

Apparate.

Curt Bunge, *Eine neue Form des Allihn'schen Filtrierröhrchens nebst Zubehör.* Das Filtrierröhrchen unterscheidet sich von dem üblichen ALLIHN'schen Rohr dadurch, daß der zylinderförmige Eingußteil am freien Ende trichterförmig erweitert worden ist (Fig. 6). Wegen des dadurch vergrößerten Fassungsraumes wurde es möglich, das Röhrchen zu verkürzen. Die neue Form des Röhrchens gewährleistet ein bequemes Aufhängen an der Wage. Hierfür hat Vf. ebenfalls einen einfachen App. konstruiert, ebenso einen praktischen Exsiccatoreinsatz. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. Bezugsquelle: WARMBRUNN, QUILTZ & Co., Berlin NW 70, Heidestraße. (Pharm. Zentralhalle 54. 1263 bis 1264. 4/12. 1913.) GRIMME.



Fig. 6.



Fig. 7.

Suchier, *Sicherheitsgaswaschflasche.* Die Gaswaschflasche (Fig. 7) hat den Vorteil, daß die Waschflüssigkeit niemals durch das Einleitungsrohr zurücksteigen kann. Die Flasche besteht aus einem inneren, oben in eine Kugel sich erweiternden Rohre R, welches bei S in den Flaschenhals eingeschliften ist, und der äußeren Flasche F.

Durch E tritt Gas ein, geht durch R hindurch und tritt bei O aus in die eigentliche Flasche F, steigt in der Waschfl. auf, tritt durch die Öffnung innerhalb des Halses und entweicht durch a. Entsteht in Destillierkolben oder im Entwicklungsgefäß Unterdruck, so steigt die Waschfl. durch die Verengung des Rohres R in die Kugel, welche so groß ist, daß sie etwa $\frac{2}{3}$ vom Rauminhalt der Flasche F faßt. Die Waschflasche kann auch in umgekehrter Richtung eingeschaltet werden. Herstellung und Vertrieb hat die Firma Dr. HODES & GÖBEL, Ilmenau, übernommen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 736. 5/12. [24/10] 1913.) JUNG.

Henrik Wegelius, *Ein neuer elektromagnetischer Rührer.* Der Rührer besteht aus einem platinieren oder vergoldeten propellerförmigen Körper aus weichstem Eisen, der um eine in den Boden des Reaktionsgefäßes eingeschmolzene Platinaachse frei rotieren kann. Mit Hilfe von einem System von konzentrisch um das Reaktionsgefäß gruppierten Elektromagneten und einem rotierenden Kommutator wird ein geeignetes Drehfeld erzeugt, dem der Rührer folgen muß. Für genauere Angaben über die Konstruktion empfiehlt der Vf., die Firma FRITZ KÖHLER in Leipzig anzufragen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 735—36 5/12. [21/10.] 1913. Analyt. Lab. d. Kupfer- und Messingwerke Koltshugin, Kelerowo, Rußl.) JUNG.

I. H. Derby und **J. W. Marden**, *Eine Methode für elektrisches Heizen und Regulieren von Thermostaten.* Vf. beschreiben eine der EHRMANN'schen Heizein-
XVIII. 1.

richtung (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 272; C. 1909. I. 330) sehr ähnliche, die ohne Kenntnis dieser konstruiert worden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1767—69. November 1913. University of Minnesota. Physical Chem. Lab.)
STEINHORST.

Fritz Weigert, *Modifiziertes Hittorfsches Modell zur Demonstration der Wanderung der Ionen*. Der durch eine Abbildung erläuterte App. unterscheidet sich von dem bekannten HITTORFSchen Modell besonders dadurch, daß durch farbige Gläser die Entladung von z. B. blau gefärbten Cu-Ionen in rotes, metallisches Kupfer u. von farblosen Cl-Ionen in gelbgrünes Chlorgas demonstriert wird. Durch einen einfachen Handgriff kann auch der Unterschied zwischen der Elektrolyse mit angreifbaren Elektroden von der Elektrolyse mit unangreifbaren Elektroden kenntlich gemacht werden. Der App. kann von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf bezogen werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 886—87. 15/11. [23/10.] 1913.)

SACKUR.

E. C. Crittenden und A. H. Taylor, *Die Pentanlampe als Standard- (Vergleichs-)lampe*. Die Prüfung der Anwendungsfähigkeit verschiedener Flammen als Vergleichsflammen dort, wo die elektrische Einheitsflamme unbrauchbar ist, fiel zugunsten der HARCOURTSchen 10-Kerzenpentanlampe aus. Es werden die im Bureau of Standards angewandten Prüfungsverf. beschrieben und allgemeine Direktiven für die Anwendung der Lampen gegeben. Bei der in der Pentanlampe vor sich gehenden fraktionierten Dest. steigt die Dichte des *Pentans* des Handels ziemlich rasch an. Die Dichte sollte bei 15° zwischen 0,6235 und 0,626 liegen, aber sie erreicht gewöhnlich 0,635, wenn etwas mehr als die Hälfte der Fl. verbraucht ist. Ist dieser Wert für die Dichte überschritten, so steigt die Intensität der Flamme beträchtlich. Diese Änderung darf als linear angenommen werden; sie entspricht ungefähr 1% an Kerzenstärke für jede 0,01 in der Dichte der Fl. — In gut ventilierten Räumen ist von großer Wichtigkeit die Feuchtigkeit. Der Wasserdampf der Luft vermindert proportional die Intensität der Flamme im Betrage bis über 15%. 1% Wasserdampf verursacht etwa ein Sinken von 5,67% der Kerzenstärke, während in England diese Korrektur offiziell zu 6,6% angegeben ist. — Um die Reduktion der Flammenbeobachtungen auf normale Kerzenstärken zu erleichtern, wird eine Tabelle ausgegeben, von welcher die Abweichung der Werte direkt abgelesen werden kann, wenn Druck, Feuchtigkeit und Temp. der Luft bekannt sind. Diese eigentlich für Pentanlampen aufgestellte Tabelle hat auch für andere Flammen Gültigkeit, ohne daß größere Fehler zu befürchten sind. (Journ. Franklin Inst. 176. 588—90. November 1913. U. S. Bureau of Standards.) BLOCH.

W. Allner, *Ein neues optisches Pyrometer: Das Radiumpyrometer, und ein mit Gas beheizter, absolut schwarzer Körper*. Das Radiumpyrometer enthält als Vergleichslichtquelle ein Radiumpräparat und unterscheidet sich von den bekannten Pyrometern dadurch, daß die Messung nicht im roten Licht der Wasserstofflinie von der Wellenlänge $\lambda = 0,6563 \mu$, sondern im grünen Radiumlicht bei einer Wellenlänge $\lambda = 0,535 \mu$ erfolgt. Das Licht aus dem zu messenden Hohlraumstrahler (Retortenofen) fällt zunächst durch ein grünes Farbfilter, wo es homogen gemacht wird; sodann passiert es eine Linse und wird auf einen LUMMER-BRODHUNschen Würfel geworfen, der von der anderen Seite her durch das Radiumpräparat bestrahlt wird. Zwischen Linse und BRODHUNschem Würfel liegt eine aus Rauchgläsern bestehende Schwächungsvorrichtung, welche dreimal dezimal erweitert ist und eine primäre Schwächung des einfallenden Lichtes gestattet. Die genaue Einstellung erfolgt durch weitere Schwächung mittels eines NICOLSchen Prismensatzes und kann an einer Skala abgelesen werden. Die Eichung des

Instrumentes und die Vergleichung der Angaben desselben mit den Strahlungsgesetzen erfolgte gegen den absolut schwarzen Körper, der in besonders konstruiertem Ofen nach dem BONE-SCHNABELSchen Verf. der Oberflächenverbrennung erhitzt wurde. Einzelheiten u. Abbildungen im Original. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 1145—50. 22/11. 1913. Dessau.) LEIMBACH.

