke in Kartoffeln*. (Vortrag auf dem 8. internat. Kongresse f. angew. Chemie in New-York 1912.) Der mittels HERLESScher Presse hergestellte Brei gestattet eine Auflösung der Stärke mittels verd. HCl ohne Erwärmen. Es wurde zunächst festgestellt, daß zur Erlangung einer Polarisation von 100% an wasser- und aschefreier Kartoffelstärke 8,821 g erforderlich sind; als Drehungsvermögen der *Kartoffelstärke* wurde ermittelt:  $[\alpha]_D^{20} = +196,25^\circ$ . Dazu wurden von jedem Muster fein zerriebener Kartoffelstärke (gereinigt durch Absitzenlassen der schwersten Körner aus einer Aufschwemmung in dest. W. und Trocknen dieser über  $H_2SO_4$ ) je 2, 4, 6, 8 und 10 g abgewogen, in einem 100 ccm-Kölbchen mit 25 ccm W. umgerührt, allmählich 25 ccm HCl (D. 1,188) zugesetzt, nach etwa 1 Stde. bei 20° zur Marke aufgefüllt, filtriert u. polarisiert. Auf gleiche Weise läßt sich auch der Stärkegehalt pulveriger Stoffe (verkäufliche Stärkesorten, Mehle) leicht bestimmen; es empfiehlt sich dabei Klärung mit Phosphorwolframsäure, zu welchem Zwecke statt mit W. mit einer 0,5%ig. Lsg. dieser S. aufgefüllt wird. Bei der *Stärkebest. in Kartoffeln* muß die Menge des Markes berücksichtigt werden; sie wurde im Mittel von 144 Proben zu 5,41% bestimmt; diese Menge nimmt bei einer D. von 1,35 einen Raum von 4,0 ccm ein, was für das Normalgewicht von 8,82 g Brei 0,35 ccm entspricht. Zur Ausführung der Best. werden 8,82 g (für MOHRsche ccm) oder 8,80 g (für metrische ccm) Brei mit 25 ccm W. in ein 100 ccm-Kölbchen gespült und allmählich 25 ccm HCl (D. 1,188) zugefügt. Die Mischung verflüssigt sich bald; sie wird nach etwa 1 Stde mit W. auf 100,35 ccm aufgefüllt, gemischt, filtriert und polarisiert; die abgelesenen Grade entsprechen % Stärke. Klärung mit Phosphorwolframsäurelsg. erwies sich als entbehrlich. Für Massenunterss. wird eine Abänderung dieses Verf. nach Maßgabe der k. Wasserdigestion des Rübenbreies in Gefäßen, ohne Meßkölbchen empfohlen. (Vergl. Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 253; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1913. 149; C. 1913. I. 1067 und 1139.) (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 466—71. Juni.) RÜHLE.

A. Devarda und A. Weich, *Die Morressche „Alizarolprobe“ zur Prüfung der Haltbarkeit der Milch*. Nach dem Farbenton der *Alizarinprobe* läßt sich aus der MORRESSchen Tabelle (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 459; C. 1911. II. 1968) der Säuregrad der Milch für praktische Zwecke mit genügender Genauigkeit feststellen, hingegen nicht bei stark vorgeschrittener Säuerung, u. wenn neben der Milchsäuregärung anderweitige mehr oder weniger alkalisch reagierende Zersetzungsprodd. entstehen. Eine durch die Alizarolprobe hervorgerufene Gerinnung, die dem Säuregrade nicht entspricht, deutet auf anormale Zus. oder auf Zers. der Milch hin, die durch die Einw. hauptsächlich labbildender und peptonisierender Bakterien bedingt wird. Es läßt sich aber nicht durch die Alizarolprobe feststellen, ob reine Labgärung oder gemischte Gärung vorliegt. Die gleiche Erscheinung kann aber auch hervorgerufen werden, wenn frische Milch mit saurer vermischt wird, oder wenn in einer sauer gewordenen Milch die Acidität teilweise durch Alkali neutralisiert worden ist. (Archiv f. Chemie u. Mikroskopie 1913. Heft 4. 1—6. K.K. landwirtsch.-chem. Versuchsstat. Wien. Sep.) JUNG.

J. O. Halverson, *Kritische Untersuchungen über die Ursachen der niedrigeren Werte nach der modifizierten Babcockmethode gegenüber der Methode Roesse-Gottlieb bei Schlagsahne*. Vergleichende Unterss. nach der Methode des Vfs. (S. 88) und nach ROESSE-GOTTLIEB. Als Fehlerquellen kommen in Betracht: Adhäsion des

Fettes an den Gefäßwänden und dadurch bewirktes schlechtes Trennen der Schichten, Einschluß von Fett im Koagulum, fehlerhafte Kalibrierung der Apparate, Verlust an flüchtigen SS., infolge zu hoher Erhitzung bei der Zugabe der  $H_2SO_4$ . Es ergab sich, daß die neue Methode einen durchschnittlichen Minderwert von 0,258% Fett infolge Zurückhaltung durch die Säure-Zuckerlsg. ergab. Ein etwaiger Verlust an flüchtigen SS. ist zu vernachlässigen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 480—84. Juni. [26/2.] Columbia. Missouri. Dep. of Food and Drug Inspect.)

GRIMME.

Utz, *Untersuchung des Harns*. Fortschritte und Erfahrungen im Jahre 1912. (Pharm. Post 46. 529—32. 21/6. 541—43. 25/6. 549—51. 28/6.)

FÖRSTER.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Reaktionen des Digitoxins*. Vf. benutzte zu seinen Verss. Digitoxin. purissimum crystallisatum MERCK. Es bildet u. Mk. lange Krystallnadeln, einzeln oder sternförmig oder radial gruppiert. Unl. in W., l. in A. und Chlf. Kalte konz.  $H_2SO_4$  ist ohne Einw., in der Wärme findet Verkohlung statt. Eg. löst sehr leicht, beim Verdunsten hinterbleibt ein weißer Rückstand. 25%ig.  $HNO_3$  bewirkt keine Färbung, KOH erzeugt eine schwache, gelblichrötliche Farbe. Sehr charakteristisch sind die *Rkk. des Digitoxins mit Chromsäure und Molybdänsäure*. Zu ihrer Ausführung nebeneinander bringt man auf einen Objektträger an jedes Ende etwas Digitoxin u. verreibt es mit Ammonmolybdat, resp. Kaliumbichromat und W. Abdunsten lassen, Rückstand mit Eg. eindunsten u. Aufbringen von etwas konz.  $H_2SO_4$ . Nach einigen Stdn. sind farblose Lsgg. entstanden, die beim schwachen Erwärmen prächtige Färbungen zeigen. Die Mo-haltige M. färbt sich schön himmelblau, die Cr-Mischung nickelgrün. Beim Abkühlen verschwinden die Färbungen wieder, lassen sich aber durch wiederholtes Erwärmen beliebig oft wieder erzeugen. — Verreibt man metavanadinsaures Na mit festem Digitoxin u. W., läßt eintrocknen u. durchfeuchtet mit konz.  $H_2SO_4$ , so entsteht nach einigen Stdn. eine fast farblose Lsg., die sich bei geringem Erwärmen tiefgelb färbt. Beim Abkühlen tritt wieder Entfärbung ein. —  $NaJO_3 + H_2SO_4$  wirkt weder in der Kälte, noch in der Wärme auf Digitoxin ein.

