

Apparate.

Karl Lüdecke, *Der L.-Kühler*. Verbesserung des früher (Chem.-Ztg. 29. 1282; C. 1906. I. 205) beschriebenen Kühlers mit Kugelinnenkühlung in der Richtung, daß beim Abdestillieren keine Fl. in der Wölbung des Kühlmantels zurückbleibt. Dieses wird erreicht dadurch, daß Anfang und Ende des Kondensrohres nicht konzentrisch, sondern seitlich einander am Mantel gegenüberliegen. — Zu beziehen von Gebr. MUENCKE, Berlin NW 6, Schumannstr. 2. (Chem.-Ztg. 37. 838. 12/7.)

BLOCH.

F. H. und P. V. Dupré, *Apparat für gleichbleibende Temperatur*. Vf. haben bei der Konstruktion des App. davon Gebrauch gemacht, daß der Kp. des W. mit dem Drucke, unter dem es sich befindet, steigt u. fällt u., solange der Druck gleich bleibt, sich selbst nicht ändert. Der App. besteht demnach aus einem Kochkessel von der notwendigen Stärke, der mit einem Rückflußkühler, einem Druckkessel u. einem Schraubenventil in Verbindung steht. In den Kochkessel werden die auf gleichbleibende Temp. zu erhaltenden Behälter eingebaut. Der Kochkessel ist zu etwa $\frac{1}{3}$ mit W. gefüllt; er wird mit Gas erhitzt, und es hat sich gezeigt, daß die Größe der Flamme unbeschadet der Gleichmäßigkeit der Temp. des W. innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken kann. Wenn das W. kocht, wird die Luft aus dem Kochkessel in den Druckkessel getrieben, und man hat es dann mittels des Schraubenventiles ganz in der Hand, auf einen der jeweils gewünschten Temp. entsprechenden Druck einzustellen. Für Temp. unter 100° ist der Druckkessel mehr oder weniger zu evakuieren. Die Temp. des Kühlwassers ist auch von Einfluß auf die Temp. des App.; bei 100° verursacht eine Schwankung jener um 1° , Unterschiede dieser um etwa $0,1^{\circ}$; bei höheren Temp. macht sich diese Einw. mehr, bei niederen weniger fühlbar. Es gelang bei gleichmäßiger Gaszufuhr und gleichmäßiger Temp. des Kühlwassers, während einer Stunde die Temp. des App. innerhalb $0,001^{\circ}$ gleichmäßig zu halten. Vf. meinen, daß dies auch für längere Zeit möglich sein wird. In dem App. sind Temp. zwischen 25 u. 145° gehalten worden. (The Analyst 38. 308—11. Juli. [7/5.*].)

RÜHLE.

Ludwig Stuckert und Max Enderli, *Eine Bombe mit Rührwerk für hohe Drucke und Temperaturen und ein neues Hochdruckreduzierventil*. Die vorliegende Konstruktion, die durch eine Abbildung genau erläutert wird, ermöglicht die Ausführung von Verss. bei hohen Drucken u. Temp., bei denen eine Fl. dauernd mit einem Gas gesättigt werden soll. Alle Dichtungen sind nach dem von HABER u. ROSSIGNOL benutzten Verf. ausgeführt; ein aus Metall gefertigter WITTScher Rührer kann gasdicht mit einer Tourenzahl von 2100 Umdrehungen pro Minute bewegt werden. Der höchste angewendete Druck betrug 80 Atm., die höchste Temp. 200° . Als Ventile wurden nicht die gebräuchlichen ROSSIGNOLschen Ventile benutzt, sondern eine neue Konstruktion des Mechanikers KIRCHENBAUER, die ebenfalls durch eine Abbildung erläutert wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 570—72. [15/7.] Juni. Karlsruhe. Physik. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

SACKUR.

M. J. Stritar, *Ein Apparat zur volumetrischen Synthese des Wassers*. Der App. stellt eine Verbesserung des von A. W. HOFMANN angegebenen dar. Er besteht aus einem Meßrohr, das von einem Trichterstück und einem Mantel umgeben und durch einen überspannten Quecksilberschlauch mit einem Niveauröhr luftdicht verbunden ist. Als Träger dienen zwei HOFMANNsche Stativen. Das Meßrohr, von 10—11 mm lichtigem Durchmesser und 1 mm Wandstärke, ist unten im stumpfen Winkel abgebogen; der lange Schenkel mißt etwa 63 cm, der kurze am Ende auf 6 mm lichte Weite verjüngte 5 cm. An der Knickstelle ist ein Dreiweghahn angesetzt. Über das Meßrohr wird der 53 cm lange, 4 cm weite Mantel geschoben, so daß er unten im Trichterstück ruht. Oben ist er mit je einem Tubulus zur Einführung der Poldröhre, unten mit einem abwärts gerichteten kurzen Rohr zur Einleitung des Heizdampfes versehen. (Chem.-Ztg. 37. 860. 17/7. Chem. Lab. d. Hochsch. f. Bodenkultur. Wien.)
JUNG.

A. Contassot, *Ebullioskop von hoher Genauigkeit*. Dieser App. ist dadurch vor allem ausgezeichnet, daß die Best. des Alkoholgehaltes einer Fl. in einer einzigen Operation ausführbar ist und nur 5—6 Minuten erfordert, während man bis jetzt genötigt war, zuerst den Kp. des W. zu ermitteln und dann erst die Best. selbst auszuführen, was 20—25 Minuten erfordert. — Gewöhnliche Weine sind so, wie sie sind, zu verwenden, Süßweine, süße Apfelweine und Gewürzweine sind vorher mit dem gleichen Volumen W., Likörweine, Liköre u. Spirituosen mit dem dreifachen Volumen W. zu verdünnen. Leichte Biere sind auf die Hälfte, schwere Biere auf ein Viertel zu verdünnen. — Der App. kann auch zur Best. des A. in Schlempen, Destillationsrückständen, Essiggut etc. verwendet werden. — Zu beziehen ist der im Original abgebildete App. für 175 Fr. von BREWER frères u. A. MANONCOURT Nachf., Paris, Boulevard Saint-Germain 76. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 273 bis 274. 15/7.)
DÜSTERBEHN.

A. Domergue, *Apparat zur Titration von Senfmehl*. Der App. besteht aus einem Rundkolben von 250—300 ccm Inhalt, über dessen Hals ein rechteckig gebogenes Kühlerrohr haubenförmig Übergeschliffen ist. Das Kühlerrohr ist auf der Gegenseite ebenfalls rechtwinklig gebogen und taucht 25—30 cm tief in einen graduierten Meßzylinder von 100 ccm Inhalt. Dadurch ist jede schädliche Kautschukverbindung unnötig. — In den Rundkolben bringt man Senfpulver, W., fügt nach 6 Stdn. A. und das Öl zu, destilliert im Glycerinbad und leitet das Destillat direkt auf das Niveau von im Meßzylinder enthaltenen 10 ccm Ammoniaklsg. Man destilliert unter fortwährendem Senken des Meßzylinders 60—65 ccm Destillat über, fügt 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlsg. zu, füllt mit W. auf 100 ccm und verfährt weiter wie üblich. — Der App., hergestellt von den Etablissements POULENC FRÈRES, Paris, 122 Boulevard Saint-Germain, eignet sich besonders zur Ausführung mehrerer aufeinander folgender Bestst. — Der Vf. fand so, daß der Gehalt an Allylsenföhl in Senfmehl zwischen 0 u. 0,90%, hauptsächlich zwischen 0,20 u. 0,90% schwankt. — Das Aussehen von Senfkörnern gibt keinen Anhalt für ihren Gehalt an Öl; auch bei ihnen ist es unerläßlich, das Allylsenföhl zu bestimmen. — Es ist wünschenswert, daß der Gehalt der in verschiedenen Anstalten gebrauchten Senfmehle einheitlich festgesetzt würde, und zwar auf 0,70% des entöhlten Mehles. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 271—73. 15/7.)
BLOCH.

Rudolf Heinz, *Absorptions- und Reaktionstürme für die chemische Großindustrie*. Der Vf. empfiehlt zur Füllung von Absorptions- und Reaktionstürmen die GUTTMANNschen Zellenkörper, die bei großer Oberfläche 71% freien Hohlraum für die Gase übrig lassen. Die Zellenkörper werden von der Deutschen Steinzeugwaren-

fabrik in Friedrichsfeld i/B. hergestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 419—22. 18/7. [16/6.] Hannover) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Fritz Reiche, *Die Quantentheorie*. Im Anschluß an den Verhandlungsbericht des Solvay-Kongresses (Brüssel 1911) gibt der Vf. eine zusammenfassende Übersicht über die Quantentheorie und ihre großen Erfolge auf dem Gebiete der Strahlung, der spezifischen Wärme fester Stoffe, der Röntgenstrahlung, Elektronenemission etc. (Die Naturwissenschaften 1. 549—53. 6/6. u. 568—72. 13/6. Berlin.)

SACKUR.

Alfr. Oppé, *Tautomerie und Desmotropie*. Eingehender zusammenfassender Bericht über die genannten Erscheinungen, behandelnd Grundbegriffe, Arbeitsweisen u. Forschungsergebnisse, mit vielen unter Berücksichtigung aller grundlegenden Arbeiten ausgewählten Zitaten nach Zeitschriften und Dissertationen. (Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik 10. 368—405. Juli. [9/5.] Aachen. Sep. vom Vf.)

BLOCH.

Ernst Cohen und R. B. de Boer, *Piezochemische Studien. IX. Ein Druckautomat für hohe Drucke*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 19. 132; Ztschr. f. physik. Ch. 75. 257; C. 1911. I. 607; 1913. I. 986.) Es wird ein App. beschrieben und abgebildet, der erlaubt, hohe Drucke bis 1500 Atmosphären beliebig lange Zeit mit Schwankungen von etwa 1‰ konstant zu halten. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 32—40. 1/7. [März.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.)

LEIMBACH.

Ernst Cohen und R. B. de Boer, *Piezochemische Studien. X. Der Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in kondensierten Systemen. I.* (IX. s. voransteh. Ref.) Vf. stellen die älteren Arbeiten über den Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit zusammen und besprechen sie kritisch. Alsdann haben sie ein Verf. ausgearbeitet, welches erlaubt, bei hohen Drucken bis zu 1500 Atmosphären Reaktionsgeschwindigkeiten mit derselben Genauigkeit zu messen wie bei 1 Atm. Dieses Verf. wurde angewandt beim Studium des Druckeinflusses auf die Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzuckerlsgg. in Ggw. von HCl ($\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{16}$ n.) bei 25,0°. Es zeigt sich, daß die Inversionsgeschwindigkeit bei 500 Atm. um ca. 8‰, bei 1000 Atm. um ca. 19‰, bei 1500 Atm. um ca. 26‰ herabgesetzt wird. Im Druckintervall 1—1500 Atm. läßt sich der Druckeinfluß auf die Inversionsgeschwindigkeit bei konstanter Säure- u. Zuckerkonzentration durch die Gleichung:

$\frac{dlk}{dp} = \text{Konst.}$ oder durch die lineare Gleichung: $k_p = a + bp$ beschreiben.

Gleiche Druckintervalle liefern gleiche Geschwindigkeitsquotienten. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 41—82. 1/7. [März.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.)

LEIMBACH.

Ernst Cohen, *Piezochemische Studien. XI. Die Gültigkeit des ersten Faraday'schen elektrolytischen Gesetzes bei hohem Druck* (X. s. voransteh. Ref.) Es wird ein Coulometer beschrieben, daß sich zu Messungen bei hohen Drucken eignet, außerdem werden die Verss. mitgeteilt, welche, wie schon früher (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 132; C. 1913. I. 986) mitgeteilt, beweisen, daß das FARADAYSche Gesetz auch unter hohem Drucke mit einer Genauigkeit von 1—17000 gültig bleibt. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 83—90. 1/7. [20/4.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.)

LEIMBACH.

J. Bonssinesq, *Gleichungen des dynamischen Gleichgewichtes der Oberflächenschicht, welche eine Flüssigkeit von einem Fluidum trennt*. Theoretische Darlegungen, die im Original nachzusehen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 7—13. [7/7*.]

MEYER.

Nicolas de Kolosowski, *Thermochemische Untersuchungen über die Auflösung*. III. (Vgl. S. 204.) 1. *Auflösung der Alkalihalogenide*. J. THOMSEN hat gezeigt, daß der Unterschied zwischen den *Auflösungswärmen der Nitrate, Chloride, Bromide und Jodide von Kalium und Natrium in reinem Wasser* eine fast konstante Größe ist, die sich zwischen 3131 u. 3260 cal. bewegt. Es wurde nun als Lösungsmittel ein Gemisch von 200 H₂O und 40 C₂H₅OH benutzt. Die Unterschiede der *Auflösungswärmen* sind dann NaNO₃-KNO₃ = 2914 cal., NaCl-KCl = 3068, NaBr-KBr = $\frac{3}{2}$ ·3012 cal. und NaJ-KJ = 2·3112 cal.

2. *Auflösung in wässerigem Methylalkohol*. Auch bei der *Auflösung der Alkalisalze* in einem Gemisch von 200 H₂O und 50 CH₃OH trat das additive Verhalten der *Auflösungswärmen* zutage.

	NO ₃	Cl	Unterschied
K	—9300	—5429	—3871
Na	—6064	—2235	—3829
Unterschied	—3236	—3194	

3. *Sich abkühlende Gemische*. Bei der *Auflösung* von 30 Teilen *Natriumchlorid* in 100 Wasser tritt eine *Temperaturerniedrigung* von 2,5° auf, in 100 Alkohol von 5,5°, so daß der Unterschied —3,0° beträgt. Beim *Rohrzucker* sind die entsprechenden Zahlen für 100 Tle. Zucker 2,4 und 5,5°, so daß der Unterschied —3,1° beträgt; bei 100 Tln. *Ammoniumnitrat* sind die entsprechenden Zahlen 25,5, 19,0, +6,5°, bei 50 Tln. *Kaliumnitrat* 10,9, 4,1 u. +6,8°. Die *Temperaturerniedrigung* bei der *Auflösung* von 100 Tln. *Phenol* in 100 Tln W. beträgt 6,4°, in 100 Tln. 33,83%ig. A. 18,4°, in 100 Tln. 95%ig. A. 14,4°, von 200 Tln. *Phenol* in 100 Tln. 95%ig. A. 22,5°. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913. 329—39. Januar. [5/4.*] St. Petersburg.) MEYER.

Nicolas de Kolosowski, *Thermochemische Untersuchungen über die Auflösung*. IV. (Vgl. das vorsteh. Ref.) Um entscheiden zu können, ob der Unterschied der *Auflösungswärmen* in W. und in A. mit der *Änderung des Dissoziationsgrades der Elektrolyte* zusammenhängt, wurden die *Auflösungswärmen* einiger *Nichtelektrolyte* gemessen und mit denen von *Elektrolyten* verglichen.

Substanz	Auflösungswärme		Unterschied
	in 200 Tln. Wasser	in 200 Tln. Wasser u. 40 Tln. Alkohol	
Tannin	+325	+206	—119
KJ	—5110	—6076	—966
NaJ	+1220	+151	—1069
KBr	—5080	—6384	—1304
KNO ₃	—8234	—9785	—1551
NaBr	—190	—1866	—1676
Glycerin	+1339	—412	—1751
NaNO ₃	—5103	—6871	—1768
KCl	—4440	—6239	—1799
Phenol	—2730	—4378	—1848
NaCl	—1230	—3171	—1941
Rohrzucker	—913	—4290	—3377

Ein Unterschied zwischen *Elektrolyten* und *Nichtelektrolyten* ist also nicht vorhanden.

Neue Beweise für die Existenz von Hydraten im gelösten Zustande. Die Auf-

lösungswärme des Phenols in W. ist geringer als die in W.-A.-Gemischen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß W. und A. eine Verb. miteinander gebildet haben. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913. 340—57. 5/4. [Februar.] St. Petersburg.) MEYER.

W. Herz und W. Rathmann, *Anwendungen des Verteilungssatzes*. Die Vf. haben die Verteilung von Brom, Jod, Phenol und Aceton zwischen W. und einigen chlorierten Kohlenwasserstoffen untersucht (Trichloräthylen, Tetrachloräthylen, Tetrachloräthan u. Pentachloräthan). Es ergab sich, daß der einfache Verteilungssatz nur in wenigen Fällen erfüllt ist, daß man vielmehr die B. von polymerisierten Molekeln oder von Verb. zwischen gelöstem Stoff und organischem Lösungsmittel annehmen muß. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 552—55. 15/7. [11/5.] Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Hans von Halban, *Die Rolle des Lösungsmittels in der chemischen Kinetik. II*. Vf. hat früher lediglich auf Grund von Schätzungen und Analogieschlüssen die Ansicht vertreten, daß sich die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Lösungsmittel keinesfalls auf die Löslichkeit der reagierenden Stoffe zurückführen lasse (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 129; C. 1909. II. 1186). In vorliegender Arbeit wird die Frage nach der Rolle des Lösungsmittels genau untersucht für die Rk. zwischen *p*-Nitrobenzylchlorid und Trimethylamin, beides Verb., für die sich Löslichkeit u. Reaktionsgeschwindigkeit bei derselben Temperatur, 25°, messen läßt. Die Löslichkeit des *p*-Nitrobenzylchlorids bei 25° (Mol. pro Liter) ist in Methylalkohol 0,39, Äthylalkohol 0,31, Propylalkohol 0,25, Amylalkohol 0,20, Butylalkohol 1,12, Essigsäure 0,97, Aceton 3,07, Acetophenon 2,54, Paraldehyd 1,23, Äther 0,85, Acetonitril 2,87, Nitromethan 2,87, *o*-Nitrotoluol 2,40, Nitrobenzol 2,66, Äthylacetat 2,19, Äthylbenzoat 1,98, Äthylnitrat 2,31, Isoamylbromid 0,66, Brombenzol 2,5, Chloroform 2,70, Tetrachlorkohlenstoff 0,52, Benzylchlorid 1,99, α -Bromnaphthalin 2,03, *n*-Hexan 0,049, Isopentan 0,028, Benzol 2,14. Die Löslichkeit des Trimethylamins als Quotient aus der Konzentration in der Lsg. und im Gasraum beträgt in Methylalkohol 711, Äthylalkohol 471, Propylalkohol 472, Amylalkohol 385, Benzylalkohol 1308, Aceton 76,7, Acetophenon 57,9, Äther 53,3, Acetonitril 63,7, Nitromethan 56,5, *o*-Nitrotoluol 54,7, Nitrobenzol 53,1, Äthylacetat 84,5, Äthylbenzoat 76,2, Chloroform 598, α -Bromnaphthalin 47,0, Hexan 75,0, Benzol 109. Die Löslichkeit des Triäthylamins in Hexan 2160, in Nitromethan 400. Die ebenfalls bestimmten Dampfdruckkurven der Gemische Äthyljodid + *n*-Hexan und Äthyljodid + Nitromethan weisen Maxima auf.

Die Messung der Geschwindigkeit der Rk. zwischen *p*-Nitrobenzylchlorid und Trimethylamin in Hexan, Äther, Benzol, Äthylacetat, Propylalkohol, Amylalkohol, Äthylalkohol, Äthylbenzoat, α -Bromnaphthalin, Chloroform, Methylalkohol, Benzylalkohol, Aceton, *o*-Nitrotoluol, Acetophenon, Nitrobenzol, Acetonitril, Nitromethan zeigt jeweils, daß es sich um eine ungestörte Rk. II. Ordnung handelt. Das Prod. der Löslichkeiten des *p*-Nitrobenzylchlorids und des Trimethylamins variiert, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nur wenig mit dem Lösungsmittel. Infolge dessen zeigen die durch Multiplikation dieses Prod. mit der Geschwindigkeitskonstante erhaltenen VAN'T HOFFSchen Konstanten in großen Zügen dieselbe Variation mit dem Lösungsmittel wie die gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten. Es ist also bei dieser Rk. nicht möglich, den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch die VAN'T HOFFSche Zerlegung auf einen gleichgewichtsverschiebenden Einfluß zurückzuführen. Dieses Ergebnis kommt noch schärfer zum Ausdruck, wenn man auch diejenigen Lösungsmittel mit betrachtet, für welche das Löslichkeitsprod. der reagierenden Stoffe stark abweichende Werte ergibt.

Bei der Rk. zwischen *Jodäthyl* und *Triäthylamin* ist zwar für die Lösungsmittel *n*-Hexan und Nitromethan die Variation der Konstanten etwas geringer als diejenige der gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten; doch kann auch hier von einer Ausschaltung des Lösungsmiteleinflusses durch die VAN'T HOFF'sche Zerlegung keine Rede sein. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit scheint vielmehr ausgesprochen katalytischer Natur zu sein. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 129—59. 18/7. [Mai.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

W. P. Dreaper, *Reaktionen in wässrigen und kolloidalen Systemen*. Unterss. über Krystallisationserscheinungen bei der Diffusion wss. Lsgg. ineinander, bei deren Mischung unl. Ndd. (PbCl_2 , PbSO_4 , BaSO_4 u. a.) entstehen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 678—84. 15/7. [2/6.].) RÜHLE.

Rudolf Ehrenberg, *Zur Lehre von der Gelatinequellung in wässrigen Lösungen*. Vf. hat Quellungsverss. an *Gelatine* unter Anwendung verd. Lsgg. angestellt, deren Gefrierpunktserniedrigung ungefähr der von Körpersäften entsprach. Dabei ergab sich eine merkliche Abhängigkeit der Wrkg. von den Konzentrationsbereichen. Bei den niederen Konzentrationen war die Reihenfolge der Salze ihrer Wrkg. nach gerade umgekehrt wie bei den höheren. Für Na_2SO_4 und NaCl liegen die Verhältnisse z. B. so, daß bis 0,2-n. das Sulfat stärker quellungsfördernd wirkt, bei 0,4-n. schon hinter dem Chlorid zurückbleibt und bei 0,6 sogar entquellend wirkt, im schroffen Gegensatz zur stark quellungsfördernden einer 0,6-n. NaCl -Lsg.

Besonders eigenartig gestalteten sich die Verhältnisse, als das Verhalten von *Gelatine* untersucht wurde, die von vornherein mit den verschiedenen Lsgg. von Salzen und von Dextrose angesetzt war. Dabei wirkten die in der *Gelatine* gelösten Substanzen ebenso, als ob sie in der Außenlsg. wären. In der Tat ließ sich nachweisen, daß sie herausdiffundieren. Diese Erscheinungen lassen an einen Einfluß des „Gefälles“ denken; eine einfache osmotische Deutung ist allerdings ausgeschlossen. Für den Einfluß des Gefälles sprechen eine Reihe von Beobachtungen, z. B., daß *Gelatine*, die in S. oder Base gequollen ist, danach in reinem W. bedeutend verstärkt weiter quillt, daß mit $\frac{1}{100}$ -n. HCl bereitete *Gelatine* in W. stärker quillt als Neutralgelatine, daß $\frac{1}{10}$ -n. HCl -*Gelatine* in $\frac{1}{100}$ -n. HCl stärker quillt als in $\frac{1}{10}$ -n. HCl u. ähnliche Beobachtungen mehr. Dagegen gibt es auch Quellungserscheinungen, die durch das Gefälle nicht zu erklären sind, z. B., daß Kochsalzgelatine in einer gleich konz. NaCl -Lsg. stärker quillt als in der schwächeren oder stärkeren Lsg. Vf. neigt zur Annahme mehrerer nebeneinander herlaufender Vorgänge, wobei auch osmotische Prozesse mitwirken könnten. Verss., durch Messung der Potentialdifferenzen zwischen *Gelatine* und Lsg. elektrische Vorgänge als Ursachen der geschilderten Quellungserscheinungen zu erkennen, sind nicht geglückt. (Biochem. Ztschr. 53. 356—90. 21/7. [4/6.] Göttingen. Physiol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

W. O. Herrmann, *Elektrochemie*. Bericht über die Fortschritte in den letzten 6 Jahren. (Chem.-Ztg. 37. 749—50. 24/6. 779—80. 1/7. 792—94. 3/7. 811—12. 8/7. 875—76. 22/7. 918—20. 31/7. 935—36. 5/8.) FÖRSTER.

Gerhard C. Schmidt, *Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen*. (2. Abhandlung.) (Ann. d. Physik [4] 35. 401; C. 1911. II. 505.) In einer ersten Mitteilung war festgestellt worden, daß die Dämpfe der Zink- u. Cadmiumhalogenide ein erhebliches elektrisches Leitvermögen besitzen, daß dieses sich aber mit der Zeit ändert. Die früheren Verss. wurden fortgesetzt vor allem zu dem Zwecke, die Ursache dieser zeitlichen Änderung festzustellen. Durch zahlreiche systematische Verss. gelang es, zu beweisen, daß man konstante Werte für die Leit-

fähigkeit erhält, wenn sich die Oberfläche der festen Salze, deren Dämpfe das Leitvermögen verursachen, nicht ändert. Die Zunahme der Leitfähigkeit, die zu Beginn einer Beobachtungsreihe häufig gefunden wird, rührt daher, daß der Dampf nur allmählich zu den Elektroden gelangt, die Abnahme dagegen rührt von einer Verminderung der Oberfläche oder von einer Verarmung an Dampf her. Bei abnehmendem Druck nimmt die Leitfähigkeit zuerst ab und dann sehr stark zu; mit wachsender Temp. nimmt sie sehr stark zu. Durch diese Feststellungen wurde es notwendig, die in der ersten Abhandlung aufgestellte Hypothese zu modifizieren. An der Spaltung des Dampfes in Ionen wird festgehalten, doch erweist es sich als unnötig, weitere Umsetzungen der Ionen anzunehmen. (Ann. der Physik [4] 41. 673—708. 17/7. [11/4.]. Münster i. W. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

D. Reichinstein, *Ein methodologischer Fehler*. Der Vf. hat vor einiger Zeit gefunden, daß die *anotische Polarisation einer Cu/Cu⁺⁺-Elektrode* mit steigendem Säuregehalt fällt (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 850; C. 1912. I. 1714). Dieses Resultat wurde jedoch durch einen Fehler der Versuchsanordnung vorgetäuscht, da die gemessene Polarisation sich als OHMScher Widerstand zwischen der Arbeitselektrode und der Vergleichselektrode herausstellte. Mißt man mit der HABER-LUGGINSchen Capillare, so ist die Polarisation der Anode vom H⁺-Ionengehalt des Elektrolyten weitgehend unabhängig. Dagegen ist dieser, wie neue Verss. in Übereinstimmung mit GOEBEL (Dissertation, Dresden 1912) zeigten, von Einfluß auf die kathodische Polarisation. Um die *Polarisationsverhältnisse an der Anode* zu erklären, kann man annehmen, daß sich an dieser eine Metallsauerstofflegierung bildet, die auf das Grundmetall eine auflösende Wrkg. ausübt. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 518—20. 1/7. [4/5.]) SACKUR.

D. Reichinstein, *Beitrag zur Theorie der chemischen Polarisation der umkehrbaren Elektroden. Das anodische Verhalten von Hg-Cu- und Ag-Cu-Legierungen*. Der erste Teil der Abhandlung enthält eine theoretische Auseinandersetzung über positive und negative Depolarisatoren, die im Referat nicht wiederzugeben ist. Im 2. Teil wird als Beispiel für negative Depolarisatoren das anodische Verhalten von Cu-Legierungen experimentell behandelt (unter Mitwirkung von A. Bürger) (vgl. auch vorsteh. Ref.). Es wird die anodische Polarisation einer Cu-Elektrode in schwefelsaurer und neutraler Cu-SO₄-Lsg. mit wachsender Stromstärke untersucht, und ferner nach Legierung der Elektrode mit Hg und Ag. Der Säuregehalt erwies sich nahezu einflußlos, desgleichen das Amalgamieren mit Hg und HNO₃. Reibt man dagegen trockenes Hg in die Cu-Elektrode ein, so steigt die Polarisierbarkeit beträchtlich, und ebenso nach Eintauchen der Cu-Elektrode in eine cyanalische Ag-Lsg. Der zeitliche Verlauf der Polarisation dieser stark polarisierbaren Elektroden bei konstanter Stromstärke zeigt einen komplizierten Verlauf; in manchen Fällen sinkt die Polarisation, in anderen steigt sie wieder nach Durchlaufen eines Minimums oder fällt nach Durchlaufen eines Maximums. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 520—30. 1/7. [4/5.]) SACKUR.

D. Reichinstein und A. Zieren, *Über den Einfluß der Zusätze von freier Schwefelsäure, sowie ihrer Neutralsalze zum Elektrolyten auf die kathodische Polarisation der Cu-CuSO₄-Elektrode*. In bekannter Weise wird der Einfluß von freier H₂SO₄ und deren Neutralsalze auf die kathodische Polarisation einer umkehrbaren Cu-Elektrode gemessen. Es ergab sich, daß die Stromdichtespannungskurve in neutraler Lsg. ganz anders verläuft als bei einem merklichen Gehalt an Säure. Sowohl freie S. wie Neutralsalze rufen ein starkes Ansteigen der Polarisierbarkeit hervor. Dies wird erklärt 1. durch eine Verdrängung der Cu⁺⁺-Ionen im Elektro-

lyten an der Kathodenoberfläche und 2. durch die Annahme, daß die langsame Abscheidung der Cu-Ionen auf der Mitwirkung eines primär gebildeten Reduktionsmittels, nicht aber auf einer langsamen Nachlieferung aus den ungespaltenen CuSO_4 -Molekeln beruht. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 530—34. 1/7. [4/5.] Zürich. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Harold Hartley und William Henry Barrett, *Bemerkungen zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen*. Vergleichende Messungen des Widerstandes von Lsgg. mit einem Whethamkommutator u. mit Telephon u. Induktorium ergaben, daß der Kommutator bei 2600 Umdrehungen in der Min. um ca. 0,5% höhere Werte gibt als das Telephon. Bei mehr Umdrehungen nähern sich die Werte den mit dem Telephon gefundenen, ebenso bei größeren Widerständen. Bei sehr großen Widerständen (bis zu 250000 Ohm) treten jedoch Differenzen bis zu 5% ein. — Für die Best. der Leitfähigkeit sehr verd., wss. Lsgg. (< 0,001-n.) wurde eine *Leitfähigkeitszelle* konstruiert, welche die Lsg. vor der Verunreinigung durch Luft schützt. Die aus Borosilicatglas hergestellte Zelle besteht aus einem kurzhalsigen Kolben von ca. 300 ccm Inhalt, der durch eine übergreifende Kappe verschlossen ist; letztere trägt die eingeschmolzenen Glasröhren für die Elektroden, einen Hahnansatz für den Zutritt gereinigter Luft und einen kurzen, mit Kappe verschlossenen Ansatz zum Einführen einer Pipette. Das Umrühren erfolgt mittels der gegeneinander durch Glasstäbe festgestellten, durchlöcherten, mit grauem Pt bedeckten Elektroden durch Drehen der Kappe. In dieser Zelle bleibt der Widerstand von Leitfähigkeitswasser lange Zeit unverändert, wenn man beim Einführen einer Pipette jedesmal durch den Hahn reine Luft eintreten läßt. (Journ. Chem. Soc. London 103. 786—91. Mai. Oxford. Balliol College und Trinity College. Phys. Chem. Lab.) FRANZ.

Robert Bourdillon, *Die Darstellung von Leitfähigkeitswasser*. Im Original findet man einen Destillationsapp. abgebildet, welcher, aus einem kupfernen Kessel und Spiralrohr und einem Zinnkühler bestehend, bei einmaliger Dest. von Leitungswasser, dem 5 g KHSO_4 zugesetzt sind, 7—8 l Leitfähigkeitswasser mit weniger als $0,2 \times 10^{-6}$ reziproken Ohm liefert. (Journ. Chem. Soc. London 103. 791—95. Mai. Oxford. Balliol College u. Trinity College. Phys. Chem. Lab. Univ. College.) FRANZ.

Walter Wahl, *Optische Untersuchungen bei hohen Drucken*. Ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung für *optische Bestst.* bei hohen Drucken (vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 152; C. 1912. II. 1329), insbesondere der Anlage zur Erzeugung hoher Drucke, der Messung der letzteren, der Druckbombe zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz, des Thermostaten und der optischen Einrichtung (optische Bank und Fenster der Druckbombe). (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 708—22. 24/6. [28/2.]) BUGGE.

L. Bruner, *Wellenlänge und Reaktionsgeschwindigkeit*. Bei einer kritischen Sichtung des bisher vorliegenden Materials kommt der Vf. zu dem Schluß, daß ein spez. Einfluß der Wellenlänge auf die *Geschwindigkeit photochemischer Rkk.* nicht festzustellen ist, daß man vielmehr zunehmen muß, daß jede absorbierte Lichtmenge mit gleichem Nutzeffekt an der Reaktionsgeschwindigkeit beteiligt ist. Die entgegengesetzten Behauptungen PLOTNIKOWS (Ztschr. f. physik. Ch. 79. 641; C. 1912. II. 227), gegen die sich der Vf. scharf wendet, beruhen auf experimentellen Fehlern und theoretischen Unklarheiten. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 555 bis 558. 15/7. [21/5.] Krakau. Physik. Chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

Hans von Liebig, *Über Valenzelektronen, Farbe und Fluorescenz*. Zur Antwort des Herrn J. Stark. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 397; C. 1913. I. 2083.) Vf.

hebt nochmals ausführlich die chemischen Tatsachen hervor, die die Unzulänglichkeit der STARKSchen Theorie dartun. Er glaubt daher, daß seine eigene Hypothese über die Bewegung der Doppelbindungen den komplizierten chemischen Verhältnissen besser gerecht wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 559—70. 15/7. [31/5.*.] SACKUR.

J. Stark, *Über den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und Ionisierung. Notiz zu Abhandlungen des Herrn M. Volmer und des Herrn W. E. Pauli.* (Ann. der Physik [4] 40. 775 u. 677; C. 1913. I. 1834 u. 1856.) Vf. wendet die früher von ihm veröffentlichte Theorie auf eine Reihe neuerer Experimentaluntersuchungen an und weist einige Angriffe der Herren PAULI und VOLMER zurück. (Ann. der Physik [4] 41. 728—38. 17/7. [28/4.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Thomas Vipond Barker und James Ernest Marsh, *Optische Aktivität und Enantiomorphie der Molekular- und Krystallstruktur.* Enantiomorphie und damit optische Aktivität tritt ein, wenn eine Molekel keine Symmetrieebene, kein Symmetriezentrum und keine alternierende Symmetrieachse hat, eine gewöhnliche Symmetrieachse darf vorkommen. Die optische Aktivität eines Krystalles kann durch die Enantiomorphie der Molekel oder durch die enantiomorphe, spiralförmige Gruppierung nichtenantiomorpher Molekeln bedingt sein. Nun kann bei spiralförmiger Lagerung Enantiomorphie nicht eintreten, wenn die Schraubenachse digonal ist. Da aber im rhombischen, monoklinen u. triklinen System nur digonale Schraubenachsen möglich sind, so muß die in diesen Systemen auftretende optische Aktivität durch Enantiomorphie der Molekeln hervorgerufen werden, was für Seignettesalz, Rohrzucker, Rhamnose und Weinsäure zutrifft, aber ebenso auch für Magnesiumsulfat, Mononatriumphosphat, SCHLIPPESCHES Salz, Natriumuranylacetat, Natriumchlorat und Natriumbromat gelten muß. Die Ableitung enantiomorpher Konfigurationen für diese Stoffe kann nach der WERNERSchen Koordinationslehre (Journ. Chem. Soc. London 101. 2484; C. 1913. I. 1056) erfolgen. Schreibt man die Formel des *Magnesiumsulfats* unter Aufnahme des sogenannten Konstitutionswassers in den Komplex $[\text{SO}_3 \cdot 2\text{OH}]\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und nimmt man O als koordinativ zweiwertig an, so ergibt sich eine kubische Koordinationsfigur, welche bei transstellung der OH enantiomorph ist. Analog erhält man für *Mononatriumphosphat* $[\text{PO}_3 \cdot 2\text{OH}]\text{NaH}_2$. Für das *Schlippesche Salz* und für *Natriumuranylacetat* bleiben verschiedene Möglichkeiten wegen der Unsicherheit über die Zus. des Komplexes. Das Einbeziehen des Konstitutionswassers beim Magnesiumsulfat scheint gerechtfertigt, da wasserfreie Sulfate nicht opt.-akt. sind mit Ausnahme des KLiSO_4 , das aber hexagonal kristallisiert und somit eine sechszählige Schraubenachse haben kann. NaClO_3 und NaBrO_3 haben oktaedrische Konfiguration, die bei dreifach zweiwertiger Substitution enantiomorph wird. Die Inaktivität dieser Salze in wss. Lsg. ist durch Autoracemisation zu erklären. — NaClO_3 ist bei höherer Temp. dem NaNO_3 isomorph, beide Salze müssen daher ähnliche Konstitution haben; das opt.-inakt. NaNO_3 muß dann eine rac. Verb. sein, und die Dimorphie des NaClO_3 der des Natriumammoniumtartrats entsprechen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 837 bis 847. Mai. Oxford. Univ. Museum. Chem. and Mineralog. Departments.) FRANZ.

Cecil L. Horton, *Die Waldensche Umkehrung.* Für die bei der WALDENSchen Rk. benutzten Reagenzien besteht die Regelmäßigkeit, daß, mit Ausnahme des stets gleichwirkenden PCl_5 , der Einfluß auf den Drehungssinn des aktiven Stoffes bei gerader Anzahl freier Carboxyle entgegengesetzt ist dem bei ungerader Anzahl. Unter 26 Beispielen führt nur die Einw. von NH_3 auf d- α -Bromisovaleriansäure zu

l-Valin, während d-Valin der Regel nach zu erwarten wäre. (Chem. News 108. 37. 25/7.) FRANZ.

Emil Kohl, *Über eine Beziehung zwischen den beiden spezifischen Wärmen einiger fester Körper*. Nimmt man an, daß die VAN DER WAALSSche Gleichung auch für den festen Zustand gilt, und daß die Energie eines Körpers eine vom Aggregatzustand unabhängige Funktion der Temperatur ist, so kann man für die Differenz der beiden spezifischen Wärmen eines festen Stoffes die Gleichung:

$$c_p - c_v = \frac{3\alpha a r d}{d_s - d_f}$$

ableiten. Hier bedeutet α den linearen Ausdehnungskoeffizienten, a das Atomgewicht, r die Schmelzwärme, d die Dichte und d_s u. d_f die Dichten von fester u. fl. Phase an F. Nach dieser Formel werden die Größen $c_p - c_v$ für eine große Zahl von Metallen, sowie für S und P berechnet, und es ergibt sich, daß sie für die festen Metalle stets zwischen 3 u. 4 cal. für die Atomwärme liegen. Da die Größen von c_p in der Nähe von 6 liegen, so ergibt sich für c_v etwa 3, was dem Werte für ein einatomiges Gas entspricht. Für S und P ergibt sich $c_p - c_v = 1,9$ und daher c_v ebenfalls gleich ca. 3, da c_p bei diesen Stoffen viel kleiner als 6 ist. Setzt man an Stelle der Gleichung von VAN DER WAALS die von EISENMANN ein (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 14. 769), so erhält man nur geringfügige Abweichungen von der obigen Formel. Der Vf. glaubt, daher aus seinen Berechnungen schließen zu dürfen, daß für den festen u. fl. Zustand dieselbe Zustandsgleichung gilt. (Monatshefte f. Mathematik u. Physik 14. 197—208. 10/7. Wien. Sep. v. Vf.)

SACKUR.

Moritz Kohn und Alfons Ostersetzer, *Ein Fall katalytischer Wirkung des Jods*. Nach MICHAELIS (GMELIN-KRAUT I. 2, S. 401 u. 402) setzen sich Phosphor-trichlorid und Schwefelchlorür bei sechsständigen Erhitzen auf 160° im Sinne der Gleichung: $3\text{PCl}_3 + \text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{PCl}_5 + 2\text{PSCl}_3$ um. Diese Rk. wird durch Jod in hohem Grade beschleunigt. Das gebildete Phosphorchlorosulfid ist durch eine gelb färbende Substanz verunreinigt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 240—41. 8/7. [30/4.] Chem. Lab. Handelsakademie Wien.)

BLOCH.

J. Precht, *Neuere Anordnungen von Versuchen aus der Wärmelehre*. Calorimetrische Messungen unter Verwendung von Leerraumgefäßen mit Schutz gegen Strahlung und Leitung. Die App. sind von Dr. R. HASE, Hannover, Josefstr. 26, zu beziehen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 209—24. Juli. Hannover. Technische Hochschule. Phys. Inst.)

FRANZ.

W. Stephan, *Versuchsordnung zur Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents durch Widerstandsmessung*. Die für das früher beschriebene Coulometer (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 23. 288; C. 1910. II. 1279) aufgewandte Elektrizitätsmenge wird durch ein Knallgasvoltameter für kleine Elektrizitätsmengen gemessen, in welchem die entwickelte Knallgasmenge durch die Druckzunahme im Zersetzungsgefäß gemessen wird. Der App. wird von RICHARD MÜLLER-URI, Braunschweig, geliefert. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 26. 236—40. Juli. Neu-wied.)

FRANZ.

Anorganische Chemie.

J. J. Andrejew, *Die Einwirkung des Lichtes auf Wasserdampf und Knallgas*. COEHN u. GROTE haben frühere Verss. des Vfs. (Journ. Russ. Phys. Chem. Ges.

43. 1342; C. 1912. I. 397) einer Kritik unterzogen (NERNST-Festschrift 136; C. 1912. II. 999), die nunmehr als unberechtigt zurückgewiesen wird. Aus den sehr zahlreichen Verss. des Vfs. ergibt sich zweifellos, daß die *Wasserbildungsgeschwindigkeit im ultravioletten Licht* eine Reaktion nullter Ordnung ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 551—52. 15/7. [8/5.] Zürich.)

SACKUR.

K. B. Koch, *Über die Elastizität des Eises*. Der Vf. hat vor 30 Jahren die Elastizität des Eises an zwei in Labrador u. in Freiburg i. Br. ausgeführten Versuchsreihen zu $E = 646,5$ u. 696 kg/qmm bestimmt. Später hat HESS (Ann. der Physik [4] 8. 410) den völlig abweichenden Wert 276 kg/qmm gefunden. Zur Entscheidung hat der Vf. eine neue Versuchsreihe unternommen, und zwar im Berninabospiz bei einer ziemlich konstanten Temperatur von -7° . Die Einzelheiten der Methode sind im Referat nicht wiederzugeben. Es ergab sich im Mittel der Elastizitätsmodul für beliebig orientiertes Eis zu 626 kg/qmm, also in befriedigender Übereinstimmung mit den älteren Versuchen des Vfs. (Ann. der Physik [4] 41. 709—27. 17/7. [18/4.] Stuttgart. Physik. Inst. Techn. Hochschule.)

SACKUR.

R. A. Millikan, *Über den wahrscheinlichsten Wert des Reibungskoeffizienten für Luft*. Die Genauigkeit, mit der man die elektrische Ladung des Elementarquantums, die Zahl der Molekeln im Mol u. andere molekulare Größen berechnen kann, hängt von der Genauigkeit ab, mit der der absolute Wert der inneren Reibung der Gase bekannt ist. Da die relativen Werte dieser Größen genügend gut bestimmt sind, so genügt es, den Wert η für ein einziges Gas in absoluten Einheiten genau zu kennen. Von allen Gasen ist Luft am besten untersucht worden. Faßt man alle bisher veröffentlichten zuverlässigen Werte, auch die ganz kürzlich auf Veranlassung des Vfs. von GILCHRIST u. RAPP bestimmten, zusammen, so ergibt sich, daß für Luft bei 23° $\eta = 0,000\,182\,40$ mit einer Unbestimmtheit von weniger als $1:1000$ anzunehmen ist. Zwischen 12 und 30° gilt mit etwa der gleichen Genauigkeit $\eta_t = 0,000\,182\,40 - 0,000\,000\,493(23 - t)$. (Ann. der Physik [4] 41. 759—66. 17/7. [6/5.] RYERSON Lab. Univ. of Chicago.)

SACKUR.

Werner Mecklenburg, *Der kolloide Schwefel*. Kritischer Bericht über die Abhandlung von ODÉN (vgl. S. 654). (Die Naturwissenschaften I. 689—92. 18/7. Clausthal i. H.)

BLOCH.

Viktor Lenher und Edward Wolessky, *Eine Studie über die metallischen Tellurite*. Die Tellurite der Alkalimetalle können durch Zusammenschmelzen von Tellurdioxyd u. Alkalioxyd, -hydroxyd oder -carbonat hergestellt werden. Tellurige S. bildet Salze verschiedener Typen, besonders Mono-, Di- und Tetratellurite, es ist daher notwendig, daß zur Erzielung eines Tellurits von bestimmter Zus., die Reaktionsmaterialien in bestimmter Mischung zur Anwendung kommen. Die Alkalitellurite sind l., die Erdalkalitellurite unl., u. die Tellurite der Schwermetalle unl. Die Tellurite sind unstabile Verbb. Tellurige S. wird bei Ggw. von Feuchtigkeit leicht, sogar bei Zimmertemp. durch CO_2 ersetzt. Es wurden hergestellt folgende Alkalitellurite: *Kaliumtellurit*, $\text{K}_2\text{TeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Aus äquimolekularen Mengen von K_2CO_3 und TeO_2 , oder aus 2KOH und TeO_2 . — *Kaliumditellurit*. Aus 1 Mol. K_2CO_3 u. 2 Mol. TeO_2 . Weiße krystallinische Masse, in k. W. unl., l. in h. W. — *Kaliumtetratellurit*, $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Durch Zers. des Ditellurits mit W. herstellbar. — *Natriumtellurit*, $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, das Ditellurit sowie das Tetratellurit werden analog dem K-Salz hergestellt und haben die gleiche Zus. — *Andere Tellurite*: *Ammoniumtellurit* existiert wahrscheinlich in Lsg. und auch im festen Zustand, wenn eine gesättigte Lsg. von telluriger S. in NH_3 vorliegt. Doch tritt von selbst

unter B. von TeO_3 bei Zimmertemp. bereits Zers. ein. — *Magnesiumtellurit* von der Zus. $5\text{Mg}\cdot\text{TeO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ resultiert durch Versetzen von MgCl_2 mit $\text{Na}_2\text{TeO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — *Bariumtellurit*. Wird BaCl_2 im Überschuß angewendet, so resultiert eine Verb. der Zus. $8\text{BaTeO}_3\cdot 5\text{BaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Kommen äquivalente Mengen von BaCl_2 und $\text{Na}_2\text{TeO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zur Verwendung, so resultiert eine Verb. der Zus. $20\text{BaTeO}_3\cdot \frac{1}{2}\text{BaCl}_2\cdot 20\text{H}_2\text{O}$. — *Cadmiumtellurit*, $3\text{CdTeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wird auf analoge Weise erhalten. — *Silbertellurit* kann auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Wenn in Ggw. eines Überschusses an $\text{Na}_2\text{TeO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gearbeitet wird, resultiert ein weißer Nd., ist dagegen AgNO_3 im Überschuß vorhanden, so resultiert ein schwachgelber Nd. Die zweite Form verwandelt sich in wenigen Tagen in ein blaugraues Pulver, während die erste Verb. stabil bleibt. Bei 250° nehmen beide Formen eine tief purpurblaue Farbe an. Durch Umkrystallisieren aus einer ammoniakalischen Lsg. kann eine dritte Form von tiefbraungelber Färbung erhalten werden. Alle drei Formen von Ag_2TeO_3 sind wasserfrei. — *Nickel- und Kobalttellurit* resultieren auf ähnlichem Wege; die Verb. haben die Zus. $\text{NiTeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bezw. $\text{CoTeO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$. — *Mangantellurit*. Das Tellurit wird schon bei Zimmertemp. durch den Luft-sauerstoff leicht zersetzt, weshalb eine Reindarstellung des Tellurits nicht möglich ist. — Ein *Bleitellurit* von der Zus. $3\text{PbTeO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist noch hergestellt.

Eingehende Verss. haben Vf. über die *Oxydation der Tellurite* angestellt. Durch Erhitzen der Verb. an der Luft auf $440\text{--}470^\circ$ tritt Oxydation ein, die bei den normalen Alkalitelluriten am schnellsten vollständig erreicht wird. Die Tellurite der meisten Metalle, ausgenommen Kalium und Natrium, sowie die Ditellurite der Alkalimetalle oxydieren am vollständigsten bei langsamem Erhitzen. Beim Kaliumditellurit wird nur die Hälfte der tellurigen S. auf diesem Wege oxydiert unter B. der Verb. $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{TeO}_3\cdot\text{TeO}_3$. Die Tetratellurite werden beim Erhitzen in Luft auf 450° nicht oxydiert. Mangantellurit wird schon bei Berührung mit Luft in gewöhnlicher Temp. oxydiert; das Mangan wird in den trivalenten Zustand übergeführt. Die hergestellten Tellurite sind alle mit Ausnahme des Magnesiumsalzes flockig und amorph und zeigen keine Tendenz zur Krystallisation. Die Salze schließen leicht andere Salze als Verunreinigungen ein, und ist eine Reindarstellung sehr schwierig. Besonders zeigt das Bariumtellurit die Neigung zum Einschließen von BaCl_2 . Beim Bleitellurit, welches aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ hergestellt wird, ist stets Bleinitrat im Tellurit enthalten, doch ist die Entfernung des Nitrats leichter als die des Chlorids. Mit Ausnahme des Silbertellurits sind alle Tellurite ausgesprochene Hydrate. Das Krystallwasser wird nur schwer abgegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 718—33. Juni. [28/3.] Madison. Wisc. University of Wisconsin.) STEINHORST.

Alexander Scott, *Die Darstellung von reinem Brom*. Zur Darst. von *Brom*, das frei von anderen Halogenen und organischen Verb. ist, wurde eine Lsg. von 1500 g KBr in der gleichen Menge W. mit etwas Kaliummetadisulfit und ca. 5 ccm konz. H_2SO_4 u. darauf zweimal mit je 100 ccm Bromwasser gekocht. Nach dieser Entfernung des Jods wird mit K_2CO_3 neutralisiert u. eingedampft; 500 g getrocknetes Bromid schm. man mit 200 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und behandelt 1050 g Schmelze, grob zerschlagen, nach Zusatz von etwas KMnO_4 mit einem k. Gemisch von 450 ccm H_2SO_4 und 700 ccm W. Die M. des Dichromats ist so berechnet, daß ein Teil des Bromids unzers. bleibt, der alles Chlor enthält. Das erhaltene Br wird in wss., jodfreiem KBr gel. u. aus dieser Lsg. abdestilliert; ein hierzu geeigneter Destillationsapp. ist im Original abgebildet. Das Endprod. ist frei von Cl und J. Durch besondere Verss. wurde festgestellt, daß durch Waschen von 10 ccm Br mit 5 ccm W. und 1 ccm n. NaOH und Behandeln der wss. Lsg. mit SO_2 u. dann mit HNO_3 und Chlf. noch 1 Teil Jod in 100000 Thn. Br mit Sicherheit nachgewiesen werden

kann; ebenso läßt sich Cl durch verd. NaOH dem Br vollständig entziehen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 847—51. Mai. London. 34, Upper Hamilton Terrace.)

FRANZ.

Uilio Guareschi, *Untersuchungen über die Bromide. V. Mitteilung.* (IV. Mitteilung siehe S. 19.) In vorliegender Arbeit beschreibt Vf. seine Verss. mit Metallbromiden der allgemeinen Formel: MeBr_3 , mit besonderer Berücksichtigung des *Verhaltens ihres Krystallwassers*. Er beschreibt zunächst 2 App., die von ihm zur Erhitzung auf verschiedene konstante Temp. benutzt wurden (Abbildung siehe Original!). Die Temperaturkonstanz wurde erzeugt durch Erhitzen von wohldefinierten organischen Verbb. auf ihren Kp., das zu untersuchende Salz befand sich in einer Atmosphäre von trockner Luft, CO_2 , N oder ähnlichen Gasen. Allgemein konnte konstatiert werden, daß die untersuchten Bromide, wenn sie frei von Krystallwasser waren, beim Erhitzen Brom abspalten, beim Erhitzen mit Krystallwasser entweicht HBr. Mit CrO_3 entweicht äußerst schnell Brom. —

1. *Calciumbromid*, $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Angaben der Literatur über den F. der wasserfreien Verb. sind sehr verschieden: 485, 710 und 760°. Beim Erhitzen auf seinen F., ja schon vorher, entweicht reichlich Br. Das Salz ist äußerst hygroskopisch. Mit Krystallwasser hat es F. ca. 35° u. bildet wohlausgebildete farblose Krystalle. Bei weiterem Erhitzen entweicht sowohl W. wie HBr. Je nach der Höhe u. der Länge der Erhitzung u. nach dem Drucke während derselben wird das Krystallwasser verschieden schnell abgespalten. Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. zu der Annahme, daß außer den Verbb. $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und CaBr_2 noch die Zwischenstufen mit $5\text{H}_2\text{O}$, $4\text{H}_2\text{O}$, $3\text{H}_2\text{O}$, $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $1\text{H}_2\text{O}$ und $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ existieren können. —

2. *Strontiumbromid*, $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Das wasserfreie Salz scheidet beim Erhitzen auf seinen F. Br ab. Die Angaben der Literatur über seine Unzersetzlichkeit beim Erhitzen auf seinen F. sind in diesem Sinne zu rektifizieren. $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bildet schöne weiße Krystalle. Im Vakuum von 40 mm werden über H_2SO_4 bei 11—12° in einigen Tagen leicht $5\text{H}_2\text{O}$ abgespalten. Der Rest entweicht erst bei weit höherer Temp. Es konnten nur 2 Hydratstufen nachgewiesen werden: $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrBr}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. —

3. *Bariumbromid*, $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Das wasserfreie Salz spaltet beim Erhitzen auf seinen F. Brom ab, wobei ein alkal. Rückstand verbleibt. Es ist anzunehmen, daß durch Einw. des Luftsauerstoffs BaO entsteht, gemäß der Gleichung: $\text{BaBr}_2 + \text{O} = \text{BaO} + \text{Br}_2$. Das krystallwasserhaltige Salz spaltet beim Erhitzen zunächst HBr ab, später Br unter B. eines alkal. Rückstandes. Nach Verss. des Vf. existieren nur die Hydratstufen $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Das eine H_2O wird leicht bei 40—50° oder bei 12—13° und 40 mm B. über H_2SO_4 abgespalten. Das wasserfreie Salz nimmt beim Liegen an der Luft bald seine $2\text{H}_2\text{O}$ wieder auf.

4. *Kobaltbromid*, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. a) Wasserfrei CoBr_2 . Spaltet beim Erhitzen sehr reichlich Br ab. Es entsteht aus dem wasserhaltigen Salze durch Erhitzen desselben, oder durch Erhitzen von Co mit Br-Dampf in einer Atmosphäre von HBr + N. Es bildet glänzende, grüne, hygroskopische Tafeln. Beim Liegen an der Luft werden allmählich $6\text{H}_2\text{O}$ aufgenommen unter Übergang der Grünfärbung in Rot. Als Zwischenglied entsteht ein blauviolettes Salz von der ungefähren Zus.: $\text{CoBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Das wasserfreie Salz löst sich in wasserfreiem Acetophenon, Kp. 202°, zum Teil mit blauer Farbe auf, der größte Teil bleibt als zusammenhängende blaue Krystallmasse ungel. Die blauen Krystalle zerfallen mit W. in rotes $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Acetophenon, spalten beim Erhitzen über 100° alles Acetophenon ab unter B. von CoBr_2 u. sind aufzufassen als eine Verb. $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{CO} \cdot \text{CoBr}_2$.

Außer in Acetophenon l. sich CoBr_2 noch in vielen organischen Solvenzien, so in absol. A. mit tiefblauer Farbe, in 90%ig. A. mit roter Farbe, in Aceton tiefblau, in Methylalkohol rot, in Ameisensäure violettblau, in trockenem Chlf. blau, in

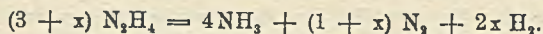
Methyläthylketon dunkelblau, in Formalin rötlich unter gleichzeitiger B. eines tiefblauen Salzes, in Benzaldehyd blau, ebenso in Allylacetone und in Formamid. — b) Normales Kobaltbromid, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Krystallisiert aus W. in schönen roten Prismen. Unter besonderen Versuchsbedingungen, die im Original näher beschrieben werden, gelang es Vf., das Krystallwasser allmählich abzuspalten, unter B. von wohldefinierten Salzen mit weniger H_2O , so daß Kobaltbromid in nachfolgenden Hydratstufen existierbar ist: $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, das normale Salz, rote Prismen, F. 47—48°, $\text{CoBr}_2 \cdot 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (?), rötlich, $\text{CoBr}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pfirsichblütenfarbige Krystalle, $\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, violettrotlich, F. 70—71°, $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rötlichviolett, $\text{CoBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, blau, $\text{CoBr}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (?) und das grüne, wasserfreie Salz CoBr_2 . (Atti R. Accad. delle Scienze di Torino 48. 929—47. 15/6. [10/6.] Turin. Univ. Sep. v. Vf.) GRIMME.

ICILIO GUARESCHI, *Über die Verteilung des Broms in der Natur und über seinen Nachweis in organischen Verbindungen.* (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 538—47. — C. 1912. II. 867.) GRIMME.

WALTER WAHL, *Optische Untersuchung von krystallisiertem Stickstoff, Argon, Methan und von einigen der einfacheren organischen Verbindungen niedrigen Schmelzpunktes.* (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 101—11. 1/7. [28/2.] DAVY-FARADAY Res. Lab. Royal Inst. — C. 1912. II. 1801.) BLOCH.

WALTER WAHL, *Optische Untersuchung verfestigter Gase. II. Die krystallographischen Eigenschaften von Wasserstoff und Sauerstoff.* (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 112—22. 1/7. [19/2.] DAVY FARADAY Res. Lab. Royal Inst. — C. 1913. I. 1087.) BLOCH.