Emm. Pozzi-Escot, *Ein neuer Apparat zur Destillation des Ammoniaks bei dem Kjeldahlschen Verfahren*. Der App. enthält im unteren Teile des zur Birne erweiterten Teiles des Destillationsaufsatzes eingeschmolzen einen kleinen Einsatz nach Art der Schlangenkühler, den die aufsteigenden Dämpfe durchströmen müssen, ehe sie in den oberen Teil der Birne und von da in den Kühler gelangen. Auf diese Weise werden die Dämpfe von mitgerissenen alkal. Wassertröpfchen befreit, zum Teil kondensiert sich auch W. und gelangt mit den Tröpfchen in das Destillationsgefäß zurück. Allein die gereinigten NH_3 -haltigen Dämpfe gelangen in den Kühler. Es empfiehlt sich, das Schlangenrohr aus Sn herzustellen. Bei Ingebrauchnahme eines neuen solchen App. sind erst etwa während einer Stde. NH_3 -Dämpfe hindurchzuleiten, da Sn verhältnismäßig große Mengen NH_3 absorbiert. Eine Dest. ist mit diesem Aufsatz in etwa 20 Minuten durchzuführen gegen $1\frac{1}{2}$ Stde. mit dem App. nach SCHLOESING-AUBIN. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 235—36. Okt. 1913. Lima [Peru]) RÜHLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Henry Leffmann, *Zur Erinnerung an die vor hundert Jahren erfolgte Aufstellung des Berzelianischen Systemes der Symbole*. Die erste förmliche Veröffentlichung dieses Systemes geschah in THOMSONS Annalen der Philosophie, Bd. 2. 443 [1813], unter dem Titel: „Essay on the Cause of Chemical Proportions and some Circumstances Relating to Them, Together with a Short and Easy Method of Expressing Them“. Der das entwickelte System enthaltende letzte (III.) Teil dieser Abhandlung wird wörtlich wiedergegeben. Am Schlusse der Abhandlung findet sich eine Tabelle von Elementen, Symbolen und einigen Konstanten, in welcher manche von den jetzt gebräuchlichen abweichenden Symbole vorkommen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1664—66. November [9/9.] 1913. Womans Med. Coll. of Pennsylv. Philadelphia, Pa.) BLOCH.

Hawksworth Collins, *Die Konstitution und Struktur der chemischen Elemente*. (Vgl. Chem. News 107. 99; C. 1913. I. 1380.) Spekulative Betrachtungen über die zahlenmäßigen Beziehungen der Elemente zueinander. Eine Übersicht über die (als ganze Zahlen zu betrachtenden) At.-Geww. zeigt, daß die Maximalvalenzen der Elemente gerade sind, wenn die At.-Geww.-Werte gerade ganze Zahlen sind, daß sie ungerade sind, wenn ihre At.-Geww. ungerade ganze Zahlen sind. Stickstoff bildet vorläufig eine Ausnahme dieser Regel. (Chem. News 108. 235—36. 14/11. 1913.) BUGGE.

A. Thiel, *Über eine Grundfrage aus der Lehre von den heterogenen chemischen Gleichgewichten*. Vf. behandelt den Widerspruch zwischen Massenwirkungsgesetz u. Phasenlehre einerseits u. Molekulartheorie andererseits, wie er in Systemen aus zwei festen Phasen und einer gasförmigen Phase von der Art des Systemes: $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ entgegentritt, und die Widersprüche gewisser Gleichgewichtsphänomene gegen die Phasenregel, wie in Systemen mit optisch-aktiven Komponenten, z. B. Natriumammoniumracemat, und im Falle des Natriumchlorats, wo neben der rhombischen zwei enantiomorphe rhomboedrisch-tetartoedrische

Krystallisationsformen auftreten, und zeigt, daß es sich nur um scheinbare Widersprüche infolge unrichtiger Annahmen handelt. Im Falle CaCO_3 entsprang der Widerspruch daraus, daß aus den Mengenverhältnissen auf die Oberflächenverhältnisse geschlossen wurde, was offenbar unzulässig ist, im Falle Natriumammoniumracemat ist auch bei Äquivalenz der Antipoden die Zus. hinsichtlich der beiden Tartratkomponenten in jeder der festen Tartratphasen als temperatur- und druckvariabel anzunehmen und im letzten Falle darf man die beiden enantiomorphen Formen nur als eine einzige Phase zählen. (Sitzungsbericht der Gesellsch. zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften in Marburg 1913. 7/11. [11/6*] 1913. 16 Seiten Sep. v. Vf. Marburg.)
LEIMBACH.

Allan Ferguson, *Über die Kräfte, welche auf eine feste Kugel einwirken, die sich in Berührung mit einer Flüssigkeitsoberfläche befindet.* Kennt man die Kraft, die nötig ist, um eine runde Scheibe von der Oberfläche einer Fl. loszulösen, so kann man die *Oberflächenspannung* der Fl. berechnen (LAPLACE, POISSON etc). Vf. gibt eine analytische Behandlung dieses Problems für den Fall, daß diese Scheibe ersetzt wird durch das Segment einer teilweise in die Fl. eingetauchten Kugel (z. B. aus Glas). Die so erhaltenen Formeln gestatten ebenfalls die Ermittlung der *Oberflächenspannung* von Fl. Es wurden folgende Werte gefunden: *Benzol*: $T_{15} = 29,24$ Dynen/cm (größte Abweichung vom Mittel 0,17%); *absoluter Alkohol*: $T_{15} = 23,11$ Dynen/cm (größte Abweichung vom Mittel 0,38%); *Wasser* (Leitungswasser): $T_{15} = 73,45 \pm 0,023$ Dynen/cm. (Philos. Magazine [6] 26. 925—34. Nov. [Juli] 1913. Bangor. Univ. Coll. of North Wales.)
BUGGE.

J. Elster und H. Geitel, *Zur Influenztheorie der Niederschlags Elektrizität.* (Vgl. G. C. SIMPSON, Physikal. Ztschr. 14. 1057; C. 1913. II. 2058.) An die Stelle der im Jahre 1885 (Ann. der Physik [3] 25. 116) von ihnen vorgeschlagenen Influenztheorie der Wolkenelektrizität, bei der die elektrisch wirksame Trennung eines kleinen Niederschlagteilchens von einem größeren an der oberen Seite des größeren angenommen war, setzen Vf. eine neue, in der diese Trennung an der Unterseite vorausgesetzt wird. Diese Annahme würde zu einer Zunahme des elektrischen Feldes in der Zeit führen überall dort, wo eine Trennung von Niederschlagsteilchen in dem gedachten Sinne erfolgt. (Physikal. Ztschr. 14. 1287—92. 15/12. [9/11.] 1913.)
BYK.