Kaliumferrocyanid u. Kaliumferricyanid geben bei der oben beschriebenen Behandlung mit Eg. u.  $H_2SO_4$  mit Digitoxin schöne Farbrkk., ersteres eine tiefblaue, bald in Schwarzblau übergehende, letzteres vom Rande fortschreitend eine himmelblaue Färbung. Nitroprussidnatrium dagegen ist ohne Einw. Wolframsaures Natrium gibt mit Digitoxin in W. amorphe weiße Flocken, die farnartig eintrocknen. Auf Zusatz von  $H_2SO_4$  findet in der Kälte teilweise Lsg. statt, die in der Wärme grauschwäzliche Flocken abscheidet. —  $CuSO_4$  gibt mit Digitoxin und W. eine amorphe Verb., die auf Zusatz von Eg. neben Krystallen eine amorphe, weißlich-graue M. u. Mk. zeigt.  $H_2SO_4$  gibt damit Schwarzfärbung. Bei gleicher Behandlung gibt  $AgNO_3$  zunächst keine Verb., auf Zusatz von Eg. krystallinische Quadrate, mit  $H_2SO_4$  eine schwäzliche, pulverförmige M. —  $HgCl_2$  erzeugt in essigsaurer Lsg. nach dem Eindunsten beim Erwärmen mit  $H_2SO_4$  eine bläuliche Fl.,  $Hg_2(NO_3)_2$  eine gelbliche Fl. — Bromwasser ist ohne jede Einw., HCl färbt in der Wärme zeisiggrün, Ferrisalz stark rotbraun. — Sehr gute Dienste zur Identifizierung leistet die Rk. des Digitoxins mit Kobaltnitrat in nachstehender Ausführung: Konz. Kobaltnitratlsg. wird auf einem Objektträger zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig Digitoxin u. Eg. verrieben und die Mischung unter gelindem Erwärmen verdunsten gelassen. Nach kurzer Zeit färbt sich die M. intensiv gelbgrün. Die Färbung hält sich wochenlang unverändert. (Pharm. Zentralhalle 54. 687—93. 10/7.)

GRIMME.

E. Kohn-Abrest, *Neue Untersuchungen über die Anwendung des aktivierten Aluminiums*. Die Alaungalline. (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.

28. 938; C. 1911. II. 302.) Die durch Einw. von aktiviertem Al auf gerbstoffhaltige Pflanzenauszüge entstehenden tonerhaltigen Gerbstoffniederschläge lassen sich durch Behandlung mit HCl-Gas, wss. HCl oder verd.  $H_2SO_4$  in sog. *Alaungalline* verwandeln. Diese Körper stellen nach dem Eindampfen und Trocknen Lsgg. von Tannin in wasserhaltigem Aluminiumchlorid oder -sulfat dar; sie bilden mehr oder weniger gelb gefärbte, in W. nahezu völlig l. Pulver, welche die Rkk. und Eigenschaften der Tannine besitzen. Durch geeignete Lösungsmittel, z. B. Aceton, kann man den Alaungallinen das Tannin entziehen. — Zur *Best. des Tannins* verfährt Vf. in Anlehnung an die Methode von WISLICENUS (*Ztschr. f. anorg. Ch.* 17. 801; C. 1904. II. 481) wie folgt: 100 ccm der 0,5–1%ig. Gerbstofflg. bringt man mit einem ca. 3 g schweren, etwa 1 mm dicken Stück aktivierten Aluminiumbleches so lange (etwa 4–5 Stdn.) in Berührung, bis alles Tannin gefällt ist, d. h. bis die Fl. durch  $FeCl_3$  nicht mehr gefärbt wird. Die Abscheidung des Tannins ist bereits in etwa 1 Stunde beendet, wenn die Fl. ständig geschüttelt wird. Eventuell ist das Aluminiumblech nochmals zu aktivieren, und die Einw. weiter fortzusetzen. Man filtriert schließlich den Nd. ab, wäscht ihn aus und beendet die Best. nach den Angaben von WISLICENUS. Wenn die Best. sehr genau sein muß, so ist die geringe Menge der mit in Lsg. gegangenen Tonerde zu berücksichtigen. (*Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.* 30. 862–68. Juni)

DÜSTERBEHN.

W. F. Higgins, *Verfahren und Apparate zur Untersuchung von Petroleum*. II. Teil. *Viscosimetrie*. Die Ergebnisse der Unterss. an 8 Proben Öl (Schieferöl, Brennöl, Schmieröl, Olivenöl) werden gegeben; zu den Unterss. dienen die Viscosimeter von ENGLER und von REDWOOD, deren Ergebnisse miteinander verglichen werden. Die theoretischen Grundlagen der Viscosimetrie sowie des zur Best. der absoluten Viscosität dienende Verf. werden eingehend erörtert. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 32. 568–73. 16/6. [5/5.\*])

RÜHLE.

Giulio Gori, *Über den Gebrauch von Kohlenstofftetrachlorid in der Toxikologie*. Vf. beschreibt seine Verss. über die Verwendung von  $CCl_4$  in der Toxikologie als Ausschüttlungsmittel für Alkaloide. Als Beispiel werden Strychnin und Atropin verwandt, wobei sich  $CCl_4$  ausgezeichnet bewährt hat. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (*Boll. Chim. Farm.* 52. 463–66. Juni. [14/3.] Siena. Chem.-pharm. u. toxikol. Inst. d. Univ.)

GRIMME.

D. Crispo, *Praktische Daktyloskopie*. Zusammenfassende Besprechung der zum Nachweise und zu Identifizierung von Fingerabdrücken gebräuchlichen Verff. (*Bull. Soc. Chim. Belgique* 27. 190–93. Juni. [22/4.\*])

RÜHLE.

Clifford Richardson, *Charakterisierung und Unterscheidung von Naturasphalten und ihren Rückständen*. Die Verss. wurden angestellt mit Petroleumdestillationsrückständen, mit geblasenen Ölen, mit Ölpechen und natürlichen Asphalten, und zwar wurde bestimmt die D., die Löslichkeit in 88° Petroleum, der Gehalt an gesättigten KW-stoffen und an Paraffin, der Schwefel- und Aschengehalt. Die Zahlen sind in mehreren Tabellen zusammengestellt. Dieserhalb muß auf das Original verwiesen werden. Allgemein gültige Schlüsse lassen sich zurzeit noch nicht ziehen. (*Journ. of Ind. and Engin. Chem.* 5. 462–66. Juni. New York. Woolworth Building.)

GRIMME.

Vivian B. Lewes, *Die Prüfung von Sicherheitssprengstoffen*. Referat über die besonders in England, Deutschland u. Belgien angewandten Methoden zur Prüfung der Wettersicherheit etc. von Sprengstoffen in Versuchsstrecken mit besonderer

Berücksichtigung der Fehlerquellen u. Verbesserungsmöglichkeiten. (Chem. News 107. 188—90. 18/4.; 194—95. 25/4.; 207—8. 2/5.; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 8. 245—48. 1/7; 267—69. 15/7.) HÖHN.

## Technische Chemie.

P. Rohland, *Das Kolloidtonreinigungsverfahren für die Abwässer der Zuckerfabriken*. Dieses vom Vf. ausgearbeitete Verf. beruht darauf, daß gewisse Tone kolloide Stoffe gleichsam im latenten Stadium im lufttrockenen Zustande besitzen und diese in Berührung mit W., einer Lsg. oder einem Abwasser bilden. Diese Kolloidstoffe adsorbieren im besonderen alle kompliziert zusammengesetzten anorganischen u. organischen Farbstoffe, alle kolloidgelösten Stoffe, wie Kohlenhydrate, Proteinstoffe, ferner KW-stoffe,  $C_nH_{2n}$  und  $C_nH_{2n-2}$ , Maschinenöle, Fette, üble Gerüche, sowie die Anionen aus Carbonaten und Dicarbonaten, Tetraboraten u. Phosphaten, bei letzteren nur zum Teil unter Austausch der Alkalien dieser Salze gegen die Erdalkalien der Tone. Diese Kolloidtone zerfallen im lufttrockenen Zustande leicht im W., einige solche Tone hatten folgende Zus. (%):

Wasser . . . . .	2,92	} 7,42	12,80	13,40	{ 24,00
Glühverlust . . . . .	5,43				
SiO <sub>2</sub> . . . . .	61,30	} —	—	—	} 38,57
TiO <sub>2</sub> . . . . .	1,01				
SO <sub>3</sub> . . . . .	1,79	} —	—	—	} —
CO <sub>2</sub> . . . . .	0,74				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,06	} —	—	—	} —
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	17,03				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4,99	} 9,8	2,81	3,43	} 0,85
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,14				
CaO . . . . .	1,22	} 1,62	0,14	1,00	} 0,31
MgO . . . . .	1,53				
K <sub>2</sub> O . . . . .	1,15	} —	1,44	1,00	} 0,70
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,71				

Tone, die sich in ihrer Zus. mehr den Kaolinen oder dem Lehm und den Letten nähern, eignen sich weniger zu diesem Verf.; gewöhnlich wird dieses Verf. ohne Zusatz von Hydroxylionen angewendet; wo es erforderlich ist, kann indes ein solcher Zusatz erfolgen. (Vgl. nachst. Ref.) (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 471 bis 475. Juni.) RÜHLE.