A. GUTBIER, *Katalyse des Hydrazins durch Platinmohr. Nach Versuchen von K. Neundlinger.* Die Unters. hat gezeigt, daß Hydrazin durch Pt-Mohr ausschließlich nach der Gleichung: $3\text{N}_2\text{H}_4 = 4\text{NH}_3 + \text{N}_2$ zerlegt wird. Eine bestimmte Reaktionsordnung konnte wohl infolge des Vorhandenseins heterogener Katalyse nicht festgestellt werden. Nach einem u. demselben Verf. bereitetes Pt-Mohr zeigt große Unterschiede in der Wirksamkeit. Das starke Fallen der Geschwindigkeitskonstanten wurde auf den Einfluß des bei der Rk. sich bildenden Ammoniaks zurückgeführt. Doch beeinflußt vor der Katalyse zugesetztes NH_4OH die Rk. nicht merklich. In Ggw. von Bariumhydroxyd enthält das entwickelte Gas Wasserstoff, und zwar bei einem Verhältnis $1\text{Ba}(\text{OH})_2 : 1\text{N}_2\text{H}_4$ genau 50% H_2 . Aus gewissen Annahmen wird dann folgende allgemeine Gleichung für die Katalyse des Hydrazins in Ggw. von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ abgeleitet:



$\text{Ba}(\text{OH})_2$ übt einen lähmenden, bei den verschiedenen Pt-Präparaten verschieden großen Einfluß auf die Katalyse aus. In Ggw. von NaOH entsteht ebenfalls H_2 , doch bedarf es zur selben Wrkg. der doppelten Menge NaOH . Die Wrkg. beider Basen läßt sich damit erklären, daß die zunehmende Hydroxylionenkonzentration die Dissoziation des Hydrazins sehr weit zurückdrängt, undissoziiertes N_2H_4 aber glatt in N_2 und 2H_2 zerfällt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist fast proportional der Menge des Katalysators. Das Maximum des zersetzten Hydrazins liegt bei 93%. Die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit sind der Pt-Konzentration proportional. Die Reaktionsordnung ist von der Beschaffenheit des Pt-Mohrs abhängig. Glas übt einen merklichen Einfluß auf die Katalyse aus. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 203—49. 18/7. [März.] Stuttgart. Lab. f. Elektrochem. u. Techn. Chem. d. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

A. W. Browne und A. E. Houlehan, *Das Verhalten von Stickstoffwasserstoffverbindungen und ihrer Derivate gegen flüssiges Ammoniak*. Teil IV. *Druckkonzentration Isothermen in dem System Ammoniak, Ammoniumtrinitrid*. (Teil III. BROWNE, HOULEHAN, Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1742; C. 1912. I. 202.) Aus den Unterss. der Vf., deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind, folgt, daß *Ammoniumtrinitrid* im Gegensatz zu Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid und Ammoniumjodid ein *Diammonat* von der Zus. $\text{NH}_4\text{N}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ bildet. Die Verb. resultiert in Form heller, farbloser, etwas länglicher Platten, die weder regulär, noch tetragonal sind. Das *Diammonat* ist bei -33° stabil und zeigt einen Dissoziationsdruck von 22,8 cm bei -33° . Bei 0° ist die Verb. nicht stabil, die Zers. beginnt bei -9° einzutreten. Bei -33° löst 1 g wss. NH_3 $\frac{7}{10}$ g Ammoniumtrinitrid, u. bei 0° 1 g. Der Dampfdruck der gesättigten Lsg. beträgt bei diesen beiden Temp. 43,7 cm, bzw. 149 cm. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 649—58. Juni. [7/4.] Ithaca. N. Y. Cornell. University.) STEINHORST.

A. W. Browne und M. E. Holmes, *Das Verhalten von Stickstoffwasserstoffverbindungen und ihrer Derivate gegen flüssiges Ammoniak*. Teil V. *Elektrolyse einer Lösung von Ammoniumtrinitrid in flüssigem Ammoniak*. (Teil IV. Siehe vorstehendes Referat.) Die Ergebnisse der Unterss. der Vf. werden von denselben wie folgt zusammengefaßt. Lsgg. von *Ammoniumtrinitrid* in fl. Ammoniak leiten den Strom leicht. Mit Platinelektroden verschiedener Art, sowie unter verschiedenen Bedingungen der Konzentration und der Stromdichte der Anode resultiert bei der Elektrolyse der Lsgg. an der Kathode freier H_2 u. an der Anode N_2 mit geringen H_2 -Mengen. Das Verhältnis von H_2 : N_2 variiert von 1,65—2,15 (im Mittel 1,93), anstatt daß es 0,333 beträgt, welcher Wert zu erwarten ist, wenn das entladene N_3 -Ion in den molekularen Stickstoff übergeht. Diese Tatsache ist so zu erklären, daß einige der N_3 -Ionen, nach der Entladung, in molekularen Stickstoff übergehen, während der größere Teil mit NH_3 reagiert unter Regenerierung von Ammoniumtrinitrid u. Stickstoff in statu nascendi in Freiheit setzt. Mit einer Graphitanode beträgt das Verhältnis H_2 : N_2 0,334, es ist also in diesem Falle der gesamte N_2 aus dem Ionen- in den molekularen Zustand übergegangen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 672—81. Juni. [14/4.] Ithaca. N. Y. Cornell University.) STEINHORST.

A. Pinti, *Helium in Berylliummineralien*. In seiner ersten Mitteilung (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 140; C. 1913. I. 1658) über das Vorkommen von Helium in Be-Mineralien konnte Vf. nur eine Probe *Phenacit* berücksichtigen. Vorliegend wird über die Prüfung von 6 Proben *Phenacit* berichtet, die, obwohl radioaktiv, doch ein ausgesprochenes Heliumspektrum zeigen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 671—72. 18/5.; Le Radium 10. 165—68. Mai. [15/4.] Neapel. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Arthur Stähler und John Jacob Elbert, *Über die Fixation des Luftstickstoffs mittels Borverbindungen*. I. Mitteilung über Umsetzungen unter hohen Drucken. Bor erscheint als besonders geeignet zur Fixation des Luftstickstoffs, weil das Bor-nitrid von allen festen Nitriden weitaus den höchsten Prozentgehalt an Stickstoff (56%) aufweist. Dazu kommt, daß Borstickstoff als feuerbeständiges Material verwendbar ist und sich leicht nicht nur in NH_3 , sondern auch in Cyanide und Stickoxyd überführen läßt. — In der Natur kommt Bor meist in Verb. mit O vor, und zwar als Borax, Borocalcit, Boracit, Borsäure etc. Bei der Darst. von Borstickstoff aus einer dieser Substanzen sind zwei Rkk. zu unterscheiden: 1. Reduktion zu Bor oder Borid, und 2. Vereinigung des Bors oder Borids mit Stickstoff. Als wichtigstes Reduktionsmittel der Borverbb. ist Kohlenstoff anzusehen; ferner kommt

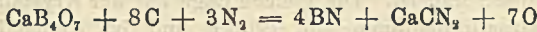
der elektrische Strom in Betracht; auch Calciumcarbid hat sich bei hohen Temp. als gutes Reduktionsmittel bewährt. — Bei der Addition des Stickstoffs an Bor mußte eine Reihe wichtiger Punkte berücksichtigt werden, so die Zers.-Temp. des Borstickstoffs, der Einfluß von Druck, Temp., Erhitzungsdauer auf seine B. Vff. beschreiben die Analysenmethode; man zerlegte das Nitrid mit geschm. KOH oder NaOH und titrierte das freiwerdende NH_3 .

Reduktion von Boroxyd oder Borat zu Bor oder Borid. Zwecks Reduktion mit Kohle erhitze man ein Gemenge gleicher Teile Boroxyd und Zuckerkohle 1 Stde. in einem Graphitschiffchen im elektrischen Widerstandsofen auf 1000, 1100 und 1200°. Aus den Verss. ging hervor, daß *Boroxyd* durch Zuckerkohle bei 1200° reduziert wird. — Für die elektrolytische Reduktion von *Borax* wurde dieser im Hessischen Tiegel bei dunkler Rotglut geschmolzen; bei dieser Temp. ist der Widerstand sehr groß, er fiel jedoch stark beim Erhitzen auf helle Rotglut; es wurde mit 15 Volt und 15 Amp. gearbeitet. Die wenig haltbaren Kohlektroden mußten durch die etwas haltbareren Eisenelektroden ersetzt werden. Bei einem anderen Vers. wurde mit ca. 38 Amp. und 18 Volt etwa $\frac{1}{2}$ Stde. lang elektrolisiert. Aus dem gewonnenen Bor berechnet sich eine Stromausbeute von etwa 12,1% der Theorie, wenn angenommen wird, daß die B. des Bors auf eine Reduktion des Anions $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ durch das an der Kathode abgeschiedene Na zurückzuführen ist. — Die Reduktion von *Borsäure* mittels *Calciumcarbid* geschah durch Erhitzen auf 1625° im Graphitschiffchen in einem elektrischen Widerstandsofen nach TAMMANN'schem Prinzip. Das Prod. schmolz zu einer harten, schwarzen, metallischen M. zusammen, die beim Behandeln mit sehr verd. HCl Bor als feinen, schwarzen Rückstand hinterließ. Wenn, wie aus der qualitativen Unters. zu schließen ist, das Rk.-Prod. aus *Calciumborid* besteht, so wäre dieses Verf. eine bequeme Methode zu dessen Darst.

Reduktion von Borocalcit, $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mittels Kohle. Ein Gemisch von $2\frac{1}{2}$ Tln. feingemahlenem Mineral und 1 Tl. Zuckerkohle wurde zur Vertreibung des W. auf 1000° und dann 30 Min. lang auf 1280, 1400 und 1700° erhitzt. In keinem Falle erfolgte B. von Calciumborid. Wurde jedoch N über das erhitzte Prod. geleitet, so wurde ein großer Teil des Gases absorbiert, u. das Rk.-Prod. lieferte bei der Behandlung mit geschm. NaOH etwas NH_3 . Da in dem bei 1800° entstehenden Prod. CaCl_2 und ferner Calciumcyanamid ermittelt wurde, wenn die Rk. zuerst bei 1800°, dann bei 1400° ausgeführt wurde, so dürfte folgende Rk.-Gleichung zutreffen: $\text{CaB}_4\text{O}_7 + 8\text{C} + 3\text{N}_2 = 4\text{BN} + \text{CaCN}_2 + 7\text{CO}$. Damit stimmt auch die im Rk.-Prod. gefundene N-Menge (46%) nahe überein. — Am zweckmäßigsten erscheint demnach die Darst. von Borstickstoff aus Borsäure, bezw. Borocalcit unter Anwendung von Kohle als Reduktionsmittel. — Um den Grad des thermischen Zerfalls von Borstickstoff zu bestimmen, erhitze man reines, amorphes Bor im Graphittiegel bei 1600° und 60 Atm. Druck in N-Atmosphäre 15 Min. lang. Das Rk.-Prod. enthielt 94,3% Borstickstoff; nachdem 15 Min. auf 2000° erhitzt worden war, hatte das Prod. einen Gehalt von 99,5%. Eine bestimmte Menge dieses Bornitrids wurde in einem Graphitschiffchen in N-Atmosphäre 15 Min. lang auf 1700, 1800, 2000 und 2200° erhitzt; es trat kein Gewichtsverlust ein. Erhitze man dagegen bis 2450°, so war nach 15 Min. das Nitrid vollständig zerstört; der Rückstand bestand aus *Borcarbid*.

Um den Einfluß der Temp. auf die Rk.: $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2 = 2\text{BN} + 3\text{CO}$ festzustellen, erhitze man Gemische von 12 Tln. B_2O_3 und 11 Tln. Zuckerkohle unter N-Atmosphäre 1 Stde. auf Temp. von 1240–2050°. Die B. des Borstickstoffs beginnt bei etwa 1300°; bei 1500–1700° ist die günstigste Temp. — Zur Ermittlung des Einflusses der Erhitzungsdauer hielt man das Gemisch verschieden lange Zeiten auf ca. 1800°. Es zeigt sich, daß die Erhitzungsdauer 30 Min. nicht

überschreiten darf; bei höheren Temp. genügen 20 Min. — Für die Verss. zur Prüfung des Einflusses des Druckes wurde ein besonderer Ofen konstruiert, der im Original an Hand von Abbildungen eingehend beschrieben wird. Ein Gemenge von 7 Tln. Boroxyd u. 5 Tln. Zuckerkohle wurde in einem Graphittiegel im Druckofen 15 Min. unter verschiedenen Stickstoffdrucken auf 1600—1650° erhitzt. Die Ergebnisse sind im Original durch Tabelle u. Kurve veranschaulicht. Bei niederen Drucken ist die Kurve außerordentlich steil, während sie bei höheren Drucken (40—70 Atm.) praktisch keine wesentliche Steigerung des gebildeten Betrages an Borstickstoff erkennen läßt. — Beim Erhitzen von Borocalcit u. Zuckerkohle (2 $\frac{1}{2}$: 1):



auf 1275, 1400 und 1900° in N-Atmosphäre während 30 Min. zeigt sich ein starkes Anwachsen der Mengen gebundenen Stickstoffs mit der Temperatursteigerung. Gleichzeitig mit dem Bornitrid entsteht etwas CaC_2 , aber kein Calciumcyanamid. Für die Rk. ist bei 1850° eine Erhitzungsdauer von 30 Min., bei ca. 1400° eine solche von 15 Min. erforderlich. Bei erhöhtem Druck ist die erforderliche Temp. die gleiche wie bei normalem Druck; die Drucksteigerung hat bei Verwendung von Borocalcit auf die Menge des gebundenen N keinen sehr großen Einfluß. Die bei der unter normalem Druck pro g angewandten Bors absorbierte N-Menge ist weit größer, wenn Borocalcit als wenn Boroxyd angewendet wird. Bei schwach erhöhtem Druck sind die Mengen fast gleich, nur bei ganz hohen Drucken verhält sich Boroxyd etwas günstiger. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2060—77. 12/7. [23/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

L. Hackspill und W. Broniewski, *Über die elektrischen Eigenschaften der Alkalimetalle des Rhodiums und des Iridiums*. Ausführlichere Wiedergabe einer schon früher veröffentlichten Arbeit; siehe C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 814; C. 1912. I. 70. (Ann. Chim. et Phys. [8] 29. 455—71. Juli.) BUGGE.

John Smeath Thomas u. Alexander Rnle, *Über die Umwandlung von Natriumhydrosulfid in Natriummonosulfid*. (Vgl. RULE, Journ. Chem. Soc. London 99. 558; C. 1911. I. 1577.) Es wurde untersucht, ob die zur B. von Natriumsulfid in wss. Lsg. führende Rk. ein Analogon findet in der Rk. zwischen Natriumhydrosulfid und Natriumäthylat: $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{NaHS} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}_2\text{S}$. Wirken die beiden Agenzien in äquimolekularen Verhältnissen aufeinander, so ist die Umsetzung niemals vollständig; es bleibt Natriumäthylat im Überschuß. Wird aber die Konzentration des Äthylats gesteigert, so kann das Hydrosulfid vollständig in Monosulfid übergeführt werden. Daraus ist zu schließen, daß die oben formulierte Rk. umkehrbar ist, und daß Natriummonosulfid in alkoh. Lsg. Alkohololyse erleidet. — Beim Erhitzen des wasserfreien Hydrosulfids läßt sich dieses in Na_2S u. H_2S dissoziieren; die Umwandlung wird aber kompliziert durch eine sekundäre Rk. Der sich bildende Schwefelwasserstoff dissoziiert weiter unter B. von Schwefel; letzterer wirkt leicht auf Hydrosulfide, wobei sich Polysulfide bilden, welche eine Gelbfärbung der M. hervorrufen. Im Vakuum bei allmählichem Ansteigen der Temp. u. fortwährendem Entfernen des entwickelten Schwefelwasserstoffs ist aber die Umwandlung in H_2S und Na_2S eine nahezu vollständige. — Bei der Herst. des Natriummonosulfids in alkoh. Lsg. wurde eine *Alkoholverb. desselben*, $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, erhalten. (Journ. Chem. Soc. London 103. 871—76. Mai. Inorg. Lab. Univ. Liverpool.) BLOCH.

J. Uhlig, *Über das Löslichkeitsschema KCl , MgCl_2 und Wasser (Carnallit-schema) bei 50°*. Das Schema ist bis jetzt nur für Temp. von 25 u. 83° zahlenmäßig XVII. 2. 50

festgelegt worden. Vf. fand bei 50° Sättigung an Chlorkalium und Carnallit in Lsgg. mit 79,5 Molen $MgCl_2$, u. 14,9 Molen KCl auf 1000 Mole H_2O , Sättigung an Magnesiumchloridhexahydrat und Carnallit in Lsgg. mit 111,9 Molen $MgCl_2$, und 1,2 Molen KCl auf 1000 Mole H_2O . Durch Interpolation erhält man aus den von VAN'T HOFF für 25 u. 83° gegebenen Daten mit den vorstehenden in befriedigender Weise übereinstimmende Zahlen bis auf die für KCl beim 2. Sättigungspunkt, nämlich 2,9 gegenüber 1,2. Die abweichende Angabe erklärt sich damit, daß VAN'T HOFF noch auf älteren Bestat. beruhende Werte benutzte. Aus dem Sättigungsdiagramm $KCl/MgCl_2$, ist ersichtlich, daß Chlorkalium in gesättigter Chlor-magnesiumlsg. nahezu unl. ist. Die gleiche Lage hat der Krystallisationsendpunkt im Kaliumbromcarnallitdiagramm von BOEKE und im Ammoniumchlorcarnallitdiagramm von BILTZ und MARCUS. Bei den Angaben der letzteren ist daran zu denken, daß VAN'T HOFFs Zahlen, wie oben gezeigt wurde, einer Korrektur bedürfen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 417—22. 15/7. Bonn.) ETZOLD.

Fr. Fichter und Adolf Spengel, *Die Reaktionen des Aluminiumnitrids*. Im großen und ganzen identisch mit dem Ref. auf S. 21. Nachzutragen ist: In den meisten Fällen reagiert das Aluminiumnitrid nur träge und unvollkommen, indem die entstehenden Prodd. eine schützende Hülle um das noch nicht angegriffene Material bilden. — Mit verd. Hexachloroplatinsäure bildet es Ammoniumchloroplatinat, mit Ferrichloridlsg. wird unter Ausscheidung von gelbem Eisenoxydgel $\frac{2}{3}$ des vorhandenen N als NH_4Cl abgespalten. Trocken es Br wirkt noch weniger ein als Cl_2 , Schwefelchlorür wirkt stärker, die Prodd. sind N u. $AlCl_3$. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 380—400° oder mit Schwefelkohlenstoffdampf bei Rotglut bilden sich Aluminiumsulfid u. Stickstoff. Beim Erhitzen mit einem mit Phosphordampf beladenen Wasserstoffstrom auf Rotglut und mit Phosphor im Druckrohr bei 520° wird ein Teil des N durch P verdrängt. Äthylalkohol wirkt bei 230° ein u. verursacht die B. von Aluminiumhydroxyd und *Triäthylamin*, $(C_2H_5)_3N$. — Das Aluminiumsubnitrid von KOHN-ABREST (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 918; C. 1910. I. 1955) ist ein einfaches Gemisch von AlN u. freiem Al. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 192—203. 8/7. [23/4.] Anorg. Abt. Chem. Anstalt. Basel.) BLOCH.

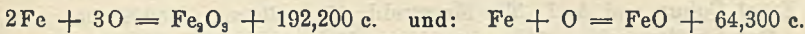
C. James und J. E. Robinson, *Neodymoxalat und einige neue Verbindungen des Europiums*. *Neodymoxalat*. Reines Neodymmagnesiumnitrat wird in W. gelöst und kochend mit h. Oxalsäure versetzt. Das abfiltrierte Oxalat wird in das Oxyd verwandelt, das Oxyd in HCl gelöst und in der Kälte mit Oxalsäure versetzt. Auf diese Weise resultiert reines *Neodymoxalat*, welches nach dem Trocknen zu Löslichkeitsbestat. Verwendung findet. In mehreren Flaschen (21) werden 6 g Oxalat mit verschieden starken Neodymnitratlsgg. 6 Wochen bei 25° geschüttelt (Flasche 21 enthält kein Oxalat). Die mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen sind außerdem noch mit Paraffin zugegossen. Die erhaltenen Resultate sind in Form von Kurven eingetragen und muß in bezug auf die Einzelheiten aufs Original verwiesen werden. Während Lanthanoxalat und Lanthannitrat (vgl. JAMES, WHITTEMORE, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1168; C. 1912. II. 1618) bei 25° drei Hydrate bilden, bilden Neodymoxalat und Neodymnitrat bei 25° nur ein Hydrat von der Zus. $Nd_2(C_2O_4)_3 \cdot 11H_2O$.

Vom Europium haben Vff. folgende neuen Verb. hergestellt: *Europiumformiat*, $(HCOO)_2Eu_2$. Europiumhydroxyd wird in verd. Ameisensäure (1 : 3) gelöst und im Wasserbade erhitzt, bis das Formiat sich als weiße, krystallinische M. ausscheidet. Die Verb. ist in W. wl. — *Europiumchinat*, $[C_6H_7(OH)_4COO]_2 \cdot Eu_2 \cdot 12H_2O$. Die Verb. wird durch Kochen von Europiumhydroxyd und Chinasäure (Hexahydrotetraoxybenzoesäure) erhalten. Das Chinat ist in A. wl. Die gereinigte Verb. bildet

eine körnige, in h. W. ll. M. — *Europiumpyromucate* (brenzschleimsaures Europium), $[C_6H_5OCOO]_6Eu_2 \cdot 2H_2O$. Aus Brenzschleimsäure (Furan- α -carbonsäure) und Europiumhydroxyd erhalten. Das Salz ist in W. ll. — *m-Nitrobenzolsulfosaures Europium*, $[C_6H_4(NO_2)SO_3]_6Eu_2 \cdot 6H_2O$. Eine wss. Lsg. von *m-Nitrobenzolsulfosäure* wird mit einem geringen Überschuß an Europiumhydroxyd behandelt. Es resultiert ein schwach gelbgefärbtes und in W. ll. Salz. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 754—59. Juni. [21/4.] Durham, N. H.)

STEINHORST.

W. G. Mixer, *Die Bildungswärme von Oxyden und Sulfiden des Eisens, Zinks, Cadmiums, und neunte Abhandlung über die Verbindungswärme saurer Oxyde mit Natriumoxyd*. (Vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 34. 141; C. 1912. II. 906.) Die *Bildungswärme* der *Eisenoxyde* wurde mittels der Peroxydmethode bestimmt und die des magnetischen Oxyds durch Verbrennung des Metalls im Sauerstoff. Es ergaben sich die Gleichungen:



Aus der Reaktionswärme von geschmolzenem magnetischem Oxyd mit Natriumperoxyd ergibt sich: $3Fe + 4O = 264,600 \text{ c.}$, welcher Wert gut mit dem durch Verbrennen von Eisen im O-Strom zu 265,200 c. gefundenen übereinstimmt. Für *Ferrosulfid* ergibt sich die Gleichung: $Fe + S = FeS + 18,800 \text{ c.}$, für *Ferrisulfid*: $FeS + S = FeS_2 + 16,700 \text{ c.}$, für *Zinksulfid*: $Zn + S = ZnS + 41,300 \text{ c.}$ Ein Grammatom *Cadmium* ergibt bei der Rk. mit Na_2O_2 44,100 c. Die *Bildungswärme* von *Cadmiumsulfid* beträgt 34,000 c. Bei der Darst. von Ferroxyd nach MOISSAN aus Ferrooxalat wurde festgestellt, daß, obgleich der Fe-Gehalt des Prod. dem des Ferrooxyds entsprach, ein Gemisch von metallischem Fe, Ferro- u. Ferrioxyd vorlag. Ferrooxalat wurde deshalb in einem Strom reinen, trockenen Stickstoffs erhitzt. Ferner wurde beobachtet, daß Cadmiumoxyd beim Erhitzen im elektrischen Ofen mit Platinwiderstand bei etwa 900° an Gewicht verliert. Rotbraunes, amorphes Cadmiumoxyd verflüchtigt sich oder dissoziiert langsam bei 900—1000°. Der Gewichtsverlust wird geringer, sobald das Oxyd dichter und krystallinisch wird. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 55—69. Juli. Sheffield. Chem. Lab. YALE Univ.)

JUNG.

Rasik Lal Datta und Haridas Sen, *Zinkosozinkchlorid*. (Vorläufige Mitteilung.) BORCHERS und STOCKEN (Ztschr. f. Elektrochem. 8. 757; C. 1902. II. 1090) haben beim Schmelzen von metallischem Calcium in Calciumchlorid das Subchlorid des Ca erhalten. Vff. schmelzen $ZnCl_2$ und geben allmählich Zink hinzu, bis keine Lsg. mehr eintritt. Vom überschüssigem Zink wird abgossen. Es resultiert eine bläulichweiße M. der Zus. $Zn_3Cl_5 = ZnCl \cdot 2ZnCl_2$, somit liegt ein *Zinkosozinkchlorid* vor. Die Verb. ist stark hygroskopisch und wird bei der Berührung mit W. sehr schnell hydrolysiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 779—80. Juni. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.)

STEINHORST.

James Ernest Marsh und William Claude Rhymes, *Einige Doppelsalze mit Krystallaceton und die Krystallisation von Silberjodid, Silberbromid und Cuprojodid*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 97. 2297; C. 1911. I. 200.) *Caesiumsilberjodid*, $CsJ \cdot 2AgJ$, farblose, haarähnliche Krystalle aus Aceton, F. ca. 210°, aus der gelben Schm. scheidet sich AgJ ab, in w. Aceton weniger l. als in k. — *Rubidiumsilberjodid*, $RbJ \cdot 2AgJ \cdot 2C_2H_5O$, farblose Nadeln aus Aceton, verliert an der Luft schnell Aceton, sl. in Aceton; aus den relativen Mengen der in Aceton gleichzeitig gel. Komponenten, die jede für sich kaum l. sind, folgt, daß $RbJ \cdot AgJ$ nicht zu existieren scheint; dagegen krystallisiert aus Aceton + W. $RbJ \cdot AgJ \cdot \frac{1}{2}H_2O$; in Aceton

scheinen auch $2\text{RbJ}\cdot 3\text{AgJ}$ u. $\text{RbJ}\cdot 3\text{AgJ}$ zu existieren. — *Kaliumsilberjodid*, $\text{KJ}\cdot 2\text{AgJ}\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, analog der Rb-Verb. erhalten, verliert schnell Aceton, das acetonfreie Salz nimmt W. aus der Luft auf, ohne zu zerfließen, l. in Diäthylketon unter geringer Zers., die Lsg. in Methyläthylketon ist tief orange gefärbt; $\text{KJ}\cdot \text{AgJ}$ und $\text{KJ}\cdot 3\text{AgJ}$ scheinen zu existieren. — *Natriumsilberjodid*, $\text{NaJ}\cdot 2\text{AgJ}\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, farblose Nadeln aus Aceton, sl. in Aceton. — *Lithiumsilberjodid*, farblose Nadeln. — *Ammoniumsilberjodid*, $\text{NH}_4\text{J}\cdot 2\text{AgJ}\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$, farblose Nadeln aus Aceton. — *Silberjodid*, AgJ , hexagonale Krystalle aus einer Lsg. von Lithiumsilberjodid in Aceton beim Stehen an der Luft. — *Silberbromid*, AgBr , gelbe Tafeln aus einer Lsg. von LiBr und 2AgBr in reinem Aceton beim Erwärmen. — *Cuprojodid*, farblose, undurchsichtige Krystalle aus einer Lsg. von LiJ und 2CuJ in Aceton beim langsamen Eindunsten. (Journ. Chem. Soc. London 103. 781—86. Mai. Oxford. Univ. Lab.)

FRANZ.

Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld, *Eine allotrope Modifikation von Wismut*. Das Studium einer Abhandlung von MATTHIESSEN und v. BOSE aus dem Jahre 1862 haben Vf. zu der Vermutung geführt, daß Bi in allotropen Modifikationen vorkommt. In der Tat hat die Unters. gezeigt, daß zwei enantiotrope Bi-Modifikationen vorkommen, die bei Atmosphärendruck und 75° ineinander übergehen. Der Übergang der unter 75° beständigen α -Modifikation in die β -Modifikation erfolgt unter starker Volumvergrößerung. Im Gegensatz zu dem, was man sonst bei dergleichen Übergängen beobachtet, kann hier die Übergangstemp. nach oben sehr beträchtlich überschritten werden, ohne daß die Umsetzungsgeschwindigkeit meßbar groß wird. β -Wismut bleibt leicht im metastabilen Zustand unter der Übergangstemp. (Chemisch Weekblad 10. 656—58. 19/7. [Juni.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.)

LEIMBACH.

A. Gutbier, *Zur Kenntnis des Osmiums*. Mit Kohlenstoff verunreinigte *Osmiumrückstände* werden am einfachsten in der Weise auf reines Metall verarbeitet, daß man sie nach dem Verf. von v. KNORRE (Ztschr. f. angew. Ch. 15. 393; C. 1902. I. 1338) im trockenen Sauerstoffstrom verbrennt, u. das Osmiumtetroxyd nach der von PAAL und AMBERGER beschriebenen Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1378; C. 1907. I. 1395) durch ein Gemenge von Alkohol, Ammoniak u. Ammoniumchlorid reduziert. Die Reaktionsflüssigkeit wird auf dem Wasserbade eingedunstet, der Rückstand vorsichtig mit H reduziert, das fein verteilte Osmium unter H kräftig erhitzt u. unter O-freiem CO_2 erkalten gelassen. Es ist nach dem Verf. gelungen, über 94% Osmium wiederzugewinnen. (Chem.-Ztg. 37. 857—59. 17/7. Chem. Lab. d. Univ. Erlangen.)

JUNG.

Organische Chemie.

Walter Wahl, *Optische Untersuchungen bei hohen Drucken*. II. (I. vergl. C. 1912. II. 1329.) Es wird das Zustandsdiagramm des Tetrabromkohlenstoffs, CBr_4 , und das der α, β -Bibrompropionsäure, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOH}$, gegeben und ausführlich besprochen. Der F. wurde häufig bei konstanter Temp. bestimmt. Dabei war zu beachten, daß sich bei dieser „isothermen Schmelzung“, bzw. „isothermen Krystallisation“ der Druck durch die ganze M. gleichzeitig ändert, u. der F. augenblicklich nach beiden Richtungen überschritten werden kann. Es lassen sich aber dadurch auch Gebiete verschiedenen Überkaltungsgrades u. entsprechend verschiedener Krystallisationsgeschwindigkeit u. verschiedener Bildungsgeschwindigkeit der Krystallisationskerne experimentell erreichen und untersuchen.

Bei allen bisher untersuchten Stoffen gibt es für jede Temp. 2 Krystallisationsdrucke: einen, bei dem ein Wachsen der Krystalle gerade beobachtet werden kann — es ist dies der dem wahren Krystallisationsdruck am nächsten liegende Druck, den wir zu beobachten vermögen —, und einen zweiten höheren Druck, bei dem ein sehr rasches Wachstum in einer gewissen kristallographischen Richtung, das plötzliche Auftreten kristalliner Wachstumsstrukturen beobachtet wird. Im Diagramm des *Tetrabromkohlenstoffs* (s. nebensteh. Kurventafel Fig. 18) sind die ersten Drucke zu einer Kurve P_1 verbunden, die zweiten Drucke sind dicht dabei auf einer parallelen Kurve P_2 zu denken. Wird der geschmolzene CBr_4 zwischen Glasplatten abgekühlt, so kristallisiert er zuerst in isotropen Krystallen; bei weiterem Abkühlen aber setzt plötzlich eine Krystallisation der anisotropen Krystallmodifikation ein. Umgekehrt verwandelt diese sich bei Wiedererwärmung in die isotrope Modifikation zurück.

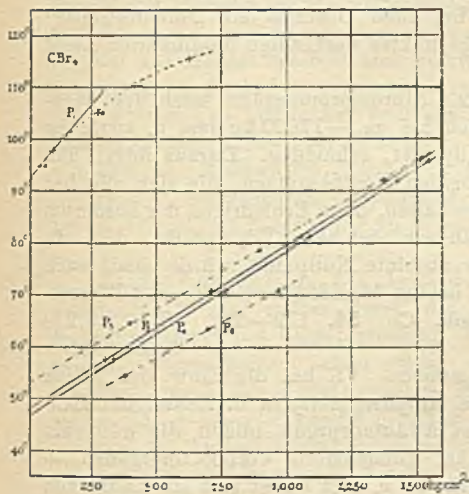


Fig. 18.

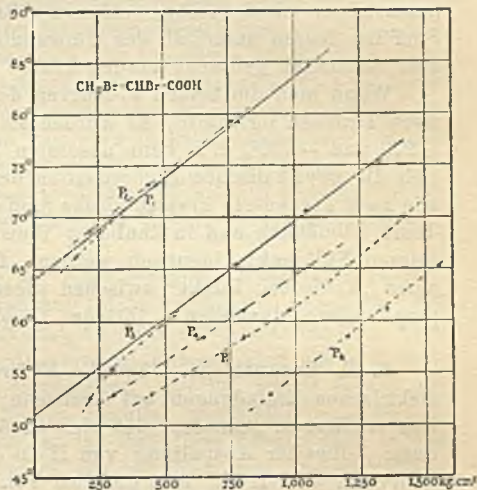


Fig. 19.

In der Kurventafel stellt P_3 die Temp. u. Drucke dar, bei denen das Wachstum der anisotropen Modifikation gerade eine merkliche Geschwindigkeit erreicht, wenn beide Modifikationen koexistieren; P_4 aber die Drucke u. Temp., bei denen unter der gleichen Bedingung die isotrope Modifikation mit merklicher Geschwindigkeit gebildet wird. Die wirkliche Gleichgewichtskurve muß zwischen diesen beiden Kurven „falschen Gleichgewichts“ liegen, wahrscheinlich näher an P_4 als an P_3 . Die Kurven P_3 und P_4 bedeuten die Drucke u. Temp., bei denen jede Modifikation zuerst spontan aus der anderen gebildet wird. Daraus, daß P_3 immer näher bei P_4 verläuft, wenn die Temp. des Umwandlungspunktes steigt, folgt, daß das unbeständige Gebiet bei hohen Temp. allmählich kleiner wird, und es ist wahrscheinlich, daß es bei ca. 1700 kg/qcm verschwindet. Der Übergang von dem isotropen in den anisotropen Zustand dagegen wird durch den Druck offenbar verzögert. Aus der Betrachtung der F.- u. der Umwandlungskurve folgt, daß die anisotrope, monokline Modifikation des CBr_4 bei keinem Druck zum Schmelzen gebracht werden kann. Der aus diesen Kurven abgeleitete Tripelpunkt würde bei niedriger Temp. und hohen negativen Drucken (0° und -1500 kg/qcm) liegen.

α, β -Bibrompropionsäure, aus ihrer Schmelze krystallisiert, schm. langsam erhitzt 2-mal, erst bei 51° , dann nach Wiederkrystallisation zu beständiger Modifikation bei 64° . In der Kurventafel (Fig. 19) bedeutet P_1 die Drucke, bei denen die Krystallisation für die beständige Form merkliche Werte erreicht, P_2 aber die Drucke, bei denen rasches Schmelzen eintritt. P_3 sind die Drucke, bei denen die Krystallisation der unbeständigen Modifikation mit merkbarer Geschwindigkeit zu verlaufen beginnt, P_4 sind die Drucke, bei denen im Falle einer nicht genügend gereinigten Probe der S. Krystallisation einzutreten beginnt, P_5 sind die Drucke, bei denen im gleichen Falle Wachstumsstrukturen auftreten. P_6 sind die Punkte, wo plötzlich rasche Schmelzung eintritt. Als wichtiges Ergebnis findet sich, daß die Schmelzpunktkurven weiter auseinander laufen, wenn der Druck erhöht wird, daß also die bei gewöhnlichem Druck unbeständige Modifikation bei allen Drucken bei einer niedrigeren Temp. schm. wird als die bei 64° schm. Modifikation und unbeständig bleibt. Die Unters. lehrt also, daß α, β -Bibrompropionsäure bei allen Drucken ein „monotroper“ Stoff bleibt, während CBr_4 bei allen Drucken ein „enantiotroper“ Stoff ist, dessen unterhalb des Umwandlungspunktes beständige Modifikation nicht zum Schmelzen gebracht werden kann.

Wenn man die beiden F.-Kurven der α, β -Bibrompropionsäure nach den negativen Drucken fortführte, so würden sie sich bei ca. -17000 kg/qcm u. zwischen -270 und -280° , d. h. beim absoluten Nullpunkt, schneiden. Daraus folgt, daß sich die physikalischen Eigenschaften der beiden Modifikationen, die sich offenbar wie zwei gesonderte krystallinische Stoffe verhalten, beim Erniedrigen der absoluten Temp. allmählich und in ähnlicher Weise ändern und beim Tripelpunkt, dem absoluten Nullpunkt, identisch werden. Der absolute Nullpunkt würde somit auch einen „kritischen Punkt“ zwischen diesen beiden Modifikationen der α, β -Bibrompropionsäure darstellen. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 179—202. 18/7. [19/2.]

LEIMBACH.

S. M. Losanitsch, *Über die Elektrosynthesen*. Vf. hat die Einw. der stillen elektrischen Entladungen auf Gemische von Äthylen, Acetylen u. Benzol mit HCl-Gas studiert u. gefunden, daß sich zunächst Additionsprodd. bilden, die weiterhin unter teilweiser Abspaltung von H in höher kondensierte Verb. übergehen. — Äthylen und HCl. Aus gleichen Vol. Äthylen u. HCl bildet sich im Laufe von 30 Stdn. eine braune Fl., die bei der Fraktionierung u. a. Dichlorpentan, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$, farblose, angenehm riechende, wahrscheinlich aus mehreren Isomeren bestehende Fl., $\text{Kp.}_{16} 80^\circ$, Mol.-Gew. 139, ber. 141, lieferte. — Acetylen und HCl. Das Gemisch von 1 Vol. Acetylen und 2 Vol. HCl kondensierte sich rasch zu einer braunen Fl., die bei der Fraktionierung unter 16 mm Druck ein Trichlorbutan, $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3$, gelbliche, stechend riechende Fl., $\text{Kp.}_{16} 90^\circ$, Mol.-Gew. 178 und 179, ber. 160,5, u. das bereits von HENINGER beschriebene Tetrachlorbutan, $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_4$, weiße, campherartig riechende Krystalle, F. $73-74^\circ$, lieferte, während der Destillationsrückstand sich durch Fällen der äth. Lsg. mit A. in einen braunen, amorphen Körper von der Zus. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_4$, u. ein gelbes Öl, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_6$, Mol.-Gew. 365 u. 356, ber. 373, zerlegen ließ.

Benzol und HCl. Die aus Bzl. u. HCl-Gas entstandene braune Fl. lieferte bei der Fraktionierung Dichlordihydrochlorbenzol, $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_2$, gelbliche, unangenehm riechende Fl., $\text{Kp.}_{16} 180-200^\circ$, Mol.-Gew. 195, ber. 185, geht bei der Behandlung mit alkoh. Kalilauge in Chlorbenzol über, und eine isomere, krystallinische Verb. vom F. 223° . Der Destillationsrückstand ließ sich durch A., Ä. u. Bzl. in 3 Körper zerlegen, nämlich in einen gelbbraunen, harzigen, leicht schm., in A., Ä. und Bzl. l. Körper, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Cl}_7$, Mol.-Gew. 429, ber. 445,5, in einen festen, braunen, in Ä. und Bzl. l. Körper, $(\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_3)_n$, und in einen festen, schwarzen, nur in Bzl. l. Körper, $(\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl})_{10}$, Mol.-Gew. 1410, ber. 1365, zerlegen.

Acrolein allein. Das Acrolein verwandelt sich unter dem Einfluß stiller elektrischer Entladungen unter Entw. von CO, H u. KW-stoffen in eine gelbbraune FL, die in ein farbloses Destillat, $(C_2H_{10}O_2)_2$, Kp_{16} 105°, Mol.-Gew. 171, ber. 204, und in einen braunroten Destillationsrückstand, $(C_8H_{10}O_2)_4$, Mol.-Gew. 466, ber. 456, zerlegt werden konnte. Beide Körper besitzen Aldehydcharakter und sind wahrscheinlich *Polymere* von der Zus. $(C_2H_4O \cdot C_2H_6O)_2$, bzw. $(C_2H_6O \cdot C_2H_4O)_4$. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 22. 5—10. Jan.—Febr. Belgrad. I. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

B. Bleyer und L. Paczuski, *Über optisch-aktive komplexe Berylliumzuckerverbindungen*. Der in wss. Lsg. optisch-inaktive Mannit wird durch Zusatz von alkal. Berylliumlsgg. (aus Berylliumsulfat und stöchiometrisch berechneter Menge Natronlauge hergestellt) in erheblichem Maße linksdrehend aktiviert. Es steht fest, daß diese Wirksamkeit der Lsgg. auf ihrem Gehalt an Beryllat beruht. Der durch Zusatz von Beryllat zu Mannit erreichte optische Zustand wird durch weiteren Zusatz der variablen Komponenten nicht weiter verändert. Durch Einw. von Natriumberyllat auf Mannit entsteht eine komplexe Verb., die innerhalb des Beobachtungsbereiches keine Hydrolyse erleidet, also sehr beständig ist. Würde die Verb. hydrolysiert werden, so müßte bei anwachsender Verdünnung die optische Aktivität erheblich sinken, bzw. verschwinden. Die komplexe Beryllium-Mannitverb. ähnelt also den von ROSENHEIM und ITZIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3431; C. 1900. I. 170. 802) untersuchten Berylliumoxydicarbonsäuren. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 1—14. 1/7. [23/4.] München. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) LEIMBACH.

Frank Lee Pyman, *Die Anwendung der Hofmannschen Reaktion auf Dialkylacetamide*. In der später durch die Erfahrung nicht bestätigten Annahme, daß α -Propylvaleryl*)- δ -heptylcarbamid, $CH(C_3H_7)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_3H_7)_2$, hypnotische Eigenschaften haben sollte, wurde versucht, diesen Stoff aus α -Propylvaleramid nach der HOFMANNschen Rk. darzustellen. Hierbei wurde jedoch nur symm. Di- δ -heptylcarbamid erhalten. Dieses Resultat veranlaßte eine Unters. weiterer Dialkylacetamide, wobei gefunden wurde, daß diese Körper auch in den höheren Gliedern beständige Bromamide liefern, die bei Einw. von überschüssigem Alkali gute Ausbeuten an niederen Aminen geben, da hier eine B. von Nitril nicht möglich ist. Die B. der Acylalkylcarbamide stößt dagegen auf Schwierigkeiten, was HOFMANN schon beim Isobutyramid beobachtete; beim α -Propylvaleramid reagiert das auch sonst recht träge δ -Carbimidoheptan, $CH(C_3H_7)_2 \cdot N : CO$, in Ggw. von Alkali anscheinend gar nicht mit dem überschüssigen Amid, sondern geht analog dem Phenylcarbimid in den symm. Harnstoff über. Die Addition des Säureamids gelingt jedoch durch direktes Erhitzen mit dem Carbimid.

Experimentelles. *Symm. Di- δ -heptylcarbamid*, $C_{15}H_{28}ON_2 = [CH(C_3H_7)_2 \cdot NH]_2CO$, aus 2 Mol. α -Propylvaleramid u. 1 Mol. Brom beim Erhitzen mit 10%ig. wss. NaOH, farblose Nadeln aus Ä., F. 239—241° (korr.), unl. in sd. W., wl. in Ä., ll. in h. Ä., unl. in verd. SS., Alkalien. — Analog werden erhalten: *symm. Di- γ -hexylcarbamid*, $C_{13}H_{26}ON_2 = [CH(C_2H_5)(C_3H_7) \cdot NH]_2CO$, F. 220—222° (korr.). — *symm. Di- γ -amylcarbamid*, $C_{11}H_{24}ON_2 = [CH(C_2H_5)_2 \cdot NH]_2CO$, F. 212—214° (korr.). — *symm. Di- β -butylcarbamid*, $[CH(CH_3)(C_2H_5) \cdot NH]_2CO$, F. 134—135° (korr.). — *α -Propylvalerobromamid*, $C_8H_{16}ONBr = CH(C_3H_7)_2 \cdot CO \cdot NHBr$, aus 11,4 g α -Propylvaleramid und 12,8 g Br in 40 cem Chlf. beim Schütteln mit einer langsam zugesetzten Lsg. von 4,5 g KOH in 160 cem W. unterhalb 0°, farblose Nadeln aus Ä., F. 116° (korr.), unl. in k. W., ll. in Ä., wl. in k. Ä.; zers. sich beim Auf-

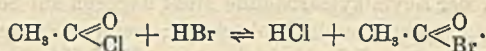
*) Im Original steht immer butyryl.

bewahren. — α -Äthylbutyrobromamid, $C_6H_{13}ONBr = CH(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NHBr$, analog dargestellt, farblose Nadeln aus Ä., F. 86–87° (korr.), unl. in W., ll. in A., wl. in k. Ä. — Erhitzt man α -Propylvalerobromamid mit 1 Mol. α -Propylvaleramid oder Acetamid u. 1 Mol. wss. NaOH, so entsteht nur symm. Di- δ -heptylcarbamid.

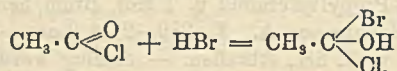
δ -Aminoheptan, aus 11,1 g α -Propylvalerobromamid beim Schütteln mit 111 cem 10%ig. wss. NaOH in 10 Min.; Hydrochlorid, Nadeln aus W., F. 246–247° (korr.), ll. in k. W., sl. in A. ($C_7H_{17}N$) $_2 \cdot H_2PtCl_6$, Tafeln aus W., zers. sich bei ca. 235° (korr.), ll. in h. W. — δ -Carbimidoheptan, $C_8H_{15}ON = CH(C_3H_7)_2 \cdot N : CO$, aus 11,1 g α -Propylvalerobromamid beim Schütteln mit 2 g NaOH in 20 cem W., farbloses Öl, Kp. 171° (korr.), mit Wasserdampf flüchtig; gegen h. W. sehr beständig; beim Kochen mit wss. NaOH entsteht symm. Di- δ -heptylcarbamid. — δ -Heptylcarbamid, $C_8H_{15}ON_2 = CH(C_3H_7)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, aus δ -Carbimidoheptan beim Schütteln mit 10%ig. wss. NH_3 , farblose Nadeln aus A., F. 173° (korr.). — α -Propylvaleryl- δ -heptylcarbamid, $C_{16}H_{33}O_2N_2 = CH(C_3H_7)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_3H_7)_2$, aus 0,5 g δ -Carbimidoheptan u. 0,5 g α -Propylvaleramid beim Erhitzen auf 200°, Prismen aus A., F. 89–90°, unl. in W., ll. in k. A., sl. in Ä. — δ -Heptylcarbaminsäuremethylester, $C_9H_{19}O_2N = CH(C_3H_7)_2 \cdot NH \cdot CO_2CH_3$, aus 3,3 g α -Propylvalerobromamid, in 10 cem Methylalkohol suspendiert, und einer Lsg. von 0,35 g Na in 5 cem Methylalkohol (JEFFREYS, Amer. Chem. Journ. 22. 14; C. 99. II. 363), Nadeln, F. 45–46° (korr.), Kp. 223°, unl. in W., ll. in A., Ä. — δ -Heptylcarbaminsäureäthylester, $C_{10}H_{21}O_2N = CH(C_3H_7)_2 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$, analog dargestellt, F. 29–30° (korr.), Kp. 230–231°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 852–61. Mai. Dartford, Kent. The Wellcome Chem. Works.)

FRANZ.

Ossian Aschan, *Über den Mechanismus der Hell-Volhardschen Reaktion. II.* (I.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1913; C. 1912. II. 491.) Die Rk. von H_2SO_4 mit Acetylenchlorid ist auf den Wassergehalt der ersteren zurückzuführen; völlig wasserfreie H_2SO_4 gibt mit Acetylenchlorid kaum HCl-Entw.; erst beim Erhitzen erfolgt Rk. Das erkaltete Rk.-Prod. ist dicklich; es enthält u. a. Essigsulfosäure, bezw. deren Chlorid. — Vf. hat das Verhalten des *HBr gegen Säurechloride* studiert. Es konnte hierbei eine Einw. festgestellt werden, und zwar zeigte sich die Rk. schon in der Kälte so vollständig, daß sie als Darstellungsmethode für die *Säurebromide* anwendbar ist. Als besonders wichtig für die Erklärung dieser Einw. ist der Nachweis anzusehen, daß die Rk. umkehrbar ist:



Darin liegt offenbar der Beweis, daß die fragliche Verwandlung der Säurechloride in die Säurebromide durch die HBr-Rk. keine einfache Substitution des Chloratoms gegen Br ist, sondern daß sie unter Addition des einwirkenden Agens und nachfolgender Halogenwasserstoffabspaltung stattfindet:

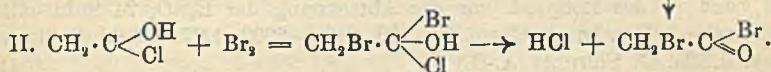
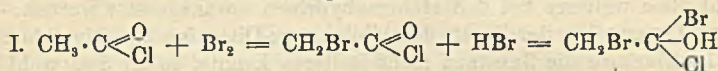


Wahrscheinlich erhält man dasselbe Zwischenprod. auch bei der rückgängigen Einw. von HCl auf das Säurebromid. Das Zwischenprod. spaltet dann, je nach den Umständen, HCl oder HBr ab. Auch bei den Chloriden, bezw. Bromiden der Brom-, bezw. Chloressigsäure konnte die Umkehrbarkeit der Rk. festgestellt werden; sie dürfte daher allgemeiner Natur sein.

Die Beobachtungen von MICHAEL, SCHARF fallen nicht unter die HELL-VOLHARDSche Rk. Der allgemeinen Auffassung nach versteht man hierunter die B. α -bromierter SS., welche bei der Einw. von 2 Bromatomen auf die betreffenden

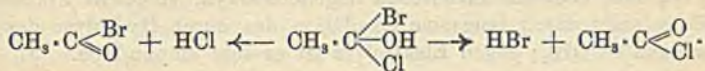
Säurechloride, bezw. -bromide entstehen. Bei der von HELL, VOLHARD angegebenen Arbeitsweise geht das Brom immer in die α -Stellung. — In der Tatsache, daß sich die Säurechloride mit HBr zu Säurebromiden, sowie daß sich die letzteren mit dem HCl zu Säurechloriden umsetzen, liegt kein Beweis gegen des Vfs. Hypothese über den Gang der HELL-VOLHARDSchen Rk. Man kann sich z. B. die B. des Bromacetylchlorids bei der Einw. von 2 Atomen Br auf Acetylchlorid sowohl nach der älteren Anschauung (I.) vorstellen, also unter direkter Substitution an der α -Stelle, wonach sich der austretende HBr sekundär mit dem Bromessigsäurechlorid umsetzt, wie auch nach des Vfs. Anschauung (II.), denn beide Anschauungen führen zu

demselben Zwischenprod., $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{Br} \\ \text{OH} \\ \text{Cl} \end{matrix}$:



Folglich ist des Vfs. Auffassung in den einfachen Fällen der Fettsäurereihe mindestens ebenso berechtigt wie die ältere Anschauung. In den komplizierteren Fällen, wenn es sich um die unter sterischen Umlagerungen sehr leicht verlaufenden Bromsubstitutionen, bezw. Resubstitutionen in der alicyclischen Reihe handelt, dürfte des Vfs. Auffassung der älteren vorzuziehen sein.

Das Experimentelle ist mitbearbeitet von Frl. E. Europaeus. Die Verss. mit *Acetylchlorid und HBr* wurden angestellt beim Kp., bei 0° und bei Zimmertemp.; im ersten und letzten Falle ist die Umsetzung nach 2 Stdn. vollständig, bei 0° nicht. — Aus den Verss. mit *Acetylbromid und HCl* geht hervor, daß die HBr-Einw. auf Acetylchlorid rückgängig ist; der Verlauf der Rückwärtssubstitution wurde eingehender in bestimmten Intervallen untersucht (Tabellen im Original). Nach 24 Stdn. sind 42% des Bromids in das Chlorid umgewandelt; die Rückbildung des Chlorids erfolgt weit langsamer als die Umwandlung des Chlorids in das Bromid, entsprechend der größeren Affinität des Wasserstoffs zum Chlor:



An der Veränderung der D. kann man die Umwandlung bequem verfolgen. — *Chloracetylchlorid*, aus Chloressigsäure und PCl_5 :



D.^o 1,495. Es wurde die Einw. von trockenem HBr untersucht. — *Chloracetylbromid*, aus Monochloressigsäure und PBr_3 ; Kp. 127°; D.¹⁵ 1,860; D.^o 1,840. Die Einw. des HCl verläuft viel langsamer als die des HBr, doch geht erstere Umwandlung bei genügender Einw. schließlich ebenfalls zu Ende. — *Monobromacetylchlorid*, aus Bromessigsäure u. PCl_5 ; Kp. 127—127,5°; D.^o 1,908. Die Einw. von HBr scheint zum Stillstand zu kommen, wenn etwa $\frac{3}{4}$ der Gesamtmenge des Chlorids umgewandelt ist; die Kurve für das umgewandelte Chlorid, sowie die Linie für die zunehmende D. verlaufen parabelförmig und fallen fast zusammen. — *Monobromessigsäurebromid*, aus Bromessigsäure und PBr_3 ; Kp. 148—150°; D.^o 2,425. Bei Einw. von HCl läßt sich das Br allmählich durch Cl verdrängen, obwohl dies viel langsamer geschieht als der entgegengesetzte Vorgang. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2162—71. 12/7. [26/5.] Helsingfors. Chem. Lab. d. Univ.)

JOST.

Ad. Grün, *Bemerkungen über die Methoden zur Synthese von Glyceriden*. (Vgl. VAN ELDIK THIEME, S. 239.) Daß bei der Einw. trockener Seife auf α -Monochlorhydrin neben Monoglycerid auch Di- und Triglycerid auftritt, ist erklärlich. Die Glycerinhalogenhydrine zers. sich bei den Glyceridsynthesen partiell unter Abspaltung von Halogenwasserstoff. Reaktionsgemische mit Seifen reagieren nicht alkal., sondern meistens sauer. Es wird also Fettsäure frei, die das primär entstehende Monoglycerid zu Di- und Triglycerid verestert. Bei Anwendung von α, α -Dichlorhydrin treten diese Nebenrk. zurück, weil das Halogen in dieser Verb. wesentlich fester gebunden ist; es wäre falsch, aus den beim α -Monochlorhydrin und beim α, β -Dibromhydrin gemachten Beobachtungen ohne Einschränkung auf das Verhalten der α, α -Dichlorhydrine zu schließen. Eine Eigenschaft des Glycerins darf nicht ohne weiteres bei den Halogenhydrinen vorausgesetzt werden. — Wenn VAN ELDIK THIEME bei der Darst. des labilen α, α -Dilaurins aus Glycerin-Schwefelsäure u. Laurinsäure die Substanz nicht isolieren konnte, so ist dies wohl dadurch veranlaßt, daß er das Rohprod. vor der Abtrennung der H_2SO_4 24 Stdn. mit Ä. u. Lg. schüttelte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2198—2200. 12/7. [30/6.] Außg a. E. Wiss. Lab. d. Fa. G. SCHICHT A.-G.) JOST.

Alfred Chaston Chapman, *Die Einwirkung von Weinsäure auf Zinn in Gegenwart von Sauerstoff*. Zwanzig Zinnstangen wurden mittels Korkstopfen in je eine mit 5%ig. wss. Weinsäure gefüllte 150 ccm-Flasche eingesetzt. Nach etwa 3 Jahren ließen sich drei Gruppen unterscheiden; in der ersten war kaum eine Einw. zu beobachten, in der zweiten war das Metall stark angegriffen, u. eine kryst. Abscheidung entstanden, in der dritten endlich kam hierzu noch eine gelbliche, bis tief orangerote Färbung der Lsg. mit grünlicher Fluorescenz und ein deutlicher Geruch nach schwach verbranntem Zucker. Die ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich als *Stannotartrat*, $Sn \cdot C_4H_4O_6$. Da Zinn bei Ausschluß von Luft durch Weinsäure nicht angegriffen wird (vgl. auch LEHMANN, Arch. f. Hyg. 63. 66; C. 1908. I. 403), so sind die verschiedenen Resultate durch verschieden große Mengen eingedrungener Luft verursacht. Die gefärbten Lsgg. enthalten ein Kolloid, das erheblich weniger Chromsäure als SnO reduziert, so daß es entweder ein Gemisch von Hydraten von SnO und SnO_2 ist, oder aber ein dazwischen liegendes Oxyd, vielleicht *Zinnsesquioxid*, enthält; es entsteht durch langsame Oxydation des durch Hydrolyse des Tartrats frei gewordenen $Sn(OH)_2$; gegen Elektrolyte ist es sehr empfindlich.

Verss. zur Darst. des Sesquioxids hatten keinen Erfolg. Doch dürften die bekannten Färbungen von Zinnlsgg. mit mittlerem O-Gehalt kaum von einer Verb. zwischen Stanno- und Stannihydroxyd herrühren, da man bei Zusatz von Ammoniumpersulfat zu Stannosulfat in Ggw. von H_2SO_4 um so tiefere Färbungen erhält, je größer die Konzentration der H_2SO_4 ist, je ungünstiger also die Bedingungen für eine B. von Stannostannat sind. (Journ. Chem. Soc. London 103. 775—81. Mai.)

FRANZ.

James Charles Philip und Arthur Bramley, *Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Thiocyanaten*. Es war zu vermuten, daß wenigstens die hauptsächlichsten Oxydationsprodd. der im *Ferrirhodanid* gebundenen Rhodanwasserstoffsäure Blausäure u. Schwefelsäure seien. Die Unters. ergab jedoch, daß bei gewöhnlicher Temp. der Kohlenstoff des Rhodanats, soweit eine Oxydation dieser Substanz stattgefunden hatte, nicht als Cyanid, sondern als Kohlensäure erschien, während der Schwefel in Sulfat umgewandelt wurde. Der quantitative Vergleich des reduzierten Eisens auf der einen mit dem gebildeten CO_2 und Sulfat auf der anderen Seite zeigt, daß auf acht Grammatome reduzierten Eisens je ein Grammolekül CO_2

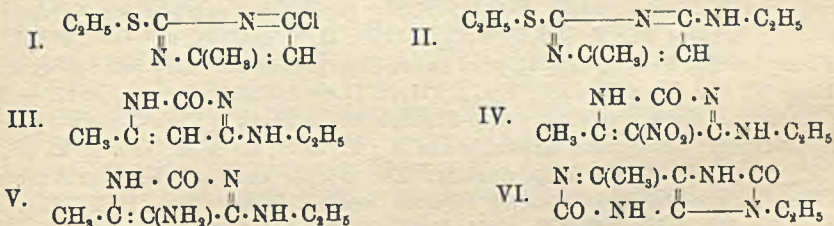
u. Sulfat gebildet werden. Danach würde die Zers. des Ferrirhodanids durch nachstehende Gleichung versinnbildlicht werden:



Jedoch war die gefundene Menge Ammoniak niemals größer als $\frac{2}{3}$ der dieser Gleichung entsprechenden. Der N des Rhodanids scheint bei der Oxydation also noch in eine andere Form sich umzuwandeln. — Die *Reaktionsgeschwindigkeit* zwischen Ferrisalzen u. Thiocyanat hat sich in keine mathematische Formel bringen lassen. Die Reduktion verläuft bei konstanter Ferrisalzmengung am langsamsten in den Lsgg. mit dem geringsten Rhodangehalt, und steigt gleichmäßig an mit wachsendem Rhodangehalt. Dieses Verhalten steht wahrscheinlich in Zusammenhang mit dem Einfluß von S., welche die Reduktion verzögert bei überschüssigem Rhodangehalt, und um ein Geringes beschleunigt bei überschüssigem Eisengehalt. Bei fortschreitender Reduktion reichert sich die S. an, u. die relative Konzentration des Rhodans wächst. — Daß eine Ferrirhodanid enthaltende Lsg. sich im Laufe der Zeit ändert, wird an dem regelmäßigen Anwachsen der elektrischen Leitfähigkeit der Lsg. gezeigt. Neben CO_2 und H_2SO_4 wurden als Oxydationsprodd. bei gewöhnlicher Temp. in kleinen Mengen noch aufgefunden: Blausäure u. ein gelber Nd., wahrscheinlich *Perthiocyansäure* oder *Pseudothiocyan.* — Äth. Lsgg. von Ferrirhodanid zeigten nach 2 Tagen keine Reduktion. — Je größer die Anfangskonzentration zugesetzter S. ist, um so größer ist die Reduktionsgeschwindigkeit. In den ersten Stufen ist die Rk. zwischen Ferrisalzen u. Rhodaniden unimolekular in bezug auf das Eisen. Der Temperatureinfluß auf die Geschwindigkeit der Rk. ist sehr erheblich. Der bei der Rk. gebildete gelbe Körper setzt sich vornehmlich an den Wänden der dem Licht am meisten ausgesetzten Röhren an. (Journ. Chem. Soc. London 103. 795—807. Mai. Imp. Coll. Science and Technol. South Kensington SW.)