F. Schindelhauer, *Über die Elektrizität der Niederschläge. Erwiderung auf die Ausführungen des Herrn G. C. Simpson.* (Vgl. G. C. SIMPSON, Physikal. Ztschr. 14. 1057 und vorst. Ref.) Vf. ist der Meinung, daß seine Beobachtungen nicht zugunsten der Theorie von SIMPSON sprechen, da sie mit dieser nur durch Vernachlässigung der Beobachtungen an Schnee in Einklang haben gebracht werden können. Er neigt vielmehr zu einer Influenztheorie nach Art der beiden von ELSTER und GEITEL aufgestellten. (Physikal. Ztschr. 14. 1292—96. 15/12. [12/11.] 1913. Potsdam. Meteorolog. Observatorium.)
BYK.

R. Thibaut, *Die elektromotorische Kraft des Bleiakkumulators in Abhängigkeit von Temperatur und Säuredichte.* Nach DOLEZALEK entspricht die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der EMK. eines Bleiakkumulators von der Säuredichte nicht dem Verhalten, welches man aus der Verdünnungswärme der Schwefelsäure berechnen kann. Zur Aufklärung dieser Tatsache wurden neue Messungen mit eigens zusammengesetzten kleinen Elementen bei verschiedenen Temp. u. Säuredichten ausgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Kurve: Temperaturkoeffizient-Säuredichte der theoretisch berechneten durchaus parallel läuft; die konstante

kleine Differenz von 0,1 Millivolt kann vielleicht nach DOLEZALEK durch einen direkten Bleiangriff durch die S. erklärt werden. Die von DOLEZALEK angegebene Form der Kurve wurde dagegen nicht bestätigt. (Ztschr. für Elektrochem. 19. 881 bis 885. 15/11. [9/10.] 1913. Hagen i. W. Physik.-chem. Lab. der Akkumulatorenfabrik.) SACKUR.

Bergen Davis, *Eine Theorie der Stoßionisation und die Form der Funktion*
 $\frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{x}{p}\right)$. Nach TOWNSEND werden durch den Zusammenstoß von Ionen und Molekeln neue Ionen gebildet, und zwar gilt für die Anzahl α der neu gebildeten Ionen beim Druck p u. der elektrischen Feldstärke x ganz allgemein eine Gleichung von der Form $\frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{x}{p}\right)$. Die Form der Funktion f war bisher unbekannt. Dem Vf. gelingt es, sie abzuleiten von der Annahme, daß nur beim zentralen Stoß die kinetische Energie des Ions vollständig zur B. neuer Ionen ausgenutzt wird, während es beim streifenden Stoß reflektiert wird. (Ann. d. Physik [4] 42. 807—14. 4/11. [4/8.] 1913. Phönix Physical Lab. Columbia Univ.) SACKUR.

P. Walden, *Über Dielektrizitätskonstanten gelöster Salze*. Auszug aus den Abhandlungen Bull. Acad. St. Pétersbourg 1912. 305 u. 1055, über welche C. 1912. I. 1957 u. 1913. I. 587 referiert worden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1649 bis 1664. November [22/8.] 1913. Polytechn. Inst. Riga.) BLOCH.

Norman Campbell, *Ein besonderer Fall der Leitfähigkeit von Gasen*. Den bisher entwickelten Theorien der *Elektrizitätsleitung in ionisierten Gasen* liegen experimentelle Verhältnisse zugrunde, bei denen die Wiedervereinigung der Ionen eine Hauptrolle, die Diffusion der Ionen dagegen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Vf. skizziert eine Theorie, die auf Versuchsbedingungen anwendbar ist, unter denen die Wiedervereinigung der Ionen im Gegensatz zur Ionendiffusion vernachlässigt werden kann. Für derartige Versuchsbedingungen hängt die Form der Sättigungskurve des ionisierten Gases nur von der Temp. des Gases ab; sie ist unabhängig von der Natur und dem Druck des Gases, von dem Elektrodenabstand und von der Intensität der Ionisierung. Die Best. der Sättigungskurven von *Luft*, *Wasserstoff* u. *Kohlendioxyd* bei Drucken unter 1 Atmosphäre, bei einem Plattenabstand von weniger als 3 mm und bei Verwendung von α - oder X-Strahlen als Ionisierungsmittel ergab, daß, innerhalb gewisser Grenzen, die vom Vf. ins Auge gefaßten Versuchsbedingungen verwirklicht werden können, u. daß die oben angedeutete Theorie auf den vorliegenden Fall anwendbar ist. Bisher nicht zu erklärende Anomalien treten auf, wenn an Stelle der α - u. X-Strahlen harte β - u. γ -Strahlen zur Ionisation benutzt werden. (Philos. Magazine [6] 26. 912—24. Nov. 1913.) BUGGE.

L. Bruner, *Nochmals zur Frage: Wellenlänge und Reaktionsgeschwindigkeit (Antwort an Herrn J. Plotnikow)*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 19. 753; C. 1913. II. 1787.) Vf. hält an seiner Ansicht fest, daß bis jetzt keine einwandfreien Messungen vorliegen, die auf einen spezifischen *Einfluß gewisser Spektrallinien auf die Reaktionsgeschwindigkeit* hinweisen. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 885—86. 15/11. [10/10.] 1913. Krakau. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) SACKUR.

Chr. Winther und **H. Oxholt-Howe**, *Über die optische Sensibilisierung. II*. (Vgl. CHR. WINTHER, Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 205; C. 1911. I. 1103.) Sowohl die reine wie die eosinhaltige EDERSche Fl. wird

während der Belichtung unempfindlicher, als es der Konzentrationsabnahme entspricht. Diese Hemmung wird weder von Eosin, noch von Ferrichlorid aufgehoben. Für die eosinhaltige EDERSche Fl. wird das Eosin als Quelle dieser Erscheinung nachgewiesen. Die Hemmung beruht hier auf der B. eines negativen Katalysators. Die Sensibilisierung der Oxydation des Ferrosulfats untersuchen Vf. bezüglich der Konzentrationen der Bestandteile. Sowohl durch Unters. der Farbenempfindlichkeit wie durch Messung der Verluste an Eosin und Ferrosalz wird gezeigt, daß das Ausbleichen des Eosins wenigstens teilweise unabhängig von der Oxydation des Ferrosulfats verläuft. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 13. 89—104. Dezember [August] 1913. Kopenhagen.) BYK.

A. Cotton und H. Mouton, *Über die magnetische Doppelbrechung von Flüssigkeitsgemischen*. Ausführlichere Wiedergabe einer schon früher erschienenen Veröffentlichung; siehe C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1456; C. 1913. II. 215. (Ann. Chim. et Phys. [8] 30. 321—48. Nov. 1913.) BUGGE.