K. Andrlik, *Über die Reinigung der Zuckerfabrikabwässer mit Kalk, resp. mit Humin und Kalk*. (Vortrag auf der Generalversammlung des ostböhmisches Zuckerfabrikantenvereins in Prag am 15. März.) Verss. ergaben, daß die lösende Wrkg. überschüssigen Kalks auf gewisse organische Schlammbestandteile dieser Abwässer so geringfügig ist, daß sie nicht ins Gewicht fällt, und daß die Eigenschaft des Humins, die Sedimentation zu erleichtern, nur Bedeutung gewinnen könnte, wenn ungewöhnlich große Mengen Huminslg. verwendet würden. Die chemische Wrkg. des Humins auf diese Abwässer ist gleich Null. Die mechanische Reinigungswrkg. ist dieselbe wie bei alleiniger Wrkg. von Kalk. (Vergl. vorst. Ref.) (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 475—82. Juni.) RÜHLE.

W. E. Ruder, *Intergranulare Einschlüsse in Metallen*. Die mit 4%ig. Siliciumeisen angestellten Verss. ergaben, daß sich zwischen den Krystallen der Legierung

amorphe Einschlüsse befinden, welche nicht so sehr eine amorphe Phase der Legierung darstellen, sondern eine Verb. des Metalls mit gewissen Verunreinigungen, die bei der Krystallisation ausgeschieden werden, sind. Die Einschlüsse haben einen größeren elektrischen Widerstand wie das krystallisierte Metall. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 452—58. Juni. [März.\*] Schenectady. Unters.-Lab. der General Electric Co.) GRIMME.

Charles F. Burgess und James Aston, *Einfluß verschiedener Elemente auf die Korrodierbarkeit des Eisens*. Elektrolytisches Eisen oder seine Legierungen mit Al, As, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Se, Si, Ag, Sn und Wo wurden im Widerstandsofen stark ausgeglüht und in Platten und Streifen ausgewalzt. Die Versuchsobjekte wurden 162 Tage der Luft ausgesetzt, nach dieser Zeit der gebildete Rost nach der Ammoniumcitratmethode bestimmt (atmosphärische Korrosion). Darauf gelangten die Objekte eine Stunde in eine  $\frac{1}{20}$  % ig.  $H_2SO_4$ . Best. des Lösungsverlustes (Säurekorrosion). Die erhaltenen Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt, betreffs derer auf das Original verwiesen wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 458—62. Juni 1913. [Sept. 1912.\*] Madison. Wisconsin-Univ.) GRIMME.

William H. Walker, *Die Korrosion von Eisen und Stahl*. Es werden kurz einige Schlüsse, die aus der elektrolytischen Theorie der Korrosion gezogen wurden, in Betreff ihrer Richtigkeit besprochen. Es hat sich zunächst gezeigt, daß die Umstände, die die Schnelligkeit und den Umfang der Korrosion bedingen, nicht so einfacher Art sind, als anfangs angenommen wurde; es trifft z. B. nicht zu, daß Homogenität des Materials ein Schutz gegen Korrosion sei, Inhomogenität dagegen solche begünstige, denn es können Umstände eintreten, die den nach dieser auf Grund der elektrolytischen Theorie als selbstverständlich erscheinenden Schlußfolgerung zu erwartenden Einww. entgegenarbeiten. Der wichtigste Fortschritt, der in dieser Hinsicht gemacht worden ist, besteht in der Erkenntnis der schützenden Wrkg. kleiner Gehalte an Cu in Frisch- u. Bessemerstahl u. in der Erkenntnis der Schutzwrg. der Farbanstriche. In Übereinstimmung mit der Theorie hat sich gezeigt, daß basische Farben oder solche, die einen Chromfarbstoff enthalten, das Rosten verhindern, während es Lampenruß oder Graphit beschleunigen. Manche basische Farben, wie basisches Bleicarbonat oder  $ZnO$ , widerstehen nicht der Einw. des Wetters, während Lampenruß oder Graphit eine sehr undurchdringliche und widerstandsfähige Farbhaut bilden. Zum Schutze von Fe wird man demnach zuerst einen Anstrich eines basischen Farbstoffs geben, darauf einen zweiten mit einem basischen Farbstoffe und wenig Lampenruß u. nach dem völligen Trocknen einen letzten mit Lampenruß oder Graphit. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 584—85. 16/6. [25/4.\*]) RÜHLE.

Johann Walter, *Über das Rosten des Eisens*. Vf. hat schon 1898 (Chem.-Ztg. 22. 868) die Vermutung ausgesprochen, daß das Rosten des Eisens auf elektrolytische Vorgänge zurückzuführen sei. (Chem.-Ztg. 37. 604. 17/5. [26/4.] Genf.) HÖHN.

Georg Pfeleiderer, *Über die Entstehung des Rostes unter Schutzanstrichen. Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von Liebreich und Spitzer*. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 295; C. 1913. I. 1732.) LIEBREICH und SPITZER haben nachgewiesen, daß das Eisen unter mehrfachen Schutzanstrichen rascher rostet als unter einem einfachen Anstrich; sie nehmen an, daß die gewöhnliche Theorie der Lokalströme diese Tatsache nicht erklären kann, u. stellen die Hypothese auf, daß Lokalströme zwischen Eisen u. Farbe auftreten. Diese Theorie ist jedoch nicht widerspruchsfrei u. wird auch durch die eigenen Verss. von LIEBREICH u. SPITZER nicht gestützt.

Der Vf. stellt daher eine andere Erklärung auf: der Widerstand, den der Lokalstrom zwischen verschiedenen Teilen der Eisenoberfläche zu überwinden hat, wird um so kleiner, je dicker die Schicht ist. Außerdem wird durch Verdickung der Schicht der Reaktionsraum, in welchem die Oxydation des primär gebildeten Ferrohydroxyds eintritt, vergrößert. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 507—10. 1/7. [28/4.]) SACKUR.

Erik Liebreich und Fritz Spitzer, *Über die Entstehung des Rostes unter Schutzanstrichen. Erwiderung zu den vorstehenden Bemerkungen des Herrn Pfleiderer.* (Vgl. vorst. Referat.) Die Einwände PFLEIDERERS werden zurückgewiesen, u. seine Theorie wird bekämpft. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 510—13. 1/7. [30/4.] Berlin. Chem. Lab. der BEUTH-Schule. Techn. Lehranstalt der Stadt Berlin.) SACKUR.