BLOCH.

Carl O. Johns und Emil J. Baumann, *Untersuchungen über Purine.* Teil XI. *Über 2,8-Dioxy-6-methyl-9-äthylpurin.* (Forts. von S. 141.) Durch Erhitzen von 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-chlorpyrimidin (I.) mit wss. Äthylamin auf 90—100° erhält man 2-Äthylmercapto-4-methyl-6-äthylaminopyrimidin (II.), farblose Prismen aus sd. Lg., F. 70°, ll. in A., Ä., wl. in W. Erhitzt man diese Verb. mit konz. HCl, so resultiert 2-Oxy-4-methyl-6-äthylaminopyrimidin (III.), Prismen aus W., F. 245 bis 250° unter Zers., zl. in A., unl. in Ä., ll. in h. W. — Chlorhydrat, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ON}_3 \cdot \text{HCl}$, farblose Platten, F. 214—215°, ll. in W. — Unter der Einw. von konz. H_2SO_4 + HNO_3 verwandelt sich 2-Oxy-4-methyl-6-äthylaminopyrimidin in 2-Oxy-4-methyl-



5-nitro-6-äthylaminopyrimidin (IV.), Nadeln aus W., Zers.-Punkt 238—265°, unl. in Ä., wl. in A., l. in verd. HCl. — Löst man die Nitroverb. in konz. NH_3 -Lsg. und versetzt mit FeSO_4 -Lsg., so erfolgt Reduktion zu 2-Oxy-4-methyl-5-amino-6-äthylaminopyrimidin (V.), Nadeln aus W., die 1 Mol. H_2O enthalten, unl. in Ä., ll. in h. A., h. W. Durch Erhitzen letztgenannter Verb. mit Harnstoff auf 170—180° erhält man 2,8-Dioxy-6-methyl-9-äthylpurin (VI.), Nadeln aus W., die bei 310° noch nicht

schm., l. in ca. 35 Tln. sd. W. und in ca. 500 Tln. W. von Zimmertemp., wl. in A., unl. in Ä. (Journ. of Biol. Chem. 15. 119—25. Juli. YALE University.) HENLE.

Fréd. Swarts, *Über einige aromatische Fluorderivate*. Es wurde vom Vf. die Darst. von Verb. angestrebt, deren Bildungswärme in früheren Arbeiten bestimmt wurde (Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 59—89; C. 1913. I. 1106). Er bediente sich hauptsächlich der HOLLEMANSchen Methode (Darst. von Fluorverb. mit 2 Funktionen aus dem entsprechenden Diazoniumsalz und konz. HF).

p-Fluornitrobenzol, $F \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, wird durch Diazotieren von *p*-Nitranilin in 70%ig. HF in einem Pt-Ballon und Zers. des Diazoniumsalzes durch Erwärmen erhalten; farblose Krystalle; F. 27°, Kp.₇₅₅ 205,3°, korr. Beim Vers. zur analogen Darst. der *o*-Verb. in einem Cu-Gefäß entstand reines Nitrobenzol. — Aus *m*-Nitranilin entsteht auf die gleiche Weise *m*-Fluornitrobenzol, $F \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; F. 3,6°, Kp.₇₅₅ 200,15°; D.^{17,2} 1,3272, $n_D^{17,2} = 1,5207$. — 2,4-Dinitrofluorbenzol, $C_6H_3F(NO_2)_2$; Darstellung nach BECKMAN aus *p*-Fluornitrobenzol mit HNO_3 und H_2SO_4 ; farblose Krystalle aus Äther; F. 25,8°, Kp.₂₅ 178°, Kp. 296°; wl. in A.; gibt mit A. bei gewöhnlicher Temp. ein System mit 2 fl. Phasen; erzeugt Brandwunden auf der Haut. — Durch Reduktion mit $SnCl_2$ in A. entsteht aus letzterem 4-Fluor-3-nitranilin, $C_6H_3F(NO_2)NH_2$; gelbe Nadeln aus W.; F. 96,5° (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 23. 237; C. 1905. I. 29). Dieselbe Verb. kann aus *p*-Fluoranilin gewonnen werden. — Mit Acetanhydrid geht die Verb. über in 4-Fluor-3-nitroacetanilid, $C_6H_3F(NO_2)NH \cdot CO \cdot CH_3$; gelbe Nadeln aus A.; F. 138,5°; unl. in k., wl. in h. Benzol.

p-Fluorphenol, $F \cdot C_6H_4 \cdot OH$; B. durch allmähliches Erhitzen von *p*-Fluorphenetol und $AlCl_3$ auf 130° (nach GATTERMANN). Es entstehen 2 Modifikationen: eine stabile (F. 48°) und eine instabile (F. 23,5°). Durch Dest. geht die stabile in die instabile Form über. Die Ursache dieses Dimorphismus ist unbekannt. — *m*-Fluorphenol, $F \cdot C_6H_4 \cdot OH$; B. durch Zers. von *m*-Fluorbenzoldiazoniumsulfat mit Na_2SO_4 und H_2SO_4 (KNALLE); farblose Fl. von durchdringendem Geruch; F. 13,7°, Kp.₇₀ 103°, Kp. 177,8°. — Durch Diazotieren von *o*-Aminophenol in konz. HF oder (mit größerer Ausbeute) durch Verseifung von *o*-Fluorphenetol mit $AlCl_3$ erhält man *o*-Fluorphenol, $F \cdot C_6H_4 \cdot OH$; F. 16,1°, Kp. 151—152°; zl. in W.; der Säurecharakter ist stärker ausgeprägt als bei der *p*-Verb. — *ω*-Trifluor-*m*-kresol, $F_3C \cdot C_6H_4 \cdot OH$, wird durch Diazotieren von Trifluortoluidin und Zers. des Diazoniumsalzes mit verd. H_2SO_4 gewonnen; F. —1,8 bis —1,9°, Kp. 178,3°. — Bei der Diazotierung von *o*-Phenetidin in konz. HF entsteht *o*-Fluorphenetol, $F \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$; F. —16,7°, Kp. 171,4°. Daneben bildet sich stets Phenetol, $C_6H_5 \cdot OC_2H_5$. — Analog ist die Darst. von *p*-Fluorphenetol, $F \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ (auch hier entsteht als Nebenprod. Phenetol); farblose Fl.; F. —8,5°, Kp.₇₅₅ 172,8°; D.^{18,2} 1,07148, $n_D^{18,2} = 1,48257$. — *m*-Fluorphenetol, $F \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, wird aus *m*-Fluorphenol und Äthyljodid gewonnen; farblose Fl. von Phenolgeruch; Kp.₇₅₅ 171,4°; D.^{16,4} 1,0716, $n_D^{16,4} = 1,4847$. — Bei der Nitrierung einer wss. Lsg. von *p*-Fluorphenol entsteht 1-Fluor-3-nitro-4-phenol, $C_6H_3F(NO_2)OH$; hexagonale Krystalle aus A.; F. 73,7°; ll. in Ä., swl. in k., wl. in h. W.; bei gewöhnlicher Temp. flüchtig. Der Körper kann mit besserer Ausbeute aus dem entsprechenden Phenetol erhalten werden, wenn dieses in Eg.-Lsg. mit HBr behandelt wird. Die K- und Na-Verb. dieses Phenols kristallisieren in langen, roten Nadeln; wl. in k. W.; explodieren beim Erhitzen. — 1-Fluor-3-nitro-4-phenetol, $C_6H_3F \cdot (NO_2)OC_2H_5$; eine Lsg. von Salpetersäureanhydrid in Acetanhydrid wird bei —5° allmählich in *p*-Fluorphenetol eingetragen; farblose Krystalle aus A.; F. 33,7°; ll. in A. von 20°. — 1-Fluor-3,5-dinitro-4-phenol, $C_6H_2F(NO_2)_2OH$, entsteht bei der Nitrierung von *p*-Fluorphenetol mit HNO_3 und H_2SO_4 und Behandeln des Prod. mit KOH; gelbe Prismen aus CS_2 ; F. 50,2°; ll. in Ä. und A., wl. in W.

Bei raschem Verdampfen des K-Salzes dieses Phenols erhielt Vf. kleine Mengen von 2,5-Dinitrohydrochinon, $C_6H_2(OH)_2(NO_2)_2$, F. 135°. Bei Vers. zur Darst. von Fluoripikrinsäure aus m-Fluorphenol in H_2SO_4 -Lsg. und HNO_3 bildete sich Trinitroresorcin, $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ (F. 75°), und Fluordinitrophenol; weiße Blättchen aus W., F. 72–74°.

Durch Diazotieren von p-Fluoranilin in HF erhält man nach Zers. des Diazoniumsalzes durch Erwärmen auf 120° p-Difluorbenzol, $C_6H_4F_2$; F. –23,7°, Kp_{763} 88,95°; $D_{18,5}$ 1,1725, $n_D^{18,5} = 1,4422$. Mit Alkali ließ sich die Verb. umwandeln in p-Fluorphenol und Fluor-4-nitro-2-phenol (bedingt durch die B. kleiner Mengen von nitrosen Dämpfen während der Diazotierung). — Mit HNO_3 und H_2SO_4 nitriert, geht p-Difluorbenzol in p-Difluornitrobenzol, $C_6H_3F_2(NO_2)$, über; gelbe Fl.; F. –11,7°, Kp_{765} 103°, $Kp.$ 206,5°; $D_{17,2}$ 1,4671, $n_D^{17,2} = 1,5115$. Durch Erwärmen mit wss. KOH geht die Verb. in 4-Fluor-3-nitrophenol über. Mit Na-Äthylat läßt sich Difluornitrobenzol in 4-Fluor-3-nitrophenetol umwandeln; F. 33,5°. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913. 241–78. [30/3.] Gent. Chem. Lab. d. Univ.)

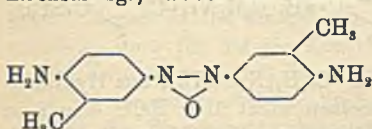
SCHÖNFELD.

R. Jansen, Über die Darstellung von p-Phenylendiamin. Eingehende Beschreibung der technischen Herst. von p-Phenylendiamin aus Aminoazobenzol und aus p-Nitranilin durch Reduktion mit Eisen u. Salzsäure. (Chem. Ztschr. 12. 109–10. 1/7.; Ztschr. f. Farbenindustrie 12. 197–98. 15/7.)

BLOCH.

R. Jansen, Über die technische Darstellung von p-Diaminoazoxytoluol. Man löst o-Toluidin bei 30–35° in 98%ig. H_2SO_4 , läßt dann bei 10° ein Gemisch von konz. HNO_3 und H_2SO_4 einfließen und gießt nach Beendigung der Nitrierung in Kochsalzlg., wobei das Sulfat des 1,2,4-Nitrotoluidins als schwach gelblicher

Krystallbrei ausfällt, während das als Nebenprod. entstandene 1,2,6-Nitrotoluidin in Lsg. bleibt. Ausbeute ca. 190 Tle. 1,2,4-Nitrotoluidin aus 192 Tln. o-Toluidin. — Die Reduktion des 1,2,4-Nitrotoluidins zu p-Diamino-



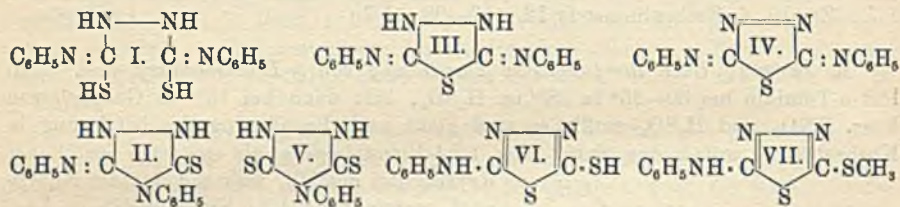
azoxytoluol (Formel nebenst.) erfolgt durch Erhitzen mit wss. NaOH und Traubenzucker. (Ztschr. f. Farbenindustrie 12. 181–82. 1/7.)

HÖHN.

M. Busch und Wilh. Schmidt, Die Produkte der inneren Kondensation des Hydrazindithiocarbonphenylamids. Wird Hydrazindithiocarbonphenylamid (I. = Enolform) in A. mit HgO behandelt, so entsteht unter partieller Entschwefelung eine Verb. basischen Charakters vom F. 240°, in welcher v. WALTHER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 74. 225; C. 1906. II. 1725) ein Cyanamidderivat, $C_{14}H_{12}N_4S$, der Formel $C_6H_5 \cdot N : C : N \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$ vermutete. Die gleiche Verb. war schon früher von FREUND und WISCHEWIANSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2877; vgl. auch FREUND und IMGART, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 946; C. 94. I. 147; 95. I. 1139) aus Hydrazindithiocarbonphenylamid und Phosgen erhalten u. als Phenyliminophenylthiourazol (II.) angesehen worden. Diese Verb. vom F. 240° entsteht auch beim Schmelzen des genannten Diharnstoffs, wobei sich neben H_2S u. Anilin noch ein zweites Prod., eine Verb. saurer Natur bildet, nämlich Thiobiazolthiol. Bezüglich der Konstitution der Base vom F. 240° erwiesen sich die bisherigen Annahmen beide als irrig. Ein Carbodiimid nach v. WALTHER kann schon im Hinblick auf die Entstehung des Körpers in sd. Eg. nicht vorliegen; auch fehlt der Verb. das für Carbodiimide charakteristische Additionsvermögen. Ein Thiazol nach FREUND mußte in der tautomeren Thiolform reagieren, saure Natur zeigen und sich leicht zu einem Disulfid oxydieren. Alle diese Bedingungen treffen nicht zu. Die Verb. zeigt nur sehr geringe Acidität; bei ihrer Oxydation entsteht kein

Disulfid, sondern es werden zwei H-Atome abgegeben unter B. eines dunkelroten Azokörpers. Weiter läßt sich weder die Verb. selbst, noch das Oxydationsprod. entschwefeln, der Schwefel muß also im Ring gebunden sein. Danach kann nur der Abkömmling eines Thiobiazols, das *Tetrahydrothiobiazoldianil* (III.) vorliegen. Das rote Oxydationsprod. ist als *Dihydrothiobiazoldianil* (IV.) anzusprechen. Bemerkenswert ist, daß die im Ring stehende Azogruppe eine intensive Färbung der Molekel hervorruft, welche jedenfalls durch die der chromophoren Gruppe benachbarten ungesättigten Kohlenstoffatome bedingt ist.

Nach FREUND und IMGART spaltet Hydrazindithiocarbonphenylamid (I.) beim Kochen mit HCl Anilin ab und es soll sich *Phenyläthiourazol* (V.) bilden. Die beiden labilen H-Atome des Reaktionsprod. sind aber nicht gleichwertig, indem das eine die Rolle eines Mercaptan-, das andere die eines Imidwasserstoffs spielt (ein am S-Atom befindliches Acetyl der Diacetylverb. spaltet sich bereits beim Umkrystallisieren aus A. ab); außerdem trägt die Verb. nicht den Charakter eines Triazols, bezw. Urazols, sondern den eines Anilidothiobiazols. In der Formel VI. findet das gesamte Verhalten der Verb. eine befriedigende Erklärung. Danach dürften auch die übrigen, von FREUND und IMGART beschriebenen Dithiourazole als Amino-, bezw. Iminothiobiazolthiole, die Aminothiourazole als Diiminotetrahydrothiobiazole anzusprechen sein.



Experimentelles. *Tetrahydrothiobiazoldianil*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S}$ (III.); aus Hydrazindithiocarbonphenylamid beim Erhitzen zum Schmelzen nicht über 200° ; man l. in HCl, fällt mit verd. NH_3 und versetzt mit W.; Blättchen; F. 240° ; wl. in Bzl.; l. in alkoh. KOH mit dunkelgrüner Farbe, welche bei längerem Erwärmen verschwindet; geht in A. mit HgO , besser in A. mit Amylnitrit und HCl über in *Dihydrothiobiazoldianil*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S}$ (IV.); dunkelviolet- bis braunrote Nadelchen (aus Bzl.-PAe.); F. 113° ; ll. außer in PAe.; ll. in Bzl. (Trennung von der Tetrahydroverb.); l. in alkoh. KOH unter Dunkelgrünfärbung u. Reduktion zur Tetrahydroverb. — *Anilinothiobiazolthiol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2$ (VI.); findet sich auch im Filtrat von der Herst. des Tetrahydrothiobiazoldianils; Nadelchen; geht mit A., KOH und CH_3J über in *Anilinothiobiazolthiomethan*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$ (VII.); Nadeln oder große Säulen (aus verd. A.); F. 127° ; ll. in h. Bzl. u. Chlf., wl. in Ä.; mit Benzylchlorid (statt CH_3J) entsteht die Benzylverb., $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2$; gelbliche Nadeln (aus A.); F. 141° ; ll. in Bzl., wl. in Ä., kaum l. in PAe. — Die Monoalkylderivate zeigen noch schwach saure Eigenschaften. — *Nitrosamin des Anilinothiobiazolthiomethans*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}_3\text{S}_2$; aus der Methylverb. VII. in A. mit HCl und Nitritslg.; gelbe Nadelchen (aus Bzl. + PAe.); F. $84\text{--}85^\circ$; zers. sich in h. A., wobei Isonitritgeruch auftritt; gibt die LIEBERMANNsche Reaktion. — *Benzylanilinothiobiazolthiomethan*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2 = \text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2 \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; aus der Methylverb. VII. und Benzylchlorid in A. bei 100° nach 2 Stdn.; Prismen (aus Ä.-PAe.); F. 85° ; ll. in A. und Bzl. — $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2 \cdot \text{HCl}$; Prismen; schm. gegen 169° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2240 bis 2248. 12/7. [23/6.] Chem. Lab. Univ. Erlangen.)

BLOCH.

A. Kailan, *Quantitative Untersuchung der photochemischen Umwandlung von o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrosobenzoessäure*. 2. Erwiderung an die Herren Fritz

Weigert und Ludwig Kummerer. (Vgl. S. 255.) Vf. führt eine Reihe von Verss. an, welche dartun, daß auch in Ggw. größerer Mengen *o*-Nitrobenzaldehyd sehr geringe Mengen *o*-Nitrosobenzoessäure mit Phenolphthalein als Indicator mit genügender Schärfe bestimmt werden können. — Die Bemerkung, die Proportionalität zwischen Bestrahlungszeit und Umsatz sei eine Konsequenz der Tatsache der geringen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des *o*-Nitrobenzaldehyds, ist in dieser allgemeinen Fassung nicht richtig. Man kann höchstens sagen: die geringe Abhängigkeit von der Konzentration ist eine Konsequenz der auch bei fortgeschrittener Rk. beobachteten Proportionalität zwischen Bestrahlungszeit und Umsatz. Das gilt aber auch nur für solche Rkk., bei denen kein positiver Katalysator entsteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2175—79. 12/7. [16/6.] Wien.)

JOST.

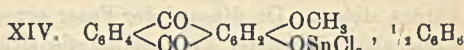
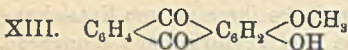
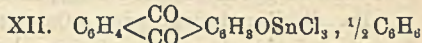
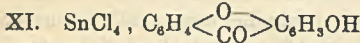
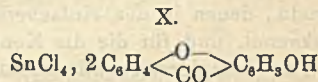
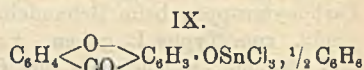
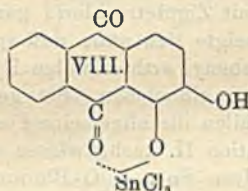
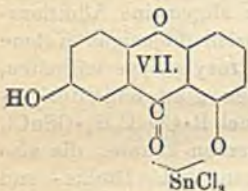
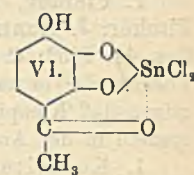
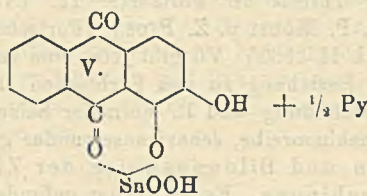
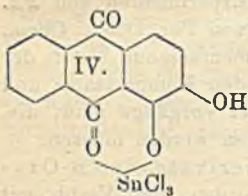
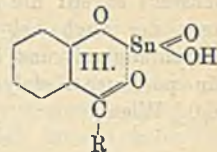
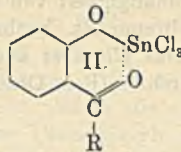
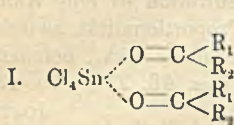
P. Pfeiffer, *Zur Theorie der Farblacke. II.* (Nach Experimenten von Ph. Fischer, J. Kuntner, P. Monti u. Z. Pros.) (Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2653; C. 1911. II. 1560.) Vf. gibt jetzt eine zusammenfassende Darst. der Theorie der in naher Beziehung zu den Farblacken stehenden Komplexsalze und zeigt, daß Komplexsalzbildung und B. normaler Salze zwei Vorgänge sind, die, speziell in der Anthrachinonreihe, scharf auseinander gehalten werden müssen.

1. Konstitution und Bildungsweise der Zinnderivate der *o*-Oxyketone und *o*-Oxychinone. Es ist früher gefunden worden, daß Verbb. mit Carbonylgruppen beim Behandeln mit Zinntetrachlorid ganz allgemeine Additionsprodd. vom Typus I. gaben. Es zeigte sich nun, daß speziell diejenigen Ketone und Chinone, welche eine zum Carbonyl orthoständige Hydroxylgruppe enthalten, eine charakteristische Sonderstellung einnehmen. Sie geben glatt Substitutionsprodd., denen in den einfacheren Fällen die allgemeine Formel $R \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OSnCl_3$ zukommt, und für die die Konstitution II. nachgewiesen werden konnte, die also innere Komplexsalze mit koordinativen Sn . . . O-Bindungen sind. Die *m*- und *p*-Oxyketone geben einfache $SnCl_4$ -Additionsprodd.

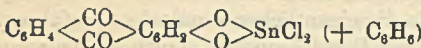
Da die Zinnderivate der *o*-Oxyketone und *o*-Oxychinone unzweifelhaft innere Komplexsalze sind, müssen sie in naher Beziehung zu den Zinnlacken dieser Oxykörper stehen. Da die auf der Faser erzeugten Zinnlacke ihrer ganzen Entstehung nach sicher chlorfrei sind, leiten sie sich von den hier beschriebenen Zinnverb. wahrscheinlich durch Ersatz der Chloratome durch Sauerstoffatome, bezw. Hydroxylgruppen ab und haben die Konstitution III. In der Tat lassen sich die $SnCl_4$ -Verbb. durch vorsichtige Hydrolyse direkt in die eigentlichen Zinnlacke überführen. So liefert die Zinnverb. des Alizarins (IV.) mit Pyridin und W. einen orangefarbenen Lack von der Formel V. Für die Richtigkeit der entwickelten Anschauung spricht die Tatsache, daß eine hydroxylierte aromatische Verb. nur dann ein Beizenfarbstoff ist, wenn sich eine Hydroxylgruppe in benachbarter Stellung zum Chromophor befindet. Vf. geht dann noch auf die Bedeutung der *m*-Hydroxyle für die Anthrachinonfarbstoffe ein, doch läßt sich hierüber noch nichts Bestimmtes sagen.

2. Komplexsalzbildung und Bildung normaler Salze bei Oxyanthrachinonen. Es liegt nach dem vorher Gesagten nahe, anzunehmen, daß bei der B. normaler Salze der Oxyketone primär ebenfalls die *o*-Hydroxyle in Betracht kommen, und daß die etwa vorhandenen *m*-Hydroxyle erst sekundär abgesättigt werden. Es zeigt sich aber, daß gerade dasjenige Oxyanthrachinon ein Pyridinsalz liefert, das gegen Zinntetrachlorid ganz indifferent ist. Analog verhalten sich die Dioxyanthrachinone. In der Anthrachinonreihe sind also für die Komplexsalzbildung die zu den Carbonylen *o*-ständigen Hydroxyle maßgebend, während bei der B. der normalen Salze primär die *m*-ständigen und erst sekundär die *o*-ständigen Hydroxyle abgesättigt werden. Daß gerade die *o*-Hydroxyle maßgebend für

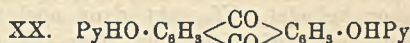
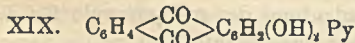
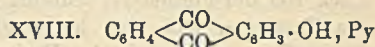
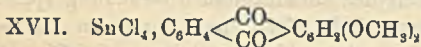
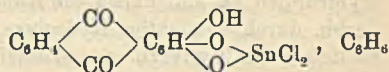
die Komplexsalzbildung sind, ist darauf zurückzuführen, daß nur durch die Substitution dieser Gruppen orthokondensierte Ringsysteme entstehen können, daß andererseits die normale Salzbildung am leichtesten am m-Hydroxyl erfolgt, dieses also stärker sauer ist, als das o-Hydroxyl, erklärt sich durch die Annahme, daß das Wasserstoffatom des o-Hydroxyls koordinativ an ein Carbonylsauerstoffatom gebunden ist und dadurch in seiner Additionskraft für Amine und Metallhydroxyde geschwächt wird.



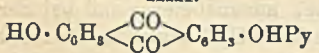
XV.



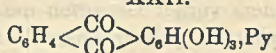
XVI.



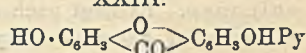
XXI.



XXII.



XXIII.



3. Zinnverbindungen der Oxyacetophenone, Oxychalkone, Oxybenzophenone und Oxyxanthone. Das Päonol (o-Oxy-p-methoxyacetophenon) schließt sich bezüglich seiner Zinnverb. den in der vorläufigen Mitteilung erwähnten Oxy- und Dioxyacetophenonen an. Dagegen liefert Gallacetophenon (Alizaringelb C) eine Zinnverb. (VI.), in der außer der o-ständigen auch die m-ständige Hydroxylgruppe substituiert wird. Die Reaktionsfähigkeit des m-Hydroxyls ist jedenfalls

auf eine spezifische Wirkung des p-Hydroxyls zurückzuführen, da die o,m-Dioxyketone normale SnCl_2 -Verbb. geben. Die Zinnverb. der *Oxychalkone* (*Arylidensäure*) sind im Gegensatz zu derjenigen des Päonols intensiv farbig. In der Oxybenzophenonreihe bildet das *Gallobenzophenon* (Alizarin gelb A) eine der Gallacetophenonverb. analoge SnCl_2 -Verb. In der Oxyxanthonreihe wurde für die Zinnverb. des *Euxanthons* die Formel VII. dadurch bestätigt, daß *1-Oxyxanthon* eine entsprechende SnCl_2 -Verb., 2-Oxyxanthon aber nur ein Zinntetrachloridadditionsprod. liefert, aus dem sich kein HCl abspalten läßt.

4. Zinnverbindungen der Oxyanthrachinone. Aus *Alizarin* wurde eine SnCl_2 -Verb. erhalten, für die die Formel VIII. angenommen werden muß, da *1-Oxyanthrachinon* glatt ein entsprechendes SnCl_2 -Derivat liefert, während 2-Oxyanthrachinon indifferent gegen Zinntetrachlorid ist. Ein Disubstitutionsprodukt des Alizarins ließ sich nicht erhalten. Im *Chinizarin* und *Purpurin* (Oxychinonen mit zwei o-ständigen Hydroxylen) werden die Wasserstoffatome der beiden o-ständigen Hydroxyle durch den SnCl_2 -Rest ersetzt, so daß Verb. mit der Gruppe $-\text{O}_2-\text{SnCl}_2$ entstehen. Bestimmte Nebenvalenzformeln lassen sich für diese Verb. noch nicht aufstellen.

Experimenteller Teil. (Mitarbeitet von Z. Pros, Ph. Fischer, P. Monti und J. Kuntner.) a) Zinnverbindungen von Acetophenon- u. Benzoesäurederivaten. *Päonol*, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})^2(\text{OCH}_3)^4$. Aus Resacetophenon und Dimethylsulfat. Farblose Krystalle, F. 51° . — Zinnverb. $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)(\text{OSnCl}_2)(\text{CO}\cdot\text{CH}_3) + \frac{1}{2}\text{C}_6\text{H}_6$. Fast farblose Blättchen aus Bzl., F. ca. 235° nach vorherigem Erweichen; l. in A., Methylalkohol und Eg., wl. in h. Bzl. Zinnverb. des *Salicylsäuremethylesters*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OSnCl}_2)(\text{COOCH}_3)$. Farblose Blättchen, F. ca. 230° . Bei 220° Braunfärbung; wl. in A., l. in h. Salicylsäureester. Zinnverb. des *Salicylsäureäthylesters*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OSnCl}_2)(\text{COOC}_2\text{H}_5)$. Farblose, unbeständige Blättchen, F. 220° ; ll. in A. Zinnverb. des *Salicylamids*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OSnCl}_2)(\text{CONH}_2)$. Weißer, krystallinischer Nd. mit $\frac{1}{2}$ Mol. C_6H_6 , F. ca. 260° . Zinnverb. der *Salicylsäure*. Zus. nicht sicher ermittelt, Weiße Krystalldrusen.

b) Zinnverbindungen von Benzophenonderivaten. *Resobenzophenon*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$. Aus Resorcin und Benzotrchlorid in alkoh. Lsg. Gelbliche Nadeln, F. $142-144^\circ$. — Zinnverb. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OSnCl}_2)(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5) + \frac{1}{4}\text{C}_6\text{H}_6$. Gelbe Kryställchen. Ziemlich beständig an der Luft und gegen k. W., unl. in Bzl., ll. in A. und Pyridin. F. $295-297^\circ$ zu einer dunkelroten Fl. — *Resobenzophenonmonomethyläther*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH})(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$. Farblose Krystalle, F. 64° . Tiefgelb l. in KOH und NH_3 . — Zinnverb. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OSnCl}_2)(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$. Gelbe Krystalldrusen. Ziemlich beständig; unl. in Bzl., l. in A. F. ca. 264° zu einer braungelben Fl. — *Salicylphenol*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})$. Aus Salicylsäure und Phenol bei Ggw. von SnCl_4 . Gelbstichige Blättchen, F. $147-148^\circ$. — Zinnverb. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OSnCl}_2)(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})$. Gelbe Blättchen, F. $294-296^\circ$. — *Dimethyläther des Salicylphenols*. Mit Dimethylsulfat. Farblose Nadeln aus A., F. $99-100^\circ$, ll. in Eg., Bzl., Ä. und h. A.

c) Zinnverbindungen von Xanthonderivaten. *1-Oxyxanthon*. Aus Resorcin und Salicylsäure mit Chlorzink, F. 147° . — Zinnverb. (IX.) Gelbe Kryställchen, l. in A. und sd. Bzl., F. $282-284^\circ$. — *2-Oxyxanthon*. Aus Salicylsäure, Hydrochinon und Essigsäureanhydrid. Hellgelbe Nadelchen, F. $229-231^\circ$. — Zinnverb. (X.) Gelbbraunes Pulver. Sintert bei 229° , F. 239° , l. in A. — *4-Oxyxanthon*. Aus Salicylsäure, Brenzcatechin und Essigsäureanhydrid. Farblose Nadelchen, F. 242° . Tiefgelb l. in NaOH . — Zinnverb. (XI.?) Gelbe Krystalle, F. ca. 230° . Farblos l. in A. u. Eg.

d) Zinnverbindungen von Chalkonderivaten. *Benzalpäonol*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)(\text{OH})(\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$. Aus Benzaldehyd und Päonol. Gelbe Nadeln, F. 108° . — Zinnverb. $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)(\text{OSnCl}_2)(\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$. Orangegelbes, krystallinisches

Pulver, F. 278° zu einer rötlichbraunen Fl. Gelb l. in A., swl. in Bzl. — *p-Anisalpäonol*, $C_6H_5(OCH_3)(OH)(CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4OCH_3)$. Aus Päonol und Anisaldehyd. Tiefgelbe Nadeln, F. 113—114°. — Zinnverb. $C_6H_5(OCH_3)(OSnCl_3)(CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3) + \frac{1}{4} C_6H_6$. Orangerote Kryställchen, F. unbestimmt gegen 250° zu einer tiefroten Fl. — *Piperonalpäonol*, $C_6H_5(OCH_3)(OH)CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5O_2CH_3$. Gelbe Nadeln, F. 147°. — Zinnverb. $C_6H_5(OCH_3)(OSnCl_3)(CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5O_2CH_3) + \frac{1}{2} C_6H_6$. Orangerote Kryställchen ohne bestimmten F.; über 200° Zers. — *o-Oxybenzalacetophenon*. Aus Salicylaldehyd und Acetophenon. Gelbe Blättchen, F. 153—155°. — Zinnverb. $SnCl_4, C_{15}H_{13}O_2$ (Konstitution unbestimmt). Gelbes, krystallinisches Pulver. Liefert kein unverändertes Oxybenzalacetophenon zurück.

e) Zinnverbindungen von Anthrachinonderivaten. *1-Oxyanthrachinon*. Grünstichig gelbe Nadeln, F. 193°. — Zinnverb. (XII.) Braunstichig rotes Pulver. Färbt sich an der Luft gelb; hat keinen F. — *Alizarin*. Chlorhaltiger Zinnlack (IV.). Violett-schwarzes Pulver. Färbt sich an der Luft braun bis orange. Enthält $\frac{1}{4}$ Mol. C_6H_6 . — Chlorfreier Zinnlack (V.). Aus dem chlorhaltigen Zinnlack mit Pyridin u. W. Orangeroter, pulveriger Nd., ll. in Pyridin, Sodalg. u. Ammoniak. — *Alizarin-β-methyläther* (XIII.). Aus Alizarinnatrium und Dimethylsulfat. Gelbe Nadeln aus A, F. 228°. Mit roter Farbe l. in NaOH. — Zinnverb. (XIV.) Violettstichig schwarzes, krystallinisches Pulver. Färbt sich an der Luft allmählich orange-gelb; zeigt keinen F. — *Chinizarin*. Zinnverb. (XV.) Bordeauxrotes, krystallinisches Pulver. Besitzt keinen F. — *Purpurin*. Gelbe bis orangefarbige Nadeln aus A., F. 259°. — Zinnverb. (XVI.) Fast schwarzes, krystallinisches Pulver. — *2-Oxyanthrachinon* u. *Histazarin* liefern keine Zinnverbb. — *Alizarindimethyläther*. Hellgelbe Nadeln, F. 214°. — Zinnverb. (XVII.) Bräunlichgelbe bis goldgelbe Blättchen. Liefert beim Erhitzen die Zinnverb. des Alizarin-β-methyläthers. — *Hystazarindimethyläther*. Aus Dimethoxy-o-benzoylbenzoesäure und konz. H_2SO_4 . Gelbe Nadeln, F. 237°. — Zinnverb. (XVII.) Braunorangefarbige Blättchen. Färbt sich bei ca. 200° grünlichgelb, F. 242°.

f) Pyridinverbindungen der Oxyanthrachinone. *2-Oxyanthrachinon*. Pyridinsalz (XVIII.) Orangefarbene Nadelchen. — *Alizarin*. Pyridinsalz (XIX.). Orangefarbiges Pulver. — *Histazarin*. Pyridinsalz (XIX.). Bräunlichgelbe, goldglänzende Blättchen. — *2,6-Dioxyanthrachinon*. Pyridinsalz (XX.). Gelbe Tafeln. Verwittert an der Luft unter Pyridinabgabe. — *1,7-Dioxyanthrachinonpyridinsalz* (XXI.). Gelbe Nadelchen. Verwittert an der Luft. — *Pupurinpyridinsalz* (XXII.). Dunkelrote Nadelchen. Braunstichig orangefarbiges Pulver. — *1-Oxyanthrachinon*, *Chinizarin* und *Alizarin-β-methyläther* geben kein Pyridinsalz.

g) Pyridinverbindungen des Resacetophenons, Resobenzophenons und Euxanthon. *Resacetophenon*. Pyridinverb. $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5(OH)_2Py$. Farblose Krystalle. — *Resobenzophenon*. Pyridinverb. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5(OH)_2Py$. Durchsichtige Tafeln, F. 58°. — *Euxanthon*. Pyridinverb. (XXIII.) Gelbe Nadeln, die an der Luft allmählich verwittern. (LIEBIGS Ann. 398. 137—96. 19/6. [4/4.] Zürich. Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

Mircea I. Berberianu, *Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die β-substituierten β-Oxyhydrozimsäureester*. *1,1-Diphenyl-3-methyl-1,3-butandiol*, $C_{17}H_{30}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, aus β-Oxy-β-phenylhydrozimsäureester und CH_3MgJ bei 0°, farblose Prismen aus absol. A., lange Nadeln aus Ä., F. 114°, unl. in sd. W., ll. in A., zl. in Ä. und Bzl., swl. in PAe. Als Nebenprod. bildet sich eine geringe Menge des entsprechenden KW-stoffes $C_{17}H_{16}$, welcher auch durch Einw. von rauchender HCl oder von Ameisensäure auf das vorübergehende Glykol entsteht u. die Konst. des *1,1-Diphenyl-3,3-dimethylallens*, $(C_6H_5)_2C : C : C(CH_3)_2$, bewegliche, schwach gelbliche, ziemlich angenehm aromatisch riechende Fl., Kp.₁₅ 140—150°

unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., PAe., flüchtig mit Wasserdämpfen, besitzt. Dieser KW-stoff ist beständig gegen 70%ig. H_2SO_4 , erzeugt mit wss. oder alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. keinen, mit ammoniakal. Silberlg. einen weißen Nd., wird durch CrO_3 u. Eg. zu Benzophenon, Aceton u. CO_2 oxydiert. Addiert in Chloroformlsg. Brom unter B. des Tetrabromids, $C_{17}H_{16}Br_4$, farblose Blättchen, F. 40° , l. in Ä. und Bzl., zl. in PAe.

1,1-Diphenyl-3-äthyl-1,3-pentandiol, $C_{19}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$, aus C_2H_5MgJ und β -Oxy- β -phenylhydrozimtsäureester bei 0° , farblose Prismen aus Ä., F. 50° , unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., PAe. — *Tetraphenyl-1,3-propandiol*, $C_{27}H_{24}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$, aus C_6H_5MgBr und β -Oxy- β -phenylhydrozimtsäureester bei 0° , weiße Prismen aus Ä., F. 119° , unl. in W., ll. in A. und Ä., wl. in Bzl. u. PAe., krystallisiert aus A. in voluminösen, 1 Mol. Krystallalkohol enthaltenden Prismen, F. 104° , die zwischen 105 u. 110° ihren A. verlieren. Identisch mit dem von VORLÄNDER und SIEBERT aus Malonester und C_6H_5MgBr erhaltenen Prod. — *1-Phenyl-1-p-anisyl-3-methyl-1,3-butandiol*, $C_{18}H_{22}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, aus CH_3MgJ u. β -Oxy- β -anisylhydrozimtsäureester bei 0° , weiße Nadeln aus A. oder Ä., F. $95-96^\circ$, unl. in W., ll. in A. und PAe. — *Triphenyl-p-anisyl-1,3-propandiol*, $C_{28}H_{26}O_3 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$, aus C_6H_5MgBr und β -Oxy- β -anisylhydrozimtsäureester bei 0° , Blättchen aus A., F. 152° , unl. in W., ll. in A. u. Ä., zl. in Bzl., swl. in PAe. — *1-Phenyl-1-p-tolyl-3-methyl-1,3-butandiol*, $C_{18}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, aus CH_3MgJ u. β -Oxy- β -p-tolylhydrozimtsäureester bei 0° , Prismen, F. 63° , unl. in W., ll. in A. u. Ä., zl. in Bzl. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 22. 11—25. Jan.—Febr. Paris. Lab. f. org. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

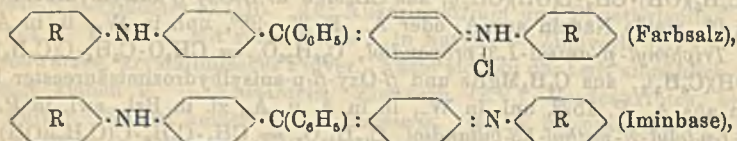
E. K. Marshall jun., *Darstellung von Tyrosin*. Man vermischt fein zerriebenes Schweinepankreas mit der gleichen Gewichtsmenge W., fügt etwas Chlf. hinzu, läßt 2 Tage bei Zimmertemp. stehen, verdaut 24 Stdn. lang im Thermostat bei 38° , läßt erkalten, filtriert, versetzt mit Casein (100—150 g auf 1 l Filtrat), macht mit NH_3 schwach alkal., unterwirft das Gemisch wieder für 3—7 Tage in einem Thermostat einer Temp. von 38° , läßt einige Stdn. stehen, filtriert, wäscht den Nd. mit k. W. aus, extrahiert den Nd. dreimal mit sd. W., dampft die wss. Extrakte ein und läßt erkalten, wobei das *Tyrosin* sich in Krusten oder Krystallen abscheidet. (Journ. of Biol. Chem. 15. 85—86. Juli. JOHNS HOPKINS Univ.) HENLE.

C. Liebermann, *Zur Kenntnis der Polymerisation. Erwiderung an Herrn A. Kronstein*. (Vgl. S. 259.) Vf. hatte nicht die Absicht, das von KRONSTEIN bearbeitete Gebiet zu betreten. Es kam lediglich darauf an, im Anschluß an eine frühere Arbeit über Polyzimtsäureester festzustellen, ob der dort durch die Einw. des Lichtes auf Zimtsäureallylester erhaltene *Polyzimtsäureallylester* mit einem der beiden von KRONSTEIN, SELIGMANN beim Erhitzen des Zimtsäureallylesters auf 210° gewonnenen Polymeren identisch sei; zu diesem Zweck mußten auch die den Polymeren zugrunde liegenden SS. untersucht werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2084—86. 12/7. [17/6.]) JOST.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Über Bupleurol oder Dihydroneol. Konstitution*. II. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 43. I. 576—82. — C. 1913. I. 1508.) CZENSNY.

L. Francesconi und E. Sernagiotto, *Die Bestandteile des ätherischen Öles von Crithmum maritimum; ein neues natürliches Terpen*. II. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 43. I. 608—15. — C. 1913. I. 1686.) CZENSNY.

F. Straus und A. Zeime, *Über Farbvertiefung durch auxochrome Gruppen und Farben höherer Ordnung*. Die Vff. berichten über Unterss., die das gleiche Ziel verfolgen, wie die kürzlich von PICCARD (S. 358) mitgeteilte Arbeit über Farben zweiter Ordnung. Als Ausgangsmaterial diente das DÖBNERsche Violett, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) : C_6H_4 : NH_2Cl$, das durch Methylierung in das noch recht blaustichige Malachitgrün, durch zweimalige symmetrische Einführung der Phenylgruppe in das bereits recht gelbstichig grüne Viridin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) : C_6H_4 : NH(Cl)C_6H_5$, übergeht. Die Darst. eines gelben Farbstoffs der Malachitgrünreihe durch geeignete Veränderungen am Viridinmolekül ist bisher nicht gelungen, da gerade für die aussichtsreichsten Glieder die Synthese versagte. — Die Vff. benutzen die Anschauung, daß auxochromen Gruppen eine farbvertiefende Wrkg. über das Grün hinaus nach Gelb zuzuschreiben ist, zu einem Erklärungsvers. für die Farbe des Auramins (vgl. STRAUS, BORMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 728; C. 1910. I. 1358) und besprechen hieraus sich ergebende Folgerungen für die Beziehungen zwischen den Farbstoffen der Di- u. Triphenylmethanreihe. Näheres muß im Original eingesehen werden. — Die Vff. suchten die beabsichtigte Farbvertiefung von *Viridin*:



aus dadurch erreichen, daß sie in den beiden Phenylkernen (R), welche die NH_2 -Gruppen des Moleküls substituieren, das p-ständige Wasserstoffatom durch verschiedene Gruppen ersetzen. Es wurden so methyl-, chlor-, brom-, methoxy- und äthoxysubstituierte Viridine dargestellt, ohne daß es gelang, merklichen Einfluß auf die Farbe zu gewinnen. Der Ersatz der Phenylgruppe durch den Rest des Biphenyls und Naphthalins ruft eine geringe Wrkg. hervor. Mit der Nitrogruppe wird ein merklich gelbstichigeres Grün erhalten; doch scheidet dieser Vers. für diese Versuchsreihe aus, da es sich bei ihm um die Einführung einer ausgesprochen chromophoren Gruppe handelt. Die Farbstoffe werden nach der von BAEYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2866; C. 1904. II. 774) für die Darst. von phenylierten Triphenylmethanfarbstoffen angegebenen Methode gewonnen, nach der p-methoxylierte Triphenylcarbinole mit Anilin u. Benzoesäure verschmolzen werden. Das Verf. läßt sich auf substituierte Aniline übertragen; es versagt aber bei sekundären Basen. Viridine mit einer Alkylgruppe am Stickstoff lassen sich auch nach dem DÖBNERschen Verf. aus Benzotrichlorid durch Kondensation mit Alkyldiphenylamin darstellen; die Reindarst. der Farbstoffe aus Schmelze gelingt jedoch nicht.

Die Farbstoffe werden durch Erhitzen von 1 Mol. Phenylidiansylcarbinol, 3 bis 4 Mol. der Base und 3 Mol. Benzoesäure zunächst auf dem Wasserbade, dann im Ölbade auf $120-160^\circ$ dargestellt. Aus der Schmelze werden die reinen Farbbasen nach einem mühsamen Verf. über die Chloride oder Pikrat gewonnen. Die freien Basen krystallisieren aus Bzl. in dunkelrotbraunen Nadeln mit grünem Glanz, enthalten Krystallbenzol, das bei 105° entweicht, u. scheinen sich bei längerem Aufbewahren zu polymerisieren. In wenigen Fällen werden die Carbinole krystallisiert erhalten. Diese werden aus dem Chlorid oder Pikrat in Pyridin durch Hinzufügen von Bzl. (oder Ä.) u. verd. Alkali gewonnen. Die Äther der Carbinole lassen sich aus den Chloriden in absol. A. mittels Na-Alkoholat darstellen, aber nur in einigen Fällen in krystallischem Zustand isolieren.

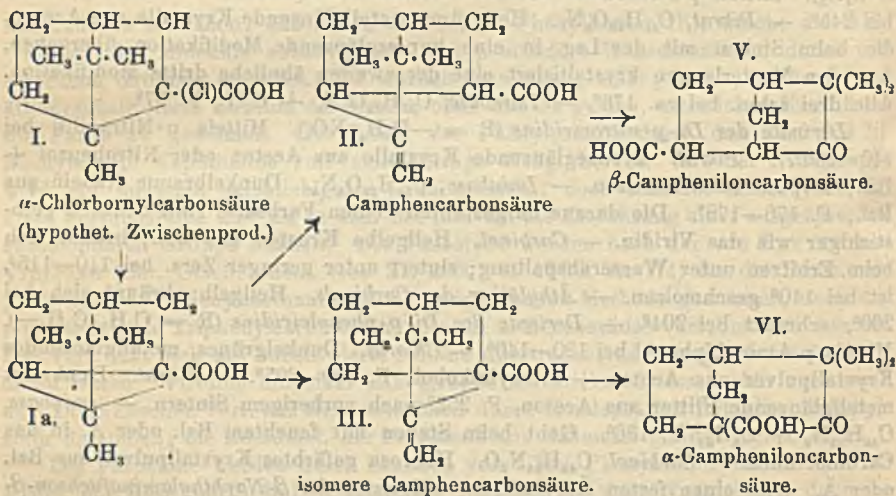
Derivate des Di-p-methylviridins ($R = -C_6H_4 \cdot CH_3$). Die Schmelze mit p-Toluidin wird zunächst auf dem Wasserbade und dann auf 120° erhitzt. — *Chlorid*, $C_{33}H_{29}N_2Cl + C_3H_8O$. Bronzeglänzende Krystalle aus Aceton, wird bei ca. 140°

matt, zers. sich bei 248—250°; alkoholhaltige Nadeln mit grünem Metallglanz aus A. — *Pikrat*, $C_{39}H_{31}O_7N_5$. Dunkelgrüne Nadeln mit hellgrünem Metallglanz aus Aceton, F. 211° nach vorherigem Sintern. — *Iminbase*, $C_{33}H_{23}N_2$, F. 182°. — *Derivate des Di-p-chlorviridins* (R = $-C_6H_4Cl$). Mittels p-Chloranilin bei 140°. — *Chlorid*. Grünmetallisch glänzende Nadeln aus Methylalkohol, F. ca. 285°. — *Pikrat*, $C_{37}H_{25}O_7N_5Cl_2$. Prismatische Krystalle mit goldgelbem oder grünem Metallglanz aus Aceton, F. 243° nach vorherigem Sintern. — *Imidbase*, $C_{31}H_{22}N_2Cl_2$. Dunkelbraune Nadeln aus Bzl. + Ä., F. 136° bei raschem Erhitzen. — *Derivate des Di-o-chlorviridins* (R = $-C_6H_4Cl$). Mittels o-Chloranilin bei 140—160°. — *Chlorid*, $C_{31}H_{23}N_2Cl_2$. Krystalle aus Methylalkohol und Aceton, F. 191°. — *Pikrat*. Blättchen mit kupferrotem Metallglanz, F. 148°. — *Iminbase*, F. 107°. — *Derivate des Di-p-bromviridins* (R = $-C_6H_4Br$). Mittels p-Bromanilin bei 120—125°. — *Chlorid*. Bronzeglänzendes Krystallpulver aus Methylalkohol oder A., F. unscharf 290—305°. — *Pikrat*, $C_{37}H_{25}O_7N_5Br_2$. Prismatische Krystalle mit goldgelbem Metallglanz aus Aceton, F. 253—257°. — *Iminbase*, $C_{31}H_{22}N_2Br_2$, F. 186—187°. Die Lsgg. in Ä. oder Bzl. hellen beim Stehen an feuchter Luft allmählich unter Carbinolbildung auf. — *Derivate des Di-p-methoxyviridins* (R = $-C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$). Mittels p-Anisidin bei 100° und dann bei 120—130°. — *Chlorid*. Grüne, metallglänzende Nadeln aus Methylalkohol. — *Pikrat*. Grüne Krystalle und goldbronzeglänzende Krystalle aus Aceton; letztere schm. bei raschem Erhitzen bei 205—208°. — *Iminbase*, $C_{33}H_{23}O_2N_2 + C_6H_6$, F. 167°. — *Derivate des Di-p-äthoxyviridins* (R = $C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$). Mittels p-Phenetidin bei 120° u. dann bei 130—140°. — *Chlorid*, F. 243 bis 245°. — *Pikrat*, $C_{41}H_{35}O_9N_5$. Hellgrüne, metallglänzende Krystalle aus Aceton, die beim Stehen mit der Lsg. in eine kupferglänzende Modifikation übergehen. Aus den Mutterlaugen krystallisiert eine der zweiten ähnliche dritte Modifikation. Alle drei schm. bei ca. 176°. — *Iminbase*, $C_{35}H_{32}O_2N_2 + C_6H_6$, F. 97°.

Derivate des Di-p-nitroviridins (R = $-C_6H_4 \cdot NO_2$). Mittels p-Nitranilin bei 140—160°. — *Pikrat*. Bronzeglänzende Krystalle aus Aceton oder Nitrobenzol + Bzl.; verpufft beim Erhitzen. — *Iminbase*, $C_{31}H_{23}O_4N_4$. Dunkelbraune Nadeln aus Bzl., F. 176—178°. Die daraus dargestellten reinen Farbsalze sind deutlich gelbstichiger wie das Viridin. — *Carbinol*. Hellgelbe Krusten aus Bzl., bräunt sich beim Erhitzen unter Wasserabspaltung; sintert unter geringer Zers. bei 110—115°, ist bei 140° geschmolzen. — *Äthyläther des Carbinols*. Hellgelb; bräunt sich bei 200°, schmilzt bei 204°. — *Derivate des Di-p-phenylviridins* (R = $C_6H_5 \cdot C_6H_4$). Mittels p-Aminobiphenyl bei 120—140°. — *Chlorid*. Dunkelgrünes, metallglänzendes Krystallpulver aus Aceton + Methylalkohol, F. 300—305°. — *Pikrat*. Dunkelrot metallglänzende Fliitter aus Aceton, F. 252° nach vorherigem Sintern. — *Iminbase*, $C_{43}H_{33}N_2 + C_6H_6$, F. 136°. Geht beim Stehen mit feuchtem Bzl. oder Ä. in das Carbinol über. — *Carbinol*, $C_{43}H_{33}N_2O$. Hellrosa gefärbtes Krystallpulver aus Bzl. oder Ä. Gibt einen festen Äthyläther. — *Derivate des β-Naphthylaminofuchson-β-naphthylimins* (R = $\beta-C_{10}H_7$). Mittels β-Naphthylamin bei 100°, dann bei 120° und schließlich bei 140°. — *Chlorid*. Braune, bronzeglänzende Nadeln aus Aceton, Krystalle mit grünem Metallglanz aus Methylalkohol, F. 290—300° (Zers.), zwl. in Aceton. — *Pikrat*, $C_{45}H_{31}O_7N_5$. Kubische Krystalle, die auf den verschiedenen Flächen gelben, blauen und roten Metallglanz zeigen; F. 224° nach vorherigem Sintern. — *Iminbase*, $C_{39}H_{28}N_2$, F. 147°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2267—83. 12/7. [23/6.] Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. Houben und Ernst Wilffroth, *Über Camphencarbonsäuren und die Konstitution des Camphens*. Das aus *Hydropinencarbonsäure* (*Bornylcarbonsäure*) leicht erhaltliche *Chlorid* nimmt bei Behandlung mit PCl_5 ein Chloratom in den Kern auf, das nach der AUWERS-BERNHARDISCHEN Regel in α -Stellung zur $COCl$ -Gruppe

stehen muß. Das im Kern sitzende Chloratom ist verhältnismäßig recht beweglich, da beim Kochen mit Methylalkohol neben einer B. von *Chlorhydropinencarbon-säuremethylester* anscheinend teilweise schon eine Eliminierung von Chlor aus dem Kern stattfindet. Längeres Kochen mit methylalkoh. Kali entzieht dem Ester das gesamte Halogen unter gleichzeitiger Verseifung. Das unter 13 mm bei 155—156° sd. Reaktionsprod., ein zäher, farbloser Sirup, enthält ansehnliche Mengen ungesättigter, Permanganatlg. sofort entfärbender, miteinander isomerer Säuren, denen die Konstitution von *Camphencarbon-säuren* zukommt; eine dieser Säuren konnte isoliert werden. Die Entstehung zweier verschiedener Camphencarbon-säuren aus α -Chloralocamphencarbon-säure entspricht durchaus der theoretischen Voraussetzung; sie ist der Entstehung des Camphens aus Bornylechlorid (vgl. WAGNER, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 31. 680) analog. Daß bei der HCl-Abspaltung und Verseifung keine allo-Bornylencarbon-säure gebildet wurde, die bei normaler HCl-Abspaltung hätte entstehen müssen, zeigt das Ausbleiben von Campher-säure bei der Oxydation des Reaktionsgemisches. Bei der Oxydation mit Permanganat wurden neben einer ansehnlichen Menge *Hydropinencarbon-säure* zwei isomere Säuren von der prozentualen Zus. von *Campheniloncarbon-säuren* (V. u. VI.) erhalten; da beide ein C-Atom weniger enthalten als die Camphencarbon-säuren, ist anzunehmen, daß das der Oxydation unterworfenen Material zwei Säuren mit semi-cyclischer Doppelbindung enthielt. Die beiden Campheniloncarbon-säuren sind recht stabil und lassen sich ohne Zers. destillieren. Verss., durch CO₂-Abspaltung von ihnen zum Camphenilon zu gelangen, sind noch nicht abgeschlossen.



Experimenteller Teil. *Hydropinencarbon-säure*, erhalten nach HOUBEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3799; C. 1906. I. 32); $[\alpha]_D^{20} = -18,21^\circ$ (1,070 g gelöst in 10,0216 g A.); gibt mit der molekularen Menge PCl₅ (oder SOCl₂) *Hydropinencarbon-säurechlorid*, C₁₀H₁₇·COCl (Verdünnung mit Lg. bei der Einw. erhöht die Ausbeute nicht); Kp.₁₀ 110°; reagiert mit Methylalkohol sofort unter B. von *Hydropinencarbon-säuremethylester*, C₁₀H₁₇·COOCH₃; stark terpenartig riechend; Kp.₁₈ 119°. — *Hydropinencarbon-säurephenylester*, C₁₀H₁₇·COOC₆H₅, erhalten aus dem Chlorid mit Phenolnatrium; Kp.₁₄ 187°. — *Chlorhydropinencarbon-säurechlorid*, C₁₀H₁₆Cl·COCl, erhalten aus *Hydropinencarbon-säurechlorid* mit PCl₅, Lösen des Reaktionsprod. in Ä., Schütteln mit Sodalsg., Konz. der äth. Schicht und Trocknen des Rückstandes im Vakuum über H₂SO₄ in einer Ausbeute von 90—93%, weiße, campherartige M.

vom F. 118—119°. Bei Dest. des Reaktionsprod. im Vakuum wurde eine weiße, feste M. erhalten, die bei Sublimation zwischen Uhrgläsern feine weiße Blättchen vom F. 101° gab; sie bestand aus einem Gemisch von Chlorhydropinencarbonensäurechlorid und einem durch HCl-Abspaltung bei der Vakuumdest. daraus erhaltenen ungesättigten Chlorid. — *Chlorhydropinencarbonensäureamid*, $C_{10}H_{10}Cl \cdot CONH_2$, erhalten beim Einleiten von Ammoniak in eine äth. Lsg. des Chlorids; Krystalle vom F. 122° aus Lg. oder PAe.; gibt mit Wasserdämpfen durch Abspaltung von HCl ein mit Wasserdämpfen nicht überdestillierendes ungesättigtes Amid, $C_{10}H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$; glänzende Blättchen vom F. 210°; fast unl. in Ä. und anderen organ. Mitteln außer A. Durch Verreiben des ungesättigten Amids in der Kälte mit rauchender HCl wird das Chlorhydropinencarbonensäureamid regeneriert. Bei 12—15-stdg. Kochen des *Chlorhydropinencarbonensäurechlorids* mit absol. Methylalkohol bildet sich der *Chlorhydropinencarbonensäuremethylester*, der nach seinem Verhalten bei der Vakuumdest. aus einem Gemisch zweier Isomerer, wahrscheinlich zweier sterisch verschiedener im Sinne der Exo- und Endoform, besteht, von denen das eine schon beim Sieden im Vakuum HCl verliert, das andere unzersetzt übergeht. Exochlorcarbonensäureester, Kp.₁₃ 131°.