J. Stark, *Beobachtungen über den elektrischen Effekt des Feldes auf Spektrallinien*. Der Einfluß eines elektrischen Feldes auf Spektrallinien ist bisher häufig gesucht, aber niemals gefunden worden. Aus theoretischen Gründen hat Vf. vermutet, daß die Änderung eines elektrischen Zustandes des Atoms eine Änderung seiner optischen Frequenzen zur Folge haben müsse. Es ist ihm nunmehr gelungen, dies experimentell nachzuweisen. Um große Feldstärke, kleine Stromstärke und große Lichtemission herzustellen, verfuhr er nach folgendem Prinzip: Die Kanalstrahlen des Glimmstromes werden zur Anregung der Lichtemission unmittelbar hinter der Kathode benutzt. Auf diesen Gasraum wird eine unselbständige Strömung von großer Spannung gelegt, dadurch, daß man zwischen die Kathode u. eine Hilfselektrode bei geeignet kleinen Drucken eine hohe Spannung legt. Der Abstand dieser beiden Elektroden muß sehr viel kleiner sein als der Dunkelraum an der Kathode. Nach diesem Prinzip werden Messungen in den Kanalstrahlen von Wasserstoff u. Helium ausgeführt, und es wurde eine Zerlegung von Kanalstrahlen beobachtet. Innerhalb einer Serie nimmt der Effekt mit abnehmender Wellenlänge zu. Weitere Konsequenzen, sowie quantitative Ergebnisse müssen der weiteren Unters. vorbehalten werden. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 932—46. [20/11.* 1913.] Aachen.) SACKUR.

Karl Wolff, *Untersuchungen im äußersten Ultraviolett*. PASCHEN hat vor einiger Zeit bei den Elementen Zink, Cadmium und Quecksilber je eine Hauptserie im Ultraviolett vorausberechnet (Ann. der Physik [4] 35. 860; C. 1911. II. 1099). Dem Vf. gelang es, mittels eines Fluoritspektrographen und einer neuen umkonstruierten Quarzglasbogenlampe nachzuweisen, daß diese Linien tatsächlich vorhanden sind. Da ihre Wellenlängen genau bekannt sind, so konnten auch die Wellenlängen einiger im Ultraviolett liegenden Wasserstofflinien genau bestimmt werden. Ferner wurden einige neue Linien des Kohlenstoffs u. Siliciums in diesem Gebiet gefunden. (Ann. der Physik [4] 42. 825—39. 4/11. [29/7.] 1013. Tübingen. Physik. Inst.) SACKUR.

F. Paschen, *Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn K. Wolff*. (Vgl. vorst. Ref.) Einige theoretische Erläuterungen zu den experimentellen Ergebnissen von WOLFF. (Ann. d. Physik [4] 42. 840—42. 4/11. [29/7.] 1913.) SACKUR.

J. Koenigsberger und K. Vogt, *Neuer Typus eines Absorptionsspektrums*. Das Absorptionsspektrum von Tétrazin wurde in evakuierten Glaskugeln bei ver-

schiedenen Temp. bis zu 80° beobachtet; dabei wird die Substanz bald im Lichte zersetzt. Das Spektrum erinnert an die Serienabsorptionsspektren von Metalldämpfen, zeigt aber nicht wie diese den Zeemaneffekt. Andererseits fehlt ihm die typische negative Doppelbrechung der Verbindungsspektren. Es besteht aus sieben Hauptlinien, die von Rot nach Violett in abnehmenden Abständen folgen. Zwischen ihnen befindet sich eine größere Anzahl von Nebenlinien, deren Anordnung auf gesetzmäßige Verbindung deutet. Vff. unterscheiden vier Typen der Linien, die bei Temperaturänderung kontinuierlich ineinander übergehen. Die Linien des schwächsten Typus sind recht scharf und haben eine geringere Breite als 0,035 Angströmeinheiten. Neben den Absorptionslinien treten Linien auf, die heller als der Untergrund, aber nicht heller als die Lichtquelle sind, so daß sie nicht notwendig einer Eigenstrahlung des Tetraxins zugeschrieben zu werden brauchen. Auch läßt sich bei diesen keine Fluoresceuz nachweisen. (Physikal. Ztschr. 14. 1269—71. 15/12. [28/10.] 1913.)
BYK.

G. H. Livens, *Über die Veränderlichkeit von Absorptionsspektren. III.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 14. 1050; C. 1913. II. 2022.) Zur Erklärung des *Einflusses der Temp. auf die Absorptionsspektren* nimmt Vf. an, daß durch sie die Anzahl der wenigen, in abnormem Zustand befindlichen Moleküle, die an den Vorgängen der Absorption und Emission aktiven Anteil nehmen, verändert wird. (Physikal. Ztschr. 14. 1271—73. 15/12. [31/10.] 1913. Sheffield.)
BYK.

R. Fortrat, *Gruppierungen von wirklichen oder scheinbaren Linien in den Bandenspektren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1607; C. 1913. II. 409.) Vereinfachungen von *Spektralbanden* durch das *Magnetfeld* wurden in folgenden Fällen beobachtet: bei der grünen, blauen und violetten Bande des SWANSchen Spektrums, bei der violetten des Cyans, bei der zweiten positiven u. der negativen Gruppe der Luft. Die Vereinfachungen erfolgen qualitativ und quantitativ in der Weise, als ob die Dupletts u. Tripletts von Systemen mit 2 oder 3 Freiheitsgraden emittiert würden, zwischen denen als Bindung eine dem Magnetfeld proportionale Reibung existierte. Sowohl die regelmäßigen als auch die anormalen Gruppierungen zeigen die Vereinfachung; bei den letzteren wurde eine variable und größere Empfindlichkeit gegenüber dem Magnetfeld beobachtet. Alle Tripletts der grünen Kohlenstoffbande und der Banden der Luft haben die gleiche Empfindlichkeit. — Die magnetische Methode von PASCHEN zur Unters. von Liniengruppen kann auch auf die vom Feld zerlegten Banden angewendet werden. Ein in dieser Richtung an den scheinbaren Dupletts der Serie II der Bande λ 2370 der 3. Gruppe der Luft vorgenommener Vers. ergab die vollkommene magnetische Unabhängigkeit der Komponenten der natürlichen Dupletts. Die Frage, ob für die Banden eine der Regel von PRESTON analoge Gesetzmäßigkeit zu erkennen ist, muß für die 3. Gruppe der Luft verneint werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 991—94. [24/11.* 1913].)
BUGGE.

Clement D. Child, *Linienpektrum von ungeladenen Molekülen.* Der von dem *Quecksilberbogen* im Vakuum in eine Kondensationskammer übergehende *Dampf luminesziert*. Die Luminesceuz zeigt ein Linienpektrum, das dem Bogenspektrum ähnlich ist und sich nur durch die Intensität von diesem unterscheidet. Die Luminesceuz kann durch ein elektrisches Feld vernichtet werden; sie läßt sich nicht an irgendeinem Punkt konzentrieren. Verf. erklärt diese Erscheinungen durch die Annahme, daß das Licht auf die Wiedervereinigung der vorhandenen Ionen zu ungeladenen Molekülen zurückzuführen ist. (Philos. Magazine [6] 26. 906—11. November [Mai] 1913. Colgate Univ. U. S. A.)
BUGGE.