A. Hänig, *Klassifizierung von Eisenlegierungen im Handel.* Es wird dargelegt, nach welchen Prinzipien in Amerika die verschiedenen Eisenlegierungen gehandelt werden. *Ferro-Aluminium* wird mit einem Minimalgehalt von 10% Al gehandelt. Die *S.-A.-M.-Legierung* besteht aus Silicium, Aluminium, Mangan u. Eisen. *Ferrochrom* enthält meistens 60—68% Cr, *Ferro-Mangan* im allgemeinen über 40% Mn, die Standardmarke „*Ferromangan*“ garantiert 80% Mn u. darüber. *Ferro-Molybdän* wird nach dem Gehalte an reinem Mo ohne Berücksichtigung anderer Stoffe gehandelt. *Nickel* für Nickelstahl muß einen garantierten Gehalt von 99% Ni besitzen, während *Ferro-Nickel* in verschiedenen Legierungen auf den Markt kommt. *Ferro-Phosphor* enthält stets über 10% P, ein typisches *Phosphor-Mangan* 65% Mn und 25% P. *Silicospiegel* wird mit 17—22% Mn u. 6—12% Si garantiert. *Special High Silicon* enthält über 40% Si, *Bessemer-Ferro-Silico* 8—16% Si. Bei *Spiegel* (*Spiegeleisen*) werden 10—40% Mn und weniger als 0,10% P verlangt. *Ferro-Titan* enthält 10—12% Ti, in einer anderen Sorte aber mehr Ti. *Ferro-Wolfram* und *Ferro-Vanadium* werden mit den Einheiten an Wolfram-, bzw. Vanadiumgehalt gehandelt. (Elektrochem. Ztschr. 20. 99—102. Juli. Dessau.) MEYER.

D. M. Buck, *Kupfer in Stahl. Sein Einfluß auf die Korrosion.* Die an mehreren Tabellen und Zeichnungen erläuterten Verss. des Vfs. lassen zwar noch kein abschließendes Urteil zu, zeigen jedoch, daß Cu als elektronegatives Element gegenüber Eisen die Korrosion beschleunigt, wenn es jedoch in Legierung oder fester Lsg. vorliegt, ist es schwach elektropositiv und wirkt korrosionsvermindernd. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 447—52. Juni. [März.]\* Pittsburg, Pa.) GRUMME.

Eng. Prost und A. van de Castele, *Untersuchungen über den Einfluß fremder Metalle auf die Walzbarkeit des Zinks.* Die bisherigen Angaben über den Einfluß von Verunreinigungen auf die Walzbarkeit des Zinks sind mangelhaft u. sich zum Teil widersprechend. An einer größeren Zahl von Zinkbarren verschiedener Zusammensetzung wurden daher Hobel-, Walz- und Hammerverss. angestellt. Ein schädlicher Einfluß des Cadmiums macht sich erst von 0,25% an bemerkbar. Bei 0,5% Cd läßt sich das Zink nicht mehr behobeln. Ein Zusatz von nur 0,02% Arsen vermehrt bereits die Härte; bei 0,03% As wird es spröde, läßt sich aber noch hobeln und walzen, ohne zu zerreißen. Antimon wirkt weniger ungünstig als As. Am schädlichsten auf die Walzbarkeit wirkt Zinn ein. Kupfer wirkt auf die Hämmerbarkeit weniger ungünstiger als As und Sb ein, macht aber schon mit 0,19% das Behobeln unmöglich. Eisen beeinflußt die Walzbarkeit sehr ungünstig; schon 0,12% Fe verändern die Qualität des Zinks erheblich. Durch mehr Eisen wird die Härte sehr gesteigert. Ein Gehalt von 1—1,25% Blei wirkt auf die Walzbarkeit günstig ein, während mehr die Hämmerbarkeit herabsetzt. Mehr wie 1,5% Pb kann Zink nicht enthalten. Aus den Verss. an Zinklegierungen mit zwei und

mehr Metallen geht hervor, daß im allgemeinen nicht mehr als 1,25% Pb u. 0,2% Cd im Zink enthalten sein können. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 175—89. Juni. [16/4.]) MEYER.

W. Vaubel, *Die Korrosion des Bleis durch Kalkhydrat*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2300; C. 1913. I. 130.) In längere Zeit der Luft ausgesetztem Kalk läßt sich Superoxyd nachweisen. Darauf ist die Korrosion des Bleis zurückzuführen. Bei der B. von Superoxyd in Kalk spielt der Eisengehalt eine Rolle. Die beobachtete B. von *Calciumsuperoxyd* läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß dieses die Entstehung von *Calciumhydroferrit* aus Eisen im Zement und Beton begünstigt. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 423—24. 18/7. [4/7.] Darmstadt.) JUNG.

N. L. Müller, *Über das Wolfram und die Geschichte seiner Duktilisierung*. Vortrag über die Gewinnung und Verwendung des Wolframs u. die Darstellungsmethoden von Wolframfäden unter besonderer Berücksichtigung des mechanischen Verf. der General Electric Co. (vgl. RUFF, Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1839; C. 1912. II. 2036). (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 404—7. 11/7. u. 422—23. 18/7. [10/6.] Wien.) JUNG.

R. Jacquart, *Chemische Kontrolle in der Zuckerfabrik*. Vf. zeigt, wie im Gegensatz zur derzeitigen Gepflogenheit die chemische Kontrolle des gesamten Betriebes einer Zuckerfabrik eingerichtet werden sollte, und welche Vorteile sich daraus für die sachgemäße Führung des Betriebes und die vorteilhafte Ausnutzung der Roh- und Hilfsstoffe ergeben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 790 bis 795. Juni.) RÜHLE.

H. Pellet, *Enthält die Rübe während der Dauer der Verarbeitung reduzierende Stoffe oder nicht?* (Vgl. Vf., Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 239; C. 1913. I. 472.) Allgemeine Erörterung der zur Entscheidung dieser Frage verwendeten Verf. und Besprechung der Grundlagen, auf denen ein einwandfreies solches Verf. beruhen muß. Zur Klärung ist nur neutrales Bleiacetat zu verwenden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 886—88. Juni.) RÜHLE.

Jules Robart, *Ein Verfahren zur Carbosulfitation bei niedriger Temperatur*. Da für die in der Zuckerfabrikation beobachteten Färbungen als Hauptquelle die Einw. von Alkalien auf den Zucker unter dem Einfluß der Temp. anzusehen ist (vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 457; C. 1913. I. 1470), und die Färbungen gegen die Behandlung mit schwefliger S. und mit Hydrosulfiten resistent sind, so wendet der Vf. die schweflige S. nicht nur zur Entfärbung an, sondern auch vorher als Gegenmittel gegen die B. der Farbstoffe, indem er sie mit den natürlichen Basen des gereinigten Saftes bei niedriger Temp. Sulfite bilden läßt, so daß als farbstoffbildende Substanzen dann nur Nichtzuckerstoffe in Betracht kommen können. Bei dem Verf. der „Carbosulfitation bei niedriger Temp.“ nimmt er also die Sulfitation mit dem nichtfiltrierten Saft der letzten Carbonation vor, erhitzt den Saft nochmals vor der Filtration und erzielt so fast farblose und sich bei der späteren Arbeit nicht wieder färbende Säfte, leichte Filtration der Säfte u. Abläufe, und Ersparnisse an SO<sub>2</sub>. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 836—41. Juni.) BLOCH.

J. Weisberg, *Über die chemische Wirkung der Hydrosulfite in unreinen Zuckerlösungen*. Neuere Resultate (auch von GROB, Dissertation, Zürich) bestätigen den vom Vf. schon im Jahre 1907 in Westnik Sakharnoi promychlenosti gezogenen Schluß, daß bei der Anwendung von Hydrosulfiten zur Reinigung gefärbter Zucker-



lsgg. nur die bei der Zers. sich bildende schweflige S. eine nützliche Wrkg. ausübt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 30. 881—82. Juni.) BLOCH.

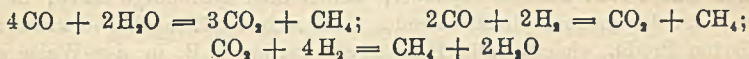
Otto Reinke, *Die Gewinnung feiner Cellulose aus Erbsen- und Bohnenstroh*. Beide Stroharten liefern beim Aufschließen unter Druck durch NaOH, wobei Bohnenstroh stärkere Behandlung, doch nicht über 6 Atm. und 7% Natron, erfordert, gute Resultate. Die Ausbeuten sind höher als bei Spargelstroh oder -kraut, die Cellulose ist eine noch bessere. Für die Bleichung ist Cl geeigneter als SO<sub>2</sub>, 1%ig. KMnO<sub>4</sub> mit nachfolgender Behandlung mit SO<sub>2</sub> besser als Cl. Die erhaltenen Cellulosen sind zart, weiß u. auch zur Darst. von Nitrocellulose, Viscose etc. geeignet. (Chem.-Ztg. 37. 601. 17/5. Braunschweig. Inst. f. chem. Technologie II d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

L. Lévy, *Über die Veresterung des Alkohols*. Zur Denaturierung von A. mittels Veresterung empfiehlt Vf., 70 l A. von 95° zu mischen mit 9 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 122 kg Essigsäure von 40%. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 30. 891. Juni.) RÜHLE.