Chlorhydropinencarbonensäuremethylester reagiert mit methylalkoh. Kali unter B. von 2 *Camphencarbonensäuren* und Rückbildung von *Hydropinencarbonensäure*; das Reaktionsgemisch destilliert fast ganz unter 13 mm bei 155—156°. — *Camphencarbonensäure*, $C_{11}H_{16}O_2$, erhalten aus Chlorhydropinencarbonensäuremethylester mit 20%ig. methylalkoh. Kali; Nadeln vom F. 105° aus W., mit dessen Dämpfen es sehr leicht flüchtig ist; Kp.₁₁ 149—151°; reduziert Permanganat schon in der Kälte energisch; ist in organ. Fl. sl. u. in W. etwas l. — Die 3 Säuren, die durch Oxydation des Gemisches der aus Chlorhydropinencarbonensäureester erhaltenen SS. mit Permanganat resultieren, konnten auf Grund ihrer verschiedenen Wasserlöslichkeit voneinander getrennt werden. Säure I., die am schwersten l., erwies sich als *Hydropinencarbonensäure*, die zur Identifizierung in das Anhydrid übergeführt wurde; sie zeigte ein anderes Drehungsvermögen als die oben beschriebene Hydropinencarbonensäure; $[\alpha]_D$ war = +11,29° (1,0142 g gel. in 8,0674 g A.), gegen -18,21°. — *Ketosäure*, $C_{10}H_{14}O_3$ (Säure II., leichter l. in W. als Säure I.), ll. in allen organ. Mitteln außer in PAe.; Krystalle vom F. 106° aus PAe. — *Isomere Säure*, $C_{10}H_{14}O_3$ (Säure III.), ll. in W., Ä. u. Chlf., wl. in PAe. u. Lg.; Krystalle vom F. 131°. Die Ketosäure vom F. 106° gab mit Semicarbazidchlorhydrat und alkoh. Kaliumacetat durch Stehenlassen bei Zimmertemp. *Semicarbazonsäure*, $C_{11}H_{17}O_3N_3$; Krystalle vom Zers.-Punkt 203°; fast unl. in allen organ. Mitteln, wl. in sd. PAe., ll. in Methyl- und Äthylalkohol; ll. in verd. Alkalien. — *Anhydrid der Ketosäure vom F. 106°*, erhalten aus der S. bei 4-stdg. Erwärmen mit Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr; Blättchen vom F. 114° aus PAe. oder Lg., ll. in Ä., Chlf. u. A. Das Verhalten der Camphencarbonensäuren bei der Oxydation soll weiter untersucht werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2283—99. 12/7. [30/6.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

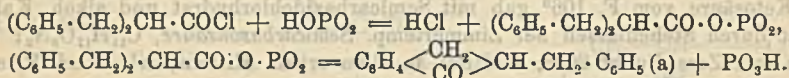
FÖRSTER.

Hermann Leuchs, Johannes Wutke und Erich Gieseler, *Über vier verschiedene Anhydride der Dibenzyllessigsäure; über die katalytische Wirkung der Metaphosphorsäure auf aromatische Säurechloride*. Bei der Einw. von *Thionylchlorid* auf *Dibenzylmalonsäure* (vgl. STAUDINGER, OTT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2208; C. 1908. II. 296) entsteht hauptsächlich *Dibenzyllessigsäurechlorid*, daneben zu etwa 10% ein chlorfreier Körper von der Zus. $[(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C=CO]_2$; er ist das normale Polymerisationsprod. aus 2 Mol. Dibenzylketen, das durch Zerfall des zwischen- durch entstandenen Dibenzylmalonsäureanhydrids gebildet wird, u. ist als *Tetrabenzylcyclobutanion-1,3* (I.) zu bezeichnen. Seine Konstitution ergibt sich aus folgendem:

Mit alkoh. Natronlauge gibt er unter Aufspaltung des Ringes zunächst das nicht faßbare Salz der *Tetrabenzylacetessigsäure*, das durch sofortige, ausschließliche Ketonspaltung neben Soda das *symm. Tetrabenzylaceton* liefert. Aus dem fertigen Dibenzylessigsäurechlorid u. aus der Dibenzylessigsäure mit Thionylchlorid ist das Tetrabenzylcyclobutandion nicht zu erhalten. Bei Einw. der berechneten Menge Thionylchlorid auf Dibenzylmalonsäure in äth. Lsg. wird ein Teil der S. überhaupt nicht chloriert; dieser Teil reagiert mit entstandenem Säurechlorid unter B. des gewöhnlichen *Dibenzylessigsäureanhydrids*, $[(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO]_2 : O$; vom Cyclobutanderivat entstehen nur sehr geringe Mengen.

Dibenzylessigsäurechlorid verliert, auf 250° erhitzt, allmählich Salzsäure, wobei ein fester Körper von der Zus. eines *Dibenzylessigsäureanhydrids* (1 Mol. S. — 1 Mol. H_2O)_x vom F. 145° entsteht, der, sonst von dem Polymerisationsprod. des Dibenzylketens durchaus verschieden, die gleiche Molekulargröße wie dieses zeigt. Das Anhydrid gibt bei der Oxydation mit alkoh. Alkalilauge 50% *Dibenzylessigsäure* und 50% β -Benzylhydrindon; es stellt demnach das *O-Dibenzylacetyl- γ -oxy- β -benzylinden* (II.) dar. Seine Spaltung mit PCl_5 scheint in einer Anlagerung von Cl , an die Doppelbindung zu bestehen, der ein Zerfall in *Dibenzylessigsäurechlorid* und β -Chlor- β -benzyl- α -hydrindon (III.) folgt. Die Konstitution des letzteren wurde durch Darst. aus β -Benzylhydrindon mit Chlor sichergestellt. Daß der Eintritt des Dibenzylacetylrestes nicht in β -Stellung des Benzylhydrindons erfolgt ist, geht aus dem passiven Verhalten des Körpers (145°) gegen Phenylhydrazin hervor.

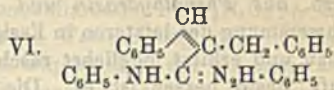
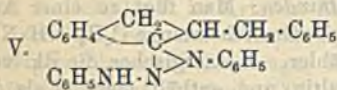
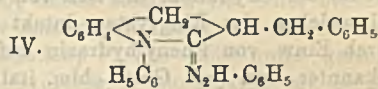
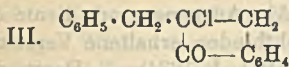
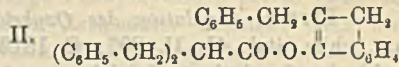
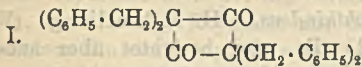
Wurde *Dibenzylessigsäurechlorid*, das nicht mit einem deutlichen Überschuß von Phosphorpentachlorid hergestellt war, erhitzt, so beeinflußte die dabei aus dem Phosphoroxychlorid entstehende *Metaphosphorsäure* bei Steigerung der Temp. die HCl-Abspaltung katalytisch so, daß sie bei weit niedrigerer Temp. und in anderer Weise erfolgte. Es entstand dabei ein öliges Anhydrid, das in Löslichkeit u. Kp. dem Chlorid sehr ähnlich ist. Der *katalytische Einfluß der Metaphosphorsäure* wurde auch bei Einw. von 1 Mol. PCl_5 auf *Dibenzylmalonsäure* in der Kälte beobachtet, wobei *Dibenzylmalonylchlorid* erhalten wurde; bei Dest. des Reaktionsgemisches im Vakuum erfolgte bei ca. 130° eine äußerst heftige HCl-Abspaltung, wobei das normale Reaktionsprod., das *Bis- α -hydrindon- β,β -spiran*, in einer Ausbeute von 34% der Theorie erhalten wurde. Die Wrkg. der Metaphosphorsäure wird durch folgendes Reaktionsbeispiel erläutert:



Der durch katalytische Wrkg. der Metaphosphorsäure erhaltene ölige Stoff ist das richtige β -Benzyl- α -hydrindon (a). Es gibt mit PCl_5 γ -Chlor- β -benzylinden u. lagert leicht 1 Mol. Brom an. Das Dibromid gibt mit W. das β -Brom- β -benzyl- α -hydrindon, das auch aus dem Keton mit Brom erhalten wurde. Das β -Benzylhydrindonphenylhydrazon gibt mit Phenylhydrazin bei 130° einen Körper der Zus. $C_{28}H_{23}N_3$, der sich vom Phenylhydrazon durch einen Mehrgehalt von $C_6H_5 \cdot N$ unterscheidet; für ihn kann nur Formel IV., V. oder VI. in Betracht kommen.

Experimenteller Teil. *Dibenzylmalonsäure* gibt mit *Thionylchlorid* auf dem Wasserbade neben Dibenzylmalonylchlorid, Dibenzylacetylchlorid, β -Benzylhydrindon *Dibenzylessigsäurechlorid* vom Kp.₁₉ $207-208^\circ$ (korr.), Kp.₁₅ $203-204^\circ$ (korr.), und *Tetrabenzylcyclobutandion-1,3* [*Anhydrid der Dibenzylessigsäure*, $(C_{16}H_{14}O)_2$] (I.), farblose, leichte Nadeln aus Eg. oder Bzl.; F. $249-251^\circ$; sublimiert unter 18 mm bei einer Badtemp. von $220-230^\circ$; Kp.₁₉ ca. 260° ; unl. in W.; fast unl. in PAe.; swl. in Eg., Aceton, A. und Ä.; wl. in Toluol und Bzl.; zl. in Chlf.; gibt beim Kochen mit alkoh. Natronlauge *symm. Tetrabenzylaceton*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$,

Prismen vom F. 124,5—125,5° aus A.; ll. in Chlf.; zll. in Aceton und Bzl.; zl. in Ä. und PAe.; wl. in A.; unl. in W. und Alkali. — *Dibenzylessigsäureanhydrid*, $C_{12}H_{16} \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_{12}H_{16}$, erhalten durch Kochen von *Dibenzylmalonsäure* mit Thionylchlorid in äth. Lsg. Prismen vom F. 75—76°; Kp.₁₅ 278—280°; unl. in Soda und kalten Laugen; ll. in den meisten organischen Mitteln; wl. in k. A., Eg. und PAe.; gibt in äth. Lsg. mit trockenem Ammoniak gleiche Moleküle *Dibenzylessigsäureamid* vom F. 129° und *Ammoniumdibenzylacetat*. — *Dibenzylacetylchlorid*, erhalten aus *Dibenzylessigsäure* und Thionylchlorid neben *Dibenzylessigsäureanhydrid* und β -Benzylhydrindon; das Chlorid ist ein ziemlich dickflüssiges, kaum gefärbtes Öl vom Kp.₁₅ 203—204° (korr.), das sich mit allen organischen Mitteln mischt; es wurde niemals in fester Form erhalten.



o-Dibenzylacetyl- γ -oxy- β -benzylinden [*Anhydrid der Dibenzylessigsäure*, $(C_{16}H_{14}O)_2$], erhalten durch Salzsäureabspaltung aus dem *Dibenzylacetylchlorid* beim 1-stdg. Erhitzen auf 245—255° in schwachem Vakuum; glänzende, farblose, vier- oder sechsseitige Blättchen vom F. 144—145° aus Bzl.; unl. in W.; wl. in PAe. und k. A. (in der Hitze 1:100); zll. in Aceton, Essigester, Eg., Bzl.; sl. in Chlf.; zers. sich bei der Dest. im Vakuum fast völlig, wobei 30% als *Dibenzylessigsäure* erhalten wurden; gibt mit Kaliumpermanganat in Aceton *Phthalsäure*, *Benzaldehyd* und *Benzoessäure*; gibt mit kochender, alkoh. Kalilauge *Dibenzylessigsäure* und β -Benzylhydrindon; gibt mit PCl_5 in Chlf. neben *Dibenzylacetylchlorid* das β -Chlor- β -benzylhydrindon, das auch durch Einw. von Chlor auf β -Benzylhydrindon in Chlf. bei hellem Tageslicht erhalten wurde; farblose, längliche Blättchen vom F. 74—75° aus h. Lg.; ll. in organischen Mitteln; wl. nur in PAe. und Lg.; gibt mit konz. H_2SO_4 eine gelbe Lsg., mit alkoh. Laugen eine blaugüne. — β -Benzylhydrindon, erhalten durch Einw. von etwas mehr als der berechneten Menge PCl_5 auf *Dibenzylessigsäure*; gelbliche, dicke, fast geruchlose Fl. vom Kp.₂₀ 223,5 bis 224,5° (korr.), die sich mit allen organischen Mitteln, ausgenommen PAe., leicht mischt; gibt mit PCl_5 β -Benzyl- γ -chlorinden, massive, domatische Prismen aus Ä., PAe., Eg. u. A.; F. 64—65°; Kp.₁₅ 206° (korr.); sl. in Chlf., Bzl., Aceton u. Essigester; ll. in Ä. und PAe.; zll. in Eg.; wl. in k. A.; die h., alkoh. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ keinen Nd., mit alkoh. Kalilauge eine anfangs rotbraune, später smaragdgrüne Lsg.; mit Vitriolöl entwickelt sie bei 100° HCl und gibt eine blutrote Fl.; durch Oxydation der Substanz mit Kaliumpermanganat in Aceton werden erhalten *Benzoessäure*, *Benzaldehyd* und *Phthalsäure*. — β -Benzyl- γ -chlorinden- γ , β -dibromid, erhalten durch Einw. von Brom auf β -Benzyl- γ -chlorinden in Chlf.; massive, glasglänzende, sechseckige Tafeln aus h. Lg.; schm. nicht scharf bei 97—98° unter Abgabe von Bromdampf; ll. in Chlf., Bzl., Essigester; wl. in Aceton und Ä.; wird durch wasserhaltige Mittel, z. B. durch Umlösen aus A., hydrolysiert zum β -Benzyl- β -bromhydrindon; farblose, sechsseitige Blättchen oder Prismen aus h. A.; F. 80 bis 81°; unl. in W.; sl. in allen organischen Mitteln in der Hitze; wl. in k. A. u. Lg.; gibt mit konz. H_2SO_4 eine gelbe, mit alkoh. Lauge eine blaugüne Lsg. —

β -Benzylhydrindonphenylhydrazon, hellgelbe, vierseitige Tafeln aus h., absol. A.; sl. in Chlf., Bzl., Essigester; ll. in Ä.; zwl. in Eg. und A.; swl. in PAe. und Lg.; unl. in W., Soda und verd. SS.; zers. sich an der Luft nach einiger Zeit, ebenso beim Stehen in alkoh. Lsg.; zeigt ähnliche Verschiedenheit der Schmelzpunkte wie Hydrindonphenylhydrazon; schm. gewöhnlich bei 97—99° trübe, bei 102° klar; Tetraeder aus A. zeigten bisweilen einen Schmelzbereich von 108—112°, beim Umlösen aus Lg. lieferten sie Tafeln vom F. 99°. — Verbindung $C_{28}H_{15}N_3$, erhalten durch Einw. von Phenylhydrazin auf β -Benzylhydrindonphenylhydrazon, kurze, farblose Prismen oder Tafeln vom F. 190—192°; ll. in h. Eg.; zll. in h. Chlf. und Bzl.; swl. in A., Ä. und PAe.; unl. in Sodalsg. und verd. SS. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2200—15. 12/7. [21/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

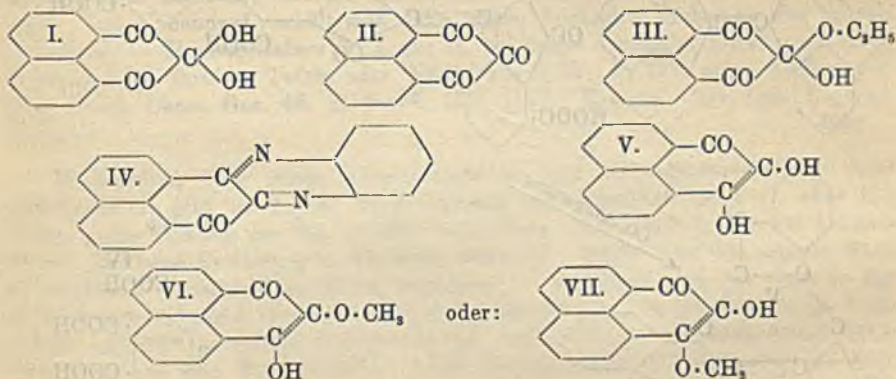
G. Errera, *Oxydation des Oxyketoperinaphthindens*. III. Mitteilung. (Vgl. Gazz. chim. ital. 41. II. 807; C. 1912. I. 812.) Es wird berichtet über andere Prodd. der Oxydation, die sich von einem Mol. der Muttersubstanz ableiten, und bei welchen das Ringsystem intakt geblieben ist. Als Ausgangsprod. diente die durch Einw. von Phenylhydrazin auf Oxyketoperinaphthinden erhaltene Verb. unbekannter Zus. (vgl. Gazz. chim. ital. 41. I. 190; C. 1911. I. 1634). — Darst. der Verb. aus Phenylhydrazin und Oxyketoperinaphthinden: Man fügt zu einer Aufschwemmung des letzteren in Essigsäure die doppelte Gewichtsmenge $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ hinzu und erhitzt möglichst rasch am Rückflußkühler. Je energischer die Rk. verläuft, desto besser ist es. Die Verb. ist N-haltig und enthält mehr O als die Muttersubstanz. Zus. und Struktur ließen sich bis jetzt noch nicht ermitteln, weil die Substanz ihrer geringen Löslichkeit wegen nicht genügend rein gewonnen werden konnte. Dagegen wurden durch weitergehende Oxydation daraus Verb. bekannter Konstitution erhalten.

Perinaphthindantrion, $C_{13}H_8O_4 = C_{13}H_6O_3 + H_2O$ (I.). B. durch Lösen der obengenannten Verb. in so viel Bromwasser, bis die anfangs rote Farbe der Lsg. in Gelb umschlägt, und Vertreiben des überschüssigen Br durch kurzes Kochen. Beim Abkühlen scheiden sich goldgelbe Prismen aus, die sich aus essigsäurehaltigem W. umkrystallisieren lassen. L. in ca. 50 Teilen w., in 500 Teilen k. W. Kocht man mit gewöhnlichem W., welches Spuren von Alkali, z. B. aus dem Gefäßmaterial (Glas), enthält, so scheidet sich eine rote Substanz ab (s. später). Auch durch längeres Kochen mit essigsäurehaltigem W., aber viel langsamer, tritt diese Umwandlung ein, beim Abkühlen scheiden sich orangerote Krystalle aus. Durch kurzes Kochen mit Br-haltigem W. wird die rote Verb. wieder in die gelbe zurückgeführt. Die Verb. ist bei 100° beständig, verliert aber bei 110° langsam, schneller bei noch höherer Temp. 1 Mol. W. und geht in das ziegelrote, wasserfreie Triketon (II.) über. An feuchter Luft wird 1 Mol. W. wieder aufgenommen. Das wasserfreie Prod. ist wl. in Bzn., leichter in Xylol mit roter Farbe. F. 273° unters Zers. Das Hydrat ist ll. in Essigsäure, die Lsg. ist in der Wärme rötlich, wird beim Abkühlen gelb. Das Hydrat ist leichter l. in konz. Sodalsg. als in W., die Lsg. scheidet alsbald ein weißes, krystallinisches Pulver ab, aus dem SS. das ursprüngliche Keton freimachen. Die anfangs hellgelben, alkal. Lsgg. nehmen bald eine violette Färbung an, und beim Ansäuern fällt das Triketon im Gemisch mit dem bereits oben erwähnten roten Körper aus. Die wss. Lsgg. des Triketons färben Papier bleibend blau, auf der Haut geben sie Blaugrünfärbung, die aber bald verblaßt. Mit *Natriumbisulfit* gibt das Hydrat eine *Additionsverb.*, Blättchen, ll. in W., wl. in SO_2 -haltigem W., läßt sich auch aus wss. A. umkrystallisieren. Mit Hydroxylamin, bezw. Phenylhydrazin werden keine Derivate, sondern Reduktionsprodd. erhalten.

Beim Lösen des wasserfreien Triketons, sowie des Hydrats in h. A. wird eine

hellgelbe Lsg. erhalten, die beim Abkühlen gelbliche, trikline Blättchen des *Alkoholats*, $C_{15}H_{12}O_4$ (III.), abscheiden, die bei 140° wieder in Triketon und A. zerfallen. Das Triketon verbindet sich leicht mit *o*-Phenylendiamin. *Phenazin* $C_{19}H_{10}ON_2$ (IV.), B. aus dem Triketonhydrat (I.) und *o*-Phenylendiamin in A. in Ggw. von etwas Essigsäure in der Wärme. Leicht gelbliche Nadeln aus Bzn., F. $255-256^\circ$; wl. in A., leichter in Bzn. Gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. ein *Hydrazon*, $C_{19}H_{10}N_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, violette Schuppen aus Bzl., F. 299° unter Zers., wl. in Bzl., swl. in Essigsäure.

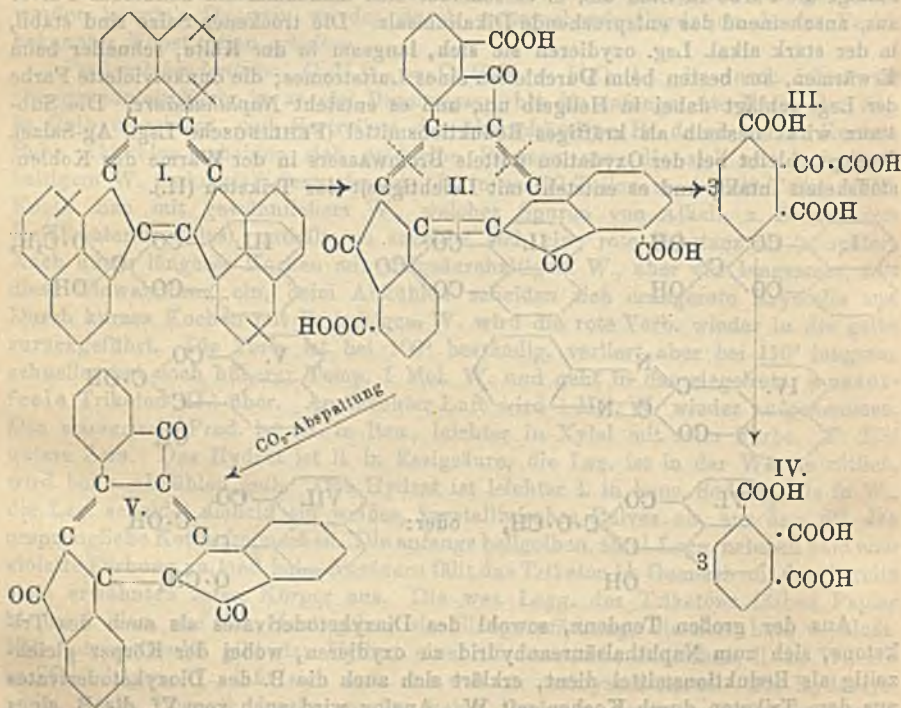
Dioxyketoperinaphthinden, $C_{18}H_8O_2$ (V.), B. beim Behandeln des Triketons mit reduzierenden Mitteln, wie Phenylhydrazin, Hydroxylamin, SO_2 und H_2S , sowie durch bloßes Kochen mit W. Darst., man fügt zu einer Lsg. des Triketons oder seines Hydrates in h. W. die berechnete Menge Phenylhydrazin gel. in Essigsäure; rote, nadelförmige Krystalle aus Xylol, bezw. Essigsäure. Entsteht auch direkt aus dem Einwirkungsprod. von Phenylhydrazin auf Oxyketoperinaphthinden durch etwa 6-stünd. Kochen mit A. und konz. H_2SO_4 neben ziemlich viel einer braunen, nicht weiter untersuchten Substanz, von der man durch Lösen in verd. Soda bei mäßiger Wärme trennt. Dioxyketoperinaphthinden, F. $258-259^\circ$ unter geringer vorheriger Zers.; fast unl. in W., l. in Alkalihydraten u. -carbonaten, wl. in Bzn. und A., leichter l. in Xylol u. Essigsäure. — Monokaliumsalz, $K \cdot C_{18}H_7O_2 + H_2O$, B. durch Lösen des Dioxyketoperinaphthidens in Pottaschelsg. oder in einem mäßigen Überschuß Kalilauge; Krystalle wie Kaliumpermanat, das Krystallwasser entweicht etwas oberhalb 100° , die entwässerte Substanz gleicht im Aussehen der wasserhaltigen, die Lsgg. sind dunkel violettrot. Bei weiterem Zufügen von KOH schlägt die Farbe in Blau um, u. es scheidet sich manchmal ein hellblaues Pulver aus, anscheinend das entsprechende Dikaliumsalz. Die trockenen Salze sind stabil, in der stark alkal. Lsg. oxydieren sie sich, langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen, am besten beim Durchleiten eines Luftstromes; die dunkelviolette Farbe der Lsg. schlägt dabei in Hellgelb um, und es entsteht *Naphthalsäure*. Die Substanz wirkt deshalb als kräftiges Reduktionsmittel (FEHLINGSche Lsg., Ag-Salze). Dagegen bleibt bei der Oxydation mittels Bromwassers in der Wärme das Kohlenstoffskelett intakt, und es entsteht mit Leichtigkeit das Triketon (II.).



Aus der großen Tendenz, sowohl des Dioxyketoderivates als auch des Triketons, sich zum Naphthalsäureanhydrid zu oxydieren, wobei der Körper gleichzeitig als Reduktionsmittel dient, erklärt sich auch die B. des Dioxyketoderivates aus dem Triketon durch Kochen mit W. Analog wird auch vom Vf. die B. eines blauen Salzes beim Behandeln von Triketohydrinden mit Kali (vgl. RUHEMANN. Journ. Chem. Soc. London 97. 2027; C. 1911. I. 149) erklärt. Das *Dioxyketoperi-*

naphthinden reagiert nicht mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin, zeigt also keine Ketoneigenschaften. — *Monomethyläther*, $C_{14}H_{10}O_3$ (VI. oder VII.), B. durch Ätherifizierung mittels Methylsulfat u. Alkali; daneben entstehen geringe Mengen des Dimethyläthers; goldgelbe Schuppen mit $1H_2O$ aus w. A. + w. W. oder aus sd. W., wl. in W. mit gelber Farbe, die beim Zufügen einer Base dunkler wird, ll. in Basen und in A. Schm. bei ca. 100° und wird unter Wasserverlust wieder fest unter B. einer braunen faserigstrahligen M., diese, der wasserfreie Äther, fängt bei etwa 115° an zu schm., ist aber erst bei 135° vollständig geschm., wl. in PAe., leichter in Bzn., scheidet sich aus letzterem in schlecht ausgebildeten gelben Krystallen ab; entfärbt Bromwasser in der Kälte sofort. *Dimethyläther*, $C_{15}H_{12}O_3$, goldgelbe Nadeln aus PAe., F. $84-85^\circ$; unl. in W., ll. in A. und Bzl., wl. in PAe. — *Dibenzoylderivat*, $C_{27}H_{16}O_5 = C_{13}H_6O_3 \cdot (CO \cdot C_6H_5)_2$, B. beim Kochen von Dioxyketoperinaphthinden mit Benzoylchlorid; gelbgrünliche Prismen aus Essigsäure, F. 217 bis 218° ; wl. in A. und Bzn., leichter l. in Xylol und Essigsäure. (Gazz. chim. ital. 43. I. 583—94. 16/6. [10/3.] Palermo. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

K. Dziewoński, *Über den Abbau des Dekacyclens*. I. Vf. berichtet über eine sukzessiv durchgeführte Oxydation des früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3768; C. 1903. II. 1445) aus Acenaphthen gewonnenen Dekacyclens, welche zur quantitativen Spaltung des KW-stoffs in einfachste Benzolabkömmlinge führt. Durch Einw. von Chromsäuregemisch auf das fein pulverisierte Dekacyclen entsteht eine Verb. $C_{30}H_{12}O_6$, die ausgesprochenen Säurecharakter besitzt. Bei der Dest. dieses Prod. in Ggw. von Calciumhydroxyd bildet sich Tribenzoylenbenzol (Truxenchinon).



In dem Oxydationsprod. des Dekacyclens liegt demnach eine bisher unbekannte Tribenzoylenbenzotriscarbonsäure vor. Sie liefert bei der weiteren Oxydation mit

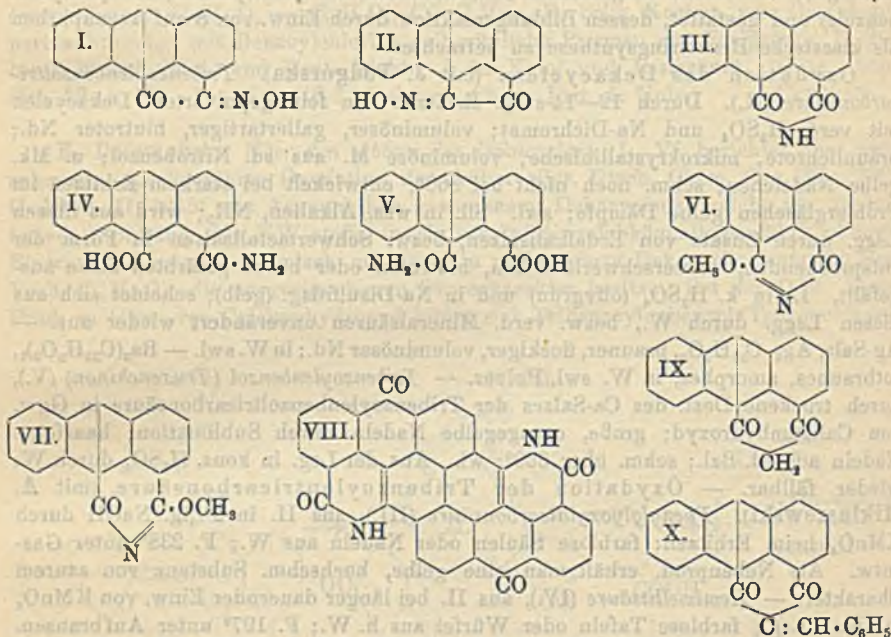
KMnO_4 , je nach den Bedingungen der Einw., zwei bereits bekannte, dreibasische SS., die Phenylglyoxyldicarbonsäure und die Hemimellitsäure. Da diese Verb. als Oxydationsprodd. des Acenaphthens, bezw. des Naphthalsäureanhydrids bekannt sind, so beweist ihre B. aus Dekacyclen, daß zwischen dessen Struktur und derjenigen der Naphthalsäure ein Zusammenhang besteht, d. h. daß in dem Molekülkomplex des KW-stoffs die unveränderten Acenaphthylenreste $\left(\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \ominus \\ \diagdown \\ \diagup \\ \ominus \end{array} \right)$ enthalten sein müssen. Der Abbau des Dekacyclens läßt sich somit nach dem auf S. 776 angegebenen Schema veranschaulichen.

Der ganze Oxydationsverlauf bedeutet demnach eine neue Stütze für die Richtigkeit der früher aufgestellten Strukturformel des Dekacyclens (Trinaphthylenbenzols) und gestattet, dessen Bildungsreaktion durch Einw. von S auf Acenaphthen als klassische Benzolringsynthese zu betrachten.

Oxydation des Dekacyclens (mit J. Podgórska). *Tribenzoylenbenzoltricarbonsäure* (II.). Durch 12–14-stdg. Erhitzen von fein gepulvertem Dekacyclen mit verd. H_2SO_4 und Na-Dichromat; voluminöser, gallertartiger, blutroter Nd.; bräunlichrote, mikrokristallinische, voluminöse M. aus sd. Nitrobenzol; u. Mk. gelbe Nadelchen; schm. noch nicht bei 360° ; entwickelt bei starkem Erhitzen im Probiergläschen gelbe Dämpfe; swl. Sll. in wss. Alkalien, NH_3 ; wird aus diesen Lsgg. durch Zusatz von Erdalkalisalzen, bezw. Schwermetallsalzen in Form der entsprechenden, wasserschwerlöslichen, blutroten oder braun gefärbten Salze ausgefällt. L. in k. H_2SO_4 (olivgrün) und in Na-Disulfitslg. (gelb); scheidet sich aus diesen Lsgg. durch W., bezw. verd. Mineralsäuren unverändert wieder aus. — Ag-Salz, $\text{Ag}_3 \cdot \text{C}_{30}\text{H}_6\text{O}_9$, brauner, flockiger, voluminöser Nd.; in W. swl. — $\text{Ba}_3(\text{C}_{30}\text{H}_6\text{O}_9)_2$, rotbraunes, amorphes, in W. swl. Pulver. — *Tribenzoylenbenzol* (*Truacenchinon*) (V.), durch trockene Dest. des Ca-Salzes der Tribenzoylenbenzoltricarbonsäure in Ggw. von Calciumhydroxyd; große, orange gelbe Nadeln durch Sublimation; haarfeine Nadeln aus sd. Bzl.; schm. über 360° ; wl. Aus der Lsg. in konz. H_2SO_4 durch W. wieder fällbar. — Oxydation der Tribenzoylentricarbonsäure (mit A. Miklaszewski). *Phenylglyoxyldicarbonsäure* (III.), aus II. in 2%ig. NaOH durch KMnO_4 beim Erhitzen; farblose Säulen oder Nadeln aus W.; F. 238° unter Gasentw. Als Nebenprod. erhält man eine gelbe, hochschm. Substanz von saurem Charakter. — *Hemimellitsäure* (IV.), aus II. bei länger dauernder Einw. von KMnO_4 in alkal. Lsg.; farblose Tafeln oder Würfel aus h. W.; F. 197° unter Aufbrausen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2156–62. 12/7. [18/6.] Krakau. Univ.-Lab. f. organ. Chemie.) JOST.

M. Kardos, *Über einige Aceanthrenchinon- und 1,9-Anthracenderivate*. Aceanthrenchinon gibt in A. mit Hydroxylamin *Aceanthrachinonoxim* (I. oder II.), kleine, gelbe Prismen aus Eg.; F. 251° unter Zers. Konz. H_2SO_4 löst mit brauner Farbe, die beim Erwärmen in Kirschrot übergeht. Wolle wird aus saurem Bade in leuchtend citronengelben Tönen angefärbt. — Schlämmt man das Oxim in Eg. + Essigsäureanhydrid auf, leitet HCl ein u. erhitzt dann im Einschmelzrohr 3 bis 4 Stdn. auf 100° , so erfolgt Umlagerung zu *Anthracen-1,9-dicarbonsäureimid* (III.); Nadelchen aus Eg.; F. 293 – 294° . Alkal. Reduktionsmittel lösen gelb; die Lsg. färbt Baumwolle in klaren gelben Tönen an. In konz. H_2SO_4 löst sich die Verb. kirschrot, schwach fluoreszierend. — Gleichzeitig mit dem Imid entsteht Anthracendicarbonsäuremonamid (IV. oder V.) und Anthracen-1,9-dicarbonsäure; beim Ansäuern der alkal. Lsg. geht erstere Verb. sofort in das Imid über, wodurch eine leichte Trennung von der 1,9-Dicarbonsäure möglich ist. Säuert man jedoch mit SO_2 an, so fällt die *Anthracen-1-carbamido-9-carbonsäure* (IV. oder V.) unverändert aus, verliert aber beim Trocknen sofort W. Die alkal. Lsg. zeigt himmelblaue

Fluorescenz. — Na-Salz, $\text{Na} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}$, Krystalle. — $\text{Ag} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}$, aus dem Na-Salz durch AgNO_3 ; die NH_3 -Lsg. fluoresciert himmelblau. — Die *Anthracen-1,9-dicarbon säure*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, entsteht beim Ansäuern der Na-Salzlsg. mit SO_2 . Liefert mit Methylsulfat in alkal. Lsg. den *Methylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$; F. 149°. Bewirkt man die Ausfällung an Stelle von SO_2 mit einer anderen S. und krystallisiert aus Eg. um, so erhält man das *Anhydrid der Anthracen-1,9-dicarbon säure*, $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_3$; F. 289 bis 290°. Geht beim Kochen mit NH_3 in das Anthracen-1,9-dicarbon säureimid über. — Bei dem Vers., durch Methylsulfat in alkal. Lsg. Anthracen-1-carbamido-9-carbonsäure zu verestern, erhält man durch sofortige innere Anhydrisierung den *Anthracen-1,9-anhydrocarbamidocarbon säuremethylester* (VI. oder VII.); F. 170—171°.

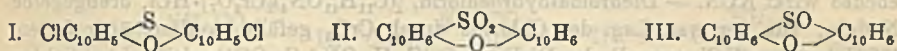


Das Aceanthrachinonoxim kann man auch durch 15—30 Min. langes Erwärmen in H_2SO_4 in Anthracen-1,9-dicarbon säureimid überführen; durch Eingießen in W. wird das Prod. quantitativ gewonnen. Durch Erhitzen mit Alkalihydroxyd und etwas W. auf 200—230° läßt sich das Imid in einen schönen, grünen Küpenfarbstoff überführen, den Vf. als *Aceanthrengrün* (VIII.?) bezeichnet. Er löst sich mit Hydrosulfit zu einer kirschroten Küpe, in welcher sich Baumwolle rotviolett färbt, welche Farbe an der Luft in ein sattes Grün übergeht. Der Farbstoff ist in den meisten organischen Mitteln swl. Ähnliche Farbstoffe erhält man in analoger Weise aus halogensubstituierten Aceanthrachinonen. — Aus Anthracen u. Malonylchlorid erhält man *Anthracen-1,9-indandion*; Reinigung mit Hilfe von Natriumdisulfid; bordeauxrotes Pulver aus Eg. durch W.; schwärzt sich bei 250° u. schm. gegen 280° unter Zers. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit carminroter Farbe und starker Fluorescenz. — Na-Salz, rote, glänzende Blättchen. — Die Oxydation mit KMnO_4 in Sodalsg. führte zu Anthrachinon-1-carbonsäure. — *Benzalanthracen-1,9-indandion* (X.), aus dem Indandion und Benzaldehyd bei 130°; braunrotes Pulver; wird bei 290° unter Zers. tiefschwarz; Lsg. in konz. H_2SO_4 rotviolett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2086—91. 12/7. [6/6.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Em. Bourquetot und H. Hérissé, *Synthese der Alkylglucoside mit Hilfe von Emulsin*. X. *Synthese eines mit dem Salicin isomeren Glucosids, des β -Salicylglucosids*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 49—55. 16/7. — C. 1913. II. 425.)

DÜSTERBEHN.

Thomas Joseph Nolan und Samuel Smiles, *Naphthoxthin und Isonaphthoxthin*. (Vgl. S. 47.) Neuere Verss., deren Ergebnisse eingehend diskutiert werden, führen zu folgenden Schlüssen: Die Wasserabspaltung von *Iso- β -naphtholsulfid* (instabilem β -Naphtholsulfid) führt zu *Isonaphthoxthin*, welches das einfache Mol.-Gew. hat. Diese Verb. ist isomer zum *Naphthoxthin* (Naphthathioxin), welches durch Wasserabspaltung aus (stabilem) β -Naphtholsulfid gebildet wird. Beide Verb. enthalten die Oxthinstruktur. Da diese Ausgangssulfide die Thio- u. Sauerstoffgruppe in α - und β -Stellung enthalten, so wird unter Vorbehalt geschlossen, daß diese Anordnung auch in den Anhydriden enthalten ist. Das Isonaphthoxthin steht in naher Beziehung zum Naphthasulfoniumchinon.



Experimentelles. Derivate des Naphthoxthins. Aus Naphthoxthin, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{OS}$, in Ä. und FeCl_3 bildet sich ein grünes Thioxoniumdoppelsalz; mit k., konz. H_2SO_4 entsteht eine blaue Lsg. von gebildetem Sulfoxyd. — Pikrat des Naphthoxthins; rötlichbrauner Nd. — Eine Lsg. des Naphthoxthinoxids (u. HBr) in Eg. läßt beim Erwärmen das grüne Thioxoniumsalz ausfallen. — *Dichlornaphthoxthin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{OCl}_2\text{S}$ (vgl. I.); aus Naphthoxthinoxid in h. Eg. mit konz. HCl bilden sich gelbe Nadeln eines Gemisches des Mono- und Dichlornaphthoxthins; bei Wiederholung der Chlorierung nach Überführung in das Oxydgemisch mittels konz. HNO_3 wurde Dichlornaphthoxthin erhalten, welches von N-haltigen Verunreinigungen durch Reduktion mit Zinkstaub u. Essigsäure befreit wurde; wl., citronengelbe Nadeln (aus Tetrachloräthan); F. 273°; färbt warme Schwefelsäure grün; wird durch ein Gemisch von H_2O_2 und konz. HCl nicht weiter chloriert. — *Dibromnaphthoxthin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{OBr}_2\text{S}$ (vgl. I.); aus Naphthoxthin in h. Eg. u. 5 Atomen Br in Eg.; das sich zuerst bildende grüne Thioxoniumbromid geht auf dem Wasserbad in die Dibromverb. über; gelbe Nadeln (aus Tetrachloräthan); F. 279—280°; färbt sich mit H_2SO_4 wie die Chlorverb. — *Naphthoxthindioxyd*, $\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (II.); aus Naphthoxthin in h. Eg. und feingepulvertem KMnO_4 , bis das Prod. mit konz. H_2SO_4 keine Blaufärbung (des Sulfoxyds) mehr gibt; wl. Nadeln (aus Pyridin); F. 293—295°.

Derivate des Isonaphthoxthins. *Isonaphthoxthin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{OS}$; Darst. aus der Acetylverb. des *Iso- β -naphtholsulfids* vgl. S. 47. Zur Isolierung eignet sich bei kleinen Mengen das Pikrat, welches in alkoh. Lsg. entsteht; entsteht auch aus *Iso- β -naphtholsulfid* mit Chlorsulfosäure bei 0° oder mit Schwefelsäure (das bei letzterem Verf. nach HENRIQUES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2999; C. 95. I. 52) als zweites Prod. genannte Dinaphthiophen vom F. 147° konnten die Vff. niemals antreffen); gibt mit H_2SO_4 nicht momentan Blaufärbung wie Naphthoxthin, sondern erst allmählich; wird durch HNO_3 (D. 1,4) oder in h. Eg. durch H_2O_2 oxydiert zu *Isonaphthoxthinoxid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (III.); Nadeln (aus Pyridin); F. 278—279°; zers. sich danach; liefert mit H_2SO_4 eine intensiv braune Färbung, mit HCl in Eg. ein grünes Oxoniumsalz, welches auf dem Wasserbad in das Dioxyd übergeht; geht wie das Naphthoxthinoxid in ein *Dichlorisonaphthoxthin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{OCl}_2\text{S}$, über; diese Dichlorverb. bildet sich auch in h. Eg. mit wenig Acetylchlorid und H_2O_2 ; gelbe Krystalle (aus Tetrachloräthan); F. 235°. — *Dibromisonaphthoxthin*; aus Naphthasulfoniumchinon mit Br und Essigsäureanhydrid, oder durch Bromierung des mit Acetylbromid daraus erhaltenen Körpers. — *Isonaphthoxthindioxyd*, $\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$;

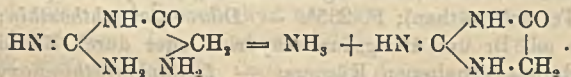
aus Isonaphthoxthin oder dessen Oxyd wie beim Naphthoxthindioxyd; Platten (aus Pyridin); F. 244°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 901—12. Mai. Univ. Coll. London.) BLOCH.

M. Tschilikin, *Die Theorie von Thiele und Indigo*. (Färber-Ztg. 24. 203—7. 15/5. — C. 1912. II. 1564.) HÖHN.

Gilbert T. Morgan und Joseph Reilly, *Nichtaromatische Diazoniumsalze*. Teil I. *Antipyrindiazoniumsalze und ihre Azoderivate* (vgl. FORSTER, MÜLLER, Journ. Chem. Soc. London 95. 2072; C. 1910. I. 657). *1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-4-diazoniumchlorid*, $(C_{11}H_{11}ON_4Cl)_2 \cdot HCl = (C_{11}H_{11}ON_2 \cdot N_2 \cdot Cl)_2 \cdot HCl$, aus 4-Aminoantipyrinhydrochlorid in alkoh. HCl (3 Mol.) und etwas überschüssigem Äthylnitrit, farblose, hygroskopische Krystalle, unl. in Ä., sehr beständig in h. W.; nach Einw. von Ag_2O oder NaOH geht das Kuppelungsvermögen sofort verloren; ebenso wirkt KCN. — Dichromathydrochlorid, $[(C_{11}H_{11}ON_4)_2Cr_2O_7] \cdot HCl$, orangegelbe Nadeln, aus der wss. Lsg. des Chlorids durch CrO_3 gefällt, verliert über festem KOH langsam HCl unter B. des Dichromats $(C_{11}H_{11}ON_4)_2Cr_2O_7$, explodiert bei Schlag oder Erhitzen. — $(C_{11}H_{11}ON_4)_2PtCl_6$, gelber Nd. — $C_{11}H_{11}ON_4 \cdot AuCl_4$, goldgelber, krystallinischer Nd. — *1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-4-azo- β -naphthylamin*, $C_{21}H_{19}ON_5 = C_{11}H_{11}ON_2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_8 \cdot NH_2$, aus 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-4-diazoniumchlorid in verd. HCl und β -Naphthylamin in A.; man zers. das Hydrochlorid mit NH_3 ; orangefarbene Nadeln aus A., F. 235° nach dem Dunkelwerden bei 234°, unl. in W., l. in Pyridin, sonst wl. $C_{21}H_{19}ON_5 \cdot HCl$, blauschwarze Nadeln, aus der Lsg. der Base in Eg. durch HCl abgeschieden, zers. sich bei 185°, wl. in W. und vielen organischen Fll., l. in Pyridin. Die Diazoverb. kuppelt auch mit Äthyl- β -naphthylamin, β -Naphthylamin-6-sulfosäure u. β -Naphthol, aber nicht mit Dimethyl- β -naphthylamin.

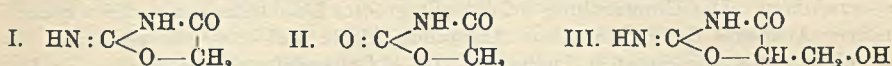
1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-4-azoacetylaceton, $C_{16}H_{18}O_3N_4 = C_{11}H_{11}ON_2 \cdot N_2 \cdot C(CO \cdot CH_3) : C(OH) \cdot CH_3$ oder $C_{11}H_{11}ON_2 \cdot N_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$, aus 1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-4-diazoniumchlorid und Acetylaceton in A. bei Zusatz von Natriumacetat, orangefarbene Schuppen oder Nadeln aus A., F. 181—182°, unl. in W., wl. in Ä., l. in anderen organischen Fll.; liefert ein wl., oranges Na-Derivat, dessen wss. Lsg. durch $FeCl_3$ intensiv rot gefärbt wird. — *1-Phenyl-2,3-dimethylpyrazolon-4-azoacetessigsäureäthylester*, $C_{17}H_{20}O_4N_4 = C_{11}H_{11}ON_2 \cdot N_2 \cdot C(CO_2C_2H_5) : C(OH) \cdot CH_3$ oder $C_{11}H_{11}ON_2 \cdot N_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, aus Antipyrindiazoniumsalz und 1 Mol. Acetessigester in A. bei Zusatz von Natriumacetat, gelbe Nadeln aus A., F. 174 bis 175°, wl. in W., Ä., Essigester, l. in Chlf. u. anderen Fll. — Bei der Kondensation des Antipyrindiazoniumchlorids mit Methylacetyläthylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$, tritt Abspaltung eines Acetyls ein, das Prod. ist also ein Derivat des Methyläthylketons; da es kein Alkaliderivat liefert, ist es entweder *Dimethyl-diketonantipyrinhydraxon*, $C_{11}H_{11}ON_2 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$, oder *Antipyrinazo-äthylmethylketon*, $C_{11}H_{11}ON_2 \cdot N_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$; $C_{15}H_{15}O_3N_4$ bildet gelbliche, sechsseitige Tafeln aus A., F. 199—200°, l. in Chf., Pyridin, wl. in anderen Fll. (Journ. Chem. Soc. London 103. 808—16. Mai. Dublin. Royal College of Science for Ireland.) FRANZ.

Wilhelm Traube und Richard Ascher, *Über das Isohydantoin 2-Imino-4-ketotetrahydrooxazol und seine Homologen*. Die Reaktion zwischen Guamidin und α -Amino-, bezw. α -Oxysäureestern erfolgt unter Abspaltung von A. und gleichzeitig



von NH_3 . Aus Guanidin und Glykokollester entsteht so Glykocyamidin; zuerst bildet sich hier jedenfalls [Aminoacetyl]-guanidin, das dann unter Verlust von NH_3 und Schließung des Glyoxalinringes in das Glykocyamidin nach der auf S. 780 befindlichen Gleichung übergeht.

Bei der Rk. zwischen Guanidin und α -Oxysäureestern, z. B. Glykolsäureester, bildet sich dementsprechend zweifellos zuerst [Oxyacetyl]-guanidin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, das dann durch NH_3 -Abspaltung in ein 2-Imino-4-ketotetrahydrooxazol (I.) übergeht. Dieses ist einerseits ein Analogon des MALYschen Pseudothiohydantoin, andererseits ein Isomeres des BAEYERSchen Hydantoin, weshalb man es auch als Iso- oder Pseudohydantoin bezeichnen kann. Das Isohydantoin spaltet (wie auch das Pseudothiohydantoin) beim Erwärmen mit SS. hydrolytisch NH_3 ab unter B. eines Diketotetrahydrooxazols (II.), welches das sauerstoffhaltige Analogon der Senfölessigsäure darstellt. — Homologe des Isohydantoin entstehen aus Guanidin und den Estern der Homologen der Glykolsäure.



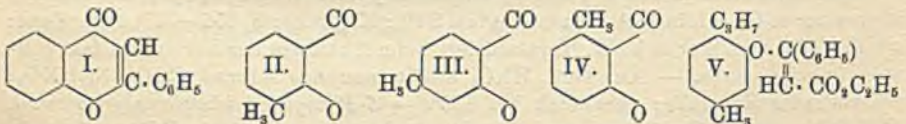
Isohydantoin (2-Imino-4-ketotetrahydrooxazol) (I.) aus Glykokollsäureester und Guanidin in A. (50%ig. Lsg.) unter Erwärmung und Entw. von NH_3 ; Ausbeute 40–50% der Theorie; große, stark brechende Prismen aus verd. A.; beginnt bei 240° zu sintern u. schm. bei $246\text{--}247^\circ$ unter völliger Zers.; sll. in W. (besonders in der Wärme), wl. in absol. A., sonst so gut wie unlöslich. Auf Lackmuspapier reagiert die wss. Lsg. neutral, doch ist die Substanz offenbar basisch. — Salzsäures Salz, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, durch Eindunsten der Lsg. in alkoh. HCl über Natronkalk; rhombische Tafeln; sintert bei 152° , F. 164° unter Zers. Andererseits bildet das Isohydantoin auch mit Schwermetallen Salze; mit AgNO_3 entsteht in NH_3 -Lsg. eine in viel h. W. l. Ag-Verb., mit NH_3 -Cu-Lsg. in hellblaues Cu-Salz. Durch Kochen mit Barytwasser wird das Isohydantoin in NH_3 , CO_2 und Glykolsäure gespalten. — *2,4-Diketotetrahydrooxazol (II.)*, durch Kochen von Isohydantoin mit alkoh. HCl; Tafeln aus W. beim langsamen Verdunsten; F. $89\text{--}90^\circ$; Kp.₁₁ 173° ; sll. in W., A., Essigester, etwas schwerer in Ä., fast unl. in Lg. Die wss. Lsg. zeigt saure Rk. — *Methylisohydantoin (2-Imino-4-keto-5-methyltetrahydrooxazol)*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$, aus Milchsäureester und einer konz. (ca. 50%ig.) alkoh. Guanidinlsg.; irisierende Blättchen aus h. W.; F. 226° ; wird von W. nur schwer benetzt, ist aber in der Hitze ll., desgleichen in w. A., sonst meist wl. Ll. in SS. (wird aus der Lsg. durch NH_3 oder Alkali wieder abgeschieden). Aus h. alkoh. HCl kristallisiert das Chlorhydrat, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$; spitze, zu Rosetten vereinigte Nadelchen.

2,4-Diketo-5-methyltetrahydrooxazol, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3\text{N}$, aus Methylisohydantoin durch Kochen mit alkoh. HCl; stark hygroskopische Krystalle; sintert bei 39° , ist bei $44\text{--}45^\circ$ geschm.; zerfließt an der Luft; Kp.₁₅ $156\text{--}161^\circ$; Kp.₁₈₋₁₉ $169\text{--}170^\circ$; sll. in W., A., Ä., wl. in Bzl., Lg.; scheidet sich aus diesen Solvenzien als Öl aus. — *Phenylisohydantoin (2-Imino-4-keto-5-phenyltetrahydrooxazol)*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$, aus Mandelsäureester u. Guanidin in A.; Ausbeute fast 90%; Krystalle; F. $256\text{--}257^\circ$ unter Zers.; zll. in h. A., schwerer in h. W. (kristallisiert beim Abkühlen der Solvenzien fast vollständig wieder aus. — Aus verd. HNO_3 erhält man das Nitrat $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{HNO}_3$; prismatische Krystalle; zers. sich bei 133° . — *5-Phenyl-2,4-diketotetrahydrooxazol*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$, durch Erwärmen von Phenylisohydantoin mit verd. HCl; glänzende Blättchen aus der 15-fachen Menge h. W.; F. 108° ; ll. in A., Ä., schwerer in Lg., Bzl. Durch Kochen mit Baryt erfolgt Spaltung in Mandelsäure, NH_3 und CO_2 . — *[Oxymethyl]-isohydantoin (2-Imino-4-keto-5-[oxymethyl]-tetrahydrooxazol) (III.)*, aus Glycerinsäuremethylester u. Guanidin in A.; kleine Prismen aus sehr wenig W.;

F. 170°; all. in W., etwas schwerer in A., sonst swl. — *Glykocyamidin*, $C_2H_5ON_3$, aus Glykokollester u. Guanidin; Krystalle aus wenig W. — [*Äthoxyacetyl*]-*guanidin*, $C_6H_{11}O_2N_3$, aus Äthoxyessigester und Guanidin in absol. A.; Krystalle aus A.; F. 162°; ll. in W. und h. A.; wl. in Aceton, fast unl. in Ä. und Bzl. Die wss. Lsg. zeigt alkal. Rk. — [*Äthoxypropionyl*]-*guanidin*, $C_8H_{13}O_2N_3$, durch Einw. von Guanidin auf Äthoxypropionsäureester in A.; F. 196°; Löslichkeit wie beim Äthoxyacetylguanidin; Ausbeute 80% der Theorie. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2077 bis 2084. 12/7. [12/6.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

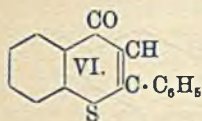
Siegfried Ruhemann, *Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung der Flavone und über die Synthese des Thioflavons*. (Vgl. RUHEMANN mit BEDDOW, STAPLETON, BAUSOR u. WRAGG, Journ. Chem. Soc. London 77. 984. 1119. 1179; 79. 470. 918. 1185; C. 1900. II. 630. 764. 964; 1901. I. 1009; II. 410. 1051.) Es ist nuremehr gelungen, β -Oxyarylzimtsäuren, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO_2H$, in Flavone überzuführen. Die Umwandlung erfolgt mit größter Leichtigkeit u. nahezu quantitativer Ausbeute durch Einw. von Aluminiumchlorid auf ihre Säurechloride. Es ist nicht nötig, diese erst zu isolieren. Die β -Oxyarylzimtsäuren werden, in Bzl. suspendiert, mit der berechneten Menge PCl_5 behandelt und die nach erfolgter Einw. erhaltenen Lsgg. mit $AlCl_3$ versetzt. Die Rk. ist im Laufe einer halben Stunde beendet. Auf diese Weise wurden das Flavon, $C_{15}H_{10}O_2$ (I.), u. mehrerer seiner Homologen dargestellt, welche die Alkylgruppen im Benzolkern des Benzo- γ -pyrons enthalten. — Bei der β -m-Kresoxyzimtsäure ist die Möglichkeit der B. zweier isomerer Methylflavone, des 7- und des 5-Methylflavons, gegeben (vgl. III. und IV.); tatsächlich entsteht ein Gemenge beider Verbb., welches sich durch Krystallisation nicht trennen läßt. — Das gleiche Verf. läßt sich auch zur Darst. von Oxyflavonen anwenden. So bildet sich aus dem Guajacoxyzimtsäureester das 8-Methoxyflavon, aus welchem durch Entmethylieren das 8-Oxyflavon gewonnen werden kann. Dieses hat von den bekannten Oxyflavonen, welche das Hydroxyl im Benzolkern des Benzo- γ -pyrons enthalten, den höchsten F., und zwar liegt der F. 9° höher als der des 7-Oxyflavons, dieser wieder 9° höher als der des 6-Oxyflavons. Mit der Entfernung der Hydroxylgruppe vom Pyronsauerstoff sinkt daher der Schmelzpunkt um eine konstante Größe, und es wird wohl danach bei dem noch fehlenden 5-Oxyflavon der F. 222° erwartet werden dürfen. Auch unter den Methylflavonen hat 8-Methylflavon den höchsten F. — Die in Lsgg. des Flavons und vieler seiner Derivate in konz. H_2SO_4 auftretende blaue, bezw. grünliche Fluorescenz tritt bei denjenigen Derivaten des Flavons, in welchen die o-Stellung zum Pyronsauerstoff im Benzolkern des Benzo- γ -pyrons besetzt ist, nur äußerst schwach oder gar nicht in Erscheinung.

Dasselbe Verf., welches die Flavone liefert, führt auch zur Darst. des Thioflavons (VI.) aus β -Phenylthiozimtsäure, $C_6H_5 \cdot C(SC_6H_5) : CH \cdot CO_2H$. Dieses ähnelt in seinem Verhalten den Flavonen. — Voraussichtlich wird sich das angegebene Verf. auch zur Herst. der Chromone eignen.