B. W. Wood, *Resonanzspektra des Jods bei hoher Dispersion*. (Vgl. folgendes Ref.) Die früheren Unterss. (cf. Philos. Magazine [6] 24. 673; C. 1912. II. 1862) wurden mit verbesserter Versuchsanordnung fortgesetzt. Insbesondere konnte durch Änderung der Potential- und Temperaturverhältnisse der Quarzquecksilberlampe, deren Licht die Resonanzspektra erregt, die Breite der erregenden Linie in größerem Umfange variiert und die Zahl der erregten Absorptionslinien besser reguliert werden. Genauer untersucht wurde die Beziehung zwischen den Resonanzlinien und dem Absorptionsspektrum. Die früher ausgesprochene Vermutung, daß jede Resonanzlinie mit irgendeiner der zahlreichen Absorptionslinien zusammenfällt, bestätigte sich nicht. Früher wurde gezeigt, daß der Joddampf stets eine Linie emittiert, deren Wellenlänge identisch mit der des erregenden Lichtes ist. Neben dieser Linie (vom Vf. R.R.-Linie genannt) finden sich stets Begleitlinien, die eine Gruppe bilden, welche im Aussehen andern im Spektrum vorkommenden Gruppen sehr ähnelt. Die Breite der von der grünen Hg-Linie bedeckten Gruppe von 7 Absorptionslinien beträgt $\frac{1}{30}$ der Breite der Gruppe von Linien, welche die R.R.-Linie begleiten. Dies beweist, daß jede der Absorptionslinien mehr als einer Einzellinie in jeder Gruppe entspricht. Bezüglich weiterer Einzelheiten über die Erregung von Resonanzspektra durch verschiedene Hg-Lampen, über die Gesetzmäßigkeiten in der Anordnung ihrer Gruppen, sowie über theoretische Schlußfolgerungen hinsichtlich des Mechanismus der Resonanzspektrenerregung muß auf die ausführliche Diskussion im Orig. verwiesen werden, dem auch photographische Reproduktionen von Resonanzspektra beigefügt sind. (Philos. Magazine [6] 26. 828—46. Nov. 1913; Physikal. Ztschr. 14. 1189—1200. 1/12. [26/9.] 1913. JOHNS HOPKINS Univ.)

BUGGE.

B. W. Wood, *Die Polarisation des Lichtes von Resonanzspektra*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Licht von Resonanzspektra ist stark polarisiert, auch wenn das erregende Licht nicht polarisiert ist. Die Polarisation ist für alle Linien gleich groß. Im Falle des Resonanzspektra von Joddampf, der durch die grüne Hg-Linie erregt wird, betrug die Polarisation (in vacuo) bei polarisiertem erregenden Licht 11%, bei nicht polarisiertem Licht 6,4%; die Polarisation des Resonanzspektra von Jod in Helium (bei 3,8 mm Druck) betrug bei nicht polarisiertem erregenden Licht 4%. (Philos. Magazine [6] 26. 846—48. Nov. 1913; Physikal. Ztschr. 14. 1200 bis 1201. 1/12. [19/10.] 1913. JOHNS HOPKINS Univ.)

BUGGE.

H. v. Siemens, *Über Dampfdruckmessungen und Thermometrie bei tiefen Temperaturen*. Die Abhandlung befaßt sich mit dem von STOCK zuerst angewendeten Prinzip (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2066; C. 1906. II. 189), Temp. mittels des Dampfdruckes einer in einem evakuierten Gefäß befindlichen Substanz zu messen. Zu diesem Zweck wurden derartige STOCKsche Thermometer in wenig veränderter Form mit Schwefelkohlenstoff, Kohlendioxyd, Sauerstoff und Stickstoff von großer Reinheit gefüllt u. mit einem Platinwiderstandsthermometer verglichen. Als Temperaturbäder dienten für die ersten beiden Stoffe Alkohol-CO₂-Bäder, für N₂ u. O₂ fl. Luft, bezw. fl. O₂, die event. unter vermindertem Druck siedeten. Die Beobachtungen stimmten im allgemeinen mit den besten früheren Beobachtungen überein und werden tabellarisch mitgeteilt. Als Temperaturfixpunkte des untersuchten Intervalls empfehlen sich die folgenden:

Sublimationsdruck von CO ₂	194,65° abs.
Schmelzpunkt von Schwefelkohlenstoff . .	160,93°
Siedepunkt von O ₂	90,10°
„ von N ₂	77,25°
Schmelzpunkt von N ₂	63,17°.

(Ann. der Physik [4] 42. 871—88. 4/11. [25/7.] 1913. Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Endolf Ortvay, *Über die Abzählung der Eigenschwingungen fester Körper*. Nach DEBYE (Ann. der Physik [4] 39. 789; C. 1913. II. 212) ist die spez. Wärme fester Körper bei tiefen Temp. aus dem sog. akustischen Spektrum zu berechnen. Der Vf. gibt eine einfachere Ableitung der Formeln DEBYES, die zunächst nur für isotrope Körper gelten, u. dehnt die Theorie auch auf Krystalle des rhombischen Systems aus. (Ann. der Physik [4] 42. 745—60. 4/11. [2/8.] 1913. München. Inst. f. theoret. Physik.) SACKUR.

Wilhelm Escher, *Experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärme zweiatomiger Gase nebst anschließenden theoretischen Schlußfolgerungen*. Es wurde die spezifische Wärme c_p von Wasserstoff bei Atmosphärendruck und Temp. zwischen Zimmer-temp. und 50, 75 und 100° nach der alten Strömungsmethode gemessen. Das Gas durchstrich zunächst einen in einem Ölbade befindlichen Anwärmer und trat dann in das Calorimeter ein. Unter Berücksichtigung einer Vor- u. Nachperiode wurde die spez. Wärme des H_2 c_p pro g im Mittel zu 3,4219 gefunden und daraus die Molekularwärme C_p zu 4,913. Dieser Wert stimmt nach Ansicht des Vfs. genügend überein mit dem Wert 4,966, den ein zweiatomiges Gas nach der kinetischen Theorie besitzen sollte, u. auch angenähert mit dem Wert von SCHEEL u. HEUSE (Ann. d. Physik [4] 40. 473; C. 1913. I. 1570) ($c_p = 3,403$ bei 16°). Die von den genannten Autoren für N_2 u. O_2 gegebenen Werte sind dagegen nicht unwesentlich höher als die von EVERTS und STOLL kürzlich im Marburger Institut gefundenen Werte. Diese letzteren verdienen deshalb volles Zutrauen, weil man aus ihnen das Verhältnis der spezifischen Wärmen, sowie das mechanische Wärmeäquivalent in Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnen kann. (Ann. der Physik [4] 42. 761—78. 4/11. [20/8.] 1913. Hanau-Marburg. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Oskar Richter, *Anomalien der spezifischen Wärme gewisser Legierungen*. Nach der Theorie von RICHARZ (z. B. Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 356; C. 1908. II. 476) besitzt ein Element in demjenigen Zustande die größere spez. Wärme, in welchem es die geringere Dichte hat. Diese Regel zieht der Vf. zur Prüfung der spez. Wärme von Legierungen heran, die ja häufig eine von der Mischungsregel abweichende D. und spez. Wärme besitzen. Für Bi-, Sn- u. Pb-Legierungen findet er aus den in der Literatur vorliegenden Messungen, daß die Regel von RICHARZ nur bei dem ersteren Paar erfüllt ist. Bei den letzteren dagegen entspricht die größere spez. Wärme auch der größeren D. Bei letzteren ergab sich ferner durch neue Verss. eine Abhängigkeit der spez. Wärme von der Geschwindigkeit der Erstarrung. Hieraus geht hervor, daß bei diesen Legierungen eine Veränderung der Molekularstruktur eintritt. Vf. kommt daher zu dem Schluß, daß die RICHARZsche Regel nur für solche Legierungen anwendbar ist, welche als einfache Mischungen aufzufassen sind. (Ann. der Physik [4] 42. 779—95. 4/11. [17/7.] 1913. Marburg. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