H. E. Potts, *Einige Probleme der Kautschukindustrie*. Zusammenfassende Besprechung der Gewinnung und Beurteilung von Rohkautschuk, der verschiedenen Verff. zur Darst. synthetischen Kautschuks und des Verff. von HARRIES zur Unterscheidung verschiedener Sorten Kautschuk voneinander durch Best. der Mengen der gebildeten Zersetzungsprodd. (S. und Aldehyde) bei Aufspaltung ihrer Ozonide und der dabei zu beobachtenden Reaktionsgeschwindigkeit. Es werden ferner besprochen die Verff. zur Gewinnung von Isopren, sowie die Vulkanisation und Regeneration von Kautschuk. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 564—68. 16/6.; Gummizeitung 27. 1792—94. 1/8. [12/3.\*] Liverpool.) RÜHLE.

P. P. Sharples, *Destillation von Teer*. Eine Besprechung der verschiedenen Destillations- und Prüfungsmethoden, erläutert an zahlreichen Beispielen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 466—69. Juni. Boston, Mass. 297 FRANKLIN St.) GRIMME.

Léo Vignon, *Über die Zusammensetzung des Wassergases*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 871; C. 1911. I. 1577.) Im weiteren Verlauf seiner Arbeiten über diesen Gegenstand hat Vf. die Zers. des Wasserdampfes durch Kohle in Ggw. von CaO bei Temp. oberhalb des Zersetzungspunktes des CaCO<sub>3</sub> studiert. Es wurde gefunden, daß das im Wassergas enthaltene Methan seine B. den 3 Rkk.:



verdankt. Die mittlere Rk. vollzieht sich nach A. GAUTIER direkt in geringem Umfange. Bei der Darst. des Wassergases aus Koks beteiligt sich der im Koks enthaltene Kalk an der Rk., und die entstehende Methanmenge nimmt beträchtlich zu. Oberhalb 900°, d. i. oberhalb der Zersetzungstemp. des CaCO<sub>3</sub> wirkt der CaO als Katalysator, indem er die 3 obigen Rkk. begünstigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1995—98. [30/6.\*].) DÜSTERBEHN.

Marcel Baudouin und Louis Reutter, *Analysen von Rückständen gallisch-römischer Vasen und einer Parfümvase, welche in einem Gräberfelde der Vendée gefunden worden sind*. Die Analyse der Rückstände ließ erkennen, daß die Vasen zum Teil Wein, zum Teil Parfüm enthalten hatten. Der vorhanden gewesene Wein ließ sich durch die Ggw. von Zucker, Tartraten, Sulfaten u. Chloriden des K, Na und Ca erkennen. Außerdem enthielt die erste Kategorie der Vasen teils Styrag,

teils Terpentin, teils Asphalt, teils Weihrauch oder ein anderes Gummiharz. Von den Vasen der zweiten Kategorie enthielt nur eine eine genügende Menge Rückstand, der aus einem Gemisch von Styrax, Terpentin u. Asphalt bestand. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 57—59. [7/7.\*])  
DÜSTERBEHN.

## Patente.

**Kl. 8a. Nr. 262783** vom 5/10. 1911. [24/7. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 241780; früheres Zus.-Pat. 248090.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren und Vorrichtung zum fortlaufenden Färben von losem Textilgut, insbesondere mit Küpenflotte*. Nach dem Hauptpat. wird das Material unter der Flotte zerzupft. Um der Färbeflotte das Textilgut noch besser zugänglich zu machen, wird dieses unter der Färbeflotte abwechselnd ausgepreßt und aufquellen gelassen.

**Kl. 8m. Nr. 263005** vom 11/7. 1911. [26/7. 1913].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung echter Färbungen und Drucke*, dadurch gekennzeichnet, daß man entweder die mittels diazotierbarer Farbstoffe hergestellten Färbungen diazotiert und mit solchen Derivaten des  $\beta$ -Ketonaldehyds entwickelt, bei denen der Aldehydwasserstoff durch die Alkyl-, Aryl-, Alkyloxy- oder die Arylidogruppe ersetzt ist, oder indem man die Faser mit den Lsgg. der genannten Stoffe imprägniert u. mit Diazoverbb. kuppelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Acetylaceton*, von *Acetessigsäureanilid* und von *Benzoylacetone*.

**Kl. 8m. Nr. 263105** vom 17/3. 1912. [29/7. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250462; frühere Zus.-Patt. Nr. 250463 u. 256794; C. 1913. I. 972.)

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzeugung von echten Färbungen auf Pelzen und Haaren*, darin bestehend, daß man das 2,5-Diamino-p-kresol durch in den Aminogruppen alkylierte 2,5-Diaminophenole ersetzt. Die alkylierten Diaminophenole lassen sich z. B. erhalten durch Ankuppeln der alkylierten m-Aminophenole und nachherige Reduktion der Azofarbstoffe oder speziell die dialkylierten Prodd. durch Nitrosieren und Reduzieren der Nitrosoverb. Die freien Basen sind äußerst oxydabel, bilden aber beständige Salze, in W. all. Die wss. Lsg. der monoalkylierten Prodd. färbt sich mit Eisenchlorid kirschrot, der dialkylierten Prodd. violett. Die Färbungen werden z. B. in der Weise erzeugt, daß man die vorgebeizten oder ungebeizten Felle mit einer wss. Lsg. von *Diäthyl-diaminophenol* unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd behandelt.

**Kl. 12e. Nr. 262726** vom 7/4. 1912. [19/7. 1913].

**Rudolph Böcking & Co., Erben Stumm-Halberg** und **Rud. Böcking**, G. m. b. H., Halbergerhütte, Post Brebach, *Verfahren zur Trockenreinigung von Dämpfen und Gasen, insbesondere von Gichtgasen*, dadurch gekennzeichnet, daß zur Aufrechterhaltung einer gewünschten relativen Feuchtigkeit des Gases feuchtigkeitsabhängige Meßinstrumente entweder unmittelbar auf das Gas wirkende Kühl- und Erwärmvorrichtungen regeln oder durch optische oder akustische Signale die erforderliche Kühl- oder Erwärmregelung anzeigen. Damit der Feuchtigkeitsmesser durch den Gichtstaub nicht beschädigt werde, wird er zweckmäßig auf der Reingasseite des Stofffilters eingebaut.

**Kl. 12e. Nr. 262882** vom 16/1. 1913. [25/7. 1913].

**Hermann Püning**, Münster i. Westf., *Verfahren zur elektrischen Reinigung staub- oder nebelhaltiger Luft und Gase unter Verwendung sprühender Elektroden*. Werden dünne Wasserstrahlen, wie sie aus etwa nadelstichgroßen Löchern kommen, elektrisiert, indem man den Gefäßen, aus denen sie kommen, hochgespannte Elektrizität zuleitet, so zerstäuben die Strahlen einige cm hinter der Ausflußöffnung in einen feinen Sprühregen, dessen einzelne Tröpfchen geladen sind und sich deshalb zerstreuen. Das bleibende glatte Stück des Strahles wirkt dabei gerade so wie eine spitze Nadel und läßt die Elektrizität ebensogut ausströmen wie diese. Sticht man also etwa in eine Röhre eine Reihe feiner Löcher und läßt Wasserstrahlen unter mäßigem Drucke aus diesen hervortreten, so hat man eine Vorrichtung, die elektrisch ebenso wirkt wie ein metallischer Spitzenkamm. Bringt man einen solchen aus elektrisierten Wasserstrahlen bestehenden Kamm in die Nähe einer entgegengesetzt geladenen Platte oder besser zwischen zwei Platten, so läßt sich damit nebelführendes Gas reinigen.