Experimenteller Teil. (Vgl. auch den theoretischen Teil.) β -Phenoxyzimtsäure; Darst. aus ihrem Ester mit alkohol. Kali. — 8-Methylflavon, $C_{16}H_{12}O_2$ (II.); aus β -o-Kresoxyzimtsäure; Nadeln (aus A.); F. 170°; wl. in Bzl. u. PAe., zers. sich beim Kochen mit konz. KOH unter B. von Acetophenon; konz. H_2SO_4 l. mit

hellgelber Farbe. — 6-Methylflavon; aus β -p-Kresoxyzimtsäure; Nadeln (aus PAe.); F. 122—123°; die Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt blaue Fluorescenz. — 8-Isopropyl-5-methylflavon, $C_{19}H_{18}O_3$; aus β -Thymoxyzimtsäure; dem Flavon ähnliche Nadeln (aus PAe.); F. 143—144°; leicht löslich in Ä. und h. A.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb. (Die früher, C. 1901. II. 411 als Methylpropyl-1,4-benzopyrone bezeichneten Verbindungen sind *Methylisopropyl-1,4-benzopyrone*.) — β -Carvacroxyzimtsäureäthylester, $C_{21}H_{20}O_3$ (V.); aus Phenylpropionsäureester, Na und Carvacrol; gelbes, dickflüssiges Öl; Kp.₁₂ 225°; geht mit alkoh. Kali über in β -Carvacroxyzimtsäure, $C_{19}H_{20}O_3$; rhombische Krystalle (aus PAe.); schm. unter Verlust von CO_2 und Übergang in Carvacrostyrol bei 103—127°; liefert 5-Isopropyl-8-methylflavon, $C_{19}H_{18}O_3$; Prismen (aus PAe.); F. 149—150°; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb und zeigt schwache, grünliche Fluorescenz. — 8-Methoxyflavon, $C_{16}H_{12}O_3$; aus β -Guajacoxyzimtsäure; Nadeln (aus A.); F. 199—200°; swl. in PAe.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb; geht mit HJ (D. 1,7) bei 130—140° über in 8-Oxyflavon, $C_{15}H_{10}O_3$ (II.); Nadeln (aus A.); F. 249—250°; unl. in Ä.; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ gelbrot gefärbt; wird von Alkali mit tiefgelber Farbe aufgenommen; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — Thioflavon, $C_{16}H_{10}OS$ (VI.); aus β -Phenylthiozimtsäure, in Bzl. mit PCl_5 u. $AlCl_3$; Nadeln (aus PAe.); F. 129—130°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 gelb und geht dann in Lsg.; bildet mit h. konz. HCl ein Sulfoniumsalz, welches durch W. in seine Komponenten gespalten



wird und mit $PtCl_4$ ein gelbes, gelatinöses Platindoppelsalz ausfallen läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2188—97. 12/7. [23/6.] Chem. Lab. Univ. Cambridge.)

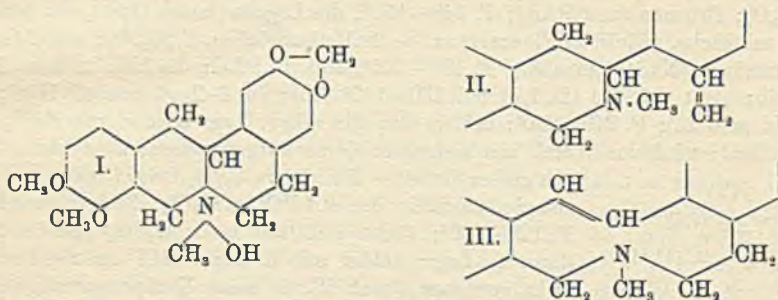
BLOCH.

Pope und J. Read, *Die zehn stereoisomeren Tetrahydrochinaldinomethylencampher*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 444; C. 1913. I. 2030.) Die beiden aktiven *Tetrahydrochinaldine* geben mit den beiden aktiven *Oxymethylencamphern* vier einfache opt.-akt. Kondensationsprodd., $C_{10}H_{12}N \cdot CH : C_{10}H_{14}O$, die zwei rac. Verb. bilden können; hierzu kommen nun noch zwei Paare partiell rac. Verb., so daß eine Spaltung des d,l-Tetrahydrochinaldins mittels d- oder l-Oxymethylencampher nicht möglich sein sollte. Da aber die l-Base mit d-Oxymethylencampher leichter reagiert als die d-Base, kann man bei Anwendung von weniger als $\frac{1}{2}$ Mol. d-Oxymethylencampher neben der partiell rac. Verb. etwa $\frac{1}{5}$ der Menge als aktives Kondensationsprod. erhalten, das bei der Spaltung l-Tetrahydrochinaldin liefert. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 204. 22/4. [24/2.*])

FRANZ.

Frank Lee Pyman, *Die Konstitution der Anhydrobasen aus Tetrahydroberberin-alkylhydroxyden*. Beim Eindampfen der wss. Lsg. des l-Canadinmethohydroxyds (I.) (JOWETT, PYMAN, Journ. Chem. Soc. London 103. 290; C. 1913. I. 1886) im Vakuum entsteht ein Gemisch von drei isomeren Anhydrobasen $C_{21}H_{23}O_4N$: A, F. 135—136°, opt.-inakt.; B, F. 114—115°, opt.-inakt.; C, F. 101—102°, $[\alpha]_D = -113,6^\circ$; da man aus Tetrahydroberberinmethohydroxyd unter gleichen Bedingungen neben A so viel B erhält, wie im ersten Falle B und C zusammen, so wird B die rac. Form von C sein. Erfolgt das Eindampfen aber unter gewöhnlichem Druck, so erhält man im ersten Falle nur B und C, im zweiten nur B. Nun kann die opt.-akt. Base C nur die Formel II. haben, in welcher das asymm. C-Atom erhalten geblieben ist; B ist dann die entsprechende d,l-Verb.; für A bleibt allein III. übrig, die kein asymm. C mehr enthält, da die Formel des hypothetischen Zwischenprod. von MC DAVID, PERKIN, ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London 101. 1218; C. 1912. II. 839) deshalb ausgeschlossen ist, weil dieser ein gesättigtes quartäres Chlorid entsprechen müßte, während alle Anhydrobasen ungesättigte, durch NH_3 zers. Hydrochloride liefern. Da die Base A beim Erhitzen mit wss. A. analog dem

Verhalten des Anhydroäthylcanadins (VOSS, GADAMER, Arch. der Pharm. 248. 43; C. 1910. I. 1261) in β -Tetrahydroberberinmethoxyd übergeht, so muß demnach entgegen der Meinung von MC DAVID, PERKIN und ROBINSON die von VOSS und GADAMER vorgeschlagene Formel des Anhydroäthylcanadins (analog III.) beibehalten werden. Diese Umwandlung der Base A führt schließlich zu einer vollständigen Erklärung der gemachten Beobachtungen: l-Canadinmethoxyd und die entsprechende rac. Verb., Tetrahydroberberinmethoxyd, werden zum größten Teil in A, zum kleineren Teil in C, bezw. B verwandelt; beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck geht aber A im Gleichgewicht in Tetrahydroberberinmethoxyd über, aus dem schließlich B allein hervorgeht.



Experimentelles. Wie beim l-Canadin erhält man auch beim Methylieren von Tetrahydroberberin zwei isomere Salze. Man erhitzt 25 g Tetrahydroberberin und 30 ccm CH_3J 15 Min. unter Rückfluß, setzt das gebildete Jodid, in 1,2 l sd. W. gel., mit AgCl um u. läßt die auf 120 ccm eingeeingte Lsg. stehen, worauf das β -Methochlorid krystallisiert; aus der Mutterlauge gewinnt man die α -Verb. — α -Tetrahydroberberinmethochlorid, $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{NCl}$, farblose Nadeln mit $2\text{H}_2\text{O}$ aus W., verliert bei 100° das gesamte W., sintert bei 140° und schm. bei 144° (korr.) unter Aufschäumen, das getrocknete Salz hat F. 150° (korr.) unter Aufschäumen, l. in ca. 30 Tln. k. W., sl. in h. W. — $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{NJ}$, Krystallwarzen aus W., zers. sich bei 251° (korr.), wl. in h. W., swl. in k. W. — β -Tetrahydroberberinmethochlorid, $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{NCl}$, monokline Prismen mit $3\text{H}_2\text{O}$ aus W., verliert bei 100° $2\text{H}_2\text{O}$, das dritte bei 110 – 120° , sintert lufttrocken bei ca. 180° , schm. bei 288° (korr.) unter Zers., l. in ca. 80 Tln. k. W., ll. in h. W. — $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{NJ}$, vierseitige Tafeln aus W., zers. sich bei 248° (korr.). — Nach Verss. von P. P. LAIDLAW verhalten sich die physiologischen Wrkgg. von l- α - und l- β -Canadinmethochlorid wie 1 : 12, die von d,l- α - und d,l- β -Salz wie 1 : 4 und von l- α - und d,l- α -Salz wie 1,5; hieraus folgt: l- α : d- α : l- β : d- β = 1 : 9 : 12 : 28.

Beim Eindampfen der Methoxyde unter gewöhnlichem Druck entzieht sich ein Teil derselben durch Absorption von CO_2 der Zers.; zur völligen Zers. ist ein Zusatz von KOH erforderlich; dargestellt wurde β -Tetrahydroberberinmethocarbonat, $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HCO}_3$, Krystalle mit $4\text{H}_2\text{O}$ aus W., F. 165 – 167° (korr.) unter Aufschäumen nach dem Trocknen bei 100° , ll. in h. W., wl. in k. W., beim Eindampfen der wss. Lsg. beständig. — Anhydromethylcanadin (A), $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N}$ (III.), entsteht zu ca. 53% bei der Abspaltung von W. aus l-Canadin- oder Tetrahydroberberinmethoxyd durch Eindampfen der wss. Lsgg. im Vakuum, farblose Nadeln aus Essigester, F. 135 – 136° (korr.), unl. in W., wl. in k. A., Ä., ll. in Chlf., h. Essigester; opt.inakt; entfärbt Br in Chlf. und KMnO_4 in saurer, wss. Lösung; die schwach alkalische Lösung in Alkohol wird beim Erhitzen stark alkalisch unter Bildung von Tetrahydroberberinmethoxyd. $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N}\cdot\text{HCl}$, farblose Tafeln mit $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus Wasser, verliert bei 100° $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, sintert etwas

bei 150—155° (korr.) und schm. bei 288° wahrscheinlich nach Umwandlung in β -Tetrahydroberberinmethochlorid, ll. in h. W. — *Methojodid*, $C_{22}H_{26}O_4NJ$, aus Anhydromethylcanadin (A) bei kurzem Erhitzen mit CH_3J , farblose Tafeln mit Krystallalkohol aus A., wird bei ca. 220° braun und sintert bei 225° (korr.) unter Aufschäumen, wl. in k. W., A., entfärbt wss. $KMnO_4$.

d,l-N-Methylisotetrahydroberberin (Anhydromethylcanadin B), $C_{21}H_{23}O_4N$ (II.), entsteht allein beim Eindampfen der wss. Lsg. von Tetrahydroberberinmethoxyd zu 79% Ausbeute; ähnlich aus Anhydromethylcanadin (A); ebenso aus l-Canadinmethoxyd neben der l-Form; farblose Nadeln aus A., F. 114—115° (korr.), unl. in W., wl. in k. A., zl. in Ä., ll. in Chlf., sl. in h. Essigester; opt. inakt.; schwach alkal.; entfärbt Br in Chlf. u. $KMnO_4$ in saurer Lsg. — $C_{21}H_{23}O_4N \cdot HCl$, Nadeln aus der alkoh. Lsg. der Base durch verd. wss. HCl abgeschieden, zers. sich bei 258° (korr.), swl. in k. W., A., h., verd. HCl. — *Methojodid*, $C_{22}H_{26}O_4NJ$, aus *d,l-N-Methylisotetrahydroberberin* bei kurzem Erhitzen mit CH_3J , farblose Tafeln aus A., F. 231° (korr.), swl. in k. W., A., entfärbt wss. $KMnO_4$. — *l-N-Methylisotetrahydroberberin*, $C_{21}H_{23}O_4N$ (II.), aus l-Canadinmethoxyd bei der Abspaltung von W. zu ca. 12%, farblose Prismen aus A., F. 101—102° (korr.), unl. in W., zwl. in k. A., ll. in Ä., Chlf., k. Essigester, $[\alpha]_D = -113,6^\circ$ (c = 1,012 in Chlf.); entfärbt Br in Chlf. u. $KMnO_4$ in saurer Lsg. — $C_{21}H_{23}O_4N \cdot HCl$, Nadeln, F. 229° (korr.), swl. in k. W., zl. in h. A. — *Methojodid*, $C_{22}H_{26}O_4NJ$, farblose Tafeln aus A., F. 230° (korr.), wl. in k. W., A., entfärbt wss. $KMnO_4$. (Journ. Chem. Soc. London 103. 317—37. Mai. Dartford. Kent. The Wellcome Chem. Works.)

FRANZ.

E. Léger und Ferdinand Roques, *Beitrag zur Kenntnis des Carpilins oder Pilosins*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 56—63. 16/7. — C. 1913. II. 365.)

DÜSTERBEHN.

Hans Luftensteiner, *Über Eiweißstoffe und ihre Spaltungsprodukte*. Ausführlicher Überblick über die gesamte Eiweißchemie. (Pharm. Post 46. 561—64. 2/7. 573—75. 5/7. 585—86. 9/7. 593—96. 12/7. 613—16. 19/7.)

FÖRSTER.

M. Guggenheim, *Proteinogene Amine*. Mit diesem Namen werden diejenigen aliphatischen, fettaromatischen u. heterocyclischen Amine bezeichnet, welche aus den die Proteine konstituierenden Aminosäuren entstehen, wenn diese das zur Aminogruppe α -ständige Carboxyl verlieren. Diese Amine — p-Oxyphenyläthylamin, β -Imidazolyläthylamin, Indoläthylamin etc. — spielen nach den neueren Forschungen eine wichtige Rolle in der Physiologie u. Pathologie des enteralen u. parenteralen Eiweißstoffwechsels. Sie sind die wesentlich wirksamen Prinzipien des Mutterkornextraktes, sie stehen in Beziehung zu den anaphylaktischen Vergiftungserscheinungen u. zu den intestinalen Autointoxikationen, sie bedingen die Wirksamkeit verschiedener Organextrakte. Auch das *Adrenalin* ist in diese Körperklasse zu rechnen. Ihm entspräche die bis jetzt noch unbekannt *Dioxyphenyl- α -methylamino- β -oxypropionsäure*, $(OH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHOH \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot COOH$. (Therap. Monatsh. 27. Sep. v. Vf. 4 Seiten. Juli. Grenzach. Physiol.-chem. Lab. der Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co.)

GÜGGENHEIM.

M. Guggenheim, *Proteinogene Amine*. *Peptamine*: *Glycyl-p-oxyphenyläthylamin*, *Alanyl-p-oxyphenyläthylamin*, *Glycyl- β -imidazolyläthylamin*. (Vgl. vorst. Ref. und Therap. Monatsh. 26. [1912.]) Durch Kupplung von Aminosäuren mit proteinogenen Aminen — p-Oxyphenyläthylamin, β -Imidazolyläthylamin — gelangt Vf. zu einer Gruppe basischer Verbb., welche er *Peptamine* nennt, u. die sich aus den Dipeptiden durch Verlust des endständigen Carboxyls in ähnlicher Weise ableiten,

wie die proteinogenen Amine aus den Aminosäuren. Die biochemische Entstehung von Peptaminen ermöglicht sich einerseits durch die Einwirkung bakterieller und fermentativer Prozesse auf die zugrunde liegenden Polypeptide, andererseits durch fermentativen Aufbau aus den Aminen. Die im Titel erwähnten 3 Peptamine wurden nach E. FISCHER durch Kupplung der Amine mit Chloracetylchlorid, bzw. Brompropionylechlorid in alkal. wss. Lsg. und nachfolgende Amidierung mit konz. wss. NH_3 erhalten.

Glycyl-p-oxyphenyläthylamin, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (194,1). B. aus Chloracetyl-p-oxyphenyläthylamin mit 20%ig. wss. NH_3 . Das zur Trockne gedampfte Amidierungsprodukt wird mit Ag_2O von Halogen befreit. Derbe, zu Drusen vereinigte Nadeln aus h. A., F. 136°. Wl. in k., ll. in w. W., wl. in k., ll. in w. A., in Ä. swl. MILLONS Rk. positiv. Die Substanz reagiert gegen Lackmus alkal. Das neutrale Sulfat ist eine amorphe hygroskopische M. Das Chlorhydrat kristallisiert aus A. + Ä. u. ist sehr hygroskopisch. Mit Pikrinsäure entsteht keine Fällung, mit Phosphorwolframsäure eine Trübung, mit 10%ig. wss. HgCl_2 in wss. Lsg. eine Trübung, in sodaalkal. Lsg. eine flockige Fällung. — *Chloracetyl-p-oxyphenyläthylamin*. Derbe Krystalle aus wss. A. Wl. in k., ll. in w. W., sl. in A. u. in Ä. — *d,l-Alanyl-p-oxyphenyläthylamin*, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3 = \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (208). B. analog wie beim Glycyl-p-oxyphenyläthylamin. Nadelchen aus A. F. 116°. — *Brompropionyl-p-oxyphenyläthylamin*. Derbe Nadeln aus A. + W. F. 98°. Swl. in W., ll. in A. u. Ä.

Glycyl- β -imidazolyläthylaminchlorhydrat, $\text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl} = \text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$. B. aus dem Chloracetyl- β -imidazolyläthylamin, einem nicht kristallisierbaren Sirup, mit wss. NH_3 . Das Amidierungsprodukt wurde mit Ag_2SO_4 von Halogen befreit. Das freie Glycyl- β -imidazolyläthylamin ist eine schwach gelblich gefärbte, stark alkal. M., ll. in A., wl. in Ä. Das Chlorhydrat scheidet sich bei der Neutralisation der alkoh. Lsg. mit alkoh. HCl ab. Es ist ll. in W., wl. in k., zl. in h. A. F. unter Zers. 250° (unkorr.). — *Au-Salz*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_4\text{OCl}_2\text{Au}_2$. Derbe, orangefarbene Drusen. F. unter Zers. 215°. — *Pikrat*. Derbe Krystalle, sintern bei 195°, schmelzen bei 211–212°. Das Glycyl- β -imidazolyläthylamin gibt mit Diazobenzolsulfosäure Rotfärbung, mit sodaalkalischer HgCl_2 -Lsg. flockige, voluminöse Fällung. Mit konz. HCl erfolgt Spaltung unter B. von β -Imidazolyläthylamin.

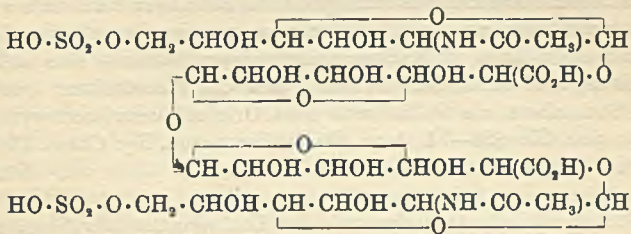
Die physiologische Prüfung der Peptamine an Kaninchen und Meerschweinchen ergab eine gegenüber den zugrunde liegenden Aminen bedeutend herabgeminderte Toxizität. Vom Glycyl- β -imidazolyläthylamin waren ca. 0,05 g pro kg Kaninchen tödlich, pro 1000 g Meerschweinchen ca. 0,02 g. Die am Kaninchen ausgeführten Blutdruck- u. Respirationsversuche ergaben ebenfalls eine gegenüber den Aminen bedeutend herabgesetzte Wirksamkeit der Peptamine, ebenso die Verss. am überlebenden Darm des Meerschweinchens und am überlebenden Uterus der Katze u. Ratte. Qualitativ entsprach die Wrkg. der Peptamine der Aminwrkg. Am überlebenden Froschherzen stimmte die Wrkg. der Peptamine sowohl qualitativ als auch nahezu quantitativ überein; sie äußerte sich je nach der Konzentration in einer bedeutenden Verkleinerung (1 : 150 bis 1 : 100) bis völligem Auslöschen der Herzpulse. Die wirksame Grenzkonzentration ist für Glycyl-p-oxyphenyläthylamin am Meerschweinchendünndarm 1 : 20000 bis 1 : 40000 (für p-Oxyphenyläthylamin 1 : 50000 bis 1 : 100000), am Froschherz 1 : 300, für Glycyl- β -imidazolyläthylamin am Meerschweinchendarm 1 : 20000000 (für β -Imidazolyläthylamin 1 : 20000000 bis 1 : 30000000), am Froschherz 1 : 500. (Biochem. Ztschr. 51. 369 bis 387. [5/5.] Grenzsch. Physiol.-chem. Lab. der Firma F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co.)

GUGGENHEIM.

P. A. Levene und F. B. La Forge, *Über Chondroitinschwefelsäure. I. Aus*

dem Nasensecheidewandknorpel von Rindern hergestelltes *Chondrosin* wurde der Reduktion mittels Na-Amalgams unterworfen. Dabei resultierte *d-Glucuronsäure*. — Durch Erhitzen von Chondrosin mit HNO_3 und Dest. des Reaktionsprod. mit HCl wurde geringe Mengen *Furfural* erhalten. — Durch Behandlung von Chondrosinchlorhydrat mit AgNO_3 ließ sich die Ggw. einer freien NH_2 -Gruppe im Chondrosinmolekül nachweisen. (Journ. of Biol. Chem. 15. 69—79. Juli. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

P. A. Levene und F. B. La Forge, *Über Chondroitinschwefelsäure. II.* Wurde *Chondrosin* mit NaNO_3 und HCl behandelt, und das Reaktionsprod. mit HCl gekocht, so resultierte *Lävulinsäure*. — Durch Kochen von Chondrosin mit konz. HCl und SnCl_2 wurde Glucosamin erhalten. — Die Analyse des Ba-Salzes der *Chondroitinschwefelsäure* ergab, daß demselben die Formel $\text{BaC}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_{31}\text{N}_2\text{S}_2$ zukommt, und daß in ihm 2 Acetylgruppen enthalten sind. — Auf Grund der Verss. wird der Chondroitinschwefelsäure die Formel:



zugeschrieben. (Journ. of Biol. Chem. 15. 155—60. Juli. New York. ROCKEFELLER Inst.) HENLE.

P. A. Levene, *Sphingomyelin. I. Die Gegenwart von Lignocerinsäure unter den Produkten der Hydrolyse des Sphingomyelins.* Durch Erhitzen von Sphingomyelin mit alkoh. H_2SO_4 auf dem Wasserbade und Verseifung des resultierenden Esters mittels alkoh. NaOH wurde *Lignocerinsäure* erhalten. (Journ. of Biol. Chem. 15. 153—54. Juli. ROCKEFELLER Inst.) HENLE.

P. A. Levene und C. J. West, *Über Cerebronsäure. III. Mitteilung. Ihre Beziehung zur Lignocerinsäure.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 14. 257; C. 1913. I. 2045.) Die durch Oxydation der Cerebronsäure mit KMnO_4 in alkal. Lsg. zu gewinnende Säure $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ hat sich definitiv als *Lignocerinsäure* erwiesen. (Journ. of Biol. Chem. 15. 193—95. Juli. New York. ROCKEFELLER Inst.) HENLE.

Physiologische Chemie.

Stefan v. Máday, *Eine Modifikation des Gadschen Emulsionsversuches.* Die von GAD 1878 beobachtete „Pseudopodienbildung“ besteht darin, daß bei Zusatz von Lebertran zu 0,25%ig. Sodalg. rhythmische Bewegungserscheinungen eintreten, auf welche QUINCKE 1879 eine Hypothese über Protoplasmabewegung gründete. Ähnliche lebhaftere, rhythmisch zuckende Bewegungen vermag man hervorzubringen, wenn man Stearinöl aus möglichst geringer Höhe auf wss. Ammoniaklag. von etwa 0,7—2% Gehalt aufträufelt. Die durch die gleichzeitig gebildete Seife getrübe Ölschicht faltet sich konzentrisch u. glättet sich wieder; bei der Glättung werden Öl- und Seifenteilchen vom Zentrum gegen die Peripherie geschleudert. Ein Teil

der gebildeten Seife wird in der wss. Ammoniaklsg. gelöst, ein anderer, nicht mehr lösbarer Teil bildet Membranen um die Fetttropfen. — Der Versuch stellt nach F. B. HOFMANN eine der auffälligsten periodischen Bewegungserscheinungen unbeliebter Materie dar u. ist wegen der Analogie mit Bewegungsvorgängen der Organismen von physiologischem Interesse. (Zentralblatt f. Physiol. 27. 381—83. 28/6. [27/5.] Physiol. Inst. Deutsche Univ. Prag.) BLOCH.

J. S. McHargue, *Das Vorkommen von Barium in Tabak und anderen Pflanzen*. Vf. hat die Untersuchungsergebnisse einer Reihe von Autoren über den *Bariumgehalt* von Ackerböden und Pflanzen zusammengestellt. Aus den eigenen Unterss. folgt, daß Barium sich in kleinen Mengen weit verbreitet in Felsen, Böden und Pflanzen vorfindet. Aus *Tabak*, dessen Bariumgehalt bisher nicht bekannt war, kann ein Teil des Bariums mit W. ausgezogen werden. Es ist wahrscheinlich, daß das Barium als Salz organischer SS. vorliegt. Das Vorkommen von Barium in den lebenden Zellen höherer Pflanzen macht es wahrscheinlich, dieses Element als wirkende Kraft beim Metabolismus anzusprechen. Sowohl in Kartoffeln aus Michigan, einem nördlichen Staate, wie auch in Bananen aus einem tropischen Lande, sowie in vielen anderen Pflanzen ist Barium nachgewiesen, woraus eine außerordentlich weite Verbreitung ersichtlich ist. In bezug auf die Einzelheiten, sowie die Ausführung der Bariumbest. als Sulfat muß aufs Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 826—34. Juni. [21/3.] Lexington, Ky. Chem. Division of the Ky. Agricultural Exper. Station.) STEINHORST.

Ernst Busolt, *Beiträge zur Kenntnis der Kohlenhydrate der Gemüsearten*. (Vgl. Journ. f. Landw. 60. 393; C. 1913. I. 713.) II. Mitteilung. *Beitrag zur Kenntnis der im Saft der grünen Schnittbohnen enthaltene Kohlenhydrate*. In dem Saft grüner Schnittbohnen ist Mannit enthalten. Den von VOHL (LIEBIGS Ann. 99. 125; 101. 50) aus Schnittbohrensaft isolierten Inosit konnte Vf. nicht nachweisen. Der Mannit ist in den grünen Schnittbohnen nicht ursprünglich enthalten, sondern er bildet sich durch Wrkg. von Organismen oder Enzymen beim Stehen des Saftes aus anderen Kohlenhydraten.

III. Mitteilung. *Beitrag zur Kenntnis der im Blumenkohl vorkommenden Kohlenhydrate*. Verss., die von TOLLENS und DMOCOWSKI (Journ. f. Landw. 58. 27; C. 1910. II. 240) im Blumenkohl nachgewiesene Glucose in kristallisierter Form abzuscheiden, mißlingen. Dagegen erhielt Vf. aus dem Blumenkohl Mannit. — Der F. des Mannithexanitrats, der in der Literatur verschieden hoch angegeben wird, wurde vom Vf. zu 108,5° bestimmt. (Journ. f. Landw. 61. 153—60. 10/6. Bonn-Poppelsdorf. Chem. Inst. d. landw. Akad.) KEMPE.

Henri van Laer, *Über das Wesen der Amylase*. Eine kritische Betrachtung der Arbeiten auf diesem Gebiete führt zu dem Schluß, daß die Substanz, welche 1. Stärke in Maltose überführt, aus 2 Faktoren besteht: aus einem N-haltigen, für sich allein unwirksamen Teil, und aus gewissen Elektrolyten, welche die Rolle von einfachen Koenzymen spielen. Eigene Verss. führten den Vf. zu folgenden Ergebnissen. Amylase, so wie sie sich im Getreide findet, unterscheidet sich von gel. Amylase. Erstere befindet sich teilweise im Zustande des unl. Zymogens, gebunden an Eiweißkörper, und ist unangreifbar durch Pepsin; letztere wird durch Pepsin oder Papain angegriffen. Der organische Bestandteil der Amylase wird durch HCl-Lsgg. von Pepsin verdaut; er wird durch Phosphorwolframsäure, ebenso wie die Eiweißkörper, angegriffen. Die Amylaselsgg. sind um so aktiver, je N-reicher sie sind; Pentosane beeinflussen die Wirksamkeit in keiner Weise. Diese Lsgg. wurden durch allmähliche Zugabe kleiner Mengen W. zu Diastasepulver

gewonnen. Dabei geht das Ferment der trockenen Diastase in eine inaktive Form über, so daß die Aktivität der ältesten Präparate zu gering ist im Verhältnis zu ihrem N-Gehalt. Der N-haltige Bestandteil der Amylase besitzt amphotären Charakter nach Art der Peptone und der echten Aminosäuren. Der Mineralgehalt der Amylase ist zur Offenbarung der spezifischen Eigenschaften des aktiven Bestandteiles unentbehrlich. Ist nicht eine bestimmte Menge Neutralsalze anwesend, so bleibt jede Erhöhung der elektrolytischen Konzentration ohne Einfluß auf die Aktivität des Ferments. Alle Tatsachen, die sich auf die Dynamik der Rk. der amyloklastischen Fermente beziehen, lassen sich durch die Eigenschaften der Emulsoide erklären. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913. 395—451.)

SCHÖNFELD.

John Marshall und William H. Welker, *Die Ausfällung von Kolloiden mittels Aluminiumhydroxyd*. Das zu den Verss. verwendete Aluminiumhydroxyd wird durch Ausfällung von Ammoniumalaun mit verd. NH_4OH erhalten. Durch sehr gutes Auswaschen mit destilliertem W. erhält man das Aluminiumhydroxyd in Form einer dünnen Gallerte. Es werden äquivalente Mengen der Gallerte zu kolloidalen Lsgg. gegeben und tüchtig durchgeschüttelt. Durch Zusatz von genügend Aluminiumhydroxyd erhält man eine völlig quantitative Auscheidung des Kolloids. Bei der Unters. von Proteinlsgg. dient die Biuretrk. zum Nachweis, ob das Filtrat frei von Proteinen ist. Vf. haben eine große Zahl von kolloidalen Lsgg. mit Aluminiumhydroxyd ausgefällt. *Oxyhämoglobin* ist das einzige Protein, welches mit Aluminiumhydroxyd nicht ausgefällt wird, worauf eine Methode zur Gewinnung desselben aus Erythrocyten begründet ist. Aus den das reine Oxyhämoglobin enthaltenden Lsgg. krystallisiert dasselbe in reinerem Zustande aus, als wenn es nach anderen Methoden hergestellt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 820—22. Juni. [24/3.] Univ. of Pennsylvania. ROBERT HARE Chem. Lab.)

STEINHORST.

Wm. H. Welker und John Marshall, *Die Ausfällung von Enzymen aus Lösungen durch feuchtes Aluminiumhydroxyd*. Vf. haben Enzymlsgg. mit der gleichen Menge von Aluminiumhydroxydgallerte zur quantitativen Ausfällung durchgeschüttelt. Es werden quantitativ ausgefällt folgende Enzymlsgg.: Peroxydase (wss. Kartoffelauszug), Oxydase (desgl.), Pepsin (wss. Lsg. von Handelspepsin), Pepsin (0,2%ig. salzsaure Lsg. desgl.), Rennin (wss. Lsg. von Handelsrennin), Trypsin (wss. Lsg. von Handelstrypsin), Trypsin (1/2%ig. Na_2CO_3 -Lsg. von Handelstrypsin), Trypsin (30%ig. alkoh. Extrakt der Bauchspeicheldrüse), Trypsin (30%ig. alkoh. Extrakt der Bauchspeicheldrüse + gleichem Vol. 1%ig. Na_2CO_3 -Lsg.), Amylase (30%ig. alkoh. Extrakt der Bauchspeicheldrüse), Lipase (30%ig. alkoh. Extrakt der Bauchspeicheldrüse). Amylase (aus dem Speichel) wird mittels Aluminiumhydroxyd nur unvollständig ausgefällt, die Enzymaktivität des Filtrats wandelt Stärkekleister in l. Stärke um, weitere Hydrolysen treten nur sehr schwer oder überhaupt nicht ein. Das einzige untersuchte Zymogen ist Pepsinogen (hergestellt durch Extraktion von Schleimhäuten des Schweinemagens mit 50%ig. Glycerin). Sowohl in 10%ig., wie in 25%ig. Glycerinlsg. ist die quantitative Ausfällung des Pepsinogens nur außerordentlich schwer möglich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 822. Juni. [14/4.] Univ. of Pennsylvania. ROBERT HARE Chem. Lab.)

STEINHORST.

William H. Welker und Howard L. Marsh, *Aluminiumhydroxyd als protein-ausfällendes Reagens bei der Lactosebestimmung in Milch*. Vf. haben den Lactosegehalt von Kuh- und Frauenmilch durch Ausfällung des Proteins nach der Kupfer-Alkalimethode bestimmt u. die gleichen Resultate bei der Ausfällung des Proteins mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ erhalten. Ein Überschuß von $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist ohne Einfluß auf das Resultat, die Filtration geht schneller vor sich als bei der Kupfer-Alkalimethode. Die

Ausführung ist folgende. Das zur Verwendung kommende $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird durch Ausfällung einer 5%ig. Ammoniumalaunlg. mit NH_4OH erhalten. Das gereinigte und durch Zentrifugieren vom W. getrennte $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird mit wenig W. zu einer dünneren Gallerte angerieben, und 200 ccm derselben zu 25 ccm (Kuhmilch), bezw. 15 ccm (Frauenmilch) in einem $\frac{1}{2}$ l-Kolben gegeben. Nach tüchtigem Umschütteln wird auf 500 ccm verd. und durch ein trockenes Filter filtriert. 100 ccm Filtrat werden mit 50 ccm FEHLINGScher Lsg. versetzt und der Lactosegehalt bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 823—24. Juni. [14/4.] Univ. of Pennsylvania. ROBERT HARE Chem. Lab.) STEINHORST.

F. Alex Mc Dermott, *Studien über das Reifen der Florida-Orangen*. Vf. hat die Enzyme während des Reifens der Florida-Orangen eingehend untersucht. Die Schalen enthalten Peroxydase, Katalase und Invertase, eine auf die gebräuchlichen Reagenzien reagierende Oxydase fehlt. Während des Reifens nimmt das Gewicht der Früchte beträchtlich zu, von Anfang August bis Ende November von 100,5 bis 206 g. Das Gewicht der Schale ändert sich nicht beträchtlich, wohl aber der prozentuale Gehalt an Schale (während der genannten Zeit fällt derselbe von 30 auf 17,7%). Der prozentuale Saftgehalt wächst von 38,0 auf 50,0%. Der Säuregehalt fällt langsam von 3,2 auf 0,93%, während der Zuckergehalt von 3,3 auf 6,5% steigt. Das Verhältnis $\frac{\% \text{ Zucker}}{\% \text{ Säure}}$ beträgt zu Anfang August 1,03, Ende November 5,1. Die Untersuchungsergebnisse stimmen mit denen anderer Forscher überein (vgl. BIGELOW, GORE, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 767; C. 1907. II. 617 u. SCURTI, DE PLATO, La Stazione Sperimentale 41. 435; C. 1908. II. 1370). (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 834—37. Juni. [22/4.] Pittsburgh. Pa. Univ. of Pittsburgh.) STEINHORST.

W. Normann, *Mückenfett*. In einer Straßenlaterne hatte sich eine handhohe Schicht Mücken angesammelt, und zwar handelte es sich um etwa 2 mm lange Tierchen, fast ausschließlich der Gattung Chironomus angehörig (Ch. stereorarius u. Ch. plumosa), außerdem schien Trichocera hiemalis vorhanden zu sein. Es lagen etwa 141000 Mücken vor, die, etwa 12 g, bei der Extraktion mit Bzl. nicht ganz 1 g braunes, halbfestes Fett von eigentümlich unangenehmem Geruch ergaben. Erst ein Jahr nach der Extraktion konnte Vf. das Fett weiter untersuchen, das durch Oxydation am Rande im Schälchen firnisartig hart geworden war. Im Fett fand Vf. 10,2% wachsartig festes Unverseifbares. Das Chironomusfett steht also nach diesem hohen Gehalt an Unverseifbarem den Wachsen nahe. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 187. August.) ROTH-Cöthen.

P. A. Levene und G. M. Meyer, *Die Einwirkung von Geweben auf Hexosen*. Läßt man Nierengewebe vom Kaninchen 36 Stdn. lang bei 37° auf Lsgg. von d-Glucose, d-Mannose oder d-Fructose in 1%ig. Phosphatlösung einwirken, so werden erhebliche Mengen des Zuckers zers., u. als Umwandlungsprod. desselben erhält man d-Milchsäure. (Journ. of Biol. Chem. 15. 65—68. Juli. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

F. Alex Mc Dermott, *Chemiluminescenz physiologischer Substanzen*. Fügt man zu einer Lsg. von 99%ig. KCN in Harn eine starke, alkal. Lsg. von H_2O_2 , so bemerkt man im Dunkeln einen beträchtlich starken Lichtschein. An Stelle von KCN kann ameisensaures K, bezw. Formaldehyd mit dem gleichen Resultate verwendet werden. Welcher Bestandteil des Harns die Chemiluminescenz hervorruft, ist bis jetzt nicht bekannt. Mit Harnstoff, Harnsäure und Hippursäure allein oder

in Mischung erhält man mit Formiat, Formaldehyd oder KCN stets negative Erfolge. Wird *Wittes Pepton* durch Kochen mit Alkali hydrolysiert und zu der hydrolysierten Lösung H_2O_2 (starke, alkal. Lsg.) gegeben, so tritt ein schwaches Leuchten ein, welches durch Zugabe von Handelsformaldehyd vor Zugabe des H_2O_2 bedeutend verstärkt wird. Das ausgesandte Licht hat eine schwachgrüne Färbung. *Leim*, hydrolysiert und auf gleichem Wege oxydiert, ergibt ebenfalls eine Lichtausstrahlung, ein negatives Resultat, wird mit MERCK'S Eialbumin und einem Muster getrockneten Caseins erhalten; das übermäßig starke Schäumen scheint in den letzten Fällen das Eintreten der Rk. zu verhindern. Glutenin, Leucin, Asparagin und Glutaminsäure ergeben ebenfalls negative Resultate, wie diverse Muster von Nucleinsäuren aus Hefe, bezw. tierischen Zellkernen u. Phytin. Wieweit die Resultate auf die Theorien über die Chemiluminescenz, bezw. Biophotogenese von Bedeutung sind, ist noch nicht vollständig ersichtlich. Zum Schluß hat der Vf. einige ähnliche Erscheinungen an Hand der Literatur zusammengestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 824—26. Juni. [10/4.] University of Pittsburgh. Pittsburgh. Pa.) STEINHORST.

L. Michaelis und H. Pechstein, *Untersuchungen über die Katalase der Leber*. Die gewöhnliche Zeitumsatzregel der Fermente ist auf die *Katalase* der Leber nicht ohne weiteres anwendbar. Als empirische Regel ergibt sich, daß die Zeit, die zur Erreichung eines bestimmten Umsatzes nötig ist, einer bestimmten Potenz der Fermentmenge umgekehrt proportional ist; der Exponent dieser Potenz scheint während der Einw. des Ferments allmählich zu wachsen. Die Erklärungsmöglichkeiten für dieses Verhalten werden eingehend diskutiert. Wahrscheinlich wird das Ferment während seiner Wrkg. abgeschwächt oder zerstört. Dabei wirkt vielleicht der naszierende, atomistische O. Die Menge der in der Lsg. vorhandenen molekularen O₂ ist jedenfalls ohne Einfluß, entgegen den Angaben von WAENTIG u. STECHE (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 315; C. 1913. I. 1704).

Der isoelektrische Punkt der *Katalase* wird zu $4,31 \cdot 10^{-6}$ bestimmt. Die Best. des Einflusses der H-Ionenkonzentration, deren Ergebnisse in Kurvenform dargestellt sind, führt zu dem Ergebnis, daß die *Katalase* ein Ampholyt ist von der Säuredissoziationskonstante $2,88 \cdot 10^{-5}$. Die Form der beobachteten und der berechneten Dissoziationskurven macht es wahrscheinlich, daß die katalytische Wrkg. der *Katalase* in gleicher Weise den Anionen und den unelektrischen Teilchen zukommt, nicht aber den Kationen. — Im Gegensatz zu den Beobachtungen an anderen Fermenten, wie Invertin u. Trypsin, erweisen sich auch die Neutralsalze an sich wirksam auf den Grad der *Katalasewrkg.*, und zwar wird die Wrkg. der unelektrischen Teilchen erheblich, diejenigen der Anionen kaum gehemmt. Dabei sind die Anionen der Neutralsalze das eigentliche wirksame Agens und zwar in der Reihenfolge $SO_4 < Cl < Acetat < NO_3$. Durch die Annahme einer verschiedenen Wirksamkeit der Salze auf die unelektrischen Teilchen u. die Anionen der *Katalase* läßt sich die Beobachtung erklären, daß der hemmende Einfluß der Salze von der H-Ionenkonzentration abhängt. — Die außerordentlich stark hemmende Wrkg. der Nitrate scheint zum Teil auf der Ausflockung einer in den Lebersäften vorkommenden Substanz zu beruhen, die einen Teil des Fermentes mitreißt. (Biochem. Ztschr. 53. 320—55. 21/7. [1/6.]) RIESSER.

Marcel Belin, *Über die Wirkung oxydierender Substanzen auf die Toxine in vivo*. (Vgl. S. 59.) Intraperitoneale Injektion von $KClO_3$ (0,08 g pro kg Meer-schweinchen) hatte eine günstige Wrkg. auf experimentell erzeugtes Typhusfieber, wenn die Injektion bald nach der Infektion erfolgte. Desgleichen wurde an Kaninchen die Streptokokkeninfektion durch intraperitoneale Injektion von $KClO_3$

und Talliamin (ozonisiertes Terpen) günstig beeinflusst. Hingegen konnte gar kein kurativer Effekt auf Hundswut ausgeübt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1848—49. [16/6.*]) GUGGENHEIM.

Oscar Hertwig, *Keimesschädigung durch chemische Eingriffe*. V. Mitteilung. (IV. Mitteilung: Sitzungsber. Kgl. Pr. Acad. Wiss. Berlin 1912. 554; C. 1912. II. 1041.) Durch chemische Mittel, vor allem durch *Chloralhydrat* und *Strychninum nitricum*, aber auch durch *Methylenblau* lassen sich ähnliche Veränderungen in den Samenfäden u. den durch sie befruchteten Eiern hervorrufen wie durch Bestrahlung mit Radium und Mesothorium. Die Bewegung der Samenfäden ist nach 5-stünd. Behandlung mit einer 0,3%ig. Chloralhydratlsg. ganz, mit 0,25%ig. Lösung von Strychninum nitricum fast ganz erloschen. Die Befruchtung wurde mit solchen Samenfäden ausgeführt, die 30 Min. und 2 Stdn. der Einw. der Lsgg. ausgesetzt waren. Die Unterschiede in der Entw. der befruchteten Eier, die sich nicht vor dem 2. Tage bemerkbar machen, verschärfen sich vom 3. Tage ab. Von den Larven ist keine einzige normal entwickelt; sie sind nur $\frac{2}{3}$ oder halb so lang als die normalen Larven u. stark mißgebildet. Bauchwassersucht war nur in wenigen Fällen eingetreten. Nach dem 12. Tage hatten die Larven alle Organe, die die Kontrolltiere besaßen, ausgebildet. Der gleichartige Ausfall dieser Verss. und der Verss., bei denen die Tiere mit Radiumstrahlen behandelt wurden, bestätigt aufs neue, daß die auf physikalische oder chemische Eingriffe erfolgende Rk. nicht durch die Natur der angewandten Mittel, sondern durch die Eigenart der organisierten Substanz, also hier der Samenfäden und Eizellen bedingt wird. Speziell für die menschliche Entw. ergibt sich durch Analogieschluß, daß chemische Substanzen direkt die Keimzellen schädigen, sich in ihren Wrkgg. aber erst bei der Entw. der Nachkommenschaft erkennen lassen. — Chronischer Alkoholmißbrauch schädigt durch Einw. auf die Keimdrüsen die sich in ihnen bildenden Eier u. Samenfäden; eine Schädigung derselben durch akuten Alkoholmißbrauch ist nicht wahrscheinlich. (Sitzungsber. Kg. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 564—82. [12/6.*] Berlin.) FÖRSTER.

J. Loeb, *Über die Anpassung von Fundulus an höhere Konzentrationen*. Die Resultate der Arbeit werden vom Vf. in übersichtlicher Weise folgendermaßen zusammengefaßt. Bringt man Eier von Fundulus aus Seewasser plötzlich in $\frac{10}{8}$ m künstliches Seewasser, so stirbt der Fisch in wenigen Stunden. Bringt man ihn aber im Laufe von 2 oder 3 Tagen allmählich in dieselbe Konzentration, so kann der Fisch dauernd in dieser Lsg. leben. Diese Anpassung ist nur sehr langsam reversibel. Denn wenn der angepaßte Fisch in Seewasser oder sogar verd. Seewasser zurückgebracht wird, so behält er die erworbene Anpassungsfähigkeit mehrere Tage und kann innerhalb dieser Zeit ohne jeden Schaden plötzlich aus der verd. Lsg. in $\frac{10}{8}$ m Seewasser gebracht werden. Ist ein Fisch einmal für $\frac{10}{8}$ m Seewasser angepaßt, so ist auch seine Widerstandsfähigkeit gegen Lsgg. von Na_2SO_4 , NaNO_3 u. NaCl erhöht. Da die beiden ersteren Lsgg. in niedrigerer Konzentration angewandt wurden als das Seewasser, so handelt es sich nicht etwa um eine Anpassung an „Wasserverlust“. — Während es möglich ist durch erhöhte Konzentrationen des aus $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{CaCl}_2$ bestehenden Seewassers den Widerstand der Fische auch gegen reine NaCl -Lsgg. zu erhöhen, gelingt dies nicht durch Vorbehandlung mit reinen NaCl -Lsgg. selbst. Ein besseres Resultat bezüglich der Widerstandsfähigkeit gegen NaCl -Lsg. erhält man dagegen bei Vorbehandlung mit CaCl_2 . Wahrscheinlich beruht die Anpassung auf einer „Gerbung“ der Oberfläche des Tieres durch die höhere Konzentration der Salze des Seewassers, besonders des Ca. (Biochem. Ztschr. 53. 391—405. 21/7. [28/5.] New York. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) RIESSER.

C. E. Wells, *Der Einfluß des Alters und der Ernährung auf die relativen Mengen der Serumproteine beim Kaninchen*. Es wurde der Gehalt des Serums von Kaninchen verschiedenen Alters (21 Tage bis 1 Jahr) an Gesamalbuminen, Gesamtglobulinen u. unl. Globulinen bestimmt; einige analoge Bestst. wurden ausgeführt an Kaninchen, die untereinander gleichaltrig waren, von denen aber einige 2 Wochen lang ausschließlich mit Miloh, andere mit gemischter Kost ernährt worden waren. Der Prozentgehalt des Serums an Gesamtproteinen u. an Gesamalbuminen war bei den jungen Tieren verhältnismäßig niedrig u. stieg bis zum Alter von 140 Tagen langsam an, um dann wieder etwas abzunehmen. Das Serum der mit Milch gefütterten Tiere zeigte einen etwas höheren Prozentgehalt an Gesamtproteinen als das Serum der normal gefütterten Tiere. (Journ. of Biol. Chem. 15. 37—41. Juli. University of California.) HENLE.

E. V. McCollum und Marguerite Davis, *Die Notwendigkeit gewisser Lipine in der Nahrung während des Wachstums*. Ratten, welche mit künstlichen Nahrungsmischungen gefüttert wurden, u. welche nach bestimmter Zeit nicht mehr weiter an Gewicht zunahmen, nahmen ihr Wachstum wieder auf, wenn der Nahrung ein Ätherextrakt aus Eiern oder aus Butter zugesetzt wurde, wogegen durch Speck oder Olivenöl die gleiche Wrkg. nicht erzielt werden konnte. (Journ. of Biol. Chem. 15. 167—75. Juli. University of Wisconsin.) HENLE.

Arthur Scheunert, Walter Grimmer und Peter Andryewsky, *Studien über die Topographie der Peroxydasen im Verdauungsschlauch und über ihren Nachweis*. Eine alkoh. Lsg. von Guajacharz, die auf 100 ccm 0,1—0,2 ccm 3%ig. H_2O_2 -Lsg. enthält, gibt mit *peroxydasehaltigen* Extrakten u. Fil. sofortige Bläuung, während Blut erst bei Ggw. von sehr viel mehr H_2O_2 wirkt. Die Lsg. wird daher als sehr geeignetes Reagens auf Peroxydasen empfohlen. Das von ROTHENFUSZER angegebene Reagens (alkoh. Lsg. von Paraphenyldiaminchlorhydrat und Guajacol), sowie die von BATTELLI und STERN empfohlene Jodkaliumstärkelsg. geben wenig brauchbare Resultate. Die Fähigkeit, Ameisensäure zu oxydieren (vgl. BATTELLI und STERN, Biochem. Ztschr. 13. 44; C. 1908. II. 1449) geht nicht parallel der Guajackr. Mit dem Guajacreagens wurden die Drüsen des Verdauungsschlauches verschiedener Tiere (Pferd, Hund, Rind, Schaf, Schwein) systematisch auf Ggw. von Peroxydase geprüft. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. In kurzer Zusammenfassung wäre zu erwähnen, daß unter den Speicheldrüsen die Sublingualis in allen Fällen sehr reich an Peroxydase ist, während hinsichtlich der anderen Speicheldrüsen erhebliche Verschiedenheiten unter den einzelnen Tierarten bestehen. In der Magenschleimhaut scheinen einzelne Teile peroxydasenhaltig zu sein, andere nicht, ohne bestimmte für die verschiedenen Tiere gleichlautende Regel. Auch die Peroxydase des Dünndarmes ist nach Stärke u. Verteilung verschieden bei den einzelnen Tierarten. Sie scheint im allgemeinen in den distalen Abschnitten in größerer Menge vorzukommen und ist bei den Wiederkäuern besonders stark wirksam. Die Rectalschleimhaut ist fast durchweg frei von Peroxydase. Leberextrakte sind ebenfalls in allen untersuchten Fällen ohne Wrkg. auf die Guajactinktur, ebenso lymphatische Gewebe, wie Tonsillen und mesenteriale Lymphknoten. Die Peroxydase der Submaxillarisdrüse des Rindes wurde auf ihre Resistenz gegenüber Trypsin geprüft und sehr resistent befunden; erst nach 2 bis 3-wöchentlicher Einw. war die oxydierende Wrkg. vernichtet. (Biochem. Ztschr. 53. 300—19. 21/7. [12/6.] Dresden. Physiol. Inst. d. Tierärztl. Hochsch.) RIESSER.

E. K. Marshall jun., *Die Selbstverdauung der Thymus*. Fein geriebene Thymus wurde mit W. verrührt u. 3—8 Wochen lang in Ggw. von Chlf. bei 33° der Selbst-

verdauung unterworfen. Alsdann wurde filtriert, u. es wurde sowohl der auf dem Filter verbleibende Rückstand, wie auch das aus dem Filtrat durch Zusatz von Essigsäure ausgefällte Nucleoprotein auf Nucleinsäure verarbeitet. Beide Nucleinsäureproben erwiesen sich als identisch mit der aus frischer Drüse dargestellten *Thymusnucleinsäure*. Die in der Thymus enthaltenen Enzyme sind demnach nicht fähig, die gesamte Nucleinsäure der Drüse zu verdauen; sie lassen vielmehr einen Teil derselben völlig unangegriffen. (Journ. of Biol. Chem. 15. 81—84. Juli. JOHNS HOPKINS University.)
HENLE.

H. D. Dakin und H. W. Dudley, *Beitrag zu einer Theorie betreffend den intermediären Stoffwechsel von Kohlenhydraten und Proteinen. Die wechselseitige Umwandlung von α -Aminosäuren, α -Oxysäuren und α -Ketoaldehyden*. Theoretische Betrachtungen als Einleitung zu demnächst zu veröffentlichenden Arbeiten. (Journ. of Biol. Chem. 14. 555—61. Juni.)
HENLE.

H. D. Dakin und H. W. Dudley, *Die wechselseitige Umwandlung von α -Aminosäuren, α -Oxysäuren und α -Ketoaldehyden*. Teil II. Läßt man eine 5—10%ig. Lsg. von Milchsäure unter Zusatz von p-Nitrophenylhydrazin einige Stunden stehen, so scheidet sich ein roter Nd. von *Methylglyoxalbisnitrophenylhydrazon*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, aus der Lsg. aus; ein Beweis dafür, daß Milchsäure sich in wss. Lsg. partiell in *Methylglyoxal* umwandelt: $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$. Neben dem Bisnitrophenylhydrazon des Methylglyoxals bilden sich bei der Rk. noch *α -Nitrophenylhydrazinopropionsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, und *Brenztraubensäurenitrophenylhydrazon*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$; letztere beiden Hydrazone lösen sich im Gegensatz zu dem ersteren in h. 10%ig. Sodalösung. — Methylglyoxalbisnitrophenylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_6$, krystallisiert aus sd. Nitrobenzol nach Zusatz von Toluol in roten Nadeln, die bei 302—304° unter Zers. schm., ist swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und gibt beim Erwärmen mit NaOH u. einigen Tropfen A. eine tiefblaue Färbung. — *α -Nitrophenylhydrazinopropionsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$, Krystalle aus sd. W., schm. oberhalb 250°, ist zl. in A. u. gibt mit NaOH eine tiefrote Färbung; Brenztraubensäurenitrophenylhydrazon, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$, hellgelbe, krystallinische M. aus W., schm. bei 223—225°, ist zl. in A. und gibt mit NaOH eine lebhaft rote Färbung.

Läßt man eine wss. Lsg. von Alanin unter Zusatz von p-Nitrophenylhydrazin und einigen Tropfen Essigsäure einige Stunden bei 39° stehen, so scheidet sich ebenfalls Methylglyoxalbisnitrophenylhydrazon als roter Nd. aus der Lsg. aus; ein Beweis dafür, daß auch Alanin sich in wss. Lsg. partiell in Methylglyoxal umwandelt: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO} + \text{NH}_3$. — Wurde eine wss. Lsg. von *Glucose* mit Na-Phosphat versetzt und erhitzt, so ließ sich im Destillat durch Zusatz von p-Nitrophenylhydrazin die Ggw. von Methylglyoxal nachweisen. — Durch Stehenlassen von *Glykolsäure*, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, mit p-Nitrophenylhydrazin bei 39° wurden *Glyoxalbisnitrophenylhydrazon*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot$, tiefrote Krystalle aus Nitrobenzol und Toluol vom F. 302° unter Gasentw., und *Glyoxylsäurenitrophenylhydrazon*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, gelbe Krystalle aus sd. A. vom Zers.-Punkt ca. 200°, erhalten. — *Glycerinsäure*, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, liefert, wenn man sie in 5—10%ig. wss. Lsg. mit p-Nitrophenylhydrazin stehen läßt, *Glycerinaldehydnitrophenylosazon*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{OH}) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, scharlachfarbige Nadeln aus Nitrobenzol u. Toluol, F. ca. 315° unter Gasentw., wl. in A., Ä. — *Mandelsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, gibt, bei 39° längere Zeit mit p-Nitrophenylhydrazin digeriert, *Phenylglyoxalbisnitrophenylhydrazon*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, rote Nadeln aus Nitrobenzol und Toluol, F. 302—304° u. *Phenylglyoxylsäurenitrophenylhydrazon*, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot$

CO_2H , gelbe Nadeln aus verd. A., F. 163—165°, ll. in verd. A. — *Glycin*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, liefert, in wss. Lsg. bei 39° mit p-Nitrophenylhydrazin und einigen Tropfen Essigsäure digeriert, Glyoxalbisnitrophenylhydrazon.

Wurden Hundelebern mit einer Blut-Salz-Phosphatlag. durchströmt, welcher Methylglyoxal zugesetzt war, so resultierten als Umwandlungsprodd. des letzteren d- und l-Milchsäure; wurde der Durchströmungsfl. Phenylglyoxal zugesetzt, so resultierten l-Mandelsäure und Phenylglyoxylsäure. — Phlorrhizinisierte Hunde, die per os oder subkutan Methylglyoxal oder l-Milchsäure erhielten, schieden Extraglucose im Harn aus.

Aus den Verss. ergibt sich, daß α -Oxysäuren sowohl wie α -Aminosäuren in wss. Lsg. partiell in α -Ketoaldehyde übergehen, und es ist mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß α -Ketoaldehyde, R·CO·CHO, die ersten Abbauprodd. beim Stoffwechsel der Aminosäuren darstellen. (Journ. of Biol. Chem. 15. 127 bis 143. Juli. New York. HERTER Laboratory.) HENLE.

A. I. Ringer, E. M. Frankel und L. Jonas, *Die Chemie der Zuckerbildung im Organismus. V. Die Rolle der Brenztraubensäure beim intermediären Stoffwechsel des Alanins.* (Forts. von S. 704.) Wurde phlorrhizinisierten Hunden subcutan Brenztraubensäure verabreicht, so erschien Extraglucose im Harn, aber nicht in solchen Mengen, daß man auf Grund der Verss. Brenztraubensäure als notwendiges Zwischenprod. beim Abbau des Alanins ansprechen könnte. — Die Angabe von PAUL MAYER (Biochem. Ztschr. 49. 486; C. 1913. I. 1707), Brenztraubensäure sei für Hunde toxisch, kann nicht bestätigt werden; wahrscheinlich hat MAYER Brenztraubensäure verwandt, die mit Weinsäure verunreinigt war. (Journ. of Biol. Chem. 15. 145—52. Juli. Philadelphia. Physiol.-chem. Abt. d. Univ.) HENLE.

H. D. Dakin und N. W. Janney, *Die biochemischen Beziehungen zwischen Brenztraubensäure und Glucose.* Wurde phlorrhizinisierten Hunden oder menschlichen Diabetikern per os oder subcutan Brenztraubensäure verabreicht, so erschien Extraglucose im Harn. Vermutlich wird Brenztraubensäure im diabetischen Organismus zunächst zu Milchsäure reduziert, diese sodann in Methylglyoxal umgewandelt, und letzteres erzeugt Glucose. (Journ. of Biol. Chem. 15. 177—80. Juli. New York.) HENLE.

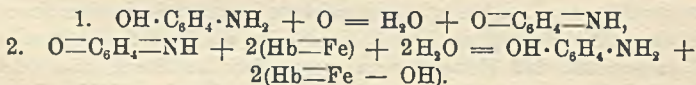
W. R. Bloor, *Über Fettresorption. II. Resorption von Nichtfetten fettähnlichen Charakters.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 11. 429; C. 1912. II. 134.) Kohlenwasserstofföle („flüssiges Albolin“ und „weiße Vaseline“) wurden sowohl als solche, wie auch in emulgierter und nichtemulgierter Lsg. in Olivenöl oder Cocosnußöl an Hunde und Katzen verfüttert; die Faeces der Tiere wurden auf ihren Gehalt an unresorbiertem und der Chylus auf die Ggw. von etwa resorbiertem Material untersucht. Stets wurde das verfütterte Öl nahe quantitativ in den Faeces wieder aufgefunden, wogegen sich im Chylus kein Kohlenwasserstofföl nachweisen ließ. An Katzen verfüttertes Lanolin wurde gleichfalls quantitativ in den Faeces wieder ausgeschieden. Eine Resorption von Steinöl oder Wollfett findet demnach nicht statt, und es scheint, daß Fette nur in wasserlöslicher Form, also nach vorhergegangener Verseifung, resorbiert werden können. (Journ. of Biol. Chem. 15. 105 bis 117. Juli. St. Louis. Washington University.) HENLE.