A. Speranski, *Die Formel von Bertrand in ihrer Beziehung zu Verdampfungswärmen und Siedetemperaturen von Flüssigkeiten*. Unter der Annahme, daß die Exponenten n der Formel von Bertrand für den Dampfdruck verschiedener Fll. einander gleich sind, lassen sich folgende Regelmäßigkeiten ableiten: 1. Das Verhältnis der molaren Verdampfungswärmen von zwei Fll. a u. b bei Temperaturen, bei welchen beide Fll. dieselbe Dampfspannung haben, ist eine konstante Größe:

$\frac{Q_a}{Q_b} = \frac{Q'_a}{Q'_b} = \text{Konst.}$ 2. Bei Fl., für welche die Gleichung: $\frac{T_a}{T_b} = \frac{T'_a}{T'_b}$ gilt, wo T_a und T_b die Temp. der Fl. a und b bei der Dampfspannung p_1 , und T'_a u. T'_b bei der Dampfspannung p_2 bedeuten, sind die Konstanten K der BERTRANDSchen Formeln einander gleich, und die Konstanten l stehen im Verhältnisse der Siedetemp. 3. Für Fl., für welche die Gleichung: $\frac{T_a}{T_b} = \frac{T'_a}{T'_b}$ gilt, ist die *Troutonsche Regel* nicht nur bei 760 mm, sondern auch bei anderen Dampfspannungen anwendbar. Für Fl., für welche diese Gleichung nicht gilt, ist eine angenäherte Gleichung: $\frac{T_a - T'_a}{T_b - T'_b} \cdot \frac{T_b \cdot T'_b}{T_a \cdot T'_a} = \frac{l_b}{l_a} = \text{Konst.}$ (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 623—31. 25/9. [11/9.] 1913. Kiew. Univ. Phys.-chem. Lab.) FISCHER.

P. Walden, *Über das elektrische Leitvermögen in Kohlenwasserstoffen und deren Halogenderivate, sowie in Estern und Basen als Solvenzien.* I. Vf. gibt eine ausführliche Literaturzusammenstellung der bisher ausgeführten Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Salzen in KW-stoffen, deren Halogenderivate, sowie in Estern und Basen als Solvenzien, und kommt zu dem Schluß, daß eine Mannigfaltigkeit und Diskrepanz der bisherigen Ergebnisse ein charakteristisches Merkmal für die genannten Ionisierungs- und Lösungsmittel ist. Bald wird ein u. dasselbe Solvens als zu den Isolatoren gehörig ausgesprochen, bald gibt es leitende Lsgg., die durch den anormalen Verlauf der Kurve Mol.—Leitfähigkeit—Verdünnung ausgezeichnet sind. Hierbei spielen eine maßgebende Rolle 1. die Natur des gelösten Elektrolyten, 2. die gemessenen Verdünnungen; der Temperatureinfluß ist jedoch bisher noch nicht genügend beachtet worden. Direkt vergleichbare Resultate können mit den genannten Solvenzien nur dann gewonnen werden, wenn ein und derselbe Elektrolyt in allen fraglichen Lösungsmitteln, unter den gleichen Versuchsbedingungen, auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht sein würde. Als Elektrolyte kommen in Betracht nur Salze vom einfachsten Typus, wobei Mineralsalze wegen der Unlöslichkeit ausgeschlossen sind. Am geeignetesten erwiesen sich *tetraalkylsubstituierte Ammoniumsalze*, weil dieselben den Vergleich mit dem vom Vf. gewählten Normalsalz $N(C_2H_5)_4J$, dessen Leitfähigkeit vom Vf. in sehr zahlreichen Lösungsmitteln untersucht worden ist, ermöglichen. Seit 1903 ist Vf. damit beschäftigt, die eben formulierte Aufgabe zu lösen, jedoch scheiterten die Versuche an der Schwierigkeit, unter den zugänglichen alkylsubstituierten Ammoniumsalzen ein solches zu finden, das nicht nur in den KW-stoffen usw. überhaupt löslich ist, sondern auch durch seine sehr große Löslichkeit sich auszeichnet und Lsgg. von $r \cong 1$ liefert. In dem *Tetraisoamylammoniumjodid*, $N(C_6H_{11})_4J$, ist es gelungen, ein Salz zu finden, welches obigen Anforderungen entsprach. Wie Vf. bereits nachgewiesen hat (Bull. Acad. St. Pétersburg [6] 1913. 559; C. 1913. II. 331), verhält sich dieses Salz analog den einfacheren Salztypen, bezüglich der Grenzleitfähigkeit und der inneren Reibung, und läßt somit direkte Vergleiche mit diesen Salzen zu. Orientierende Messungen, welche mit zwei binären Salzen: *Triamylammoniumhydrojodid*, $N(C_5H_{11})_3 \cdot HJ$, und *Ammoniumrhodanid*, NH_4CNS , in den Solvenzien *Bzl.*, *Pinen*, *Methyljodid*, *Methylenchlorid*, *Methylal*, *Äthylenchlorid* und *Dipropylamin* ergaben als wesentliches Ergebnis, daß nicht nur die Halogen KW-stoffe, sondern auch Dipropylamin mit einer DE. von nur 2,9 Lsgg. mit meßbarer Leitfähigkeit liefern, wenn ein binäres Salz als Elektrolyt benutzt wurde. Das *Dipropylamin*, $(C_2H_5CH_2)_2NH$, als Solvens zeigt viele beachtenswerte Erscheinungen. NH_4CNS erweist sich als ll.; es treten aber in Abhängigkeit von der Temp. kritische Phänomene auf; die bei tiefen Temp. farblose und homogene Fl. wird plötzlich (bei -30 bis -31°) inhomogen, indem sich kleine Tropfen in der Lsg.

ausscheiden (ähnlich Ölemulsionen). Erniedrigt man die Temp., so verschwindet wiederum die Trübung. Das Bild der elektrischen Leitfähigkeit ist hier auch ganz eigenartig, denn 1. bei den großen Konzentrationen ist der Temperaturkoeffizient der Molarleitfähigkeit durchweg positiv, 2. während aber kurz vor der kritischen Temp. (-33°) die molare Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung abnimmt, wird sie bei tieferen Temp. (z. B. -41° , resp. -50°) von der Verdünnung nahezu unabhängig, so z. B. bei -50° ist $\lambda_{\infty} = 0,0244-0,0250$, also praktisch konstant, obgleich die Verdünnung von 1,974 auf 5,92 ansteigt. Seit 1910 führte Vf. systematische Unters. der Leitfähigkeit in KW-stoffen, deren Halogenderivat, sowie Estern und Basen aus, deren Ergebnisse nunmehr mitgeteilt werden. In den folgenden Angaben ist λ_{∞} die Molarleitfähigkeit in rez. Ohm, $V =$ Verdünnung.