**Kl. 12h. Nr. 262830** vom 21/2. 1911. [25/7. 1913].

**Eugène Wassmer**, London, *Elektrischer Ofen zur Behandlung von Gasen und Gasgemischen*, bei welchem die Gase der Hitze eines elektrischen Flammenbogens unterworfen werden, dessen Wrkg. durch die Verwendung eines Glühkörpers verstärkt wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Glühkörper aus einem durchbohrten Diaphragma, Gitter o. dgl. aus feuerbeständigem Material besteht, so daß die auf den Glühkörper anprallenden Gase und der Lichtbogen seitlich auseinander gesprüht werden u. in der Reaktionskammer des Ofens in Form getrennter Strahlen oder Flammen in den Öffnungen oder Durchbohrungen brennen, worauf sie nach der Rk. in an sich bekannter Weise gekühlt werden können.

**Kl. 12h. Nr. 262920** vom 14/1. 1912. [26/7. 1913].

**Carl Fabian Richert von Koch**, Stockholm, *Verfahren zur Erzeugung stetig brennender, zu Gasreaktionen geeigneter Lichtbogen*, bei welchem kühleres Gas (oder Gase) um einen erheblichen Teil des Lichtbogens herum in eine rotierende Bewegung versetzt wird, derart, daß das Gas in der Nähe des Bogens sich senkrecht oder in nahezu rechtem Winkel zur Lichtbogenachse bewegt. Das kühlere Gas wird in solcher Weise geführt, daß es im wesentlichen weder an der Rk. teilnimmt, noch mit den Reaktionsgasen vermischt wird, während die Reaktionsgase axial am Lichtbogen weggeleitet werden.

**Kl. 12i. Nr. 262635** vom 4/10. 1910. [18/7. 1913].

**George François Jaubert**, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff aus Silicium und einer Alkalihydratlösung*. Es werden Alkalilsgg. von hohem Siedepunkt (entsprechend einer Konzentration von 35–40° Bé.) verwendet. An Stelle des Siliciums können auch Ferrosilicium oder Siliciumspiegel in Rk. gebracht werden.

**Kl. 12i. Nr. 262831** vom 16/7. 1912. [24/7. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254593; C. 1913. I. 343.)

**Friedrich Bergius**, Hannover, und **Chemische Fabrik Aktien-Gesellschaft vorm. Moritz Milch & Co.**, Posen, *Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens zur Darstellung von Wasserstoff aus Metallen und Wasser*. Um den Wasserstoff frei von Wasserdampf aus dem erhitzten App. abzuführen, wird über dem Reaktionsraum ein auf niedrigerer Temp. gehaltener Gasraum angeordnet, in welchem die mit dem Wasserstoff aufsteigenden Wasserdämpfe verflüssigt werden, während der Wasserstoff den Raum allmählich vollständig ausfüllt und ein weiteres Aufsteigen

der Wasserdämpfe verhindert, da er sich in hochkomprimiertem Zustande befindet. Das Ablaßventil für den Wasserstoff befindet sich an der Stelle, an welcher sich der reine Wasserstoff ansammelt.

Kl. 121. Nr. 263120 vom 25/1. 1913. [30/7. 1913].

**Aktiengesellschaft Dynamit Nobel**, Wien, *Verfahren zur Gewinnung des Natriumbisulfats der Salpetersäurefabrikation in einer unmittelbar calcinierbaren Form*, dadurch gekennzeichnet, daß die Erstarung des heißen flüssigen Bisulfats unter Einführen vergasbarer Stoffe bewerkstelligt wird, zum Zwecke, durch Vergasungsprozesse während des Erstarrens Porosität hervorzurufen. Als vergasbare Stoffe können solche organischer Natur, zweckmäßig cellulosehaltige Stoffe, wie Sägemehl, Torf u. dgl. verwendet werden.

Kl. 120. Nr. 262868 vom 25/1. 1911. [23/7. 1913].

**Leon Lilienfeld**, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Cellulosexanthogenat*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß, um alkaliarme Viscose zu bekommen, es nicht notwendig ist, von Hydrocellulose auszugehen, daß vielmehr schon die gewöhnliche Cellulose geeignet ist, alkaliarme Viscose zu geben. Das Verf. besteht darin, daß man zur Herst. der Viscose eine Natroncellulose verwendet, welche auf 100 Teile Cellulose höchstens 36 Teile Ätznatron enthält. Ferner kann eine Abkürzung oder Eliminierung des Reifprozesses der Natroncellulose unter Umständen günstig auf die Eigenschaften der Prodd. einwirken.

Kl. 120. Nr. 262883 vom 9/9. 1911. [25/7. 1913].

**Eduard Kopetschni**, Mannheim, und **Ladislaus Karczag**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Säurechloriden der Oxysäuren*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Salze von Oxycarbonensäuren, insbesondere neutrale Salicylate, Thionylchlorid, und zwar mehr als  $\frac{1}{2}$  Molekül Thionylchlorid auf 1 Molekül Oxycarbonensäure, entweder direkt oder bei Ggw. eines indifferenten Verdünnungsmittels einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von Salicylsäurechlorid aus Natriumsalicylat, sowie von *m*- und *p*-Oxybenzoesäurechlorid und von Glykolsäurechlorid aus den entsprechenden Alkalisalzen. Die Chloride der Oxysäuren sind im allgemeinen sehr reaktionsfähige, aber teilweise auch empfindliche Körper. Das *Salicylsäurechlorid* z. B. bildet bei Zimmertemp. eine ölige, farblose Fl. von charakteristischem, nicht unangenehmem Geruch. Das Öl erstarrt in einer Kältemischung zu einer krystallinischen M. verfilzter, wohlausgebildeter weißer Nadelchen, F. etwa 9–11°. Beim Destillieren im Vakuum zersetzt sich das Salicylsäurechlorid unter Salzsäureabspaltung. Mit Methylalkohol versetzt, bildet sich sofort das ganz charakteristisch riechende Gaultheriaöl, ebenso mit Äthylalkohol der Salicylsäureäthylester. Mit Anilin entsteht Salicylanilid. — *m*- und *p*-Oxybenzoylchlorid sind zu Tränen reizende, heftig riechende Öle, welche in einer Kältemischung von –15 bis 20° noch nicht erstarrten. Chemisch verhalten sie sich ähnlich wie Salicylsäurechlorid und sind ebenfalls zersetzlich. Sie liefern mit absol. Methylalkohol die entsprechenden Methylester der *m*- bzw. *p*-Oxybenzoesäure. Das *Glykolsäurechlorid* ist ein säuerlich durchdringend riechendes, farbloses Öl.

Kl. 120. Nr. 262884 vom 26/7. 1912. [19/7. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 241895; C. 1912. I. 176)

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Erythren*, darin bestehend, daß man die Erhitzung des Cyclohexanols oder seiner Homologen in einem Reaktionsraum vornimmt, der aus edlem Material, wie Quarz, Platin o. dgl., besteht, oder solche

Materialien als die Zers. befördernde Mittel verwendet. Es wird so die Entstehung von Nebenprod. vermieden und eine erhöhte Ausbeute an *Erythren* erzielt.

**Kl. 12o. Nr. 263016** vom 7/6. 1912. [28/7. 1913].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Erythren*. Es wird *Crotonylalkohol*,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ , mit wasserabspaltenden Mitteln behandelt. Als wasserabspaltende Mittel kommen Kaliumbisulfat, Toluidinbisulfat, wasserfreie Oxalsäure, Phosphorsäure, Thonerde, Aluminiumchlorid u. a., in Betracht. Es wird z. B. beim Erhitzen von Crotonylalkohol mit Toluidinbisulfat auf  $140-160^\circ$  *Erythren* in einer Ausbeute von  $30-40\%$  der Theorie erhalten.