Arthur Schloßmann und Hans Murschhauser, *Über den Einfluß der vorausgegangenen Ernährung auf den Stoffwechsel im Hunger.* Frühere Beobachtungen an nüchternen Säuglingen (Biochem. Ztschr. 26. 14; C. 1909. II. 552) wiesen darauf hin, daß die Höhe des respiratorischen Quotienten im Hunger abhängig

sein müsse von der Art der vorangegangenen Ernährung. Zur Nachprüfung wurde von 3 Hunden, die zunächst durch 16-tägiges Hungern ihren Glykogen- und Fettvorrat möglichst aufgezehrt hatten, der eine mit fettreicher Nahrung, der zweite hauptsächlich mit Kohlenhydraten (Reis) neben wenig fettfreiem Fleisch, der dritte nur mit magerem Fleisch wieder aufgefüttert. Nach Einschaltung einer neuen, 24-stdg. Hungerperiode wurde der respiratorische Quotient bestimmt; eine direkte Nachwrkg. der letzten Mahlzeit war somit ausgeschlossen. Dennoch ergab sich eine ausgesprochene Abhängigkeit des Gaswechsels von der Art der vorhergegangenen Ernährung. Die respiratorischen Quotienten beweisen, daß nunmehr auch im Hunger diejenigen Körpersubstanzen in erster Linie angegriffen werden, die der vorausgegangenen Ernährung entsprechen. Der mit Fett genährte Hund verbrannte auch im Hunger in erster Linie Fett, der mit Reis genährte verbrannte vor allem Glykogen. Dieser richtende Einfluß auf den Verlauf der Abbauvorgänge hielt, wie aus den Zahlen der respiratorischen Quotienten hervorgeht, noch während mehrerer Hungertage an. (Biochem. Ztschr. 53. 265—99. 21/7. [7/6.] Düsseldorf. Akadem. Kinderklinik.) RIESSER.

W. Heubner, Studien über Methämoglobinbildung. 3. Mitteilung über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Wirkung. (2. Mitteilung SCHWALB, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 71; C. 1913. I. 41.) Die *B. von Methämoglobin* ist nach den Darlegungen des Vfs. zweifellos ein Oxydationsvorgang, wobei das Ferroeisen des Hämoglobins und Oxyhämoglobins in Ferrieisen verwandelt wird. Aminophenole können auf doppeltem Wege zu Methämoglobinbildnern werden, durch Oxydation am N (zu Phenylhydroxylamin oder ähnlichen Substanzen) oder durch Oxydation zu einem Chinonimin. Der Zusammenhang dieser Oxydationsvorgänge mit der Methämoglobinbildung wurde durch Verss. in vivo u. in vitro systematisch studiert, die Chinoniminbildung durch das Studium der Wrkg. von *o*-, *m*-, *p*-u. Aminophenol, von Chinon, Hydrochinon, Brenzcatechin und Resorcin, die Oxydation am N durch die Unters. des Verhaltens von Anilin, Dimethylanilin, Xylidin, Nitrit, Hydroxylamin u. verschiedener substituierter Anilinderivate.

I. Chinon-(Chinonimin-)bildung und Methämoglobinie. Bei der vergleichenden Unters. des Methämoglobinbildungsvermögens von *o*-, *m*- u. *p*-Aminophenol in vivo (Katzen, Hunde, Kaninchen) und in vitro wirkte die *o*-Verb. am raschesten, die *p*-Verb. langsamer, am langsamsten die *m*-Verb. Ein ähnliches Resultat ergab die Unters. von *Brenzcatechin*, *Hydrochinon* und *Resorcin*. Diese quantitativen Unterschiede der *o*-, *m*- und *p*-Verbb. stützen die Annahme, daß die Aminophenole wie die Diphenole erst selbst oxydiert werden u. danach sekundär als Oxydationsmittel auf den Blutfarbstoff einwirken; die Unterschiede beruhten demnach auf der Fähigkeit zur *B.* der chinoiden Form (Chinonimine u. Chinone). Der Methämoglobinbildung durch *p*-Aminophenol lägen nach dieser Annahme folgende Gleichungen zugrunde:



Hb = Fe bedeutet Hämoglobin, Hb = Fe — OH Methämoglobin. Analog sind die Gleichungen für *o*- u. *m*-Aminophenol, sowie für die 3 Diphenole. Diese Interpretation ließ sich durch verschiedene andere Befunde rechtfertigen. Einerseits sprechen dafür die quantitativen Verhältnisse bei der Rk. zwischen Aminophenolen u. Hämoglobin, danach mußte jedes Aminophenol mehrmals mit Hämoglobinmolekülen reagiert haben, die Rk. also in gewissem Sinne katalytisch erfolgt sein.

Andererseits ergab sich, daß die Methämoglobinbildung auch bei großem Überschuß an wirksamer Substanz (Aminophenol, Hydrochinon) ausblieb, sobald die Möglichkeit einer Oxydation zum Chinon durch O-Entzug ausgeschaltet war. Auch der quantitative Vergleich der Wrkg. fertigen Chinons mit der Wrkg. der hydrierten Vorstufe sprach für die Zulässigkeit obiger Formulierung des Reaktionsverlaufes.

2. *Reaktionsfähigkeit der N- und Methämoglobinbildung.* Gewisse N-Verbb. — NO_2H , $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ etc. — sind auch ohne aromatischen Kern imstande, Methämoglobin zu bilden. Die *Methämoglobinbildung durch Nitrit und durch Hydroxylamin* erfolgt auch noch bei O-Mangel. Die Rk. ist ebenfalls als eine Oxydation des Hämoglobins aufzufassen. Bei den untersuchten Anilinderivaten — *Dimethylanilin, m-Xylidin, 1,3-Dimethylamino-(2)-äthoxy (5)-Benzol, 1,3-Dimethylamino-(2)-xylenol, Dichloranilin, Dichloracetanilid, Trichloranilin, Trichloracetanilid* — tritt nun die Oxydationsmöglichkeit des N neben der Fähigkeit zur Chinoniminbildung ins Spiel, und zwar je nach den Bedingungen einseitig oder nach beiden Richtungen, gleichzeitig oder nacheinander. In dem Versuch mit Trichloranilin, wo weder o-, noch p-Chinonbildung möglich war, zeigte sich, daß der Anilin-N allein genügt, um Methämoglobin zu bilden. Doch ist Dichloranilin, bei dem o-Oxydation möglich ist, entschieden giftiger als das Trichloranilin. Die Acetylierung am N scheint die Wirksamkeit gegenüber dem Blutfarbstoff kaum zu beeinflussen. Von größerer Bedeutung scheint für die Ausschaltung der Blutwrkg. die Äthylierung des Hydroxyls im Aminophenol zu sein, sowie die Besetzung der zum N o-ständigen Stellen durch CH_3 , das o-, o-Dimethylphenacetin erwies sich in vivo fast unwirksam.

Als allgemeineres Ergebnis der Unterss. ergaben sich erhebliche Unterschiede in der Empfindlichkeit verschiedener Tierarten gegen Methämoglobinbildner der aromatischen Reihe. Die Differenz ist zum Teil in verschiedenartiger Verarbeitung der eingeführten Substanzen im Stoffwechsel begründet. Kaninchen können Aminophenole mit größter Geschwindigkeit in ein unwirksames Derivat verwandeln, was Fleischfressern nicht möglich ist. Zwischen Katzen und Hunden sind die Unterschiede mehr quantitativ, doch unterscheiden sich die Katzen prinzipiell z. B. durch ihre Fähigkeit, aus Resorcin u. m-Aminophenol stark giftige u. Methämoglobin bildende Substanzen zu machen. — Mehrere gelegentliche Beobachtungen sprechen dafür, daß das *Spektrum des reinen Methämoglobins* zwei den Oxyhämoglobinstreifen in Gelb u. Grün entsprechende Verdunkelungen nicht besitzt, sondern nur einen schwachen Schatten in jener Spektralregion; falls die beiden Streifen sichtbar sind, rühren sie offenbar von beigemengtem Oxyhämoglobin her. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 72. 241—80. 30/5. Göttingen. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Viktor Weizsäcker, *Über die Abhängigkeit der Strophantinwirkung von der Intensität der Herztätigkeit.* (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 148. 535; C. 1913. I. 316.) Durch Verss. an isolierten, in dem früher (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 147. 145; C. 1912. II. 1138) beschriebenen App. schlagend erhaltenen Froschherzen sollte entschieden werden, ob die Intensität der Herzfunktion von Einfluß sei auf die Wirkungsgeschwindigkeit spezifischer Substanzen, speziell des Strophantins THOMS. Es zeigte sich, daß die *Strophantinwirkung* um so rascher erfolgt, je schneller das Herz schlägt. Am ruhenden Herzen ist die Strophantinwrkg. stark herabgesetzt. Temperaturerhöhung beschleunigt den Eintritt des systolischen Stillstandes, und zwar auch bei unveränderter Schlagfrequenz. Vorgänge, welche die Oxydationsgeschwindigkeit herabsetzen — O-Mangel, Zusatz von KCN —, verändern die Wirkungsgeschwindigkeit des Strophantins, doch ist es nicht wahrscheinlich, daß die Oxydationsgeschwindigkeit die Giftwirkung direkt beeinflußt

(Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 72. 282—94. 30/5. Heidelberg. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

Friedrich Luthlen, *Die experimentelle Analyse der Salvarsanwirkung.* (Beitrag zur Indicationsstellung des Salvarsans.) Nach den an Kaninchen und weißen Mäusen ausgeführten Verss. ist die akute Wrkg. des Salvarsans keine Wrkg. von Arsensäureionen, sondern die der ganzen komplexen Verb. Sie unterscheidet sich von jener durch die geringere Toxizität, ferner durch die prinzipiellen Unterschiede in der Wirkung auf die Temperatur (vgl. Wien. klin. Wchschr. 1913), durch die stärkere Entzündungserregung u. das entgegengesetzte Verhalten am TRENDELENBURG'schen Froschpräparat (Tropfenverminderung, d. h. Kontraktion, gegenüber Tropfenvermehrung = Dilatation beim Arsenik). Der Blutdruck wird nach intravenöser Injektion sowohl in saurer, wie in alkal. Lsg. herabgesetzt, Steigerung erhält man nur bei ganz stark alkal. Salvarsanlsgg. infolge der Alkaliwrkg. Herzonkometrische Verss., sowie Verss. am LANGENDORFF'schen App. ergaben eine stark herzscheidende Wrkg. des Salvarsans. Die akute tödliche Vergiftung des gesunden Organismus mit hohen Salvarsandosens ist auf Herzwrgk. zurückzuführen. Bei krankem Organismus, besonders bei geschädigtem Gefäßsysteme treten dagegen bereits bei Salvarsangaben, die keine wesentliche Schädigung des Herzens herbeiführen, durch Einw. auf die krankhaft veränderten Gefäße, schwere Erscheinungen, unter Umständen der Tod ein. Hierfür sprechen Verss. an Tieren, deren Gefäßsystem durch Röntgenstrahlen oder Adrenalin stark geschädigt war, ferner an uranvergifteten Kaninchen mit Gefäßveränderungen und Nephritis, sowie an Tieren, welche durch HgCl₂ geschädigt waren. Diese experimentell erhobenen Befunde sind geeignet, die bisher ungeklärten Todesfälle nach Salvarsaninjektionen zu erklären und dadurch die Indicationsstellung des Mittels zu berichtigen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 495—519. 17/6. Wien. Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Frenkel-Heiden und E. Navassart, *Über das Schicksal des Salvarsans im menschlichen Körper.* Die Ausscheidung des As im Harn bei subcutaner oder intramuskulärer Injektion von 0,3—0,5 g Salvarsan geht im ganzen gleichmäßig vor sich und beträgt im Mittel etwa 0,4—0,5 mg pro 24 Stdn., die größte Menge in 24 Stdn. Harn betrug 1,5 mg. In den ersten Tagen tritt meist eine größere Menge von As auf, bei manchen Patienten findet sich jedoch eine 1—2-tägige Latenzzeit, in welcher nur Spuren von As im Harn nachweisbar waren. Die Dauer der Ausscheidung kann mehrere Monate betragen. Nach intravenöser Injektion des Salvarsans beträgt die maximale im Harn gefundene Menge 5,6 mg As. Die As-Ausscheidung ist am 1., bezw. am 2. Tag am stärksten, in den ersten 10—14 Tagen durchschnittlich 0,4 mg. Die Ausscheidung beginnt sehr schnell und reichlich; die in den ersten Stdn. eliminierte As-Menge ist ebenso groß oder noch größer wie die Summe des in allen folgenden Tagen eliminierten As.

Sowohl bei intramuskulärer, wie bei intravenöser Injektion wird durch den Darm eine größere As-Menge ausgeschieden als durch den Harn, vielfach ist die As-Menge in den Faeces das 2- und 10-fache des Harn-As. Die Ausscheidung bei Hunden geschieht in ähnlicher Weise wie beim Menschen. Bei 2 Patienten waren in den Haaren deutliche Spuren von As nachweisbar. Im Eiter einer Abszeßstelle war kein As ausgeschieden, im Liquor cerebrospinalis in 2 Fällen. Das im Harn und in den Faeces ausgeschiedene As-Derivat gibt wie das Salvarsan positive Diazork., offenbar wird das Prod. unverändert eliminiert. — Methodisches: Die Bestimmung des As erfolgte, zum Teil als Mg₃As₂O₇, bei kleinen As-Mengen wurde das mit H₂SO₄ + HNO₃ veraschte Prod. im MARSH-BERZELIUS'schen App.

verarbeitet. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 531—42. 17/6. Berlin. Serol. Lab. d. psychiatrischen u. Nervenklinik d. Kgl. Charité.) GUGGENHEIM.

W. A. Withers, J. F. Brewster, R. S. Curtis, G. A. Roberts, L. F. Williams und J. W. Nowell, *Studien über Baumwollsamemehlvergiftung. II. Eisen als Gegengift.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 14. 53; C. 1913. I. 1619.) Die gleichzeitige Verfütterung von Fe-NH₄-Citrat mit Baumwollsamemehl an Kaninchen hob die giftigen Wrkgg. des Baumwollsamemehles vollständig auf; die in dieser Weise gefütterten Tiere nahmen, auch wenn sie große Mengen Baumwollsamemehl verzehrten, an Gewicht zu und blieben am Leben. (Journ. of Biol. Chem. 15. 161—66. Raleigh, North Carolina.) HENLE.

H. Zilgien, *Umwandlung von Kalomel in lösliche Quecksilbersalze in den Verdauungsflüssigkeiten.* Bringt man Kalomel (0,050 g) in wss. Suspension (10 ccm) mit NH₃ (25 ccm) und Milchsäure (3 Tropfen) zusammen, so erhält man eine reichliche B. (0,008 g) l. Hg-Salz (HgCl₂). Dieselbe Rk. erfolgt nicht mit NH₃ oder mit Milchsäure allein oder mit fertig gebildetem Ammoniumlactat. Hingegen tritt auch mit dem in statu nascendi gebildeten NH₄Cl Lsg. ein, NaCl jedoch gibt ein negatives Resultat. Diese Löslichkeitsverhältnisse bestehen auch für das Bi etc. — Diese in vitro erhaltenen Resultate geben eine Erklärung für die in vivo (am Hund) ausgeführten Verss. Danach wird Kalomel nur im Magen solubilisiert. Im Darm bildet sich sofort HgS. Inhalation von NH₃ bewirkt eine beträchtliche Zunahme des in Lsg. übergeführten HgCl. In derselben Weise kann das normalerweise im Blut enthaltene NH₃ wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1863—64. [16/6.*]) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

K. B. Lehmann, *Über die Zinkaufnahme des Leitungswassers aus Reinzinkröhren und galvanisierten Eisenröhren und ihre hygienische Bedeutung.* Das Ergebnis der Unters. wird so zusammengefaßt: Da bisher niemals die in Süddeutschland so viel verwendeten verzinkten Eisenröhren Zinkvergiftung hervorgerufen haben, andererseits Reinzinkröhren, soweit wir bisher wissen, teils deutlich weniger, teils jedenfalls nicht mehr Zn abgeben als verzinkte Eisenröhren, solange diese noch Zinküberzug besitzen, kann die Verwendung von Reinzinkröhren zu Wasserleitungszwecken für vollständig einwandfrei angesehen werden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 717—22. 19/7. Würzburg. Hygien. Inst.) LEIMBACH.

H. Serger, *Künstliche Farbstoffe für Konserven und andere Nahrungsmittel.* Unter Hinweis auf die Bearbeitung der Frage der künstlichen Färbung von Nahrungs- und Genußmitteln durch SPAETH (Pharm. Zentralhalle 54. 237; C. 1913. I. 1834) und die Übersicht solcher Farbstoffe, die BEYTHIEN und HEMPEL (Farbenzeitung 15) gegeben haben, bespricht Vf. zusammenfassend die Beurteilung und Prüfung von zum Färben von Nahrungs- und Genußmitteln bestimmten Farbstoffen hinsichtlich deren Unschädlichkeit, Lichtechtheit, Säurebeständigkeit, Löslichkeit, Ausgiebigkeit und der Färbung bei verschiedenartiger Beleuchtung (Tageslicht oder künstliches Licht). Die einschlägigen, in verschiedenen Ländern bestehenden gesetzlichen Bestst. werden erörtert, ebenso die Prüfung auf Unschädlichkeit nach CHLOPIN (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 8. 323) u. auf Verunreinigungen (Metalle) nach in Österreich mit Verordnung des Ministeriums des Innern vom 18/4. 1908 erlassenen Vorschriften. Zum Nachweise von Pb u. Cr in Handelsfarben wird das Verfahren von SPAETH (Pharm. Zentralhalle 43. 703), von As in 53*

trockenen Farben nach BERGLUND (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 21. 508) das Verf. von KLASON-KÖHLER empfohlen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 226 bis 232. 30/6. 245—51. 15/7. [23/5.] Braunschweig. Lab. d. Vers.-Stat. f. d. Konservenind. Dr. SERGER u. HEMPEL.) RÜHLE.

André Kling, *Minimalgehalt der Milch an Gesamtstickstoffsubstanz*. Im Anschluß an die Publikation von VUAFLART (Ann. des Falsifications 6. 148; C. 1913. I. 1789) teilt Vf. die Analysen von 59 Proben guter und 18 Proben verdächtigter Milch mit, aus denen hervorgeht, daß die Milch aus der Umgebung von Paris im Jahre 1912 mit einem Gehalt an fettfreiem Extrakt von mehr als 90 g pro l einen Minimalgehalt von ca. 33 g an Gesamtstickstoffsubstanz zeigte. (Ann. des Falsifications 6. 340—42. Juni. Paris. Städt. Lab.) DÜSTERBEHN.

L. A. Rogers, W. N. Berg, C. R. Potteiger und B. J. Davis, *Über die Ursachen, welche die Veränderung im Wohlgeschmack der Lagerbutter hervorrufen*. Es ist eine analytische Methode ausgearbeitet worden, welche die ersten Stadien der Proteolyse zeigt. Danach läßt sich kein l. Stickstoff in Butter, welche lange Zeit bei 0° aufbewahrt worden ist, nachweisen. Buttermilch von süßer, unpasteurisierter Sahne, und von süßer, pasteurisierter mit 18% NaCl konservierter Sahne zeigte während langer Zeit beim Kühlagern keine Proteolyse. Bakteriellies Enzym gab in Milch mit 18% NaCl beim kühlen Lagern Anzeichen von Proteolyse. Butter aus süßer, pasteurisierter Sahne hält sich viel besser als solche aus nichtpasteurisierter, aber die Veränderungen in der unpasteurisierten Rahmbutter können nicht durch Infektion der pasteurisierten Sahne durch die Bakterien der unpasteurisierten Sahne hervorgebracht werden. Mit geeigneten App. sind die in der Butter enthaltenen Gase untersucht worden. Etwa 10 Vol.-% frischer Butter besteht aus Gasen, wovon 33% N, 20% O und der Rest durch NaOH absorbierbare Gase sind. Der Sauerstoffgehalt nimmt beim Lagern ab. Zusatz von geringen Mengen Eisen zur Sahne hat Einfluß auf den Geschmack der Butter. Der Einfluß von Kupfer ist der gleiche und vielleicht noch intensiver. In Milch mit 18% NaCl wird die Lactose nicht verändert, wenn Eisen zugesetzt wird, und ein O-Strom 72 Stdn. lang durch die Milch geleitet wird. Milch erhält einen starken Geruch durch kleine Mengen von Eisensalzen. Ferrosalze wirken stärker als Ferrisalze. Die Jodoformprobe ist stärker in Milchdestillaten mit Zusatz von Ferrosulfat. (U. S. Department of Agric., Bureau of Animal Industry 162. 1—69. 8/4. Washington.) JÜNG.

L. Moreau und E. Vinet, *Die Entsäuerung der Moste und Weine*. Das Entsäuern der 1912er Moste und Weine des nördlichen Weinbaugebietes durch Zuckern und Kühlen genügt in den meisten Fällen nicht, um den großen Säureüberschuß zu beseitigen. Vf. haben daher die Behandlung der betreffenden Weine und Moste mit CaCO₃, Kalilauge und neutralem Kaliumtartrat studiert. Sie empfehlen auf Grund der Versuchsergebnisse die Entsäuerung der Moste durch reines Calciumcarbonat in Mengen von ca. 300 g pro hl Most mit einem Säuregehalt von nicht über 12 g pro l, berechnet als H₂SO₄. (Ann. des Falsifications 6. 329—34. Juni.) DÜSTERBEHN.

C. F. Langworthy und Caroline L. Hunt, *Hammelfleisch und sein Wert für die Ernährung*. Hammelfleisch hat einen ebenso hohen Nährwert wie Rindfleisch, ist dabei aber preiswerter. Vf. teilen eine Anzahl von Verff. und Rezepten mit, Hammelfleisch und Hammelfett schmackhaft zu verwerten, wofür auf das Original verwiesen werden muß. (U. S. Department of Agriculture. Farmers Bulletin 526. 32 Seiten. 19/4. Sep. v. Vf.) KEMPE.

Mary Hinman Abel, *Zucker und sein Wert als Nahrungsmittel*. Zusammenfassende Übersicht über die als Nahrungsmittel in Betracht kommenden Zuckerarten und ihre Verwendung. (U. S. Department of Agriculture. Farmers Bulletin 535. 32 SS. 7/6. Sep. von Verfasserin.) KEMPE.

Giuseppe Sangiorgi, *Hygienische Untersuchungen über die Caramelisation des Zuckers und über das Caramel des Handels*. Bei der Caramelisation des Zuckers durch Erhitzen auf 150–200° bildet sich, neben Furfurol u. Aceton, Formaldehyd. Dieser ist in frisch bereitetem Caramel deutlich nachweisbar. Im Caramel des Handels findet sich bloß dessen Oxydationsprod., die Ameisensäure, ebenso Essigsäure, als Oxydationsprod. des Acetaldehyds. 100 g Handescaramel enthalten durchschnittlich 0,01 g Furfurol, 0,2064 g Aceton, 0,164 g Ameisensäure, 1,0698 g Essigsäure. (Giorn. Farm. Chim. 62. 256–61. Juni. Turin. Hygien. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. A. Le Clerc und B. R. Jacobs, *Grahammehl*. Die physikalischen und chemischen Unterschiede zwischen Grahammehl und Nachahmungen des Grahammehls. Der Gehalt an Asche, Faser und Pentosanen ist größer in echtem als in nachgeahmtem Graham. Die Kleie von unechtem Graham ist frei von anhaftendem Endosperm, während die Kleie von echtem Graham für gewöhnlich verhältnismäßig große Mengen Endosperm enthält. (U. S. Department of Agric., Bureau of Chemistry 164. 1–57. 12/4. Washington. Sep.) JUNG.

K. Lendrich und F. E. Nottbohm, *Beitrag zur Kenntnis ausländischer Honige*. II. Mitteilung. (I. Mitt. vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 22. 633; C. 1912. I. 437.) Es werden die Untersuchungsergebnisse von 62 Proben ausländischer Honige angegeben und besprochen; die Proben wurden den Originalpackungen entnommen. Von den 18 aus Hawaii stammenden Proben sind 9 Proben Blüten-(Algaroba)-Honige, 9 Honigtau- oder Gemische solcher mit Algarobahonig; letztere 9 Proben sind bei den Angaben über die Schwankungen u. Durchschnittswerte der einzelnen Honigbestandteile nicht berücksichtigt worden. Die untersuchten Honige stammen aus Hawaii (18), Vereinigte Staaten (Nevada 6, Kalifornien 13), Mexiko (5), Guatemala (4), Cuba (4), Haiti (4), St. Domingo (6), Peru u. Chile (je 1). Der Wassergehalt lag zwischen 13,25 und 24,04%, im Mittel bei 18,65%; 10 Proben enthielten über 20% W. Bei Honigen mit wenig Nichtzucker erhält man nach dem Verf. der Berechnung der Trockensubstanz und des Wassergehaltes aus der D. der Honiglg. mit den durch direktes Trocknen im luftverd. Raume bei 70° (vgl. „Entwurf zu Festsetzungen über Honig“, S. 9, und BRYAN, U. S. Dep. of Agric., Bull. 154. 8) gewonnenen Werten übereinstimmende Werte. Bei Honigen mit höherem Gehalte an Nichtzucker erhält man zwischen beiden Verf. Unterschiede, die anzeigen, daß die D. der Nichtzuckerstoffe nicht unerheblich von der des Zuckers abweichen muß. Der Aschengehalt lag zwischen 0,05 und 0,72%, im Mittel bei 0,27%; unter 0,1% Asche hatten 13 Honige. Die früheren Feststellungen (l. c.), nach denen Honige aus Hawaii stets, aus anderen Ländern nur ausnahmsweise Kochsalz enthalten, konnten bestätigt werden; der Gehalt der 9 Blütenhonige aus Hawaii daran lag zwischen 0,33 und 0,41%, im Mittel bei 0,37%. Es ist demnach anzunehmen, daß ein NaCl-Gehalt in dieser Höhe eine Eigentümlichkeit des Honigs aus Hawaii ist. Die Gesamtsäure lag zwischen 0,6 und 3,5 ccm n. Lauge für 100 g Honig, im Mittel bei 1,88 ccm. Der Gehalt an Invertzucker und Rohrzucker lag zwischen 65,48 u. 81,40%, bzgl. zwischen 0 u. 6,0%, im Mittel bei 75,30% u. 1,35%. Bei den Angaben über den Rohrzuckergehalt ist ein kalifornischer Honig mit 15,47% Rohrzucker außer acht gelassen worden; es ist dies ein Wabenhonig, der zusammen mit 2 anderen Proben

Wabenhonig (mit 1,33, bzgl. 1,52% Rohrzucker) in unversehrten kleinen Holzrahmen aus Kalifornien bezogen wurde; alle 3 Proben waren typische kalifornische Honige. Auf Grund der in der Literatur gefundenen Mitteilungen über Zuckerfütterungshonig (s. Original) und vorstehender Feststellung sind Vf. der Ansicht, daß ein Honig mit hohem Gehalte an Rohrzucker nicht ohne weiteres als ein Gemisch von Honig mit Rohrzucker gelten kann, und daß die Meinung, daß ein durch Zuckerfütterung erhaltener Honig nie mehr als 10% Rohrzucker aufweist, unhaltbar ist. Der Gehalt an Nichtzucker lag zwischen 0,52 und 9,21%, im Mittel bei 4,61%. Mit Ausnahme der Hawaiihonige und des Peruhonigs lagen die Mittelwerte der Honige sämtlicher Länder über 3%. Der Gehalt an N-Substanz lag zwischen 0,15 und 0,60%, im Mittel bei 0,35%. Die Menge der bei der Reaktion nach LUND erhaltenen Ndd. (mit Phosphorwolframsäure) lag, mit Ausnahme 1 Probe, die so gut wie keine Fällung gab, zwischen 0,35 und 1,45 ccm, im Mittel bei 0,86 ccm. Die Reaktion nach FIEBE war bei keinem der Honige positiv.

Von den Hawaiihonigen besitzen die Blüten-(Algaroba)-Honige im kristallisierten Zustande eine rein weiße Farbe, durchweg hohe optische Drehung u. einen bei 0,49 (0,43—0,54%) liegenden Aschengehalt, der im wesentlichen durch den NaCl-Gehalt bedingt ist; dem gegenüber sind die Werte für den Gehalt an Säure (0,60—1,90, im Mittel 0,98 ccm), Nichtzucker (0,52—2,33, im Mittel 1,26%), und N-Substanz (0,16—0,30, im Mittel 0,22%) auffallend niedrig. Die Honigtau-honige sind Ausscheidungen, die im besonderen von dem Zuckerrohrblatthüpfel auf den Blättern der jungen Zuckerrohrpflanze erzeugt und von den Bienen eingesammelt werden; sie besitzen eine rotbraune Färbung, an Zuckermelasse erinnernden Geruch und Geschmack und deutliche Rechtsdrehung. Die 4 als echte Honigtau-honige anzusprechenden Hawaiihonige enthalten 1,28—1,80% Asche, 0,29 bis 0,40% NaCl, 0,72—5,17% Rohrzucker und 11,60—16,62% Nichtzucker; der Gehalt an S. entsprach 3,6—4,3 ccm n. Lauge. Mischungen beider Arten kommen auf natürlichem Wege derart zustande, daß die Bienen bei Einsammeln von Honigtau auch Blütenpflanzen besuchen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 1—11. 1/7. [5/4.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

Jaromír Bulir, *Formaldehyd enthaltende Safrane*. Es waren mit Glycerin (29,71—34,06%, nach der bei der Weinanalyse üblichen Art bestimmt) beschwerte Safrane, die wahrscheinlich zum Zwecke der Konservierung mit *Formaldehyd* versetzt worden waren. 97% der zahlreichen untersuchten Safranproben waren verfälscht, meist durch Beschwerung mit reduzierendem Zucker (23,5—40,0% der Trockensubstanz als Invertzucker berechnet), u. zum Teil gleichzeitig mit anorganischen Salzen; etwa 10% der Proben waren mit Rohrzucker (10—18% der Trockensubstanz) verfälscht. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 43—44. 1/7. [17/4.] Prag. K. K. allgem. Unters.-Anst. f. Lebensmittel an d. böhm. Univ. [Vorstand: KABRHEL].) RÜHLE.

Svoboda, *Verfälschungen von Safran*. Von 160 Safranproben waren 27,5% verfälscht. Zur Beschwerung diente Glycerin, Schwerspat, Alaun oder in den meisten Fällen Borax. Während unbeschwerter Safran nur 3—4% Asche enthielt, betrug der Aschengehalt der verfälschten Proben 10—36%. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 16. 821—22. Juli. [Juni.] Klagenfurt. Mitteilung des Verbandes der landw. Vers.-Stationen in Österreich.) KEMPE.

A. Klütschareff, *Die Kultur und die Zusammensetzung des Tabaks in Rußland*. Nach Angaben über Verbreitung der Tabakkultur in Rußland teilt Vf. Analyseergebnisse über Zus. russischer Tabaksorten und Analysen von Bodenarten, die

für Tabakkultur geeignet sind, mit. Der Nicotingehalt des Tabaks schwankte erheblich. Er betrug im Maximum 5,71%. In den Proben getrockneten Tabaks wurde weniger Nicotin gefunden als im gegorenen Tabak. Je stärker der Tabak war, um so höher war sein Nicotingehalt. Billige Sorten enthielten am meisten Nicotin. Von anderen Stoffen wurden im Tabak gefunden: 4,9–5,5% W., 5,4% Pentosane, 1,8–2,3% Oxalsäure, 2,6–4,6% Citronensäure, 6,2–9,4% Äpfelsäure, 10,8–18,0% Asche, 1,1–3,8% SiO₂, 1,0–1,7% Fe₂O₃ + Al₂O₃, 3,5–6,4% CaO, 0,7–1,0% MgO, 4,0–5,1% K₂O, 0,2% Na₂O, 0,4–0,5% SO₂ und 0,3–0,5% P₂O₅.
(Journ. f. Landw. 61. 161–76. 10/6.) KEMPE.

Medizinische Chemie.

J. Morgenroth, *Die experimentelle Chemotherapie und das Problem der inneren Desinfektion bei bakteriellen Infektionen*. Nach der Darlegung der Grundprinzipien der experimentellen Chemotherapie und Beschreibung des chemotherapeutischen Tierversuchs wird die Chemotherapie der Pneumokokkeninfektion durch *Äthylhydrocuprein*, der erste Fall der inneren Desinfektion bei einer bakteriellen Infektion, besprochen. (Die Naturwissenschaften 1. 609–15. 27/6. Berlin. Path. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

H. Guilleminot, *Über das Gesetz der biologischen Wirkung filtrierter und nicht filtrierter X-Strahlen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1155; C. 1913. I. 2090.) Vf. untersuchte die Absorption von filtrierten und nicht filtrierten X-Strahlen von verschiedener Qualität (Nr. 4–8 BENOIST) durch *Gelatine* (D. 1,05). Aus den tabellarisch zusammengestellten Resultaten läßt sich z. B. entnehmen, daß 100 Einheiten Nr. 6 im ersten durchlaufenen mm 5,7 Einheiten, in einer 5 cm tief liegenden mm-Schicht 0,47 Einheiten zurücklassen. Dagegen bleiben von 100 Einheiten X-Strahlen Nr. 8, die durch 5 mm Al filtriert sind, 1,595 Einheiten im ersten mm u. 0,67 in einer mm-Schicht in 5 cm Tiefe. Im ersten Fall absorbiert also beispielsweise ein anatomisches Element in 5 cm Tiefe 11 mal weniger, im zweiten Fall fast die Hälfte der Strahlung, die ein Oberflächenelement absorbiert. Bei der Unters. biologischer Effekte einer Strahlung, deren Intensität beim Eindringen in Gewebe etc. bekannt ist, muß man also außerdem noch ihren „Wirksamkeitskoeffizienten“ kennen, d. h. die Zahl, mit der man die Anfangsintensität multiplizieren muß, um die an der betreffenden Stelle absorbierte „mm-Dosis“ zu erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1943–46. [23/6.*])

BUGGE.

Carl Prausnitz und Margarete Stern, *Zur Theorie der Wassermann-Neisser-Bruckschen Reaktion, unter besonderer Berücksichtigung der Versuche an Kaninchen*. Aus syphilitischen Fötenlebern lassen sich unter Bestätigung früherer Unterss. sowohl mit physiologischer NaCl-Lsg., wie auch mit 80- und 96%ig. A. Extrakte darstellen, die in vitro mit syphilitischen Seris einwandfreie Komplementbindung zeigen. Die alkoh. Extrakte erwiesen sich als die stärker und sicherer wirksamen und behielten auch nach Filtration durch bakteriendichte Filter ihre Wirksamkeit im Komplementbindungsvers. Dagegen war der Rückstand nach Alkoholextraktion der syphilitischen Organe absolut unwirksam. — Nach den meisten bisherigen Erfahrungen konnte man nur mit Substanzen aus der Gruppe der Eiweißkörper, nicht aber mit in A. 1. Stoffen eine Antigenbildung hervorrufen, d. h. die B. echter Antikörper im Tiere auslösen. Den Vf. dagegen gelang es, durch einen alkohollösl. Körper syphilitischen Ursprungs im Tierkörper spezifische Reaktionskörper zu erzeugen, die eine positive WASSERMANN-NEISSER-BRUCKSche Rk. zeigten. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß diese Rk. nicht in den Rahmen der bisher bekannten

echten Antigen-Antikörperk. gehört. Ob die in Rk. tretenden Lipide überhaupt aus den Leibessubstanzen der Spirochäten oder aus dem durch den syphilitischen Prozeß krankhaft veränderten Organ stammen, muß zunächst zweifelhaft erscheinen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 69. 545—55. 3/7. Breslau. Hyg. Inst. u. Sermatol. Klin. d. Univ.)
PROSKAUER.

W. F. Koch, *Toxische Basen im Harn parathyreoidektomierter Hunde*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 12. 313; C. 1912. II. 1686.) Außer Methylguanidin wurden im Harn parathyreoidektomierter Hunde noch die folgenden Basen aufgefunden: *β-Imidazolyläthylamin*, $C_5H_9N_3$, *s-Dimethylguanidin*, $C_5H_9N_3$, *as-Dimethylguanidin*, *Guanidin*, *Cholin*, *Neurin*. (Journ. of Biol. Chem. 15. 43—63. Juli. University of Michigan.)
HENLE.

Pharmazentische Chemie.

P. Carles, *Die Acidität der Jodtinktur*. Zur Best. der Acidität der Jodtinktur mischt man letztere, etwa 50 g, mit dem achtfachen Gewicht W., filtriert nach einer Stunde, schüttelt das Filtrat mit einem geringen Überschuß an $BaCO_3$, filtriert nach einer Stunde wiederum und bestimmt im Filtrat das gel. Ba in üblicher Weise als Sulfat. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 75—76. 16/7.)
DÜSTERBEHN.

Pancier, *Bemerkungen über das Opium und die Opiumpräparate*. Prioritätsanspruch gegenüber LATOUR und NALPASSE (S. 378). (Ann. des Falsifications 6. 359—60. Juni. Amiens. École de Méd. et de Pharm.)
DÜSTERBEHN.

O. Anselmino und E. Gilg, *Lycopodiumersatz*. Der von der Firma SCHÜTZ & Co., Hamburg, in den Handel gebrachte, in erster Linie für das Einpudern von Gießformen in der Metallgießerei bestimmte Lycopodiumersatz „*Lycopuder*“ besteht in der Hauptsache aus Kartoffelmehl, welches mit einem Gemisch von Schellack und Kolophonium imprägniert und durch einen nicht lichtechten Azofarbstoff gelb gefärbt ist. Nach dem Verbrennen hinterläßt das Prod. ca. 9% Asche. (Apoth.-Ztg. 28. 558—59. 23/7.)
DÜSTERBEHN.

R. Wasicky, *Herba Prunellae, ein Beitrag zur Kenntnis der Volksmedizin*. Die Stammpflanze *Brunella vulgaris* L. wird botanisch makroskopisch und mikroskopisch beschrieben. Als Verunreinigungen, resp. Verfälschungen kommen in Betracht *Brunella grandiflora* und *Br. laciniata*. Auch diese werden beschrieben. Die Droge enthält an wirksamen Bestandteilen Harz, Bitterstoff u. Gerbstoff, neben einem geruchlosen äth. Öle und Fett. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Pharm. Post 46. 625—27. 23/7. 633—36. 26/7. Wien. Pharmakogn. Inst. d. Univ.)
GRIMME.

Ed. Schaer, *Versuche über die Empfindlichkeit verschiedener Guajacharvarietäten, bzw. ihren alkoholischen Lösungen bei Verwendung als Reagens*. Die Verss. wurden ausgeführt 1. mit natürlichem, aus dem Innern größerer Stücke ausgebrochenem Harz; 2. mit durch A. gereinigtem Harz; 3. mit aus Kernholz durch A. u. 4. durch Chlf. extrahiertem Harz. — Vf. zieht folgenden Schluß: Ein gutes, natürliches Harz ist einem mit A. gereinigtem oder durch A. aus Holz extrahiertem Harze entschieden vorzuziehen. Das durch Chlf. extrahierte Harz gibt die empfindlichsten u. haltbarsten Rkk. und ist somit als die zu analytischen Zwecken geeignetste Form des Harzes anzusprechen. (Schweiz. Wechr. f. Chem. u. Pharm. 51. 429—31. 19/7. Straßburg im Elsaß.)
GRIMME.

K. Feist und K. Prümer, *Über den Lebertrangehalt der Scottschen Emulsion*. Die Vf. bringen eine Zusammenstellung von vergleichenden Fettbest. in Lebertranemulsionen nach ROESE-GOTTLIEB-FARNSTEINER, nach RUPP u. MÜLLER, nach GERBER und nach ADAMS. Letztere Methode (Extrahieren der eingetrockneten Emulsion im Soxhlet) ergab unter Benutzung von Ä. oder Chlf. viel zu hohe Werte, und zwar infolge der Lsg. von Glycerin. Wurde PAe. als Lösungsmittel benutzt, konnten mit den anderen Methoden übereinstimmende Werte erhalten werden. Einwandfreie Resultate werden nur dann erhalten werden, wenn die Emulsion noch nicht zu alt ist, und wenn ein möglichst säurefreier Tran zu ihrer Herst. benutzt war. (Apoth.-Ztg. 28. 568. 26/7. Gießen. Pharm. Abt. des chem. Lab. der Univ.) GRIMME.

A. Roos, *Zur Pepsinprüfung*. Zur Zerkleinerung des zur Pepsinprüfung erforderlichen Eiweißes (vgl. DERLIN, S. 712) wird ein Stückchen gewaschenen Mulls von der erforderlichen Maschenweite empfohlen, mit dem bei Durchpressen gekochten Eiweißes Fäden oder Körnchen erhalten werden. (Apoth.-Ztg. 28. 579. 30/7.) FÖRSTER.

Agrikulturchemie.

H. W. Graybill, *Die Anwendung von Arsenikbädern zum Schutz des Viehes gegen die Schädigung durch Zecken*. Arsenikbäder haben sich als wirksam erwiesen gegen die Belästigung des Viehes durch Zecken, und zwar üben die Bäder keine abwehrende Wrkg. aus, sondern eine Giftwrkg. (U.S. Dep. of Agric. Bureau of animal Ind. 167. 1—27. 15/4. Washington. Sep.) JUNG.

Artur Bretschneider, *Vergleichende Versuche mit einigen Spritzmitteln gegen die Blattfallkrankheit (Peronospora viticola D. By.) des Weinstockes*. V. (IV. vgl. Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 15. 147; C. 1912. I. 1857.) Die früheren Vers. wurden auch im Jahre 1912 fortgesetzt. Es bewährte sich in diesem Jahre nur Kupferkalkbrühe (2^o/₁₀ig) vollständig, teilweise auch Floriakupferseifenbrühe, Perocid (Salze seltener Erden) und Forhin (ein CuSO₄-haltiges Präparat. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 16. 718—25. Juni.) KEMPE.

Erich Bussmann, *Über die zeolithischen Eigenschaften des gemahlene Phonoliths und des Kalktraßdüngers im Vergleich zu einigen Bodenarten*. Für die Düngewirkung des Phonoliths und des neuerdings in den Handel gebrachten Kalktraßdüngers, der aus Traß und Ätzkalk nach DRP. 195133 (C. 1908. I. 1227) hergestellt wird, soll neben dem Kaligehalt auch das Absorptionsvermögen dieser Düngemittel in Betracht kommen. Es wurde deshalb ihre Absorptionsfähigkeit gegenüber mehreren als Pflanzennährstoffen in Betracht kommenden Salzen untersucht und mit der Absorptionsfähigkeit dreier gleichzeitig untersuchter Böden verglichen. Phonolith und Kalktraß waren den untersuchten Böden in ihrer Absorption teils überlegen, teils unterlegen. Bei Berücksichtigung des Verhältnisses zwischen Bodenmasse und angewandter Düngermenge kommen diese beiden Düngemittel daher als Mittel zur Hebung der Bodenabsorptionskraft nicht in Betracht. — In einem Anhang teilt Vf. noch Vers. mit, die zeigen, daß durch eine Gabe von Phonolith wie Kalktraß unter gewissen Umständen die Lebensbedingungen des im Boden lebenden Azotobaktters wesentlich günstiger gestaltet werden können, und infolgedessen auch eine erhöhte N-Anreicherung des Bodens hervorgerufen wird. (Journ. f. Landw. 61. 97—134. 10/6. Jena. Agrikult.-chem. Lab. d. Univ.) KEMPE.

Herm. Burmester, *Einfluß des Bodenvolumens und des Nährstoffvorrates auf die relative Wurzelentwicklung und den Ertrag bei den Sommerhalmfrüchten*. Das Bodenvolumen beeinflußt die quantitative Ausbildung der Wurzeln nicht u. auch nicht den Ertrag an oberirdischer Masse. Mangelhafter Nährstoffvorrat im Boden setzt die quantitative Ausbildung der oberirdischen Organe und der Wurzeln in ihrer absoluten Größe herab, wobei die Verminderung der oberirdischen Substanz mit zunehmender Abnahme eines Nährstoffes wesentlich mehr beschleunigt wird als die der Wurzeln. Nährstoffzufuhr oder Düngung steigert daher in zweifacher Weise den Ertrag: Die Düngung wirkt infolge der direkten Nährstoffzuführung ertragsteigernd; sie hält aber auch die Pflanze von jeder unwirtschaftlichen Wurzelentwicklung zurück. (Journ. f. Landw. 61. 135—52. 10/6. Breslau. Agrik.-chem. Vers.-Stat. d. Landwirtschaftskammer.) KEMPE.

Bericht über die in Deutsch-Ostafrika aus Mitteln des Kali-Propagandafonds im Jahre 1911/12 ausgeführten Düngungsversuche. Die Verss. beschränkten sich nicht nur auf K_2O -Düngung (mit KCl), sondern es wurden auch noch P_2O_5 - und N -Düngungen [mit Doppelsuperphosphat und $(NH_4)_2SO_4$] herangezogen. Zur Untersuchung wurden benutzt: Kulturen von Kautschuk, Kaffee, Kakao, Cocospalmen, Sisalhanf, Baumwolle, Mais, Getreide, Kartoffeln, Luzerne, Weide, Gemüse und Bohnen. Die Ergebnisse liegen erst zum geringen Teile vor, so daß sich sichere Schlüsse, besonders für die Baum- und Dauerkulturen, noch nicht ziehen lassen. Im allgemeinen war ein Erfolg der künstlichen Düngung zu beobachten. (Düngungsversuche in den Deutschen Kolonien. Heft 1. 71 Seiten.) KEMPE.

H. Svoboda, *Die Alpendüngungsversuche in Kärnten*. (Die Jahre 1910, 1911 und 1912.) Die Fortsetzung der früheren Verss. (vgl. Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 14. 39; C. 1911. I. 917) zeigte, daß die Verwendung von möglichst hochwertigem Kunstdünger auf Alpen infolge der lange dauernden Nachwirkung des Düngers durchaus rentabel ist. — Eine besondere Beobachtung zeigte, daß der Eiweißgehalt des Grases, bezw. des Heues mit zunehmender Meereshöhe zu steigen scheint. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 16. 745—89. Juli. Klagenfurt. Landesversuchs- u. Lebensmitteluntersuchungsanstalt des Herzogtums Kärnten.) KEMPE.

O. v. Czadek, *Ausnutzungsversuch mit einem Viehpulver, an Schweinen durchgeführt*. Nach exakten Ausnutzungsversuchen u. praktischen Fütterungsversuchen muß das untersuchte Viehpulver mindestens als wertlos bezeichnet werden, da es eine Verminderung der Ausnutzung des Futters bewirkte. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 16. 641—52. Juni. Wien. Landw.-chem. Vers.-Station.) KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Gaudefroy, *Über verschiedene bei denselben Krystallen erhaltene Typen von Entwässerungsfiguren*. Ein Krystall kann zu gleicher Zeit mehrere Subhydrate u. damit eben so viele Typen von Entwässerungsfiguren bilden. Als Beispiele für diesen durchaus nicht ungewöhnlichen Fall führt Vf. die Sulfate von Zn und Mg mit $7H_2O$ an, auf denen gleichzeitig elliptische, weiße, opake, staubige u. andererseits polygonale, durchsichtige, von einem Entwässerungspolyeder (vgl. S. 78) herzuleitende Figuren entstehen. Vf. konnte den Nachweis liefern, daß die ersteren durch das Hydrat mit $4H_2O$, die letzteren durch das mit $6H_2O$ hervorgerufen werden. Bei jenen fallen die Ellipsenachsen mit den binären Achsen des Krystalls mit $7H_2O$ zusammen, und die letzteren stammen von einem Polyeder her, das dem

des Krystalls mit $7\text{H}_2\text{O}$ gleicht. Der Grad der Entwässerung übt auf die Natur und Beschaffenheit der entstehenden Gestalten einen bestimmenden Einfluß aus, so daß dieselben verschiedenen Typen angehören dürften, sobald ein Körper überhaupt mehrere Subhydrate zu bilden imstande ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 61—62. [7/7.*]) ETZOLD.

C. Baring Horwood, *Iridosmium aus den New Rietfontein Minen. Vorkommen, Analyse und Entstehung.* Die als *Iridosmium* bezeichneten seltenen Metalle der New Rietfonteinminen sind sekundären Ursprungs und zum kleinen Teil primäre Abscheidung des Magmas basischer Eruptionsprodd. (Chem. News 107. 230—32. 16/5. 244—45. 23/5. 253—54. 30/5. London.) JUNG.

F. Slavik, *Aus Rinneit entstandener Erythrosiderit.* An der Luft längere Zeit ausgesetzt gewesenen Rinneitbruchstücken entstanden kurze Säulen oder Pseudooktaeder, die nach qualitativer und goniometrischer Unters. Erythrosiderit sind (D. 2,32) und sich von dem des Vesuvs nur durch einen schwachen Pleochroismus unterscheiden (braunrot-braungelb mit Stich ins Grünliche). (Abb. böhm. Akad. 1912. Nr. 16; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 364—65. 15/7. Ref. SLAVIK.) ETZOLD.

E. Manasse, *Identität des sogenannten Ihleits von Elba mit dem Copiapit und chemische Zusammensetzung desselben.* Mikroskopisch, physikalisch und chemisch ergab sich keinerlei anderer Unterschied, als daß der Copiapit lamellar gebaut ist. Wenn die Analysen des „Ihleits“ (1. von Vigneria, 2. von Capo d'Arco) zunächst sehr von denen des Copiapits abweichen, so ist zu bedenken, daß jener unrein ist; werden in 1. 3,64, in 2. 15,70% Eisenvitriol, bei 1. auch 25,61% Alunogen (Keramohalit) und außerdem der unlösliche Rückstand (Markasit und Fibroferrit) in Abzug gebracht, so erhält man befriedigende Übereinstimmung mit $\text{Fe}_4[\text{OH}]_2\text{S}_6\text{O}_{20} \cdot 16\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ oder dem Copiapit von Tierra Amarilla, während der von Copiapo nach den Analysen $18\text{H}_2\text{O}$ verlangen würde. Auch die genaue Wasserbest. liefert für den Copiapit und den „Ihleit“ vollständig übereinstimmende Resultate. Gebildet denkt sich Vf. letzteren durch Oxydation und Wasseraufnahme aus Eisenvitriol in Ggw. auch der Schwefelsäure, die mit dem Vitriol zusammen aus Markasit entstanden ist. Zusammenfassung der Resultate: Der Ihleit ist eine mikrokrystalline, fast pulverige, unreine Varietät des chilenischen Copiapits ähnlich wie die Misy genannte Substanz der Harzer Bergleute und der Janosit von BÖCK und EMSZT. Der Copiapit ist rhombisch, nicht monoklin, als wahrscheinlichste Formel hat die mit $16\text{H}_2\text{O}$ zu gelten:

	Unl.	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	MgO	H_2O	Summe
1.	0,61	38,87	21,91	4,15	0,94	Sp.	33,33	99,81
2.	0,71	38,37	26,10	Sp.	4,06	—	30,68	99,92.

(Atti Soc. Tosc. S. Nat. Proc. verb. 20. 65—76; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 386—88. 15/7. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Frank L. Hess und W. F. Hunt, *Triplit vom östlichen Nevada.* Der Triplit fand sich in Wolframerzen, die aus dem Reagan Distrikt, White Pine County, Nevada, stammten. Die Analyse ergab die unten stehenden Zahlen oder $3\text{MnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{MnF}_2$. Der Vergleich mit sonstigen Analysen ergibt außerordentlich starke Abweichungen, besonders in dem Verhältnis $\text{FeO} : \text{MnO}$, so daß offenbar isomorphe Vertretungen dieser Elemente in allen möglichen Mengen vorliegen und der Ausdruck Triplit sich nicht bloß auf eisenreiche Manganphosphate, sondern auch auf solche bezieht, in denen das Eisen praktisch vernachlässigt werden kann. Das

Material von Nevada bildet das Manganendglied dieser Eisen-Manganreihe. Es war frisch, glasglänzend, schwach lachsfarben, hatte weißen Strich, Härte 4 bis 4,5, D. 3,79, und zwei Spaltbarkeiten, von denen eine besonders gut war. Die optischen Eigenschaften siehe im Original.

MnO	FeO	CaO	MgO	P ₂ O ₅	F	Summe	ab O = F	Summe
57,63	1,68	2,86	1,21	31,84	7,77	102,99	3,27	99,72.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 51—54. Juli.)

ETZOLD.

B. Ježek, *Apophyllit von Blauda in Mähren und Monazit von Groß-Krosse in Schlesien*. Im *Bludovit*, d. h. aus Wollastonit, Granat, Epidot, monoklinem, farblosem Pyroxen, Vesuvian u. Calcit bestehenden Kalksilicathornfels erfüllt der *Apophyllit* kleine Adern und ist wie in den von GOLDSCHMIDT beobachteten Fällen aus Wollastonit entstanden, D. 2,37. — Bei Groß-Krosse zwischen Friedeberg und Setzdorf fanden sich in einem zum dortigen Granitmassiv gehörigen Quarzbruch lichtbraune, in Quarz eingewachsene, bis 13·12·5 mm große *Monazit*krystalle mit deutlicher basaler Spaltbarkeit u. D.²⁰ 5,17 als erstes österreichisches Vorkommnis. (Sitz.-Ber. d. K. böhm. Ges. d. Wiss. 1912. Nr. 13; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 392. 15/7. Ref. SLAVIK.)

ETZOLD.

H. W. Foote und W. M. Bradley, *Über feste Lösungen bei Mineralien. III. Die konstante Zusammensetzung des Albits*. Um zu bestimmen, ob ein Mineral mit einem andern eine feste Lsg. bilden kann, u. bis zu welchem Grade dies möglich ist, muß seine Zus. ermittelt werden, wenn es mit dem andern vergesellschaftet ist. Bleibt die Zusammensetzung unabhängig von der Vergesellschaftung fest, so tritt keine feste Lsg. ein, ändert sie sich mit der Assoziation, dann kann der Höchstbetrag der festen Lsg. bestimmt werden. Albit findet sich bisweilen assoziiert mit seinen Komponenten, und zwar entweder in der freien Form als Korund oder Kieselsäure oder in der Verb. als Nephelin. Von mit Quarz assoziiertem Albit liegen bereits gute Analysen vor. In dem Korundsyenit von Brudenell, Renfrew Co., Canada, ist der Albit mit Korund vergesellschaftet, gleichzeitig enthält das Gestein auch Nephelin. Der mit Hilfe schwerer Lsg. u. Behandlung mit verd. HCl isolierte Albit ergab die untenstehende Zus. Wird in dieser Analyse der Abzug für den als feste Lsg. vorhandenen Anorthit gemacht, so stellt sich heraus, daß dieser mit Korund u. Nephelin assoziierte Albit innerhalb der selbstverständlichen Fehlergrenzen genau dieselbe Zus. hat wie der mit Quarz vergesellschaftete Albit aus dem Pegmatit von Amelia Court House, Va, den ROBERTSON u. MUSGRAVE analysiert haben.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe
63,86	23,32	3,76	9,20	0,16	0,24	100,54.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 47—50. Juli. Sheffield Scientific School, YALE Univ.)

ETZOLD.

V. Rosický und St. J. Thugutt, *Epidesmin, ein neuer Zeolith*. Von Gelbe Birke bei Schwarzenberg im Erzgebirge stammende Stufen bestehen aus großen Kalkspatskalenodern, welche eine Kruste winziger Kryställchen von Orthoklas u. dem neuen Epidesmin tragen. Letzterer ist wasserklar oder schwach gelblich, oberflächlich durch Wad oft braun gefärbt, rhombisch (säulig oder tafelig). D. 2,16. Vor dem Lötrohr leicht schmelzbar, schon bei der ersten Berührung mit der Flamme schwillt und krümmt sich das Mineral und schmilzt dann zu weißem, glänzendem Glas. Optische Eigenschaften siehe im Original. 2 Sek. lang ein wenig erhitzter

Epidesmin färbt sich mit wss. Methylenblau genau wie Desmin. Die Analyse des mit Bromoform von beigemengtem Orthoklas möglichst gereinigten Minerals ergab die untenstehenden Zahlen, aus denen nach Abzügen für das in HF Unlösliche Molekularverhältnisse hervorgehen, welche auf die Formel $3Ca(Na_2, K_2)Al_2Si_2O_{16} \cdot 20H_2O$, also die des Desmins, führen. Daß kein Desmin vorliegt, zeigt die stärkere Doppelbrechung und die rhombische Symmetrie (der Desmin ist monoklin). Falls die Selbständigkeit des Epidesmins durch weitere Unters. vollständig erwiesen wird, ergibt sich, daß den Feldspatpaaren, nämlich dem monoklinen Orthoklas u. dem triklinen Mikroklin, sowie dem monoklinen Na-Feldspat (Barbierit) und dem triklinen Albit zwei Paar metamere Abkömmlinge entsprechen, einerseits der Desmin und Epidesmin, andererseits der Stilbit (Heulandit) und Epistilbit. Es scheint demnach, als ob die Erfahrung, daß verschieden konstituierte Mutterminerale zu verschiedenen konstituierten Umwandlungsprodd. führen müssen, auf einer breiteren Grundlage ruhe.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Unl. (in HF)	Summe
56,66	16,00	7,58	0,06	0,67	0,88	18,69	0,44	100,98.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 422—26. 15/7. Prag-Warschau.) ETZOLD.

H. Thiel und H. Müller, *Die Goldkupferlagerstätte des Guanaco in Chile*. Erzbringer war der Dacit, der samt seinem Tuff der Propylitisierung anheimfiel. Von Gangspalten aus erfolgte eine Silicifizierung u. Alunitisierung. Primäre Erze sind Enargit (weit vorwiegend), Luzonit, Pyrit und Kupferkies. Das Gold ist primär an Pyrit und besonders an Enargit gebunden, von dem eine Tonne 2,8 g Au und 93,9 g Ag enthielt. Durch sekundäre Prozesse wurde die bedeutende Anreicherung an Gold bewirkt. Von chemischem Interesse sind die Angaben über den Kaolin (1.) und Alunit (2.) Aus dem Kaolin ließ sich mit h. W. ein Mineral von der Zus. $(KNa)_2SO_4$ ausziehen. Der gut kristallisierte Alunit (sechseckige Täfelchen) ist ein Natroalunit.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	<u>K₂O</u>	<u>Na₂O</u>	H ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	Summe
1.	43,39	39,52	0,50	Sp.	Sp.	0,57		14,89	0,94	0,11	99,92
2.	—	38,22	Sp.	0,08	Sp.	7,17	2,69	11,48	40,31	Sp.	99,95

(Ztschr. f. prakt. Geologie 21. 300—20. Juli. Halle-Berlin.)

ETZOLD.