Chloroform als Solvens. Gelöstes Salz: *Tetraäthylammoniumbromid*, $N(C_2H_5)_4Br$. Maximum der Leitfähigkeit (25°) bei $V = 1,0$, $\lambda_{\infty} = 4,73$; Minimum bei $V = 300$ bis 450 l. *Tetrapropylammoniumjodid*, $N(C_3H_7)_4J$. Die konz. Lsgg. sind gelb gefärbt und geben beim Schütteln Schaum, wohl infolge der B. *hochkomplexer Solvate*. Bei 25° Maximum der Leitfähigkeit $\lambda_{\infty} = 4,784$ bei 1,5 l; Minimum $\lambda_{\infty} = 0,314$ bei 320 l. *Tetraisoamylammoniumjodid*, $N(C_5H_{11})_4J$. Minimum der Leitfähigkeit bei 25° bei 300–450 l. Des weiteren wurden noch untersucht: *Tetraäthylammoniumjodid*, $N(C_2H_5)_4J$, *Tetraäthylammoniumchlorid*, $N(C_2H_5)_4Cl$, *Tetraäthylammoniumnitrat*, $N(C_2H_5)_4NO_3$, *Trisoamylaminhydrorhodanid*, $(C_5H_{11})_3N \cdot HCNS$. Alle diese Ammoniumsalze weisen ein gemeinsames Verhalten auf: 1. In großen Konzentrationen ($V = 1-1,5$ l) tritt ein Maximum auf, 2. in großen Verdünnungen ($V = 300-450$ l) folgt ein Minimum, u. 3. in großen Verdünnungen ist λ_{∞} um so größer, je größer das Kation ist, 4. bei demselben Kation steigt λ_{∞} von Chlorid zu Bromid zu Nitrat zu Jodid. 2. *Methylenchlorid*, CH_2Cl_2 , als Solvens. Das Lösungsvermögen dieses Solvens Ammoniumsalzen gegenüber ist ein erhebliches. Folgende Ammoniumsalze wurden untersucht: $N(C_2H_5)_4Cl$; $N(C_2H_5)_4Br$; $N(C_2H_5)_4NO_3$; $N(C_2H_5)_4J$; $N(C_3H_7)_4J$; $N(C_3H_7)_3 \cdot C_3H_5J$; $N(C_5H_{11})_4J$. Alle diese Salze haben das Gemeinsame, daß bei ein und demselben Verdünnungsintervall $V = 50-60$ l die molare Leitfähigkeit ein Minimum erreicht. Beim Tetrapropylammoniumjodid tritt ein Maximum der λ_{∞} -Werte bei V etwa 3 l auf. Bei gleichen Verdünnungen nimmt λ_{∞} zu in der Reihenfolge Chlorid \rightarrow Bromid \rightarrow Nitrat \rightarrow Jodid, falls das Kation ein und dasselbe ist. Bei gleichbleibendem Anion nimmt die molare Leitfähigkeit zu in der Reihenfolge der Kationen $N(C_2H_5)_4' \rightarrow N(C_3H_7)_4' \rightarrow N(C_5H_{11})_4'$, d. h. je komplexer das Kation, um so größer seine scheinbare Wandergeschwindigkeit. Dieses abnorme Verhalten wird dahin erklärt, daß 1. die Ionisierungstendenz der Salze verschieden ist, trotzdem sie alle tetraalkylsubstituierte Ammoniumbasen enthalten, und zwar wäre die Ionenbildende Tendenz für das Jodid $>$ Nitrat $>$ Bromid $>$ Chlorid. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die Fähigkeit zur Komplex- und Solvatbildung bei den verschiedenen Salzen verschieden ist. Wenn die größere Komplexe bildenden Jodide trotzdem eine größere Leitfähigkeit besitzen als die Chloride, so könnte man schließen, daß gerade die ersteren infolge ihrer größeren Komplexität und Solvatation zur Ionenbildung geneigt sind. 3. *Tetrachlorkohlenstoff als Solvens.* Untersucht wurde die Leitfähigkeit der Salze: $N(C_5H_{11})_4J$ und $N(C_5H_{11})_3 \cdot HCNS$. Die Lsgg. geben meßbare Leitfähigkeit; die λ_{∞} -Werte sind abnorm klein und nehmen mit der Verdünnung ab. Höhere Verdünnungen nach der gewöhnlichen Methode zu messen, erscheint undurchführbar. Aus einer Zusammenstellung der Resultate der Messungen in den drei Solvenzien CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, u. CCl_4 ergibt sich, daß die λ_{∞} -Werte um so größer sind, je größer die DE. u. je kleiner die innere Reibung η des gewählten Solvens ist, u. daß der Abfall der λ_{∞} -Werte mit zunehmender Verdünnung klein ist bei dem Solvens mit der größeren DE., groß aber bei den Solvenzien mit geringer DE.