**Kl. 12o. Nr. 263017** vom 1/6. 1912. [28/7. 1913].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Isopentenen und ihren Derivaten*. Es wurde gefunden, daß die Normalpentene durch Erhitzen auf höhere Temp., besonders bei Ggw. von Katalysatoren, sich in isomere *Olefine*, insbesondere *Trimethyläthylen*, umwandeln lassen. Unter intermolekularer Umlagerung bilden sich aus den normalen KW-stoffen solche mit verzweigter Kohlenstoffkette. Da die Pentene, z. B. aus dem in den tiefsiedenden Fraktionen des Erdöls in großer Menge vorhandenen Normalpentan, leicht zugänglich sind, so stellt das Verf. einen bequemen Weg zur Darst. der Isopentene (*Trimethyläthylen*) dar. Statt der Normalpentene lassen sich auch Verb., die unter den in Betracht kommenden Verhältnissen in diese übergehen, wie z. B. Halogennormalpentane, Pentylalkohole u. dgl. verwenden. — Das aus *Monochlor-n-pentan* (aus Gasolin, Kp.  $36-38^\circ$ ) dargestellte *n-Penten* gibt beim Überleiten über geglühtes Aluminiumoxyd bei  $450^\circ$  *Trimethyläthylen*; die aus Monochlor-n-hexan erhältlichen Hexylene liefern ein Destillat, das mit konz. wss. Salzsäure ein vorwiegend aus 2-Chlor-2-äthylbuten,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ , bestehendes Monochlorid, Kp.  $110-115^\circ$ , gibt. Aus dem aus Methyl n-propylketon dargestellten A., Kp.  $115-117^\circ$ , gewinnt man durch Überleiten über erhitztes Aluminiumoxyd *Trimethyläthylen*.

**Kl. 12o. Nr. 263018** vom 16/6. 1912. [28/7. 1913].

**J. D. Riedel**, Akt.-Ges., Berlin-Britz, *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen aus Baldriansäure oder Brombaldriansäure und therapeutisch wirksamen Alkoholen oder einwertigen Phenolen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die genannten Alkohole oder Phenole mit Baldriansäure, bezw. Brombaldriansäure zu acidylierten Carbaminsäureestern vereinigt. — Beim Erwärmen von *Carbaminsäurebornylester* mit Bromisovalerylbromid und *Dimethylanilin* entsteht *Bromvalerylbornylurethan*, Krystalle (aus verd. Methylalkohol) F.  $138^\circ$ . Das *Bromvalerylisobornylurethan* schm. bei  $155^\circ$ , die entsprechende Mentholverb. bei  $146-147^\circ$  u. die in Ä. wl. Thymolverb. bei  $137^\circ$ . *Valerylbornylurethan*, F.  $100^\circ$ .

**Kl. 12o. Nr. 263066** vom 25/6. 1912. [28/7. 1913].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Leverkusen b. Cöln a. Rh., und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Erythren*. Der *Monochlorbutylenglykoläther* zerfällt leicht in *Erythren*, Chlorwasserstoff und W., wenn er der Einw. von katalytisch Halogenwasserstoff u. W. abspaltenden Mitteln ausgesetzt wird; zweckmäßig arbeitet man unter vermindertem Druck. Die Rk. vollzieht sich nach der Gleichung:  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} = 2\text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ , wenn der Dampf von Monochlorbutylenglykoläther bei einem Druck von  $30-40$  mm durch ein mit Bariumchlorid beschicktes, auf etwa  $350^\circ$  erhitztes Rohr geleitet wird.

Kl. 12o. Nr. 263106 vom 21/3. 1912. [30/7. 1913].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Dichlorhydrin aus Monochlorhydrin und Salzsäure*. Es wurde gefunden, daß ein glatter Verlauf der Rk. erfolgt, wenn man während des Einleitens gasförmiger Salzsäure in *Monochlorhydrin* das durch die Rk. gebildete W. aus der Reaktionsmasse durch Abdestillieren unter vermindertem Druck oder mittels eines durchgeleiteten indifferenten Gasstromes entfernt.

Kl. 12p. Nr. 263150 vom 24/12. 1911. [30/7. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Carbazoldicarbonsäure*. Es wurde gefunden, daß man an Stelle oder neben der Carbazolmonocarbonensäure auch *Carbazoldicarbonsäure* erhält, wenn man Carbazolkalium mit Kohlensäure unter Druck auf höhere Temp. erhitzt. Je nach der Höhe der Temp., des Druckes und der Dauer der Einw. verschiebt sich das Verhältnis zwischen den entstehenden SS., und zwar derart, daß bei stärkerer Einw. vorzugsweise Dicarbonsäure erhalten wird; die Rk. kann auch so geleitet werden, daß ausschließlich Dicarbonsäure gebildet wird. Eine Trennung der gegebenenfalls nebeneinander gebildeten SS. gelingt leicht durch Behandlung mit k. Bicarbonatlg., welche die Dicarbonsäure löst und die Monocarbonensäure zurückläßt. Die Carbazoldicarbonsäure dient als Ausgangsstoff zur Darst. von Farbstoffen. *Carbazoldicarbonsäure* bildet ein weißes Pulver, schm. über 340° unter Zers.; sie ist außerordentlich wl. in W., verd. SS., A., Eg., Nitrobenzol, Phthalsäurediäthylester, selbst bei Siedehitze, und so gut wie unl. in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (auch in Ä.). Beimengung von Monocarbonensäure erhöht die Löslichkeit bedeutend. Aus ihrer Lsg. in konz. Schwefelsäure ist die Dicarbonsäure durch W. fällbar. Sll. in Alkalilaugen, auch in Ammoniak und Natriumcarbonat, bei feiner Verteilung selbst in k. Natriumbicarbonatlg. Mit Phosphor-pentachlorid erhält man ein Dichlorid F. 242°, aus der Carbazol-C-monocarbonensäure ein Chlorid F. 175°.

Kl. 17g. Nr. 262728 vom 12/9. 1911. [19/7. 1913].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 9/5. 1911 ist anerkannt.)

George François Jaubert, Paris, *Verfahren und Einrichtung zum Zerlegen atmosphärischer Luft und Gewinnen ihrer Bestandteile in reinem Zustande*, dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise verflüssigte Luft vor ihrer Einleitung in die Rektifikationskolonne durch einen besonderen Kühlprozeß unter den Kp. des Stickstoffs abgekühlt wird, zum Zweck, einerseits die gänzliche Verflüssigung des Sauerstoffs und des Stickstoffs unter gleichzeitiger Abscheidung der leichten *seltenen Gase*, andererseits die völlige Zerlegung der fl. Luft in reinen *Stickstoff* und reinen *Sauerstoff* in der Rektifikationskolonne zu erzielen. Wenn bei dem Kühlprozeß ein Gas ohne Sauerstoffgehalt verwendet wird, können die Verdichtersylinder mit Öl geschmiert werden.

Kl. 18a. Nr. 262968 vom 1/9. 1910. [29/7. 1913].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 3/9. 1909 ist anerkannt.)

Erik Algot Berglöf, Chicago, V. St. A., *Verfahren und Ofen zur Gewinnung von Metallen, insbesondere von Eisen, unmittelbar aus Erzen* mittels reduzierender Gase in zwei Stufen, in deren ersterer das Erz bei einer unter der Schmelzhitze des Metalles liegenden Temp. reduziert und nach beendeter Reduktion so hoch erhitzt wird, daß ausschließlich die schlackenbildenden Bestandteile des Erzes geschmolzen werden und beseitigt werden können. Das Erz und das Reduktionsgas werden bei einer Temp. niedriger als 900° gehalten, als Reduktionsgas wird

ein praktisch von Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure freies Gas verwendet, und es wird sowohl während der Reduktion, als auch während der Schmelzung der Zutritt von Sauerstoff und anderen oxydierenden Stoffen zu dem Erz verhindert.