C. H. Smyth jr., *Die chemische Zusammensetzung der Alkaligesteine und die Beweiskraft derselben für den Ursprung*. Die Alkaligesteine, welche nur einen kleinen Prozentsatz der glutflüssigen Gesteine der Erde ausmachen, müssen in letzter Instanz als Abkömmlinge eines praktisch universellen, subalkalinischen Magmas betrachtet werden; aus ihrem relativ hohen Gehalt an seltenen Elementen und Mineralisatoren ist zu schließen, daß derselbe im wesentlichen ihre Abspaltung verursacht hat. In dem abgespaltenen Magma reichern sich die Agenzien, welche die Abtrennung verursacht haben, an, infolgedessen ist die Differenziation eine sich steigernde u. führt zu großen Abweichungen in der Zus., mit Fraktionen, die relativ reich an seltenen Elementen sind. Mechanische Widerstände mögen die Lokalisation der Erscheinungen bedingen und damit zum tektonischen Ausdruck gelangen, doch läßt sich zurzeit nach keiner Seite hin irgend ein gesetzmäßiger Zusammenhang erkennen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 33—46. Juli. Princeton Univ.)

ETZOLD.

E. Balogh, *Die bituminösen Kalke und ihre Mineralien aus der Umgebung von Klausenburg, Kajántó und Forda*. Die Kalke sind mit Mergeln vergesellschaftet

und gehören dem Mediterran an. Nur jene enthalten Kalkspat, Cölestin, Schwefel, Schwerspat, Quarz, Chalcedon, Opal u. *Aragonit*. Letzterer ist in kleinen Körnchen in den Kieselmineralien von Kajántó eingeschlossen, fehlt anderwärts ganz, bildet aber im Békasgraben zentnerschwere Blöcke und ein ganzes Lager. Die Blöcke bestehen aus kleinen Krystallen, es kommen aber auch dichte, braune oder graue Varietäten vor. $0,62305 : 1 : 0,721665$. Dieser *Aragonit* ist sicher eine sekundäre B. und ist aus k. Lsg. auskrystallisiert, wie es noch heute bei dem Koronder *Aragonit* geschieht. KISS fand 54,097 CaO, 1,832 SrO, 43,214 CO₂ = 99,143, entsprechend 96,534 CaCO₃ u. 2,609 SrCO₃. (Mitt. a. d. mineralog.-geolog. Sammlung des siebenbürg. Nationalmuseums I. 51—80; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 394—96. 15/7. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Ruby Wallach, *Thermische Analyse von Tonen*. Zur Aufklärung der Konstitution der Tone wurden die Bedingungen ihrer Dehydratation auf thermischem Wege ermittelt. Die Temp. der Abspaltung des Verbindungswassers ist eine spezifische Eigenschaft der definierten Silicate und kann dazu dienen, ihre Anwesenheit in Gemischen zu erkennen. Es wurde die Lötstelle eines Platin-Platinrhodiumelementes in die angefeuchtete Tonmasse gebracht, die sich in einem elektrischen Ofen befand, der allmählich auf 1150° erhitzt wurde. Es wurde dann die Temp. des Tones als Abszisse, die Differenz zwischen dieser u. der Ofentemp. als Ordinate graphisch aufgetragen. Reiner *Kaolin* und *Ton (Cézanneerde)* zeigt ein Minimum bei 100° und zwischen 450 u. 600°. Das erste Minimum entspricht der Verdampfung des ungebundenen Wassers, das zweite der Dehydratation des *Kaolinit*s, $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zwischen 900 und 1000° tritt ein kleines Maximum auf, das einer Umwandlung der Tonerde entspricht. Der *Muscovit* hat bei 100° ein sehr schwaches Minimum. Bei 840° ist die Dehydratation beendet. Der *Ton von Fresnes* zeigt dasselbe Bild wie *Kaolin* und reiner *Ton*. Der *Glaukonit* u. der *Ton von Salernes* weisen dagegen kein zweites Dehydratationsminimum auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 48—50. [7/7.*]) MEYER.

Analytische Chemie.

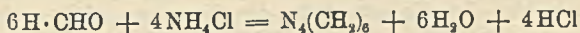
A. Golodetz, *Über Anwendung der Dialyse zu quantitativen Bestimmungen*. Es werden Analysen von Dialysaten physiologischer Fl. mit den früher beschriebenen Apparaten zur quantitativen Dialyse (Chem.-Ztg. 37. 259; C. 1913. I. 1318) angeführt, die ihre Anwendbarkeit für Unterss. physiologischer Fl. zeigen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 315—21. 21/7. [2/5.] Berlin. Chem. Lab. der II. med. Klinik der Charité.) FÖRSTER.

S. Pina de Rubies, *Bestimmung des Härtegrades der sehr harten Wässer*. Durch vergleichende Verss. mit wss. Lsgg. von bekannter Zus. hat Vf. festgestellt, daß es, wenn es sich um die Best. der Härte eines stark mit Kalksalzen, insbesondere mit CaSO₄ beladenen W. handelt, vorteilhaft ist, die Methode von HEHNER oder von WARTHA-PFEIFER anzuwenden. Wenn das W. eine Härte von 40° oder darüber besitzt, so fallen die nach diesen Methoden erhaltenen Resultate weit genauer aus als diejenigen, welche mit Hilfe der Seifenlsg. ermittelt werden. Die Methoden von HEHNER und von WARTHA-PFEIFER sind nicht anwendbar, wenn es sich um Alkalicarbonate oder -dicarbonate enthaltende Wässer handelt. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 266—71. 15/7. [Mai.] Madrid. Lab. f. analyt. Chem. de la Junta para ampliacion de Estudios.) DÜSTERBEHN.

Philip E. Browning und H. D. Minnig, *Die Darstellung von Tellursäure und ein Nachweis für die gleichzeitige Gegenwart von telluriger Säure*. Läßt man freies Chlor auf in W. suspendiertes elementares Tellur einwirken, so löst sich das Tellur nach einiger Zeit vollständig auf und wird zu Tellursäure oxydiert. Wird diese Lsg. alkalisch gemacht und dann mit Essigsäure angesäuert, so bleibt sie klar. Verss. mit Telluraten und Telluriten haben gezeigt, daß diese Probe den Nachweis von 1 mg telluriger S. in Ggw. von 200 mg Tellursäure in 5 ccm gestattet. Zur Darst. der Tellursäure wird die Lsg. auf ein kleines Vol. eingedampft, u. die Tellursäure mit Aceton oder Äthylalkohol ausgefällt. Man kann als Fällungsmittel auch HNO₃ verwenden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 72—73. Juli [Juni] Kent. Chemical. Lab. of YALE Univ.)
JUNG.

W. Herbig, *Über den Nachweis von Chlor in gebleichten Geweben*. Der Nachweis von Hypochloriten u. Chlor in damit gebleichten Geweben ist nur innerhalb der Nähte, d. h. nur an solchen Stellen zu erbringen, wo diese Körper dem Waschwasser gegenüber ihre Existenz behaupten können, aber auch nur dann, wenn die gebleichte Ware nicht mit Antichlor behandelt worden ist. Nach Verlauf von ca. 3 Wochen sind Chlor u. Hypochlorit mit Hilfe der Jodkaliumstärkepapierreaktion überhaupt nicht mehr nachweisbar; dieser Zeitraum kann sich je nach Natur des Gewebes und anderen in Betracht kommenden Verhältnissen verlängern oder verkürzen. Man wird, wenn die Ware nicht nach dem Bleichen mit Antichlor behandelt worden ist, höchstens innerhalb der Naht die Rk. auf Oxy-cellulose, die sich bei dieser langen Einw. gebildet haben muß, anstellen können. (Färber-Ztg. 24. 201—3. 15/5. Chemnitz.)
HÖHN.

Koloman Budai (Bauer), *Methode zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks und des Trimethylamins*. Ammoniak und Trimethylamin lassen sich in der Weise nebeneinander bestimmen, daß die wss. Lsg. der Hydrochloride mit überschüssigem Formalin (mit 10 ccm Phenolphthalein neutralisiert) versetzt und in Ggw. einiger Tropfen Phenolphthaleinindicator mit bekannter Lauge bis zu schwach Rosafärbung titriert wird, woraus sich der Ammoniakstickstoff berechnen läßt. Die mit viel W. verd. Lsg. wird nach dem Ansäuern mit konz. HCl über freier Flamme auf $\frac{1}{3}$ eingedampft. Nach dem Übersättigen der Lsg. mit Lauge wird aus einem Kjeldahlkolben in gewogene S. destilliert. Die Differenz der Zahlen der verbrauchten ccm, multipliziert mit den Zahlen des Stickstoffs 1,4 ($y - x$) mg, ergibt unmittelbar die Stickstoffmenge des tertiären Amins in mg. — Die Best. des Ammoniaks beruht auf seiner Überführung in Hexamethylentetramin. — Hexamethylentetramin gibt bei Dest. mit Alkali in Ggw. von Formol Trimethylamin. — Die Umsetzung:



verläuft in neutralem, bezw. alkal. Medium bei großem Formaldehydüberschuß quantitativ von links nach rechts; der umgekehrte Verlauf der Rk., der ebenfalls quantitativ ist, tritt beim Kochen der wss. Lsg. des Hexamethylentetramins mit verd. S. ein (vgl. HARTUNG, Journ. f. prakt. Ch. 46. 16; C. 92. II. 397). — Die Bestimmungsmethode kommt vor allem beim Studium der autolytischen Prozesse des Glutens und bei Kontrolle der enzymatischen Hydrolysen in Betracht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 107—21. 10/7. [29/5.] Budapest. K. ungar. chem. Reichsanstalt u. Zentralversuchsstation TH. KOSUTÁNY.)
FÖRSTER.

G. Weißenberger, *Über die Bestimmung von CaO neben Ca(OH)₂*. Um CaO neben Ca(OH)₂ zu bestimmen, kann man den Gesamtkalk, die CO₂ und H₂O bestimmen, aus den erhaltenen Zahlen CaCO₃ und Ca(OH)₂ berechnen und die ent-

sprechende Menge CaO vom Gesamtkalk abziehen, der Rest ist freies CaO. Das so gewonnene Resultat kann aber dadurch falsch werden, daß in fast jedem Rohkalk Mg enthalten ist, das sich an der Rk. beteiligt, u. dadurch, daß ein Teil des Ca als Silicat vorhanden ist. Ferner enthält $\text{Ca}(\text{OH})_2$ immer etwas mehr W. als seiner Formel entspricht, und gibt es nur langsam an CaO ab. Die Schwierigkeiten lassen sich umgehen, wenn man direkt die Wägung des von der Substanz nach der Gleichung $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ aufgenommenen Wassers durchführt. Die hierzu notwendige Trocknung der Substanz läßt sich ohne weiteres nicht ausführen, da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bis 120° schon eine merkliche Dampftension hat. Man erhält aber vergleichbare Resultate, wenn man in einem trockenen CO_2 -freien Luftstrom von konstanter Geschwindigkeit bei gleichbleibender Temp. immer eine bestimmte Zeit erwärmt. Die Verwendbarkeit der Methode wurde an künstlichen Gemischen von CaO u. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ geprüft. Die letzten Reste von W. vom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ werden sehr hartnäckig festgehalten. Vollständige Trocknung konnte nicht erzielt werden, weshalb die aus dem Wassergehalt berechneten Werte von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ etwas zu hoch, bzw. die von CaO etwas zu niedrig ausfallen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 192—193. 15/7. Lab. f. anorgan. Chem. K. K. Techn. Hochschule Wien.) JUNG.

K. Bornemann, *Studien über Abröstung von Zinksulfidniederschlägen und über ein neues Mittel zur schnellen Ausflockung dieser Niederschläge aus saurer Lösung. Gegenseitige Fällung zweier Kolloide, angewandt auf ein analytisches Problem.* Das Verf., analytische Zinksulfidniederschläge zum Zweck der Wägung durch einfaches Abrösten in Oxyd überzuführen, wurde nochmals eingehend geprüft. Hierbei ergab sich, daß dieses Verf. mit sehr einfachen Hilfsmitteln, sowie mit großer Exaktheit und Sicherheit leicht und bequem ausgeführt werden kann (über die Technik der Ausführung s. unten). — In schwach saurer Lsg. kann *fein verteiltes oder kolloidal gelöstes Zinksulfid* sehr schnell u. vollständig in leicht filtrierbarer Form *ausgeflockt* werden durch Schwefel, welcher sich in ähnlichem Zustand befindet wie das Zinksulfid, und hergestellt ist durch Fällen von schwefeliger S. mit Schwefelwasserstoff in schwach saurer wss. Lsg. Diese Rk., welche eine gegenseitige Fällung zweier Kolloide vorstellt, wurde qualitativ etwas näher studiert und für die *analytische Zinkfällung mit H_2S speziell aus monochloressig-saurer und essigsaurer Lsg.* nutzbar gemacht, wobei der Zinklsg. vor der Fällung eine gewisse Menge schwefeliger S. in Form von Natriumbisulfid zugesetzt wurde. Es lassen sich mit Hilfe dieses Verf. sehr genaue Zinkbest. ausführen, und zwar in sehr kurzer Zeit; Fällen, Filtrieren und Auswaschen beanspruchen zusammen höchstens 1 Stde. — Die Trennung des Zinks von den Metallen der Eisengruppe wird durch das Mitfällen von Schwefel nicht ungünstig beeinflusst. Allerdings ist bei großem Überschuß der Fremdmetalle die Trennung nicht ganz vollständig, immerhin jedoch so vollständig, daß eine leicht ausführbare einfache Korrekionsbest. genügt, um den Fremdmetallgehalt des Nd. zu ermitteln. — Durch qualitative Verss. wird gezeigt, daß man, ohne die leichte Anwendbarkeit und schnelle Ausführbarkeit des Verf. zu beeinträchtigen, die Versuchsbedingungen derart ändern kann, daß die *Zink-Eisen-Trennung* selbst bei größtem Eisenüberschuß praktisch quantitativ wird und auch die *Zink-Nickel-Trennung* sicher sehr weit geht.

Vorschrift für die Überführung des ZnS -Niederschlages in ZnO :
 1. Das Filter kann ohne den geringsten Fehler bei Ggw. des ZnS -Nd. verascht werden, wenn man entweder die Veraschung in einem flachen offenen Porzellantiegel mit gewöhnlichem Brenner, der mit voller Flamme brennen darf, vornimmt, oder wenn man im Platintiegel gewöhnlicher Form mit einiger Vorsicht auf kleiner, die Tiegelwand höchstens bis zu ganz dunkler Rotglut erhaltender Flamme verascht, oder endlich den Tiegel (gleichgültig ob Porzellan oder Platin) bis zum Verschwinden

der Filterkohle in dem vorderen, höchstens auf ganz dunkle Rotglut erhitzten Teil einer offenen Muffel bringt. Nach völliger Veraschung des Filters ist es ratsam, den offenen Tiegel noch einige Minuten bei der zur Veraschung dienenden niedrigen Temp. zu halten, bis eine eventuelle Graufärbung des Nd. möglichst schwach wird oder ganz verschwindet.

2. Zur vollständigen Zers. des Zinksulfats wird der Nd. jetzt höher erhitzt, am besten auf über 935° (mindestens aber bis in die Nähe von 900°). Diese Erhitzung kann erfolgen: a) bei Anwendung eines Tiegels aus beliebigem Material (Porzellan, Platin oder auch Quarz), α) in einer völlig intakten Muffel mit gewöhnlicher Feuerung, β) in einem elektrisch geheizten Muffel- oder Tiegelofen; 5 bis 10 Min. langes Erhitzen auf ca. 950° führt hierbei unter allen Umständen zum Ziel; wesentliches Überschreiten der Temperaturgrenze von 1000—1050° ist bei Anwendung eines Porzellantiegels nicht ratsam, sofern man Verschlackung zwischen ZnO u. Tiegelglasur vermeiden will; unterhalb 1000° sind auch Quarztiegel brauchbar, γ) mit einer von unten senkrecht gegen den Tiegelboden gerichteten Gasgebläseflamme, welche möglichst heiß u. oxydierend sein muß; der Tiegel ist dabei zu bedecken; 15—20 Min. lange Einw. der Gebläseflamme wird im allgemeinen hinreichen. Dagegen ist die Anwendung eines einfachen Brenners von besonders großen Dimensionen, dessen Flamme den Tiegel ganz einhüllt, u. jedenfalls auch die Benutzung eines Gastiegelofens, bei dem der Tiegel ganz in der Feuerung steht, nicht zugänglich. — b) Bei Anwendung eines Platintiegels allein kann die quantitative Zers. des Zinksulfats auch mit gewöhnlichem Brenner durchgeführt werden; es genügt, den bedeckten Platintiegel 15—20 Min. mit einem guten Teclu- oder Mékerbrenner zu erhitzen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 216—39. 8/7. [27/5.] Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie Aachen.) BLOCH.

A. Wogrinz, *Über die Verwendung von Methylorange als Indicator bei der Titration freier Schwefelsäure in Lösungen von Kupfervitriol.* (Vgl. WOGRINZ, KITTEL, Chem.-Ztg. 30. 1300; C. 1907. I. 508.) HECHT beobachtete, daß freie H_2SO_4 sich neben $CuSO_4$ vorzüglich mit Methylorange titrieren läßt, da die saure Lsg. eine dem Neutralrot ähnliche rotviolette Färbung zeigt, während die neutrale Lsg. hellgrünlichgelb und beim Vorhandensein größerer Mengen von $CuSO_4$ schilfgrün gefärbt ist. Nach FRANZ HALLA gestattet dieser, mit großer Schärfe erfolgende Farbumschlag, freie H_2SO_4 neben $CuSO_4$ zu titrieren, ohne daß ein Mehrverbrauch an Lauge durch Hydrolyse des $CuSO_4$ eintritt. Der zu untersuchenden $CuSO_4$ - H_2SO_4 -Lsg. ist so viel Methylorangelsg. zuzusetzen, daß die Fl., welche nun die obenerwähnte rotviolette Farbe haben soll, keinen von freien Cu-Ionen herührenden grünlichen Stich zeigt. Bei jeder Titration muß gegen Ende des Vers. die Probe lebhaft umgeschwenkt oder gerührt werden, da sich das zunächst entstehende $Cu(OH)_2$ nur langsam wieder auflöst. (Chem.-Ztg. 37. 869. 19/7. Lab. des Gewerbeförderungsamtes Wien.) BLOCH.

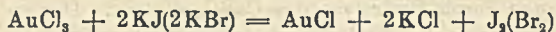
Berthold Koch, *Über Messinganalyse.* Um das Eindampfen der Fl. vor der elektrolytischen Kupferbest. zu vermeiden, gibt der Vf. folgende Vorschrift: 1 g Messingspäne werden in einem 200 ccm fassenden Becherglas in 10 ccm HNO_3 (1,20) unter Erwärmen gelöst; man fügt 15 ccm Schwefelsäure (1:1) zu u. verdünnt auf 150 ccm Fl. Unter Erwärmen der Fl. auf 70° ist die Elektrolyse unter Anwendung von Netzelektroden bei 3 Ampère in 60 Minuten beendet. (Chem.-Ztg. 37. 873—74. 22/7.) JUNG.

Wunder und A. Schapiro, *Trennung des Wolframs vom Thorium, Lanthan, Cerium, Erbium, Didym und der Kieselsäure.* (Vgl. Ann. Chim. analyt. appl. 17. XVII. 2. 54

323; C. 1912. II. 1717.) Trennung von WO_3 und ThO_2 . Man erhitzt die beiden Oxyde bis zum konstanten Gewicht, mischt sie mit 5 g Soda, schm. die M. während einer Stunde, nimmt mit W. auf, kocht 20 Minuten lang unter Zusatz von Soda, filtriert, glüht den Nd. und fällt im Filtrat das WO_3 durch Mercuronitrat in schwach salpetersaurer Lsg. Das auf dem Filter verbliebene ThO_2 erwies sich vor dem Glühen als unl. in 5%ig. h. HCl. — Trennung von WO_3 und La_2O_3 . Erfolgt in der gleichen Weise wie beim WO_3 und ThO_2 . Das auf dem Filter verbleibende La_2O_3 ist in h. 5%ig. HCl völlig l. — Trennung von WO_3 und Ce_2O_3 . Die beiden Oxyde müssen einzeln bis zum konstanten Gewicht erhitzt werden. Im übrigen verfährt man wie bei der Trennung des WO_3 vom ThO_2 . — Trennung von WO_3 und ErO . Die Filtration der sodaalkal. Fl. hat in der Kälte zu erfolgen. Man löst das ErO in h. 5%ig. HCl und fällt es aus der Lsg. durch NH_3 wieder aus. — Trennung von WO_3 und Di_2O_3 . Die beiden Oxyde müssen getrennt bis zum konstanten Gewicht erhitzt werden. Im übrigen verfährt man wie bei der Trennung von WO_3 und ErO .

SiO_2 wird aus der sodaalkal. Lsg. durch überschüssiges Ammoniumnitrat quantitativ gefällt, doch läßt sich diese Fällung zur Trennung von WO_3 und SiO_2 nicht verwerten. Es stellte sich heraus, daß einerseits das WO_3 in Ggw. eines großen Überschusses von Ammoniumnitrat durch Mercuronitrat nicht, andererseits das SiO_2 in Ggw. von WO_3 durch das Ammoniumnitrat nur unvollständig gefällt wird. Eine Trennung von WO_3 , Al_2O_3 und SiO_2 läßt sich daher nur wie folgt ausführen. Die betreffende Lsg. versetzt man mit Ammoniumnitrat zwecks Fällung des Al_2O_3 . Der resultierende Nd., welcher das Al_2O_3 und einen Teil der SiO_2 enthält, wird geglüht, gewogen, mit HF und einigen Tropfen H_2SO_4 behandelt, geglüht und wieder gewogen. Man erhält so das Al_2O_3 und aus der Differenz der beiden Wägungen die Menge an mitausgefallener SiO_2 . Im Filtrat fällt man das WO_3 durch Mercuronitrat, behandelt das Mercurowolframmat ebenfalls mit HF und H_2SO_4 und erhält so das WO_3 und eine weitere Menge mitgerissener SiO_2 . Schließlich ermittelt man in dem neuen Filtrat den Rest der SiO_2 in üblicher Weise. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 257—60. 15/7. Genf. Lab. von DUPARC.) DÜSTERBEHN.

Viktor Lenher, *Die volumetrische Bestimmung von Gold*. (Vgl. S. 228.) Mittels schwefiger S. ist die volumetrische *Goldbestimmung* leicht und genau ausführbar. Wird AuCl_3 mit KJ, bezw. KBr behandelt, so wird nach der Gleichung:



Jod, bezw. Brom in Freiheit gesetzt, welches mit SO_2 titriert werden kann. Wird AuCl_3 mit MgCl_2 oder NaCl behandelt, so erhält man gelbgefärbte Lsgg., die durch SO_2 zum farblosen oder AuCl -Zustand titriert werden können. Eine große Reihe von Analyseergebnissen beweisen die Genauigkeit der Bestst. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 733—36. Juni. [27/3.] Madison. Wis. University of Wisconsin.)

STEINHORST.

B. Grünwald, *Ein neues Verfahren zur Untersuchung und zum Studium des Portlandzements*. Wird *Portlandzement* mit W. u. CO_2 unter Druck behandelt, so geht die freie Magnesia, sowie ein Teil des Kalkes in Lsg. Die Lsg. wird filtriert, ein aliquoter Teil mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl u. Methylorange titriert u. das CaO in derselben Lsg. gravimetrisch bestimmt. Die Differenz ergibt die Menge an MgO . Zur Kontrolle wird MgO in der Lsg. noch gravimetrisch bestimmt. Bei diesem Verf. wird die gesamte freie Magnesia extrahiert. Verss. haben gezeigt, daß die Ca-Verbb. im Zement leichter zersetzlich sind, als die entsprechenden Mg-Verbb., wodurch die Zers. der letzteren durch CO_2 einen analytisch nur unbeträchtlichen Wert annimmt. Die Zers. mittels CO_2 hängt ausschließlich von den Ca-Verbb. im Zement

ab. Es zeigte sich, daß der Kalk des Zementes eine größere Lösungsgeschwindigkeit gegen CO_2 hat, und daß er ein doppeltes Lösungskonzentrationsmaximum mit CO_2 ergibt. Dieses abnorme Verhalten beweist die Verschiedenheit des Zementkalkes von jedem anderen Kalk und muß seine Ursache in der Konstitution des Portlandzementes haben. Auf analytischem Wege wurde festgestellt, daß durch CO_2 unter Druck ein Teil des Kalkes aus dem Zement dermaßen extrahiert werden konnte, daß nach einer gewissen Zeit eine Höchstextraktion erzielt wurde, und der weitere Zuwachs nur unbedeutend war. Ungefähr $\frac{2}{3}$ des gesamten Kalks wurden extrahiert, das beweist, daß $\frac{1}{3}$ des Kalks in verschiedener und stärkerer Bindung vorhanden sein muß, als die anderen zwei Drittel. Ferner wurde gefunden, daß die mittels CO_2 erhaltene Lsg. stets Kieselsäure in konstantem Verhältnis zum CaCO_3 in der Lsg. enthielt. (Chem.-Ztg. 37. 885—86. 24/7. Chem. Inst. Univ. Michigan.)

JUNG.

Siegfried Hilpert und Ludwig Wolf, Antimonpentachlorid als Reagens für die Untersuchung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Antimonpentachlorid gibt in Tetrachlorkohlenstofflsg. mit aromatischen KW-stoffen charakteristische Färbungen, die sich unter geeigneten Bedingungen als empfindliche Rkk. verwenden lassen. Am besten löst man die zu untersuchende Substanz (ca. 0,1 g in 1—2 ccm CCl_4 u. versetzt tropfenweise mit einem Gemisch von 1 Vol. SbCl_5 und 2 Vol. CCl_4 . — *Benzol* (thiophenfrei) gibt gelbe bis gelbrote Farbtöne, die sich (besonders verdünntere Lsgg.) lange unzers. halten. Handelsbenzol dagegen liefert nur momentan eine Gelbfärbung, welche sofort in Schmutzgrün umschlägt; nach kurzer Zeit entsteht ein dunkler Nd. Bei Ggw. von 0,3 mg *Thiophen* im ccm Bzl. wird die anfangs rotgelbe Lsg. langsam grünlich; bei 3 mg erhält man nach wenigen Sekunden eine braungrüne Suspension. Durch die Farbe des Nd. kann man *Thiophen* von *Carbazol* unterscheiden, wofür bekanntlich Isatin-Schwefelsäure nicht brauchbar ist.

Während Diphenyl noch die Rk. des Bzl. zeigt, tritt bei kondensierten Kernen eine zunehmende Vertiefung des Farbtontons auf. Verd. *Naphthalin*lsg. wird gelbbraun, und nach wenigen Sekunden fällt ein dunkellila Nd., der sich in wenig Chlf. mit gleicher Farbe löst und bei stärkerer Verd. unter plötzlichem Umschlag entfärbt wird. — *Inden* fällt selbst aus verd. Lsgg. momentan als bläulich dunkelroter Nd., der sich auch in Chlf. löst, aber bei stärkerer Verd. nicht sofort entfärbt wird. — *Anthracen* gibt einen intensiv grünen Nd. (empfindlicher Nachweis). Chlf. ist als Lösungsmittel nicht geeignet. — *Phenanthren* gibt eine braune Färbung; man kann neben 0,1 g Phenanthren noch 0,0008 g Anthracen mit Sicherheit erkennen. — *Carbazol* liefert eine ähnliche Rk. wie Anthracen (heller grün). — Sehr gut läßt sich *Anthrachinon* auf Reinheit prüfen. Man erhält beim ersten Tropfen Gelbfärbung, dann einen zinnoberroten Nd.; Chlf. bewirkt Entfärbung u. größtenteils Lsg. Es lassen sich geringe Mengen beigemischt Anthracen wie auch Carbazol erkennen. — Die bräunliche Färbung des Phenanthrens wird erst bei 3—4% sichtbar. — Phenanthrenchinon gibt tiefrote Färbung. — Grüne Additionsprodd. liefern *Diphenylmethan*, *Triphenylmethan* und *Fluoren*. — Substituenten verändern die Färbung; Methylgruppen verschieben den Ton von Rot nach Lila. Halogen verändert die Farbe wenig; *Triphenylchlormethan* gibt ein gelbes Additionsprod. Nitro-, Amino- und Carboxylgruppen bewirken im allgemeinen eine starke Aufhellung des Tones bis Gelb und Weiß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2215—18. 12/7. [21/6.] Berlin. Anorg. Lab. d. Techn. Hochschule.)

JOST.

H. Rosset, Identifizierung der Benzolkohlenwasserstoffe. Die Benzol-KW-stoffe, wie Xylol, Toluol und Bzl., geben mit gewissen Fl., u. a. 90%ig. A., sogenannte Doppelgemische, die, wenn man dieselben Verhältnisse von A. und KW-stoff an-

wendet, bei der Best. der Mischbarkeitstemp. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 49; C. 1913. I. 1237) wesentlich verschiedene Mischbarkeitskurven liefern und in gewissen Fällen zur Erzielung einer praktisch erreichbaren Mischbarkeitstemp. eine Abänderung des Mischungsverhältnisses zwischen A. und KW-stoff nötig machen. So zeigt z. B. ein Gemisch von 5 ccm eines 90,5—89,2%ig. A. und 5 ccm KW-stoff nur beim Lg. und PAe. eine Mischbarkeitstemp. zwischen 0 und 50°, während Xylol, Toluol und rektifiziertes Bzl. des Handels ein Gemisch von 5 ccm A. und 10 ccm KW-stoff, Bzl. für Kryoskopie ein solches von 5 ccm A. und 15 ccm KW-stoff verlangen. — Die reinen Prodd. und solche, die zu 5% verfälscht sind, geben gleichfalls deutlich verschiedene Kurven. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 260—62. 15/7.)

DÜSTERBEHN.

Henry L. Smith, *Die Bestimmung von Tannin in Tee*. 10 g Tee werden mit 800 ccm W. $\frac{1}{3}$ Stde. gekocht, h. filtriert, u. die Blätter mit 200 ccm sd. W. nachgewaschen; nach dem Abkühlen wird auf 1000 ccm aufgefüllt. 50 ccm der k. Lsg. werden zur Entfernung des Kaffeins 4mal mit je 30 ccm Chlf. ausgeschüttelt; dann wird die Fl. auf etwa $\frac{1}{3}$ eingengt, und aus der noch h. Fl. das Tannin nach CHAPMAN (J. Inst. Brewing 15. 360 [1909]) durch Zusatz von 50 ccm einer gesättigten Lsg. von Cinchoninsulfat ausgefällt. Nach einigen Stunden wird der Nd. in einem mit Asbest beschickten Goochtiigel gesammelt, mit halbgesättigter Cinchoninlg. gewaschen, abgesaugt, zunächst über H_2SO_4 im Vakuum, und dann bei 100° getrocknet u. gewogen. Der mit Asbest beschickte Tiegel ist vorher mit halbgesättigter Cinchoninlg. zu waschen, bei 100° zu trocknen und zu wägen. Durch Verss. wurde festgestellt, daß der Nd. 4,3% N, entsprechend 45,1% Chinchonin u. 54,9% Tannin enthält. Bei 7 Proben Tee betrug das Gewicht des aus 50 ccm Lsg. erhaltenen Nd. 0,104—0,155 g, u. der Gehalt an Tannin 11,6—16,9%. (The Analyst 38. 312—16. Juli [4/6*].)

RÜHLE.

C. F. Muttelet, *Untersuchung von Konfitüren, Gelees und Marmeladen*. Die Unters. zerfällt allgemein in 3 Abteilungen: 1. Die saccharimetrische Prüfung zwecks Best. des Gehaltes an Saccharose, Glucose und Lävulose; — 2. die chemische Unters. zwecks Best. von W., Asche, Säure etc., wobei gleichzeitig auf Verfälschungen wie Farbstoffe, Konservierungsmittel, künstliche Süßstoffe etc. geprüft wird; — 3. die mikroskopische Unters. zur Feststellung der verwandten Frucht. — Bei der saccharimetrischen Prüfung hält sich Vf. genau an seine früher mitgeteilte Methode (vgl. Ann. des Falsifications 6. 138; C. 1913. I. 1787), bei der mkr. Unters. an die Methode von COLLIN (Ann. des Falsifications 4. 613; C. 1912. I. 686.) — Chemische Untersuchung: Unlösliches. Zweimal je 25 g der Probe werden mit 150—200 ccm W. $\frac{1}{2}$ Stde. unter kräftigem Schütteln heiß ausgezogen. Alsdann filtriert man durch ein gewogenes Filter, wäscht mit sd. W. an der Pumpe aus, trocknet u. wägt. Summe der beiden Resultate $\times 2 = \%$ Unlösliches. — Zur chem. Unters. stellt man sich eine Stammlsg. M her, durch Auffüllen der vereinigten Filtrate von der Best. des Unlöslichen auf 500 ccm 100 ccm = 10 g Ausgangsmaterial. Zur Best. des Trockenextraktes werden 20 ccm der Lsg. in einer Pt-Weinschale abgedampft; man kann den Extraktgehalt jedoch auch aus der D. der Lsg. mittels der WINDISCHEN Tabelle berechnen. Zuckerfreier Trockenextrakt = Trockenextrakt — Summe der bei der saccharimetrischen Prüfung gefundenen Zucker. — Best. der Feuchtigkeit. Sie wird entweder berechnet durch Subtraktion von % Unlösliches + Trockenextrakt von 100 oder durch Trocknen von 5 g des Ausgangsmaterials nach dem Mischen mit frisch geblühtem Bimsstein 12 Stdn. im Vakuum bei 60—70°. — Best. und Unters. der Asche. 100 ccm M. werden zur Trockne verdampft, der Rückstand wird nach

vorsichtigem Verkohlen in der Muffel weiß gebrannt. Nach dem Wägen löst man in einigen cem sd. W., versetzt mit 10 cem $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 und kocht $\frac{1}{4}$ Stde. lang unter Ersatz des verdampfenden W. Zurücktiteren mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH (Indicator Phenolphthalein). Differenz = Alkalität der Asche. Berechnen auf 100 g des Ausgangsmaterials in cem $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — Best. der Säure: a) Gesamtsäure. Ist nur wenig flüchtige S. vorhanden, arbeitet man mit der Lsg. M. unter Titration von 100 cem mit $\frac{1}{20}$ -n. KOH. Bei einem größeren Gehalte an flüchtigen SS. reibt man 10 g der ursprünglichen Probe mit 50—75 cem W. an, gießt durch Glaswolle und titriert. — b) Nicht flüchtige Säure. 100 cem M. werden zur Trockne verdampft, Rückstand in h. W. lösen und titrieren. Berechnen auf 100 g des Ausgangsmaterials in cem n. H_2SO_4 . Zur Berechnung auf Citronensäure multipliziert man mit 0,070, für Äpfelsäure benutzt man den Faktor 0,067. — c) Flüchtige Säure. Sie ist = Gesamtsäure — nicht flüchtige S. Wird ausgedrückt in cem n. H_2SO_4 verbraucht für 100 g der Probe. Größerer Gehalt an flüchtiger S. macht die Ware verdächtig der Konservierung mit Ameisensäure, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß Erdbeeren natürlich Ameisensäure enthalten. Die Trennung der nicht flüchtigen SS. erfolgt nach einer früher mitgeteilten Methode des Vf. (Ann. des Falsifications 2. 383; C. 1910. I. 376.) In einer anderen Probe von M. bestimmt man zum Schlusse noch Farbstoffe, Konservierungsmittel, künstliche Süßstoffe, Gelatine u. Gelose nach den üblichen Methoden. (Ann. des Falsifications 6. 321—28. Juni. Paris. Laboratoire central de la Répression des Fraudes) GRIMME.

E. Reuchlin und F. Rachel, *Beiträge zur Käseuntersuchung*. Es sind die zum Kapitel „Käse“ der Vereinbarungen (vgl. WEIGMANN, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 131; C. 1912. II. 946) vorgeschlagenen Untersuchungsverfahren einer eingehenden Nachprüfung unterzogen worden. Das Ergebnis der Unterss., die eingehend beschrieben werden, ist: 1. die von SIEGFELD (Milchwirtschaft). Zentralblatt 6. 352; C. 1910. II. 842) empfohlene Wasserbest. gibt in kürzerer Zeit als die bisher üblichen Verf. mit diesen gut übereinstimmende Werte. — 2. Bei der von BUTTENBERG u. KOENIG vorgeschlagenen Trocknung (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 19. 475; C. 1910. II. 113) ohne Verteilungsmittel bei 105° werden häufig zu niedrige Werte erhalten. — 3. Bei der direkten Wasserbest. nach MAI u. RHEINBERGER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 125; C. 1912. II. 962) werden unter sich gut übereinstimmende Werte erhalten, gegenüber dem indirekten Verf. dagegen ohne erkennbare Regelmäßigkeit häufig niedrigere oder höhere Werte. — 4. Das bei dem Verf. zu 3. erhaltene alkal. Destillat scheint durch titrimetrische Best. des NH_3 , ein Mittel zu bieten, den Reifegrad des Käses festzustellen. — 5. Die Fettbest. nach FARNSTEINER (Bericht Hamburg 1900/1902; Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 7. 105) gibt mit dem Verf. von BONDZYSKI-RATZLAFF (vgl. KOOPER, S. 458) gut übereinstimmende Werte. Wegen aller Einzelheiten, sowie wegen der Untersuchungsergebnisse zahlreicher Proben Käse vgl. Original. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 20—38. 1/7. [19/4.] Nahrungsm.-Unters.-Amt d. Landwirtschaftskammer f. d. Prov. Brandenburg.) RÜHLE.

André Guillaumin, *Bestimmung des Harnstoffs im Blut durch Natriumhypobromit (Quecksilber- und Wasserureometer)*. Vf. hat die Best. vergleichsweise in einem YVONSchen Hg-Ureometer und in einem MOREIGNESchen Wasserureometer ausgeführt, wobei der innere Durchmesser der Röhren des App. derart gewählt wurde, daß 1 cem Gas eine Höhe von 4 cem einnahm, so daß $\frac{1}{10}$ cem gut abgelesen werden konnte. Es ergab sich, daß beide App. zur Best. des Harnstoffs im Blut dienen können, wenn unter Einhaltung der bei der Best. derart kleiner Harnstoffmengen erforderlichen Vorsicht gearbeitet wird. Voraussetzung ist, daß

das gefundene Resultat mit einer Kontrollbest. einer titrierten Harnstofflsg. von annähernd gleichem Gehalt verglichen wird. Bei Verwendung des Hg-Ureometers ist die von GRIMBERT und LAUDAT vorgeschlagene Korrektion (S. 385) in Anrechnung zu bringen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 64—70. 16/7.) DÜSTERBEHN.

A. Krüger, *Über die quantitative Bestimmung der Benzoesäure im Hackfleisch.* Nach Besprechung der über die Best. der Benzoesäure vorliegenden Literatur und von eingehenden Vorvers. des Vf. wird folgendes Verf. zur quantitativen Best. angegeben: 50 g Hackfleisch werden in einem Rundkolben von 500 ccm Inhalt mit 45 ccm 70%ig. H_2SO_4 übergossen; der Kolben wird in einen zur Wasserdampfdest. eingerichteten App. eingefügt u. vorsichtig, bis die Mischung klar geworden ist, erhitzt. Darauf werden 500 ccm in etwa $1\frac{1}{4}$ Stdn. derart abdestilliert, daß sich die Menge der Fl. im Kolben nicht wesentlich ändert. Das Destillat wird filtriert, mit NaOH schwach alkal. gemacht, zu einem kleinen Raumteil eingengt und in einer Porzellanschale von 100 ccm Inhalt auf dem sd. Wasserbade mit kalt gesättigter $KMnO_4$ -Lsg. in kleinen Anteilen bis zur bleibenden Rotfärbung (5 Min.) versetzt. Der Überschuß an $KMnO_4$ wird mit Na_2SO_3 -Lsg. entfernt u. die Fl. auf etwa 150 ccm eingengt. Ausgeschiedener MnO_2 wird dann mittels kaltgesättigter Na_2SO_3 -Lsg. und verd. H_2SO_4 aufgelöst. Die so erhaltene Lsg., die 15—20 ccm betragen soll, wird 3-mal mit einer ihr gleichen Menge Ä.-PAe. ausgeschüttelt, die vereinigten Auszüge 3-mal mit W. gewaschen und durch Schütteln mit wenig Tragantpulver entwässert. Dann läßt man in gewogener Glasschale verdunsten, trocknet 2 Stdn. über Natronkalk u. wägt. Werden weniger als 30 mg gewogen, so ist das Ergebnis erfahrungsgemäß zu hoch; es ist dann durch Sublimation (vgl. POLENSKE, Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 38. 149; C. 1911. II. 1179) ein einwandfreies Ergebnis zu erhalten. Zur Kontrolle wird der Schaleninhalt nach Lsg. in neutralem A. mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. Phenolphthalein titriert. Zum Zwecke des qualitativen Nachweises genügt es, 200 ccm Destillat aufzufangen; dieses wird mit 100 ccm Bzl. ausgeschüttelt und dem Bzl. die S. mit etwa 20 ccm sehr verd. Na_2CO_3 -Lsg. entzogen; das Bzl. dient zu einer nochmaligen Ausschüttelung des Destillates. Die alkal. Benzoatlsg. wird auf dem Wasserbade tropfenweise mit 5%ig. $KMnO_4$ -Lsg. versetzt bis zur bleibenden Rotfärbung, diese mit Na_2SO_3 eben zerstört, vom MnO_2 filtriert und in der die Benzoesäure in sehr reiner Form enthaltenden Lsg. die S. in bekannter Weise nachgewiesen. Wegen Einzelheiten vgl. Original. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 12—20. 1/7. [6/4.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

Giacomo Tellera, *Das Lanolin und seine Untersuchung zum Nachweis mineralischer Kohlenwasserstoffe.* Als einfaches Verf. zum Nachweis von Vaselinezusatz im Lanolin empfiehlt Vf., 1 g Substanz in 15 ccm w. Ä. zu lösen, nach dem Erkalten von ausgeschiedenem Stearin zu filtrieren und dann 5 ccm absoluten A. zuzufügen. Lanolinlsg. mit 3—4% Vaseline geben sofort eine flockige Abscheidung, mit 1—2% erst nach $\frac{1}{2}$ Stde. Rohes Lanolin gibt infolge seines Stearingehaltes auch eine leichte Trübung, reines Lanolin bleibt völlig klar. (Boll. Chim. Farm. 52. 1—4. Januar. Mailand. Chem. Lab. Viale Lodovica.) GUGGENHEIM.

Hans Kreis und Emil Roth, *Verfahren zum Nachweis von Rüböl.* Es wurde die fraktionierte Fällung (vgl. KREIS u. ROTH, Chem.-Ztg. 37. 58; C. 1913. I. 659) zum Nachweis von Rüböl in Olivenöl benutzt; angewendet wurde dabei das früher (vgl. KREIS u. ROTH, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 81; C. 1913. I. 851) angegebene Verf. der Verseifung; die erhaltenen Fettsäuren wurden in 100 ccm 95%ig. A. gel., die sd. Lsg. mit einer sd. Lsg. von 1,5 g Bleiacetat in

50 ccm A. versetzt, nach dem Stehen über Nacht die Pb-Seifen scharf abgesaugt, 3-mal mit A. gewaschen und durch Kochen mit 5%ig. HCl zers. Nach dem Erstarren der Fettsäuren wird deren F. bestimmt (Fraktionsschmelzpunkt); er wurde im Mittel für Olivenöl zu 51° (14 Proben; 50,5—54,5°), für Rüböl zu 30° (2 Proben; 29—30°) festgestellt. Der Fraktionsschmelzpunkt von Olivenöl wird durch Zusatz von Rüböl erniedrigt, und zwar für je 5% Rüböl um etwa 1°. Eine genaue Best. des Gehaltes an Rüböl ist danach nicht möglich, wohl aber eine annähernde Schätzung, wobei die oben angegebenen FF. zugrunde zu legen sind. Bei geringen Beimengungen von Rüböl zu Olivenöl (Fraktionsschmelzpunkt wenig unter 50°) empfiehlt es sich, die durch fraktionierte Fällung mit 1,5 g Bleiacetat erhaltenen Fettsäuren aus je 20 g Öl in 100 ccm A. zu lösen und erneut mit 1 g Bleiacetat in 50 ccm A. zu fällen; das Filtrat von der ausgeschiedenen Pb-Seife ist durch Abdampfen von A. zu befreien und der Rückstand mit 5%ig. HCl zu zers.; die dabei aus Olivenöl erhaltenen Fettsäuren schmelzen bei etwa 47°, aus Rüböl bei 24—25°; die Fettsäuren aus Rübölgemischen sind bei gewöhnlicher Temp. mehr oder weniger weich u. schmelzen weit unter 47°. Es liegt hierin ein untrügliches Mittel zum Nachweis kleiner Mengen Rüböl in Olivenöl. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs. u. Genußmittel 26. 38—42. 1/7. [22/4.] Basel-Stadt. Lab. des Kantonchemikers.)

RÜHLE.

Hugo Mastbaum, *Über Wachsuntersuchung*. Vf. wendet sich gegen eine Bemerkung W. HERBIGS (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 101), daß er, MASTBAUM, ein altbekanntes Verf. zur Darst. alkoh. KOH als etwas Neues beschrieben habe. In der betreffenden Notiz (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 232. 260; C. 1913. I. 851) hat aber Vf. selbst auf die gleiche von ihm früher schon (Ztschr. f. angew. Ch. 16. 651; C. 1903. II. 470) angegebene Vorschrift hingewiesen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 164. Juli. Lissabon.)

ROTH-Cöthen.

Carlo Martini, *Über den Nachweis des Safrans in den Nahrungsmitteln*. (Giorn. Farm. Chim. 62. 297—304; Boll. Chim. Farm. 52. 37—41. — C. 1913. I. 1068.)

GUGGENHEIM.

Theodor Hausmann, *Über das Urobilin und seinen Nachweis mit Hilfe der Chloroformextraktion des mit Kupfersulfat versetzten Harns*. Die Rk. beruht auf der Tatsache, daß das Urobilinogen des Harns durch Zugabe von CuSO_4 sofort zu Urobilin oxydiert wird. Dieses Urobilin liegt in einer durch Chlf. extrahierbaren Modifikation vor. Zum Nachweis werden 10—20 ccm Harn mit 1—2 ccm einer 10%ig. CuSO_4 -Lsg. versetzt u. mit 2 ccm Chlf. vorsichtig ausgeschüttelt. Das Chlf. färbt sich dabei rosa, orange oder kupferrot. Bei stark saurem Harn ist die Farbe eine gelbe. Nach Zusatz konz. Lsg. von FeSO_4 , Zn-Acetat, ZnSO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ statt CuSO_4 bleibt der Chlf.-Extrakt ungefärbt, Pb-Acetat, HgCl_2 , Phosphorwolframsäure geben starke Fällungen, welche die Extrahierbarkeit des Chlf. stören, wiewohl eine geringe Menge mit Chlf. extrahierbar ist. Zur völligen Extraktion ist das Ausschütteln mit Chlf. mehrmals zu wiederholen. Setzt man dem Harn vorher Formaldehyd oder Dimethylaminobenzaldehyd zu, so wird die Umwandlung des Urobilinogens in Urobilin durch CuSO_4 behindert. Im Chlf.-Extrakt findet sich natives Urobilin und nicht die Cu-Verb. Es läßt sich aus dem Chlf. mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH wieder extrahieren. Diese alkal., wss. Lsg. zeigt alle Eigenschaften einer Urobilinslg. (Adsorptionsstreifen, Fluorescenz mit alkoh. Zn-Acetat). Beim Stehen an der Luft u. bei der Einw. von Oxydationsmitteln verändert sich das Urobilin, H_2O_2 ist ohne Einw. Zur *quantitativen Best. des Urobilins* wird der Trockenrückstand des Chlf.-Extrakts mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH aufgenommen, mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl zurücktitriert u. die Differenz mit 0,0062 multipliziert. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 13. 373—99. 17/6. Rostock. Med. Poliklinik.)

GUGGENHEIM.

C. J. Reichardt, *Zum Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn*. Vf. berichtet über einen Fall aus seiner Praxis, wo der frische Harn trotz Gehalt an Gallenfarbstoffen keine Rk. darauf gab. Erst nach 24stündigem Stehen waren durch Einw. von Luft und Licht und event. bakterielle Tätigkeit die Chromogene so weit zerstört, daß die Gallenrkk. sichtbar wurden. (Pharmaz. Ztg. 58. 591—92. 26/7. Russdorf.) GRIMME.

Sigmund Waldbott, *Ausfällung von Alkaloiden mittels Lloyds Reagens*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat das von LLOYD zur Ausfällung von Alkaloiden aus Fullererde hergestellte Präparat näher untersucht. Die Zus. der im wesentlichen aus wasserhaltigem *Aluminiumsilicat* bestehenden Verb. ist: H_2O 17,41%, SiO_2 55,30%, Al_2O_3 9,82%, Fe_2O_3 14,18%, CaO 1,58%; CO_2 %-Gehalt ist nicht bestimmt. Eine Erhitzung auf 130° vermag die Eigenschaften des Präparates nicht herabzusetzen, wohl aber eine Erhitzung auf Rotglut. Wird die Verb. mit HCl eingedampft oder mit konz. HNO_3 , bezw. aqua regia behandelt, so tritt ebenfalls keine schädigende Wrkg. ein. Der Prozeß beruht darauf, daß die Gallerte sich schlecht filtrieren läßt und auch schwer absitzt, bei Zusatz von SS. oder einem Alkaloid aber sofort ausfällt. Beim Eintrocknen schrumpft die Verb. auf ein kleines Volumen ein, bei Berührung mit W. nimmt dieselbe ihre ursprüngliche Form wieder an. Mittels der Verb. kann auch $BaCl_2$, Bleiacetat, Zinksulfat etc. ausgefällt werden. Vf. hat gefunden, daß feiner, blauer Ton aus den Cincinnatibügeln nach dem Behandeln mit HCl die gleiche Wrkg. auf Alkaloidsalze hervorruft, wenn auch etwas langsamer als das LLOYDsche Reagens. Kolloidale Kieselsäure oder kolloidales Arsentrisulfid fallen ebenfalls leicht Chininsulfat aus. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 837—38. Juni. Cincinnati, Ohio. Ohio Mechanics Institute.) STEINHORST.

Louis Allen, *Zur Bestimmung von Hartasphalt in Mineralien mittels Normalbenzin*. Veranlaßt durch ein Attest von URBELOHDE, nach dem bei der Best. des Hartasphaltes mit Normalbenzin in einem Zylinderöl auch Paraffin mit ausgefallen sei, das durch Ausziehen mit A. entfernt wurde, hat auch Vf. das aus einem Zylinderöl abgeschiedene Prod. (0,2%) mit absolutem A. behandelt und ihm so viel paraffinartige Bestandteile entzogen, daß zuletzt an Asphalt nur 0,018% übrig blieben. Hiernach erscheint es nötig, bei Unterss. auch den in Bzn. unl. Asphalt auf seine Beschaffenheit zu prüfen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 192. August. Hamburg. Speziallab. für die Öl- und Fettind.) ROTH-Cöthen.

Technische Chemie.

M. Fort, *Die neuesten Fortschritte auf dem Gebiete der Neutralsalzreaktionen*. Die sogen. *Neutralsalzreaktionen*, umkehrbare Rkk. zwischen dem Salz einer starken S. mit einer schwachen S., wobei die starke S. frei wird, werden besprochen, und es wird auf ihre Bedeutung für die Technik hingewiesen. (Chem. News 108. 1—3. 4/7. Technical College. Bradford.) JUNG.

E. J. Pranke, *Fabrikation und Verwendung von Cyanamid*. Vortrag über die technischen Darstellungsmethoden u. die Verwendung von Cyanamid. (Chem. News 107. 292—93. 20/6. u. 306—7. 27/6.) JUNG.

M. Strauss, *Ortizon, ein neues Wasserstoffsperoxydpräparat in fester Form*. Ortizon ist eine chemische Verb. von 36 Gewichtsteilen chemisch reinen H_2O_2 mit 64 Teilen Harnstoff; es reagiert neutral; es wird granuliert hergestellt oder mit

Amylum in die Form von Wundstiften gebracht, auch zu Mundwasserkugeln verwendet. — Hersteller: Farbenfabriken FRIEDR. BAYER & Co. (Allg. Med. Central-Zeitung 1913. Nr. 8. 3 Seiten.)
BLOCH.

A. Heinecke, *Über feuerfestes Porzellan*. Während der Handel als „feuerfest“ ein Gebrauchsgeschirr bezeichnet, welches beim Erhitzen auf der Kochvorrichtung nicht leicht zum Zerspringen neigt, hat die Technologie für diese Art von Widerstandsfähigkeit die Bezeichnung „feuerbeständig“. Dagegen bezeichnet die keramische Technologie einen Ton als „feuerfest“, wenn sein F. über dem des SK 26 liegt. Der Vf. berichtet nun von Porzellanen oder porzellanartigen Massen, deren F. bedeutend höher liegt, als der von Ton von so geringer Feuerfestigkeit. Die Feuerfestigkeit des Hartporzellans wird durch die Einführung einer innigen Mischung von Tonerde und gebranntem Kalk in die Masse erheblich gesteigert. (Sprechaal 46. 433—34. 17/7.)
BLOCH.

P. Goerens, *Über den Einfluß der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften von kalt bearbeitetem Flußeisen*. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 65; C. 1913. I. 1310.) Durch das Ausglühen von mechanisch gebärtetem Eisen können die ursprünglichen Eigenschaften wieder erlangt werden. Solange die Glühtemp. unterhalb 520° bleibt, kann auch durch andauerndes Ausglühen die Wrkg. der Kaltformgebung nicht beseitigt werden. Oberhalb 520° dagegen kann in wenigen Minuten der ursprüngliche Zustand wieder hervorgerufen werden. Bei verschiedenen zusammengesetzten Materialien lag diese Temp. der sprunghaften Veränderung stets zwischen 520 und 560°. Der Einfluß der Glühdauer tritt gegen denjenigen der Glühtemp. bei hoher Temp. zurück, so daß zur Erzielung einer bestimmten Wrkg. kurzes Glühen bei hoher Temp. nicht durch verlängertes Ausglühen bei niedrigerer ersetzt werden kann. Bezüglich der einzelnen Verss., welche den Einfluß des Glühens auf die Festigkeitseigenschaften, die Biegefähigkeit, die D., die elektrische Leitfähigkeit, die magnetischen Eigenschaften, die thermoelektrischen Eigenschaften, die Lösungsgeschwindigkeit in verd. H₂SO₄, das Lösungspotential, die Struktur von kohlenstoffarmem (0,08% C) Thomasflußeisendraht betrafen, muß auf das Original mit seinen Tabellen u. Diagrammen verwiesen werden. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 226—33. 8/5. 260—70. 8/6. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.)
GROSCHUFF.

E. d'Amico, *Über den Einfluß des Phosphors auf die Eigenschaften des Flußeisens*. Vf. untersuchte eine Reihe von Elektrostählen mit Phosphorgehalten bis 1,24% im naturharten, ausgeglühten u. abgeschreckten Zustand. Die Härte steigt ungefähr proportional dem Phosphorgehalt (um etwa 12 BRINELLSche Einheiten für je 0,1% P). Die Elastizitätsgrenze wird ebenfalls erhöht (um etwa 2,7 kg/qmm für je 0,1% P). Die Zugfestigkeit wird bis etwa 0,5% P gesteigert; bei höheren Gehalten sinkt die Festigkeit wieder. Dehnung und Kontraktion werden bei geringeren P-Gehalten entsprechend der Festigkeitszunahme verringert und sind bei höheren P-Gehalten praktisch gleich Null. Die spezifische Schlagarbeit sinkt mit dem P-Gehalt; über 0,24% ist das Material sehr spröde. Der elektrische Leitungswiderstand nimmt ungefähr proportional dem P-Gehalt zu. Die magnetischen Eigenschaften werden nur durch hohe P-Gehalte in der Richtung beeinflußt, daß die Ggw. von P die Wrkg. der mechanischen u. thermischen Behandlung aufhebt. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 289—304. 8/7. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.)
GROSCHUFF.

W. R. Schoeller, *Versuche mit der hydrometallurgischen Behandlung von Kupferschlamm*. (Vgl. Vf. Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 260; C. 1913. I. 1795.) Aus

Verss. mit einem Materiale, das noch 2,85% Cu, darunter 0,32% in l. Form, enthielt, ergab sich für die Extraktion des Cu folgende Arbeitsweise: Sammeln und Trocknen des Schlammes, Rösten, Auslaugen mit verd. S., Füllen des Cu mittels Fe und Raffinieren. Zum Nachweise von Cu in Pyritzerzen empfiehlt Vf., 10 g des Erzes in einer Porzellanschale unter gelegentlichem Umrühren über einem Bunsenbrenner 20 Minuten zu rösten, nach dem Abkühlen mit 15 ccm starker HNO₃ zu versetzen und die meiste S. abzdampfen; dabei bleibt das geröstete Fe₂O₃ unangegriffen. Die M. wird dann mit 10 ccm HNO₃ (1:1) aufgenommen, mit h. W. versetzt, auf 200 ccm aufgefüllt u. 100 ccm der Lsg. elektrolysiert. Das Verf. ist sehr schnell ausführbar und technisch brauchbar; es gibt, da das Fe₂O₃ etwas Cu zurückhält, etwa um 0,02% zu niedrige Werte. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 677—78. 15/7. [5/5.*.] RÜHLE.

Alfred Wogrinz, *Einiges über galvanotechnische Verfahren und die Betriebskontrolle galvanotechnischer Bäder*. Die Verf. der *Galvanotechnik* werden beschrieben u. die Anforderungen erörtert, die an galvanotechnische Bäder im Betrieb gestellt werden müssen, sowie die üblichen Methoden für die Betriebskontrolle. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 188—92. 15/7.) JUNG.

Hans Fleißner, *Untersuchungen an verzinkten Drähten*. Die Methoden zur Lösung der Frage, ob die Drähte heiß- oder kaltverzinkt worden waren, laufen alle darauf hinaus, nach Merkmalen der Heißverzinkung zu suchen; diese sind besonders charakteristisch. Abgesehen von der makroskopischen Betrachtung, welche in der Regel nicht zum Ziele führen kann, beginnt man am besten mit der mkr. Betrachtung der Drahtoberflächen und sucht nach Erstarrungsfiguren. Führt diese Methode nicht zur Entscheidung, so ist es notwendig, Schiffe anzufertigen, einerseits deswegen, um zu ersehen, ob Anzeichen, welche auf die B. von Legierungen schließen lassen, vorhanden sind, andererseits, um sich über die Dicke der Zinküberzüge zu unterrichten. Die Dicke der Zinkschicht selbst läßt zwar keinen Schluß zu, sie ist aber bei etwa vorzunehmenden Vergleichsverss. durch mechanische Beanspruchungen zu berücksichtigen. Erst dann, wenn diese Methoden keine Merkmale für Heißverzinkung ergeben, wird man den Draht als kaltverzinkt ansprechen dürfen. Durch chemische Unterss. wird man die Frage, ob heiß- oder kaltverzinkt, niemals mit Sicherheit entscheiden können. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 61. 379—84. 12/7. 393—96. 19/7. Chem. Lab. Montanistische Hochschule Prizibram.) BLOCH.

G. de la Praille, *Die ununterbrochene Diffusion*. Zusammenfassende Besprechung an Hand von Abbildungen der wichtigsten, auf Benutzung des Diffusionsvorganges beruhenden, ohne Unterbrechung im Großbetriebe arbeitenden Auslaugeapparate nach Einrichtung und Handhabung. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 231—43. 13/7.) RÜHLE.