**Kl. 21b. Nr. 262924** vom 24/12. 1912. [18/7. 1913].

Franz Fischer, Charlottenburg, *Thermoelement*. Es ist gefunden worden, daß es unter den im Handel vorkommenden Siliciumsorten auch Stücke gibt, die positiv gegen Kupfer sind, und daß es durch Schmelzen von negativem Silicium bei Ggw. starker Basen möglich ist, positives *Silicium* zu erzeugen, so daß man in der Lage ist, aus Silicium allein, indem man positives u. negatives Silicium miteinander verbindet und die Berührungsteile erhitzt, Elektrizität zu erzeugen. Man erhält mit einem Thermoelement, welches aus zwei verschiedenen Siliciumsorten aufgebaut ist, bei etwa 600° eine Spannung von annähernd 0,5 Volt.

**Kl. 21f. Nr. 262928** vom 16/8. 1911. [21/7. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 262078.)

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zum Ziehen von Wolframdraht für elektrische Glühlampen*, dadurch gekennzeichnet, daß als Schmiermittel eine oder mehrere Wolframverb. in Suspension verwendet werden, welche beim Glühen für sich oder in geeigneter Atmosphäre nur Wolfram auf dem Draht zurücklassen. Es ergibt sich hieraus der Vorteil, daß durch das Schmiermittel nicht fremde Bestandteile in den Draht gelangen, welche ihn in schädlicher Weise verunreinigen würden. Als geeignete Wolframverb. kommt insbesondere das *Wolframsulfid*,  $WS_2$ , in Betracht, welches nach verschiedenen Herstellungsverf. in Gestalt eines weichen Pulvers, bezw. weicher, abfärbender, feiner, graphitähnlicher Krystalle erhalten werden kann. Eine weitere, als Schmiermittel geeignete Verb. ist die von PACZ angegebene kolloidale, organische Wolframverb., welche dadurch gewonnen wird, daß Ammoniumwolframat oder eine andere ähnliche Wolframverb. mit Pyrogallol oder einem anderen mehrwertigen Phenol zusammengebracht u. die gebildete kolloidale, organische Wolframverb. durch Schwefelsäure oder einen anderen Elektrolyten gefällt wird. Diese Wolframverb. dürfte die Zus.  $H_6W_2C_2O_3$  haben u. zerfällt beim Erhitzen im Vakuum oder im Wasserstoffgas oder in anderer geeigneter Gasatmosphäre in Wolfram und entweichende Gase.

**Kl. 22a. Nr. 263192** vom 2/2. 1912. [30/7. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß man wertvolle Beizenfarbstoffe dadurch erhält, daß man die Diazoverbb. der o-Aminophenolsulfosäure oder ihrer Substitutionsprodd. auf Acidyl-1,7-aminonaphthole einwirken läßt. Die Prodd. liefern beim Nachchromieren bedeutend blauere bis grünere Töne als die analogen Prodd. aus  $\beta$ -Naphthol. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von 4-Chlor-2-aminophenol-6-sulfosäure und Acetyl-1,7-aminonaphthol.

**Kl. 22b. Nr. 262788** vom 11/8. 1911. [17/7. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 240080; früheres Zus.-Pat. 251350; C. 1912. II. 1321.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Es wurde gefunden, daß grau bis oliv färbende wertvolle Küpenfarbstoffe entstehen, wenn man  $\alpha$ -Polyanthrimide, die mehr als drei Anthrachinonkerne enthalten, mit Aluminiumchlorid behandelt und die so erhältlichen Farbstoffe event. nachträglich oxydiert. Man erhält so aus  $\alpha$ -Tetranthrimid ( $\alpha, \alpha$ -Dianthrachinonyl-4,4'-diamino-1,1'-dianthrimid) olivgrau, aus

*Pentanthrimid* (*Tetra- $\alpha$ -anthrachinonyl-1,4,5,8-tetraminoanthrachinon*) oliv färbende Küpenfarbstoffe. Die Färbungen zeichnen sich durch vorzügliche Echtheitseigenschaften aus. Das aus 4,4<sup>1</sup>-Diamino-1,1<sup>1</sup>-dianthrimid und 1-Chloranthrachinon dargestellte *Tetranthrimid* (1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-Dianthrachinonyl-4,4<sup>1</sup>-diamino-1,1<sup>1</sup>-dianthrimid) bildet ein schwarzviolett, auch in kochendem Nitrobenzol beinahe vollständig unl. Pulver. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Zusatz von Borsaure allmählich blau. Mit alkal. Hydrosulfit gibt der Körper eine braune Küpe, die Baumwolle so gut wie nicht anfärbt. Das aus 1-Aminoanthrachinon u. 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon dargestellte *Pentanthrimid* (*Tetra- $\alpha$ -anthrachinonyl-1,4,5,8-tetraminoanthrachinon*) stellt ein schwarzes Pulver dar, in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe l. Auf Zusatz von Formaldehyd wird diese Lsg. grün.

Kl. 22b. Nr. 263078 vom 13/8. 1912. [28/7. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Es hat sich gezeigt, daß Halogenanthrachinonacridone, die drei oder mehr Atome Halogen im Molekül enthalten, durch Behandlung mit organischen oder anorganischen Basen oder deren Salzen mit schwachen SS., zweckmäßig bei Ggw. von Kupferverb. als Katalysatoren, in halogenärmere Prodd. übergeführt werden können. Diese sind Küpenfarbstoffe von wertvollen Nuancen u. hervorragenden Echtheitseigenschaften; sie sind ferner als Ausgangsmaterialien zur Darst. anderer Küpenfarbstoffe von Wert. Das nach Pat. 258561 (C. 1913. I. 1557) erhältliche rotviolett färbende *Trichloranthracridon* gibt beim Erhitzen mit Nitrobenzol, Natriumacetat u. Kupferoxyd einen 16,7% Chlor enthaltenden Farbstoff, der Baumwolle aus violetter Küpe in klaren, gelbstichig roten Tönen anfärbt.

Kl. 22i. Nr. 262956 vom 15/1. 1911. [26/7. 1913].

Pneudichtol-Gesellschaft, m. b. H., Hannover, *Kitt für Fahrradluftreifen u. dergl.*, bestehend aus einem Gemisch von in Wasser gelöstem Gummi arabicum, weißem Dextrin, Antimonpentasulfid, Chlormagnesium und Talkum.

Kl. 26a. Nr. 263025 vom 15/7. 1911. [30/7. 1913].

General Reduction, Gas and By Products Company, New York, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kohlen- und Wassergas im Dauerbetriebe*, nach dem die Rohstoffe vorübergehend auf eine zwischen 400 und 500° liegende Temp. erhitzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die kohlenstoffhaltigen Rohstoffe der zwischen 400 und 500° liegenden Temp. unter gesonderter Ableitung der Gase so lange unterworfen werden, daß mit den bei dieser Temp. flüchtigen Bestandteilen möglichst alles Ammoniak in unzersetztem Zustande entweicht.

Kl. 26d. Nr. 262979 vom 27/9. 1911. [28/7. 1913].

Karl Burkheiser, Hamburg, *Verfahren zum Entfernen von Schwefelwasserstoff aus Gasen unter Verwendung von Alkalilösungen als Absorptionsmittel*, dadurch gekennzeichnet, daß in der Alkalilsg. Eisenhydroxyd aufgeschlämmt wird, zum Zwecke, das Alkali aus den gebildeten Alkalisulfiden während des Reinigungsprozesses selbsttätig zu regenerieren. Die Alkalilsg. wird von den gebildeten Eisenschwefelverb. durch Filtration getrennt und erneut mit frischem Eisenhydroxyd auf den Wascher aufgegeben. Falls sie sich genügend mit Sulfocyanverb. angereichert hat, kann sie auch irgendeiner anderen Verwendungsstelle zugeführt werden.

Schluß der Redaktion: den 4. August 1913.