M. Oskauer, *Treiböle*. Unter Treibölen versteht man im allgemeinen solche Öle, welche die ihnen innewohnende Wärmeenergie direkt in den Arbeitszylindern der Explosionsmotore oder Verbrennungskraftmaschinen in mechanische Arbeit umzusetzen vermögen. In den Explosionsmotoren (Automobil- und Flugzeugbetrieb) muß der Betriebsstoff in gasförmigem Zustand seine Verwendung finden, muß daher möglichst leicht und restlos verdampfbar sein (Leicht-, Schwerbenzin, Bzl.). Die Treiböle für Verbrennungsmotoren, System DIESEL, gestatten die Verwendung aller möglichen Brennstoffe, insofern sie nur frei von mechanischen Verunreinigungen u. W. sind. Benutzt werden Gasöl, reines Teeröl u. die verschiedensten teerigen

Abfallprodd. der Steinkohlenteerdestillation u. Mineralölfabrikation, auch pflanzliche Öle, wie z. B. im deutschen Kolonialgebiet Cocosöl. Am meisten maßgebend ist immer der calorimetrische Effekt im Vergleich zum Preise; der Heizwert soll pro Gewichtseinheit 10000 Cal. betragen. (Seifensieder-Ztg. 40. 726. 2/7.)
ROTH-Cöthen.

Felix Fritz, *Läßt sich das Gerinnen des Holzöls durch Zusatz von Naphthensäuren verhindern?* Vf. kann auf Grund eigener Verss. die Angabe des D.R.P. 253845 (C. 1913. I. 88) der Firma VERNISOL, Soc. Anonyme in Vevey, Schweiz, daß beim Kochen des chinesischen Holzöles auf hohe Temp. dessen Gelatinieren durch Zugabe von Naphthensäuren vermindert werden könne, nicht bestätigen. Genau wie bei Verss. mit Zusätzen von Leinöl, Sojabohnenöl, Maisöl, Ricinusöl, Tran, Harzöl usw. zum Holzöl (vgl. Vf. Kunststoffe I. 423) verlängert sich auch mit Naphthensäurezusatz die Kochdauer, aber ein Festwerden tritt ein, u. dann erhitzt sich die M. weiter, und es liegt Entzündungsgefahr vor. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 182. August. Triest.)
ROTH-Cöthen.

Franz Goldschmidt, *Der Begriff Kernseife*. Eine Kommission des Verbandes der Seifenfabrikanten, der Vf. angehört, hat die folgende, von dem Verbandsangenehme Definition aufgestellt: „Unter der Bezeichnung ‚Kernseife‘ dürfen nur in den Handel gebracht werden alle lediglich aus festen oder flüssigen Fetten oder Fettsäuren mit oder ohne Zusatz von Harz hergestellten technisch reinen Seifen, die im frischen Zustande einen Gehalt von wenigstens 60% seifebildenden Fettsäuren, einschließlich Harzsäuren, aufweisen. Zusätze von Salzen, Wasserglas, Mehl oder ähnlichen Füllmitteln sind nicht gestattet. Seifen, welche der vorstehenden Kernseifendefinition nicht genügen, dürfen in ihrer Handelsbezeichnung das Wort ‚Kernseife‘ nicht enthalten.“ — Vf. erläutert diese Definition, insbesondere warum eine Hereinziehung des Herstellungsverfahrens in die handeltechnische Definition der „Kernseife“ zu vermeiden war. Trotz des festgesetzten Mindestfettsäuregehalts von 60% wird eine gute Kernseife wenigstens 63—64% Fettsäuregehalt aufweisen. Die geplante Festlegung von Grenzwerten für freies Ätznatron, in A. Unl., unverseifte, bezw. unverseifbare fettartige Stoffe wurde aufgegeben, da darin nach HUGGENBERG und STADLINGER 32 Kernseifen im alten Sinne zu große Schwankungen aufwiesen. (Seifensieder-Ztg. 40. 741—44. 9/7. [25/6.])
ROTH-Cöthen.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Untersuchungen über die Industrie des Cocains in Peru; die Coca und ihre Kultur, Extraktion des Cocains*. Vf. bespricht die Entw. u. den gegenwärtigen Stand der Industrie. Die beiden Hauptzentren der Produktion sind das Tal des Chicama (Truxillococa) und die Gegend von Huanuco (Montañacoca); erstere liefert 5—7 g Cocain aus 1 kg trockener Blätter, letztere 8—10 g. Der Unterschied ist zweifellos nicht nur auf Verschiedenheiten des Bodens, sondern auch der klimatischen Verhältnisse zurückzuführen. Nach den im Tale des Chicama vom Vf. angestellten Unterss. steigt der Gehalt der Blätter an Cocain mit der Zunahme der Temp., er ist am geringsten im August und September und erreicht seine höchsten Werte im Februar und März, zugleich der Zeit der größten Feuchtigkeit. Das V. des Cocains ist nicht nur auf die Blätter beschränkt, es findet sich auch in den jungen Stengeln. Zur Extraktion werden die getrockneten Blätter in hölzernen Behältern mit schwach mit HCl oder H₂SO₄ angesäuertem W. (gewöhnlich 1—2 g H₂SO₄ in 1 l) während 24 Stdn. behandelt, dann die Lsg. abgezogen und mit CaO oder Na₂CO₃ schwach alkal. gemacht; diese Fl. wird sofort mit einer 3—4 cm starken Schicht von Leuchtpetroleum bedeckt u. vorsichtig damit gemischt, wobei das Cocain in Lsg. geht. Ein heftiges Mischen ist zu vermeiden,

da die beim Alkalischemachen mit ausfallenden Schleimstoffe Anlaß zur B. einer Emulsion geben würden. Infolgedessen erfordert die völlige Extraktion des Cocains Tage. Aus dem Petroleum wird das Cocain wieder mit angesäuertem W. ausgezogen und aus diesem wieder ausgefällt. Das erhaltene Rohcocain enthält 78—89% Reineocain. Die Gewinnung des Cocains könnte noch wesentlich verbessert werden; Vf. zeigt die Möglichkeiten hierfür, die neben anderen auch in der Gewinnung des *Ecgonins* beruhen, das stets neben Cocain gefunden wurde u. unter besonderen Umständen aus diesem entsteht. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 16. 225—31. 13/7. Peru.) RÜHLE.

R. Haller, *Das Wesen der Paranitranilinrotfärbung.* (Vgl. Chem.-Ztg. 36. 182; C. 1912. I. 1516.) Die ultramikr. Unterss. des Vfs. an in Pararot gefärbten Baumwollfasern haben die Resultate MINAJEWS (Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 310; C. 1908. I. 308) bestätigt. Die B. des Farblackes findet im Lumen auch bei beidseitig geschlossener Faser statt, u. zwar durch Diffusion des β -Naphtholnatriums, bezw. der Diazolsg. durch die Faserwandung. Es sollten nunmehr die Verhältnisse, unter denen mehr oder weniger blautichige Paranitranilinrotfärbungen zustande kommen (vgl. SCHWALBE, HIEMENZ, Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 106; C. 1906. I. 1469), vom kolloidchemischen Standpunkte aus näher untersucht werden. — Die β -Naphtholnatriumlösung scheint aus einer submikroskopischen und einer molekulardispersen Phase zu bestehen; die Lsg. des p-Nitrodiazoniumchlorids ist optisch leer u. vollkommen dialysierbar. — Die Salze der höheren Fettsäuren wirken wie protalbinsaures Na (LICHTENSTEIN, Färber-Ztg. 24. 21; C. 1913. I. 1553) für das Paranitranilinrot als Schutzkolloid; mit ölsaurem Na erhält man ein trübes, gelbstichiges, nicht sehr beständiges Sol. Analog wirken Türkischrotöl, Marseillerseifenlsg., ricinusölsaures u. ölsaures Ammonium. Die Sole, deren Teilchen einen hohen Dispersitätsgrad zeigen, werden durch Filtrierpapier stärker adsorbiert als z. B. die wenig dispersen Teilchen des Sols mit protalbinsaurem Na. Bei der Dialyse verhalten sich die Sole sehr verschieden. Durch NaCl wird nur das mit protalbinsaurem Na dargestellte ausgeflockt.

Es wurde dann versucht, den Vorgang des *Färbens mit Pararot* in größere Dimensionen als die der Baumwollfaser zu übertragen. Hierzu dienten zunächst SCHLEICHER-SCHÜLLSche Diffusionshülsen u. als Innen- oder Außenlsgg. Naphtholatlsg. mit u. ohne Ricinoleat, bezw. Diazolsg. Ferner wurde die Diffusion von Diazolsg. in Gelatine, die mit Naphtholat mit u. ohne Ricinoleat präpariert war, studiert. Die dabei erhaltenen Resultate führen für die Färbung der Baumwollfaser mit Paranitranilinrot zu folgender Vorstellung: Bei der Präparation der Faser in der fettsaures Salz enthaltenden Lsg. von β -Naphtholnatrium quillt die Faser auf, in den wasserreicheren Schichten des Fasergels wird die Adsorptionsverb. β -naphtholnatrium-fettsaures Salz eingelagert u. bleibt beim darauffolgenden Trocknen in micellarem Zustand in der Fasersubstanz eingelagert. Passiert die imprägnierte Faser dann die Diazolsg., so diffundiert letztere rasch in die Faser hinein u. bildet beim Zusammentreffen mit den eingelagerten Teilchen eine kolloidale Lsg.; an Stelle der β -Naphtholfettsäuremicellen treten nun die Pararotfettsäureteilchen, die gleichfalls in der Membran eingelagert bleiben. Dieser Mechanismus dürfte aber noch von Adsorptions- und Ausflockungsvorgängen auf der Faseroberfläche begleitet sein.

Für die Praxis ergibt sich, daß der Blautich einer Paranitranilinrotfärbung in innigem Zusammenhang mit dem Dispersitätsgrad der in die Membran eingelagerten Teilchen des Adsorptionskomplexes Farbstoff-Fettsäure steht; je geringer der Dispersitätsgrad derselben, um so gelbstichiger sind auch die Färbungen. Um den höchst erreichbaren Effekt in dieser Beziehung zu erzielen, empfiehlt sich die

Anwendung von ricinusölsäuren Salzen als Zusatz zur β -Naphtholpräparation, da mit diesen nicht nur der höchste Dispersitätsgrad der Farbstoffeinlagerungen erreicht wird, sondern weil auch die Teilchen der mit Hilfe dieser Salze dargestellten Sole am stärksten adsorbiert werden. Alle Zusätze zur β -Naphtholpräparation, die den Dispersitätsgrad der Teilchen zu verringern vermögen, wie die früher verwendeten Tonerdesalze, sind zu vermeiden, da die Färbungen nicht nur gelbstichiger, sondern auch weniger reibeicht werden. Die β -Naphtholsgg. sind möglichst frisch zu verarbeiten, da schon 12-stdg. Stehen den Dispersitätsgrad der Teilchen verringert. Das Verhältnis der fettsäuren Salze zur β -Naphtholmenge hat 1,4 : 1 zu betragen; bei diesen bildet sich auf Zusatz von Diazolsg. eine stabile kolloidale Lsg. Die in der Praxis üblichen Vorschriften enthalten meist einen zwar nicht schädlichen, aber auch nicht notwendigen Überschuß an fettsäuren Salzen. (Färber-Ztg. 24. 227—31. 1/6.; 257—69. 15/6.; 282—85. 1/7.; 305—6. 15/7. Traun.) HÖHN.

Wm. Harrison, *Die Wirkung des Lichtes auf Farbstoffe*. Zu den Belichtungsverss. dienten verschieden große Quecksilberlampen. Die Resultate des Vfs. sind im wesentlichen folgende: In Übereinstimmung mit den Unterss. von WALTHER u. SCHEURER wurde gefunden, daß das Quecksilberlicht nicht in derselben Weise auf alle Farben wirkt, wie das Sonnenlicht. Quecksilberlicht hoher Intensität wirkt anders als solches von niederer Intensität. — Die Cellulose wird unter dem Einfluß des Lichtes zers. unter B. reduzierender Substanzen. Im Vakuum wirkt die Cellulose unter dem Einfluß des Quecksilberlichtes reduzierend, z. B. auf Flavanthren u. viele direkte Farbstoffe, während sie selbst dabei oxydiert wird. Die reduzierende Wirkung der Cellulose nimmt mit der Intensität des Quecksilberlichtes zu. Im Sonnenlicht wirkt die Cellulose nur schwach reduzierend, aber Hydro- und Oxy-cellulose reduzieren unter diesen Bedingungen Flavanthren u. Diamin-himmelblau; dies erklärt, warum direkte Farbstoffe unter der Einw. des Sonnenlichtes im Vakuum nicht verblassen. — Viele Farben verschießen nicht in Abwesenheit der Faser u. der Luft; direkte Farbstoffe verschießen nicht in Abwesenheit der Faser, basische nicht in Abwesenheit der Luft. Basische Farbstoffe verschießen in der Regel unter Oxydation, unter gewissen Bedingungen können sie aber auch durch Reduktion verschießen. — Unter dem Einfluß des Quecksilberlichtes ist die Wolle kein so kräftiges Reduktionsmittel wie Baumwolle. — Viele Substanzen befördern das Verschießen sowohl von direkten, als auch von basischen Farbstoffen. Öle befördern die Oxydation von Küpenfarbstoffen in erheblichem Maße. — Radiumemanation wirkt heftig zerstörend auf Cellulose u. auf viele direkte und basische Farbstoffe, sowie auf Indigo, ist aber nur von geringer Wrkg. auf Indanthren und Pararot. (Journ. of the soc. of dyers and col. 1912. 225; Färber-Ztg. 24. 216—19. 15/5.)

HÖHN.

P. Beck, *Über weiße Mineralfarben*. (Fortsetzung von Chem. Ind. 30. 270. 305; C. 1907. II. 950.) Bericht über Fortschritte u. den Stand der Chemie und Technologie des Bleiweißes, des Zinkweißes, von Lithopon u. Schwefelzink, sowie über die Bleiweißersatzmittel. (Chem. Ind. 36. 433—41. 15/7. 470—77. August. Cöln a. Rh.)

BLOCH.

Fr. Tobler, *Aussichten des Plantagenkautschuks*. Die Aussichten der Anpflanzungen der einzelnen Kautschuksorten, besonders des Heveakautschuks, werden gegeneinander abgewogen. (Die Naturwissenschaften 1. 621—23. 27/6. Münster i. W.)

FÖRSTER.

K. Charitschkow, *Nitroderivate der hochsiedenden Erdölfraktionen*. Maschinenöle, Spindelöle aus Masut, sowie schwerer Masut lassen sich leicht u. glatt durch Salpetersäure (spez. Gew. 1,50) bei mäßigem Erwärmen nitrieren. Die Nitroderivate

sind sirupartig, klebrig, l. in Ä., A. u. Bzl., aber wl. in Bzn., so daß man sie mit Bzn. von überschüssigem Öl trennen kann. Bei fraktionierter Fällung der Lsg. in A. durch W. erhielt der Vf. verschiedene Fraktionen. Eine dieser Fraktionen hatte D.²⁰ 1,103 und den E. 52—54°, und lieferte im Mittel: 60,43% C, 7,13% H, 6,66% N, 25,78% O. Bei einem mittleren Mol.-Gew. von 290—300 entspricht die Stickstoffmenge etwa dem Mittel zwischen Mono- u. Dinitroverb. Die sirupartigen Nitroderivate sind in Ammoniak, Soda und Ätzalkalien l., zeigen schwache, saure Rk. und bilden unl. Salze mit Erdalkali- u. Schwermetallen. Diese Salze stehen den vom Vf. beschriebenen Polynaphthensäureverb. sehr nahe. Die Polynaphthensäuren liefern beim Nitrieren technisch verwertete Verb. von ähnlicher elementarer Zus. u. von ähnlichen Eigenschaften. (Chem.-Ztg. 37. 869. 19/7.) BLOCH.

H. B. Dixon und Colin Campbell, *Die Einwirkung unverbrennlichen Staubes auf die Explosion von Gasen.* Um Kohlestaubexplosionen hintanzustellen, wird zurzeit in den Kohlengruben der Kohlestaub mit unverbrennlichem Staub (gepulvertem Schiefer, Fullerserde, Flugstaub) gemischt. Von verschiedenen Seiten wird, insbesondere auf Grund der Verss. ABELS, angenommen, daß diese hemmende Wrkg. nicht bestehe, solcher unverbrennlicher Staub vielmehr infolge katalytischer Einw. die Verbrennung befördere. Auf Grund eigener Verss. u. unter Verwendung der Versuchsergebnisse anderer Versuchsansteller gelangen Vff. zu dem Schlusse, daß Ggw. unverbrennlichen Staubes in Kohlenminen die Gefahr einer Kohlestaubexplosion keineswegs vermehrt, vielmehr hemmend darauf einwirkt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 684—87. 15/7. [7/2.*].) RÜHLE.

Patente.

Kl. 12a. Nr. 263199 vom 14/1. 1912. [5/8. 1913].

Erik Sixten Sandberg und Gunnar Knut Sundblad, Skutskär, Schweden, *Verfahren zur Destillation von in Flüssigkeit gelösten oder aufgeschlämmten organischen Stoffen bis zur Verkohlung.* Die Erhitzung des auf der von außen beheizten Fläche ausgebreiteten Materials, z. B. der Schwarzlauge von der Natroncellulosefabrikation, wird nur bis zur teilweisen Verkohlung des Rückstandes getrieben, derart, daß die nicht vollständig getrockneten Teile der M. beim darauffolgenden Abschaben der Schicht von der verkohlten Substanz umhüllt werden, u. so eine nicht klebrige M. entsteht, die dann einer fortgesetzten trockenen Dest. in einer von außen erhitzten Förderschnecke, einem rotierenden Ofen o. dgl. bis zur völligen Verkohlung der M. ausgesetzt wird.

Kl. 12e. Nr. 263200 vom 29/8. 1912. [4/8. 1913].

Ernest Berl und Alfred Georges Innes, Brüssel, *Füllkörper für Reaktionstürme.* Um den durch die Füllkörper in dem Turme beanspruchten Raum zu verringern u. zugleich eine außerordentlich große, sich stetig erneuernde Flüssigkeitsoberfläche zu schaffen, welche durch ihre geringe Dicke hervorragende Wirkungen zu erzielen gestattet, werden die Füllkörper aus Drahtnetzen hergestellt, die aus verschiedenem Material bestehen können, u. denen vorteilhaft die Form von Tetraedern gegeben wird, welche durch Einbuchtung ihrer Seitenflächen gegen den Mittelpunkt eine besonders geeignete Gestaltung erfahren haben.

Kl. 12g. Nr. 263286 vom 9/9. 1911 [2/8. 1913].

Ladislau Karczag, Budapest, *Verfahren zur Herstellung von Chloriden und*

Sulfaten der Metalle in kolloidlöslicher, fester Form. Läßt man auf ein Metallsalz einer organischen Carbonsäure, z. B. *Benzoesäure*, Thionylchlorid einwirken, so bilden sich die kolloidalen *Metallchloride* in gallertig durchscheinender oder flockiger Form. Gleichzeitig bildet sich das Chlorid der angewandten Carbonsäure. Ähnlich erhält man bei Verwendung von Sulfurylchlorid oder Chlorsulfonsäure an Stelle des Thionylchlorids kolloidale *Metallsulfate*. Die erhaltenen Kolloide sind in geeigneten Lösungsmitteln, z. B. Chlf., Toluol usw., l., und aus diesen Lsgg. durch andere, z. B. Lg., ausflockbar, was zugleich eine Reinigungsmethode darstellt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von kolloidalem *Calciumchlorid* aus Calciumsalicylat und Thionylchlorid.

Kl. 12 g. Nr. 263287 vom 14/2. 1912. [7/8. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., und Elberfeld, *Einrichtung zur katalytischen Behandlung von Gasgemischen mit mehreren abwechselnd übereinanderliegenden Kontakt- und Wärmeaustauschräumen, die unter sich in unmittelbarer Verbindung stehen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Gaszuleitung abschließbare Umleitungen nach den einzelnen Wärmeüberträgern besitzt, zum Zwecke, die Gastemp. der einzelnen Abteilungen durch Wärmeaustausch der zu- u. abströmenden Gase zu regeln. In der Patentschrift ist die Umsetzung von Salzsäuregas und Luft zu Chlor und die B. von SO_2 aus Luft und schwefeliger S. erwähnt.

Kl. 12 g. Nr. 263388 vom 13/6. 1912. [8/8. 1913].

Robert Marcus, Frankfurt a. M., *Verfahren, in flüssiger Form befindliche Stoffe an Kieselsäure zu binden*, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Stoffe mit reiner l. oder gel. *Kieselsäure* zusammenbringt u. sie je nach Menge der angewendeten *Kieselsäure* in Lsg. läßt oder ausfällt, in welchem letzterem Falle man sie durch Filtrieren von der rückbleibenden Fl. trennt. So ist es möglich, durch *Methylenblau* gefärbtes W. zu entfärben, indem man diesem eine etwa 2%ige Lsg. von *Kieselsäure* zusetzt. Diese adsorbiert den Farbstoff und bleibt beim Durchfiltrieren mit ihm zusammen zurück, während die Fl. wasserhell abläuft. Ein *Kieselsäuretuberkulin* läßt sich dadurch gewinnen, daß *Tuberkulin* mit 2%ig. Lsg. von *Kieselsäure* gefällt wird.

Kl. 12 i. Nr. 263119 vom 15/10. 1912. [31/7. 1913].

Kurt Friedrich, Breslau, *Verfahren zur Darstellung von Salzsäure und Oxyden des Magnesiums, bezw. Calciums, bezw. beider aus Chloriden, bezw. Oxydchloriden, Chloridhydraten von Magnesium und Calcium, bezw. Gemischen beider.* Die letzteren werden mit festem Brennstoff gemischt oder aber unter Zuhilfenahme von brennbaren Gasen oder Fl., oder Gas-, Gasstaub-, oder Gasflüssigkeitgemischen ohne andere weitere Zuschläge verblasen.

Kl. 12 i. Nr. 263243 vom 24/12. 1911. [1/8. 1913].

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler, Frankfurt a/M., *Verfahren zum Haltbarmachen von Lösungen des Wasserstoffsüberoxyds oder anderer aktiven Sauerstoff enthaltender Verbindungen.* Dieses Verf. beruht auf der Beobachtung, daß aktiven Sauerstoff enthaltende Lsgg. eine außerordentliche Beständigkeit erlangen, wenn man sie mit Tonerde oder einem basischen Tonerdesalz, z. B. Tonerdesilicat, in fein zerteilten unl. Zustand versetzt.

Kl. 12 i. Nr. 263244 vom 5/7. 1912. [9/8. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 228538; früherer Zus.-Pat. 247005; C. 1912. I. 1872.)

Richard Friedrich, Glösa b. Chemnitz, und **Friedrich Hirsch,** Wien, *Ver-*

fahren zur Darstellung von Natriumsulfit und Chlorammonium durch Umsetzung von Chlornatrium und nascierendem Ammoniumsulfid und Ausscheidung des entstandenen Natriumsulfits in wasserfreier Form durch Anwendung von Hitze. Es hat sich herausgestellt, daß die praktische Wirkung der auftretenden Reaktionswärme so groß ist, daß sie nicht nur das wasserfreie Natriumsulfit zur Abscheidung zu bringen, sondern auch beträchtliche Wassermengen der verwendeten Lsg. oder Suspension zu verdampfen imstande ist. Diese Erscheinung tritt in einem solchen Umfange auf, daß sie es ermöglicht, an Stelle des gasförmigen Ammoniaks nach Belieben ganz oder teilweise eine wss. Ammoniaklg. zu verwenden.

Kl. 12i. Nr. 263389 vom 18/12. 1912. [7/8. 1913].

Chance & Hunt, Limited, Oldbury, Worcester, *Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus solchen neben teerigen Stoffen enthaltenden Mischungen.* Es werden schwefelhaltige teerige Körper unter Erhitzung auf eine Temp., die genügt, um Schwefel zu schm., der Einw. von Schwefelsäure unterworfen, wodurch die teerigen Körper gelöst und in nichtteerige Körper übergeführt werden, aus denen der Schwefel mit Hilfe eines Lösungsmittels oder durch Dest. oder auf andere Weise wiedergewonnen werden kann. Die anzuwendende Schwefelsäure soll vorzugsweise D. 59,5 Bé. oder darüber besitzen, u. die Temp., bei welcher die Behandlung oder das Durchrühren stattfindet, wird vorzugsweise 160° nicht überschreiten.

Kl. 12i. Nr. 263391 vom 26/7. 1912. [8/8. 1913].

Anton Messerschmitt, Stolberg, Rheinl., *Verfahren und Schachtofen zur Herstellung von Wasserstoff.* Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß die Beheizung des in einem Schachtofen aufgeschichteten Eisens am Umfange des Ofens erfolgt. Hierbei kann in der Weise verfahren werden, daß die einzelnen Zonen des Schachtofens nacheinander reduziert und beheizt werden, derart, daß die Abgase der tiefer liegenden Zone in der höheren Zone durch Zuführung von Wind verbrannt werden.

Kl. 12i. Nr. 263392 vom 24/8. 1912. [7/8. 1913].

P. Farup, Drontheim, Norwegen, *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure mittels Kontaktsubstanzen, enthaltend Eisen und Titan,* dadurch gekennzeichnet, daß als Kontaktmasse mit Schwefelsäure behandelte und eventuell erhitzte Ilmenit oder ein anderes titanhaltiges Eisenerz verwendet wird.

Kl. 12i. Nr. 263393 vom 4/9. 1912. [9/8. 1913].

John G. Jones, Carthage, New-York, V. St. A., *Drehrohrofen zur Herstellung von Schwefeldioxyd aus Schwefelerzen.* In dem Ofen sind zwei Gruppen radialer Scheidewände angeordnet, die getrennte Kammern mit einer dazwischenliegenden Verbrennungskammer bilden, von der sich bis zum Auslaß des Ofens ein direkter röhrenförmiger Durchgang erstreckt, durch den hochehitzter Schwefeldampf oder sonstiges wärmeerzeugendes Material in die Verbrennungskammer geleitet wird.

Kl. 12m. Nr. 263330 vom 7/4. 1909. [14/8. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254241; C. 1913. I. 81.)

Ferdinand Ulzer und Rudolf Sommer, Wien, *Verfahren zur Herstellung von an Radium angereicherten Rohsulfaten.* Das Rohmaterial wird zunächst mit Ätzalkalien geschmolzen oder mit starken Alkalilsgg. unter Druck erhitzt, worauf der nach dem Waschen und Filtrieren erhaltene Rückstand mit konz. Schwefelsäure behandelt oder mit sauren schwefelsauren Salzen geschmolzen wird, so daß sich nach dem Waschen und Filtrieren die *Radiumrohsulfate* ergeben.

Kl. 12o. Nr. 263340 vom 23/7. 1912. [7/8. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 224019; C. 1910. II. 513.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Sulfinsäuren und sulfinsauren Salzen der Anthrachinonreihe, darin bestehend, daß man an Stelle der in der Patentschrift 224019 verwendeten aromatischen Sulfochloride hier die Chloride von Anthrachinonsulfosäuren oder deren Substitutionsprodd. bei Ggw. von W. mit Alkalisulfiden reduziert. — Die aus *Anthrachinon-2-sulfochlorid* u. Natriumsulfid dargestellte *Anthrachinon-2-sulfinsäure* bildet farblose, kleine Kryställchen, F. 215°; fast unl. in verd. SS., etwas l. in W., ll. in A. und Eg., wl. in Chlf., Bzl. und Schwefelkohlenstoff. Bei längerem Erhitzen der trockenen Substanz oder ihrer Lsg. in höher sd. Mitteln tritt allmählich Zers. ein. Die Alkalisalze der Anthrachinon-2-sulfinsäure, in W. mit gelber Farbe l., lassen sich aussalzen. Von den Erdalkali- und Schwermetallsalzen sind das wl. Calciumsalz und das Bleisalz charakteristisch. Die rötlichgelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure schlägt beim Erwärmen in tiefes Rot um. In alkal. Lsg. gibt die Anthrachinon-2-sulfinsäure mit wenig Hydrosulfit eine tiefbraune Färbung, die an der Luft verschwindet; mit viel Hydrosulfit entsteht eine intensiv gelbe Lsg., die an der Luft in Grün umschlägt und dann verblaßt. — Die *Anthrachinon-1-sulfinsäure* beginnt sich über 200° zu zers.; die rötlichgelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure ändert beim Erhitzen die Farbe nicht. Die alkal. Lsg. gibt mit wenig Hydrosulfit eine braune Färbung, die an der Luft schnell verschwindet, mit viel Hydrosulfit dagegen eine tiefrote Färbung, die an der Luft in ein ziemlich beständiges, intensives Gelb übergeht. — Anthrachinon-2,6-disulfochlorid u. Anthrachinon-2,7-disulfochlorid liefern die entsprechenden 2,6- und 2,7-*Anthrachinondisulfinsäuren*. Aus dem Chlorid der 2-Chloranthrachinon-7-sulfosäure entsteht die fast farblose 2-*Chloranthrachinon-7-sulfinsäure*, F. 215°. — 1-*p-Toluidanthrachinon-(Bz)-o-sulfosäurechlorid* (braunes, amorphes Pulver, l. in Schwefelkohlenstoff, unl. in verd. Alkalien) liefert die entsprechende Sulfinsäure, braune Flocken, unl. in k., swl. in h. W., ll. in Alkalien, in Alkalicarbonaten und in Ammoniak. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot; beim Erwärmen tritt Umschlag nach Violett-schwarz ein (während die ursprüngliche Sulfosäure sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löst). — Die Alkalisalze der aus α,β -*Naphthanthrachinon-Bz-sulfosäurechlorid*, F. 260°, dargestellten α,β -*Naphthanthrachinon-Bz-sulfinsäure* sind in h. W. mit gelber Farbe l. und lassen sich leicht aussalzen. Mineralsäuren fällen die freie gelbe Sulfinsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 220° schm.

Kl. 12o. Nr. 263394 vom 11/8. 1910. [7/8. 1913].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Lehnitz b. Berlin, Nordbahn, Verfahren zur Verarbeitung von Weinhefe unter Nutzbarmachung des Kalis. Das Verf. besteht darin, daß man Weinhefe so viel Erdalkali oder Erdalkalihydroxyd zusetzt, daß nicht nur das saure Salze vollständig in das neutrale Salz übergeht, sondern auch noch ein Überschuß an Erdalkali bleibt, und daß man bei höherer Temp. u. unter Druck hierauf Kohlenoxyd einwirken läßt. Es entsteht dann weinsaures Erdalkali, z. B. *weinsaurer Kalk*, und als Nebenprod. *ameisensaures Kalium*. Bei einer Temp., welche 100° übersteigt und bis 150° ohne Gefahr für die Weinsäure gesteigert werden kann, geht die Weinhefe in einen Zustand über, welcher ein leichtes Abfiltrieren der Laugen gestattet. Die Filtrierbarkeit wird noch dadurch erhöht, daß sich der weinsaurer Kalk in krystallinischer Form abscheidet und sich mit den Heferückständen vermischt.

Kl. 12o. Nr. 263457 vom 14/8. 1912. [8/8. 1913].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Dar-
XVII. 2.

stellung von Trichloräthylen aus Acetylentetrachlorid, dadurch gekennzeichnet, daß man Acetylentetrachlorid bei höherer Temp. mit Chloriden der zweiwertigen Metalle, z. B. Bariumchlorid, behandelt. Man erhält reines Trichloräthylen und Salzsäure ohne jegliche Nebenprod. schon bei einer Temp. von 300°.

Kl. 12p. Nr. 263458 vom 7/2. 1912. [9/8. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 254711; frühere Zus.-Patt. 259503 u. 259577; C. 1913. I. 1742.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von ω -methylschwefligsauren Salzen aminosubstituierter Arylpyrazolone. Es wurde gefunden, daß man an Stelle der in dem Hauptpatent verwendeten aminosubstituierten 1-Aryl-2,3-dimethyl-5-pyrazolone auch andere aminosubstituierte 1-Aryl-2,3-dialkyl-5-pyrazolone verwenden kann. Bei der Einw. von Formaldehyd u. Natriumbisulfit auf 1-p-Tolyl-2-äthyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon, erhalten durch Nitrosierung von 1-p-Tolyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolon und Reduktion der entstandenen Nitrosoverbindung mit Zn-Staub u. H_2SO_4 , erhält man das 1-p-tolyl-2-äthyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolonmethylschwefligsaure Natrium, Krystalle aus Chlf. Nach dem Trocknen über H_2SO_4 sintert die Verb. bei 90°, u. schmilzt unscharf bei 100°, bei 118° tritt Zers. unter Aufschäumen ein, sll. in W., ll. in A., Chlf., Aceton u. k. Essigäther, wl. in Bzl., swl. in Ä., 1-p-Äthoxyphenyl-2-äthyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon, F. 67°, ll. in k. A. (erhalten durch Nitrosierung von 1-p-Äthoxyphenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolon u. Reduktion des entstandenen Nitrosokörpers mit Zn-Staub u. H_2SO_4) liefert beim Erwärmen mit Formaldehyd u. Bisulfit 1-p-äthoxyphenyl-2-äthyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolonmethylschwefligsaures Natrium, Krystalle aus Chlf., sintert bei 70°, F. 98° (unscharf), Zersetzungspunkt 125°, sll. in W. und Methylalkohol, zl. in A., wl. in Essigäther, Aceton, Chlf. u. Bzl., swl. in Ä. Beim Erwärmen von 1-p-Aminophenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolon (erhalten durch Reduktion der entsprechenden Nitroverb., F. 225°) mit Formaldehyd und Bisulfit entsteht 1-p-aminophenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolonmethylschwefligsaures Natrium, F. 262 bis 265° (Zers.), hygroskopisch, ll. in W., fast unl. in organischen Fl. Das als Ausgangsstoff dienende 1-p-Tolyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolon wird durch Äthylieren von 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon gewonnen, es schmilzt bei 90°, ll. in W. u. A. Das 1-p-Äthoxyphenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolon erhält man durch Äthylieren von 1-p-Äthoxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon, es schmilzt bei 119–120°, ll. in W. u. A.

Kl. 12p. Nr. 263459 vom 14/9. 1912 [9/8. 1913].

Conway Frhr. von Girsewald, Berlin-Halensee. Verfahren zur Darstellung von Hexamethylentriperoxyddiamin, dadurch gekennzeichnet, daß man in konzentrierter Lösung Wasserstoffsperoxyd auf Salze des Hexamethylentetramins mit organischen oder anorganischen Säuren einwirken läßt. Das Verfahren liefert das Hexamethylentriperoxyddiamin in guter Ausbeute (66% der Theorie). Das Prod. soll wegen seiner stark explosiven Eigenschaften in der Sprengstofftechnik verwendet werden.

Kl. 12q. Nr. 263395 vom 13/1. 1911. [9/8. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Bromaminoanthrachinonen, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-Bromaminoanthrachinonsulfosäuren, welche je ein Bromatom, eine Amino- u. eine Sulfo-Gruppe im gleichen Benzolkern enthalten, mit Ausnahme der 1-Brom-2-aminoanthrachinon-3-sulfosäure, der Behandlung mit Mitteln, welche die Sulfo-Gruppe abspalten, unterwirft. Das Natriumsalz der 1,5-Dibrom-2,6-diaminoanthrachinon-3,7-disulfosäure (erhalten durch Sulfieren des 2,6-Diaminoanthrachinons u. nachträgliches Bromieren, Lsg. in H_2SO_4 gelb, in W. rotgelb) gibt beim Erhitzen mit H_2SO_4 3,7-Dibrom-2,6-

diaminoanthrachinon, Krystalle aus Anilin, unl. in W. und Alkalien, die Lsg. in H_2SO_4 ist gelb.

Aus *1,8-Dibrom-2,7-diaminoanthrachinon-3,6-disulfosäure* (erhalten durch Sulfieren des *2,7-Diaminoanthrachinons* und nachträgliches Bromieren) entsteht *3,6-Dibrom-2,7-diaminoanthrachinon*. Das Natriumsalz der *4-Brom-1-aminoanthrachinon-2-sulfosäure* liefert das *2-Brom-1-aminoanthrachinon*, rotbraune Nadeln aus Xylol, F. 180°. Durch Kochen seiner Diazoverb. mit A. erhält man *2-Bromanthrachinon*. Die *4-Brom-1-aminoanthrachinon-2-sulfosäure* erhält man durch Erhitzen von *1-Aminoanthrachinon* mit Oleum von 12% SO_3 und darauffolgendes Bromieren. Das Na-Salz ist ein rotes Pulver, die Lsg. in W. ist orangerot, in H_2SO_4 grünlich-gelb. Bariumchlorid fällt aus der wss. Lsg. das schwerlösliche, rote Bariumsalz. Beim Erhitzen mit Ammoniak bei Ggw. von Kupfer entsteht *1,4-Diaminoanthrachinon-2-sulfosäure*. Analog läßt sich die *4,8-Dibrom-1,5-diaminoanthrachinon-2,6-disulfosäure* aus *1,5-Diaminoanthrachinon* durch Sulfieren und Bromieren herstellen. Die Prodd. können als Ausgangsstoffe für Farbstoffe Verwendung finden.

Kl. 12q. Nr. 263396 vom 29/3. 1912. [7/8. 1913.]

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung aromatischer Amine aus den entsprechenden Nitroverbindungen*, durch Überleiten der Nitroverbindungen in Dampfform mit Wasserstoff oder Wasserstoffgemischen über Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Silber oder Gold für sich oder in Mischung miteinander oder mit anderen Metallen, mit oder ohne Anwendung von Kontaktträgern verwendet. Das Verf. liefert bei 200—250° die Amine in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herstellung von *Anilin* und *o-Toluidin*.

Kl. 12q. Nr. 263460 vom 2/4. 1912. [7/8. 1913.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 245756; früheres Zus.-Pat. Nr. 260235; C. 1913. II. 105.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von neutral reagierenden, wasserlöslichen Derivaten des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzols*, darin bestehend, daß man die *3-Nitro*, bzw. *3-Amino-4-oxylbenzol-1-arsinsäure* mit der zur Reduktion und B. der Sulfoxylderivate notwendigen Menge *Formaldehydsulfoxylat*, gegebenenfalls unter Zusatz von Hydrosulfit in wss. Lsg. erwärmt. Das Verf. macht die Abscheidung des leicht veränderlichen *3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzols* überflüssig und vereinfacht die Gewinnung der Sulfoxylatverb. bedeutend. In den Beispielen ist die Herst. der *3,3'-Diamino-4,4'-dioxarsenobenzolformaldehydsulfoxylsäure* beschrieben.

Kl. 18a. Nr. 263205 vom 29/11. 1911. [4/8. 1913.]

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 7/9. 1911 ist anerkannt.)

Wetcarbonizing Limited, London, *Verfahren zum Erschmelzen von Metallen, insbesondere von Eisen, aus ihren Erzen in einem elektrischen Ofen*, welcher aus einem über dem Schmelzherde angeordneten Schacht besteht, dessen Ofengase aus dem oberen Teile des Schachtes zum Kühlen der Wände und der Decke des Schmelztiegels, sowie zur Beförderung der Reduktion und Verbesserung ihrer Zirkulation abgezogen und zum Schmelzherde zurückgeführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Schmelzherd einzuführenden Gase nicht von der Gicht, sondern aus dem Ofenschachte an einem solchen Punkte, wo sie praktisch frei von Feuchtigkeit sind, abgezogen werden.

Kl. 21c. Nr. 263400 vom 19/5. 1912. [8/8. 1913.]

Deutsche Xylolith-(Steinholz-)Fabrik Otto Senning & Co., G. m. b. H., Pot-schappel b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung eines nicht hyroskopischen Isolier-*

materials aus Magnesiaement, gekennzeichnet dadurch, daß man bei Zimmertemp. dem Gemisch der bekannten Ausgangsmaterialien Magnesiumoxyd u. Magnesiumchlorid mit den die Elastizität erhöhenden Faserstoffen noch Glimmer in fein verteilter Form zusetzt.

Kl. 21r. Nr. 263210 vom 25/10. 1912. [31/7. 1913].

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zum Entlüften elektrischer Glühlampen, welche ein Metalljodid, insbesondere Kaliumjodid, enthalten.* Die Entlüftung erfolgt mit Hilfe eines verflüchtigten Jodids, z. B. des Ammoniumjodids, welches in der Lampe während der letzten Entlüftungsstadien anwesend ist, während welcher Strom durch den Faden gesandt wird. Es wurde bereits vorgeschlagen, die nützliche Lebensdauer, bezw. die Ökonomie elektrischer Glühlampen, z. B. Wolframlampen, dadurch zu erhöhen, daß in der Lampe während ihrer Herst. ein Metalljodid untergebracht und dann die Lampe entlüftet und abgeschmolzen wird. Durch das Metalljodid wird die Zerstäubung des Fadens und die B. eines Beschlages auf der Glaswand verhütet, bezw. verringert.

Kl. 21g. Nr. 263053 vom 4/3. 1910. [28/7. 1913].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Erzeugung von Röntgenstrahlen mittels hochgespannter, der Röhre nur kathodisch zugeführter Teslaströme.* Um einen schließungslichtfreien Betrieb der Röntgenröhre zu erzielen, werden entweder im Primär- oder im Sekundärkreise des Teslators Vorrichtungen angewandt, die eine Energieentziehung und dadurch eine starke Dämpfung der Hochfrequenzschwingungen, also eine Unsymmetrie in der Kurvenform des Hochfrequenzstromes bewirken.

Kl. 22r. Nr. 263292 vom 18/2. 1912. [5/8. 1913].

Otto Dieffenbach und **Wilhelm Moldenhauer**, Darmstadt, *Verfahren zur Verbesserung von Rußen beliebiger Herkunft*, dadurch gekennzeichnet, daß man sie mit geeigneten Oxydationsmitteln behandelt. Als besonders geeignet erwiesen sich die Hypochlorite des Natriums und Calciums, ferner Permanganat, Chromsäure-Braunstein und Schwefelsäure, bezw. höhere Sulfate des Mangans.

Kl. 22r. Nr. 263471 vom 6/6. 1912. [12/8. 1913].

Frederick Herbert Sharpe, The Ferns, Cressington Park b. Liverpool, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Bleiweiß* durch Einwirkenlassen von Kohlensäure, bezw. kohlenstoffhaltigen Gasen bei Ggw. eines die Verb. von Bleioxyd mit Kohlensäure unterstützenden Agens auf in W. suspendiertes Bleioxyd. Das Reaktionsgemisch wird in fortlaufendem Betriebe dem Carbonisiergefäß, bezw. einer Mehrzahl von Carbonisiergefäßen zugeführt, durch welche die carbonisierenden Gase hindurchströmen, so daß durch den Überschuß dieser Gase das Bleiweiß an die Oberfläche der Fl. und von da aus unter Trennung von dem noch nicht carbonisierten Oxyd und etwaigen Verunreinigungen, wie metallisches Blei, weitergeführt wird.

Kl. 22r. Nr. 263472 vom 4/7. 1912. [11/8. 1913].

Alexander Eibner, München, *Verfahren zur Herstellung von lichtechten, hellen und dunklen Zinnobern auf nassem Wege*, dadurch gekennzeichnet, daß man Quecksilber und Schwefel oder Quecksilberverb. mit Schwefel gesättigter hochkonz. Kaliumpolysulfidlag. bei gewöhnlicher Temp. versetzt und dann bis zur Umbildung der zuerst entstehenden reib- u. lichtunbeständigen roten Modifikation des Schwefelquecksilbers in die beständige erhitzt, die entstandenen Zinnober mit konz., frischer

Schwefelleberlg. entschwefelt, und nach vollständigem Auswaschen der Thiosulfate, bei 100° trocknet.

Kl. 22h. Nr. 263350 vom 4/3. 1913. [7/8. 1913].

Camillo Melhardt, Starnberg, *Verfahren zur Gewinnung von Harzen, insbesondere Erdharzen, aus natürlichen Harzgemengen und Rohharzen*, wie z. B. Stocklack u. dgl., oder aus den von ihrer Extraktion, sowie von der trockenen Dest. oder Vergasung herrührenden künstlichen Gemengen, wie Montanwachs, Teer u. dgl., gekennzeichnet dadurch, daß man die Harze in Schwefelsäure in der Konzentration von 60° Bè. aufnimmt und aus ihr durch nachfolgende Verdünnung ausscheidet.

Kl. 22h. Nr. 263404 vom 28/9. 1912. [8/8. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Lösungsmittel für Harze*. Es wurde gefunden, daß die technisch leicht zugänglichen cyclischen Ketone, wie *Cyclopentanon*, *Cyclohexanon* und ihre Homologen, vorzüglich als Lösungsmittel für Harze geeignet sind; den bisher gebräuchlichen Lösungsmitteln sind sie an Lösungskraft durchweg weit überlegen. Sie zeigen den weiteren Vorteil, daß sie genügend rasch verdunsten, dabei die Harze in Form eines klaren, resistenten Überzuges hinterlassen und doch bei weitem nicht die Feuergefährlichkeit von z. B. Aceton, Benzin besitzen. Die Lsgg. sind für die Zwecke der Lackindustrie, insbesondere zur Darst. von Firnissen und Lacken, in ausgezeichneter Weise verwendbar.

Kl. 22i. Nr. 263405 vom 25/1. 1912. [8/8. 1913].

Adrien Pinel, Paris, *Verfahren zur Herstellung eines Pflanzengummis oder Pflanzenschleimes aus den Samenkörnern des Johannisbrotbaumes*, dadurch gekennzeichnet, daß die Entschälung der Körner in der Wärme (bei einer Temp. zwischen 80 und 100°) mit einer Lsg., bestehend aus einem Gemisch von Alkalilauge und Borax, erfolgt.

Kl. 23b. Nr. 263352 vom 13/9. 1912. [7/8. 1913].

Fritz Schwarz, Zehlendorf b. Berlin, *Verfahren zur Entfernung der spezifisch schweren Ölanteile aus Mineralölen*. Es hat sich gezeigt, daß die in Aceton übergehenden schweren Anteile mit stark oxysäurehaltigen pflanzlichen Ölen (Ricinusöl und Traubenkernöl) leichter mischbar sind als die in Aceton ungel. bleibenden Stoffe.

Kl. 23c. Nr. 263278 vom 8/11. 1908. [31/7. 1913].

Chemische Fabrik Flörsheim H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Herstellung als Schmier-, Imprägnier-, Anstrichmittel u. dgl. geeigneter Ölgemische aus Teerölen*, die mit sauerstoffhaltigen Gasen oder in anderer Weise verdickt worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Teeröle mit Mineralölen versetzt und bis zur Ausscheidung der pech- und asphaltartigen Körper auf etwa 80° erwärmt werden, worauf die Öle von den ausgeschiedenen Verunreinigungen getrennt werden.

Kl. 23c. Nr. 263353 vom 8/2. 1912. [7/8. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 256764; C. 1913. I. 976.)

Chemische Fabrik Westend, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von in Wasser löslichen, bezw. emulgierbaren Kohlenwasserstoffen*. Die nach dem Hauptpatent hergestellten Prodd. werden zwecks Erhöhung ihrer Viscosität mit Basen, insbesondere Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien oder Erdalkalien, behandelt und das überschüssige W. entfernt.

Kl. 23e. Nr. 263354 vom 10/9. 1912. [6/8. 1913].

Watrigant Frères & Cie., Lille, Verfahren zur Gewinnung von Glycerin aus Schlempe, bei welchem diese einer möglichst weitgehenden Trocknung unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Rückstand zuvor mit verschiedenen Flüssigkeiten gewaschen wird, in welchen das Glycerin unl. ist, um die Stoffe vorher zu entfernen, die sich in Amylalkohol gleichzeitig mit dem Glycerin lösen würden, worauf der Rückstand von diesen Waschungen mit heißem Amylalkohol gewaschen und aus diesem das Glycerin durch Abkühlen wieder ausgeschieden wird.

Kl. 26b. Nr. 263296 vom 12/9. 1912. [5/8. 1913].

Fausto Morani, Rom, Verfahren zur Erhöhung der Beständigkeit von zerkleinertem Calciumcarbid durch Überziehen mit einer Schicht von Kohlenstoff. Die Kohlenstoffschicht wird durch Einw. von Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd oder gleichzeitige Einw. beider Gase auf das Calciumcarbid bei erhöhter Temp. gebildet.

Kl. 39b. Nr. 263027 vom 16/12. 1911. [28/7. 1913].

François Lebreil, Villeurbanne, Rhône, und Raoul Desgeorge, Lyon, Verfahren zur Herstellung eines für die Verarbeitung auf plastische Massen besonders geeigneten Caseins. Das Verfahren besteht darin, Essigsäure-, Milchsäurebakterien o. dgl. sich frei entwickeln zu lassen, oder ihre Entw. durch chemische Hilfsmittel zu erleichtern und die Fermentation in einem geeigneten Medium zu begünstigen. Hiernach wird das Casein in bekannter Weise mittels Aceton im Autoklaven oder in sonst geeigneter Art weiterbehandelt.

Kl. 39b. Nr. 263056 vom 4/5. 1910. [28/7. 1913].

Celluloid Company, New York, Verfahren zur Herstellung von celluloidähnlichen Massen. Es hat sich gezeigt, daß man durch Zusatz von Harnstoff zu einer Acetylcellulosemischung oder -lsg. Stoffe erhalten kann, welche ihre Härte u. Festigkeit unbegrenzt lange Zeit bewahren und keinerlei Brüchigkeit aufweisen.

Kl. 39b. Nr. 263109 vom 16/9. 1909. [30/7. 1913].

Fritz Pollak, Berlin, Verfahren zur Herstellung unlöslicher Massen aus Phenolen und Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man Phenole auf Lsgg. von Formaldehyd, die stärker als 40%ig. sind, bei Ggw. so geringer Säuremengen zur Einw. bringt, daß hierbei zunächst weiche, isolierbare, zur Verarbeitung geeignete Zwischenprodd. entstehen, die dann durch Hitze gehärtet werden. Die als Zwischenprodd. entstehenden undurchsichtigen löslichen Harze können im flüssigen oder festen Zustande gleichzeitig mit anderen neutralen Füllmaterialien verarbeitet und in das unl. Endprod. übergeführt werden.

Kl. 40a. Nr. 263300 vom 5/10. 1912. [6/8. 1913].

Alex. Roitzheim, Cöln, Verfahren zur Entfernung der bei der Zinkgewinnung in stehenden Muffeln zurückbleibenden Beschickungsreste nebst Vorrichtung zur Ausföhrung des Verfahrens. Es werden ein oder mehrere das Muffelprofil annähernd deckende Kolben aus feuerbeständigem Material von oben nach unten in einem Male oder stufenweise durch die mit Rückständen gefüllte Muffel gedrückt.

Kl. 40a. Nr. 263413 vom 8/3. 1912. [13/8. 1913].

Friedrich C. W. Timm, Hamburg, Verfahren und Vorrichtung zur Entzinkung von Schlacken der Blei- und Kupferverhüttung. Die stückigen Schlacken werden zusammen mit Reduktions- oder Reaktionsstoffen (Kohlenstoff, Eisen, Eisen-

Sauerstoffverb., Kalk, Flußspat, Kieselsäure o. dgl.) in einem kontinuierlich betriebenen Ofen auf einem für flüssige Schmelze und für Gase durchlässigen Rost bei abwärtsgerichtetem Gasdurchgang durch die Beschickung geschmolzen u. entzinkt, wobei der entzinkte Rückstand und die das Zink möglichst als Oxyd mitführenden Abgase durch den Rost hindurch austreten.

Kl. 40c. Nr. 263301 vom 19/4. 1911. [5/8. 1913].

Anton Kratky, Wien, und Walter Brückner, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von bei unmittelbarer Elektrolyse der Salze pulverförmig ausfallenden Metallen in massivem Zustand durch Elektrolysierung einer Mischung des betreffenden entwässerten Salzes mit Salzen von elektropositiveren Metallen*. Es wird zunächst eine Schmelze der Salze der elektropositiven Metalle, z. B. der Haloidsalze des Bariums und Calciums, hergestellt, und erst nach Beginn der Elektrolyse werden die entwässerten Salze der zu gewinnenden Metalle allmählich nachgetragen. Das Ceritsalz o. dgl., findet also im Bade bereits elektrolytisch abgeschiedene elektropositivere Metalle vor, wodurch die Abscheidung des Cers o. dgl. befördert u. erleichtert wird. Statt der Cersalze können auch die Salze ähnlicher Metalle, wie Lanthan usw., sowie Titan, Wolfram, Molybdän, Uran, Vanadium dem Verf. unterworfen werden.

Kl. 42e. Nr. 262827 vom 22/9. 1912. [23/7. 1913].

Rudolf Burkhardt, Nordhausen, *Vorrichtung zum Messen des Volumens oder des Gewichtes von Gasen, Dämpfen oder Flüssigkeiten* mit einem mit mehreren Reihen von Öffnungen versehenen festen Zylinder. Die Öffnungen sind bei gleicher Höhe verschieden breit, und in dem Zylinder ist ein mit einer Reihe gleichartiger Öffnungen versehener Kolben unter dem Einfluß des Druckes des zu messenden Stoffes so bewegbar, daß sich die in seiner Wandung befindlichen Öffnungen auf eine der in der Zylinderwandung ausgesparten Reihen von Öffnungen einstellen.

Kl. 42i. Nr. 263028 vom 5/11. 1911. [29/7. 1913].

Lennart Ilmonen, Wasa, Finnland, *Vorrichtung zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Geweben, Stoffen o. dgl.* mit Hilfe des annähernd in umgekehrtem Verhältnis zum Feuchtigkeitsgehalt stehenden Widerstandes eines durch das Gewebe oder den Stoff hindurchgeleiteten elektrischen Stromes.

Kl. 42i. Nr. 262896 vom 12/2. 1913. [26/7. 1913].

Thomas Roberts, Bolton, Engl., *Apparat zur Entnahme von Proben staubförmiger oder flüssiger Substanzen*, bei dem die Probegefäße auf einer durch Vermittlung eines Uhrwerks in Drehung versetzten Scheibe angeordnet sind u. nacheinander unter die Ausflußrinne für das Material gebracht werden. Das Uhrwerk wirkt auf elektrische Stromkreise, von denen der eine einen Elektromagnet enthält, der eine in dem Fördergang für das Material eingebaute Meßvorrichtung öffnet u. nach Entnahme der Probe wieder schließt, während ein zweiter Stromkreis die Verriegelungsvorrichtung der Drehscheibe auslöst, so daß sich die Drehscheibe unter der Wrkg. ihrer Antriebsfeder um den Abstand zwischen zwei Behältern weiterdreht, wobei Mittel vorgesehen sind, um die Elektromagnete zum Auslösen der Verriegelungsvorrichtung für die Drehscheibe nach Entnahme einer regelbaren Anzahl von Proben, ebenso wie die zum Öffnen des Meßbehälters aus dem Stromkreis, auszuschalten.

Kl. 42i. Nr. 262897 vom 15/1. 1913. [25/7. 1913].

Theodor Hahn, Kötzschenbroda, *Kochflasche zum Destillieren von Flüssigkeiten*. Die Flasche besteht aus zwei Teilen, einem unteren Teil aus Metall und einem

oberen Teil aus Glas, die durch ein in den muffenartig ausgebildeten Rand des unteren Teiles eingefülltes Dichtungsmittel, sowie außerdem mittels zweier Ringe, eines auf den Verschlußstöpsel aufgelegten Bügels und Verbindungsstangen miteinander verbunden sind, bezw. zusammengehalten werden.

Kl. 42i. Nr. 262937 vom 22/10. 1912. [26/7. 1913].

Walter Steckel, Opalenitza, Bez. Posen, *Vorrichtung zur Bestimmung der Farbreaktionen von Flüssigkeiten mit Hilfe von über Rollen laufenden Reagenspapierstreifen*, denen durch mechanisch bewegte Hebel in regelmäßigen Zeitabschnitten Proben der zu untersuchenden Fl. zugeführt werden. Die Zubringerhebel sind als Winkelhebel ausgebildet, deren eine Arme in der Flüssigkeitsrinne liegen, und deren andere Arme an eine gemeinsame Stange angelenkt sind, die durch das Uhrwerk gleichmäßig hin und her bewegt wird.

Kl. 55b. Nr. 263315 vom 11/6. 1912. [5/8. 1913].

Robert Athelstan Marr, Blacksburg, Virginia, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus pflanzlichen Rohstoffen aller Art*. Die Rohstoffe werden mit einer Zinkchloridlösung, gegebenenfalls unter Zusatz von Glycerin und Gerbsäure, gekocht.

Kl. 57b. Nr. 263221 vom 13/2. 1913. [2/8. 1913].

Alexander Just, Budapest, *Verfahren zur Herstellung farbiger Lichtbilder durch Ausbleichen*, dadurch gekennzeichnet, daß als gelbe lichtempfindliche Stoffe *Chinoxalinfarbstoffe* verwendet werden. Diese sind an sich sehr lichtecht, andererseits aber werden sie durch Sensibilisatoren äußerst kräftig empfindlich gemacht; als Sensibilisatoren wirken fast alle als Sensibilisator bekannten Körper, wie Anethol, Thiosinamin usw. Ganz besonders sind für die Chinoxalinfarbstoffe Thiosinamin-derivate als Sensibilisatoren geeignet.

Kl. 78c. Nr. 263231 vom 12/6. 1912. [2/8. 1913].

Raphael Calvet, Barcelona, *Verfahren zur Herstellung von Initialzündsätzen*, gekennzeichnet durch die Verwendung der Persulfocyanensäure, Isodithiocyanensäure, des Pseudoschwefelcyans, bezw. deren Schwermetallverb. in Mischung mit Kaliumchlorat oder Perchlorat. In der Patentschrift ist die Darst. von *Persulfocyan Kupfer*, $S_3C_2N_3Cu$, *Persulfocyanblei*, $S_3C_2N_3Pb$, *Isodithiocyan Kupfer*, $S_2C_2N_2Cu$, *Isodithiocyanblei*, $S_2C_2N_2Pb$, *Pseudoschwefelcyan Kupfer*, $(S_2C_2N_2)_2Cu$ und *Pseudoschwefelcyanblei* $(S_2C_2N_2)_2Pb$, beschrieben.

Kl. 85a. Nr. 263429 vom 28/5. 1911. [9/8. 1913].

Permutit-Filter-Co., G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Zumessung und Einleitung von flüssigen Zusätzen zu einer Flüssigkeit und zur gleichzeitigen Durchmischung der beiden Flüssigkeiten*. Es wird das Einpressen der Zusatzflüssigkeit durch Druckluft im Überschuß bewirkt, und die die Zusatzmenge überschreitende Luftmenge direkt in das Gemisch eingepreßt.

Kl. 85b. Nr. 263197 vom 22/3. 1912. [1/8. 1913].

Kondensator-Reinigungs-Gesellschaft m. b. H., Düsseldorf, *Mittel zum Entfernen von Kesselstein aus Kondensator-, Siede- und Kühlröhren, sowie Wasserdampferrn*, bestehend aus einer aus Seife und S. hergestellten Mischung, der man Petroleum oder ein anderes geeignetes Mineralöl unter inniger Mischung zugesetzt hat.