4. *Methyljodid*, CH_3J , als *Solvens*. Nur das Salz $N(C_6H_{11})_4J$ wurde untersucht. Die Werte der molaren Leitfähigkeit sind klein, sie gehen durch ein deutliches Minimum bei $V = 150-200$. 5. *Schwefelkohlenstoff als Solvens*. Untersucht wurde die Leitfähigkeit des *Triisoamyhydrorhodanids*, $N(C_6H_5)_3HCNS$. Mit zunehmender Verdünnung tritt ein schneller Abfall der λ_v -Werte ein. 6. *Äthylbromid*, C_2H_5Br , als *Solvens*. Molare Leitfähigkeit des $N(C_6H_{11})_4J$ zeigt ein Minimum bei $V = 60$ bis 90, diejenige des $N(C_6H_{11})_3HCNS$ ist 10-mal kleiner als des vorübergehenden Salzes, jedoch mit demselben Gang. 7. *Äthylchlorid*, C_2H_5Cl , als *Solvens*. Untersucht wurden folgende Salze: $N(C_2H_5)_4Cl$, bei großen Konzentrationen zuerst ein Minimum der molaren Leitfähigkeit und dann eine beschleunigte Zunahme; $N(C_2H_5)_4J$, nur der aufsteigende Ast der Kurve wurde untersucht; $N(C_2H_5)_4NO_3$, ein deutliches Minimum ist hier nicht bemerkbar, doch weist die sehr langsame Zunahme von λ_v (zwischen $V = 5-20$ nur um 4%) auf einen Wende- oder Ruhepunkt hin. Bei tieferen Temp. als 25° wird das Phänomen noch mehr verwischt, wohl infolge weiterer Solvation; $N(C_6H_{11})_4J$, nur ein langsames Ansteigen bei den großen Konzentrationen wurde beobachtet. 8. *Acetylentetrachlorid*, $C_2H_2Cl_4$, als *Solvens*. $N(C_6H_7)_4J$ weist ein Minimum der Leitfähigkeit zwischen 30–60 l auf; $N(C_6H_7)_4NO_3$, Minimum bei $V = 50$; $N(C_6H_{11})_4J$, auch hier ist ein kritisches Gebiet, in welchem die Leitfähigkeitswerte eine annähernde Unveränderlichkeit mit der Verdünnung aufweisen bei $V = 20-40$. 9. *Acetylentetrabromid*, $C_2H_2Br_4$, als *Solvens*. $N(C_6H_{11})_4J$, hier tritt ein Minimum in der Leitfähigkeitskurve auf in einem weit höheren Verdünnungsgebiet bei $V = 100-200$. 10. *n-Propylchlorid*, C_3H_7Cl , als *Solvens*. $N(C_6H_{11})_4J$, der Umkehrpunkt der Leitfähigkeit liegt bei $V = 100-200$; $N(C_6H_{11})_3HCNS$ zeigt einen weit schnelleren Abfall mit der Verdünnung und weit geringere Zahlenwerte von λ_v als das Tetrasalz. Der Umkehrpunkt liegt bei derselben Verdünnung. 11. *Älylchlorid*, C_3H_5Cl , als *Solvens*. $N(C_6H_{11})_4J$, der Umkehrpunkt der Leitfähigkeit liegt im Verdünnungsgebiet $V = 120$ bis 180. 12. *Bzl. als Solvens*. $N(C_6H_{11})_4J$ und $N(C_6H_{11})_3HCNS$ zeigen ein ganz analoges Bild in Bzl. wie in den anderen Solvenzien: in den großen Anfangskonzentrationen tritt ein Ansteigen zum Maximum, nachher mit weiteren Verdünnungen eine schnelle Abnahme von λ_v auf. Das Tetraamylammoniumsalz unterscheidet sich wiederum vom Triamylaminsalz dadurch, daß bei kleinen Verdünnungen beide Salze nahezu gleiches Leitvermögen haben, bei größeren Verdünnungen jedoch das Triamylaminsalz eine viel schnellere Abnahme von λ_v aufweist als das Tetrasalz. 13. *Toluol als Solvens*. $N(C_6H_{11})_4J$. Auch hier liegt das Maximum bei $V = 1-2$ l; die Zahlenwerte von λ_v verlaufen analog wie in Bzl., nur sind sie etwas kleiner. 14. *Benzylchlorid*, $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, als *Solvens*. $N(C_6H_{11})_4J$. Bei der Verdünnung $V = 200$ tritt ein Wendepunkt im Verlauf der λ_v -Kurve auf. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. 907–36. 15/11. [15/10.] 1913. Riga. Polytechn. Inst.)

FISCHER.

A. Bach, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge*. Gegenüber der von WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3327; C. 1913. II. 2085) entwickelten Theorie der Oxydationsvorgänge werden folgende Einwände erhoben. Die Erklärung der Spaltung des W. durch Alkalimetalle und der Oxydation des Wasserstoffs in statu nascendi nach der WIELANDSchen Auffassung begegnet großen Schwierigkeiten. Das konstante Auftreten von Peroxyden bei der langsamen Verbrennung ist nicht in Erwägung gezogen; besonders die rasche und quantitative Oxydation des Triphenylmethyls zu Triphenylmethylperoxyd ist nicht mit der Dehydrierungstheorie zu erklären. Die Oxydation des Kohlenoxyds läßt sich ebenso gut durch Oxydoreduktionsrkk. erklären. Für die biologischen Oxydationsvorgänge ist zu beachten, daß unter anaeroben Bedingungen die Oxydationsprozesse auf Kosten des W. er-

folgen. Bei Erklärung der Perhydridaseverss. ist nicht beachtet, daß rohe Milch neben Perhydridase reichlich Peroxydase enthält. Zur Erklärung der Oxydationsvorgänge stellt Vf. folgende Sätze auf: Die langsame Verbrennung oxydabler Substanzen erfolgt sowohl durch direkte Aufnahme von molekularem Sauerstoff wie durch Aufnahme von Hydroxylen unter gleichzeitiger Mitwrkg. von Wasserstoffacceptoren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3864—66. 6/12. [17/11.] 1913. Genf. Privatlab. d. Vfs.)

FÖRSTER.

Anorganische Chemie.

C. Runge und F. Paschen, *Sauerstoff in der Sonne*. Drei als O_2 -Linien betrachtete Sonnenlinien eines Triplets hat GEIGER (Ann. der Physik. [4] 39. 786.) im Fe-Bogen erhalten und sie daher als Fe-Linien angesprochen. Vff. zeigen, daß sie in der Nähe der Anode auftreten, wo Oxydation stattfindet, u. schließen daraus, daß es sich doch um O_3 -Linien handelt. Dies wird durch die Differenzen der Schwingungszahlen der Triplets bestätigt, die die für O_3 -Triplets charakteristischen Werte besitzen. (Physikal. Ztschr. 14. 1267—69. 15/12. [2/11. 1913.]

BYK.

H. v. Wartenberg und L. Mair, *Über Ozonbildung bei verschiedenen Drucken*. Der Einfluß des Druckes auf die Ozonbildung bei der stillen elektrischen Entladung ist bisher noch nicht untersucht worden. Als äußere Elektrode diente ein innen vergoldetes Messingrohr, als innere ein gasdicht eingepaßtes, starkwandiges Glasrohr, das innen versilbert war. Der Druck wurde zwischen 0,25 und 5 Atm. variiert. Zur Erregung der Entladung wurde Wechselstrom von 50 Perioden benutzt, der mittels eines 50 cm Induktoriums transformiert wurde. Trägt man die pro Wattsekunde gebildete Ozonmenge als Abszisse, den Druck als Ordinate auf, so erhält man Kurven, die bei 1 Atm. ein scharfes Maximum besitzen. Bei hohen Drucken sinkt die Ozonausbeute offenbar wegen der abnehmenden Ionengeschwindigkeit, da die Ionisierung nach KRÜGER (Physikal. Ztschr. 13. 1040; C. 1912. II. 928) proportional der Menge der durch Stoß gebildeten Ionen ist. Die Abnahme der Ausbeute bei geringeren Drucken ist wahrscheinlich durch die bei kleinen Drucken steigende Zers. des Ozons zu erklären. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 879 bis 881. 15/11. [1/10.] 1913. Berlin. Physik.-chem. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

J. C. Mc Lennan und David A. Keys, *Über die elektrische Leitfähigkeit von flüssiger Luft unter dem Einfluß von α -Strahlen*. Flüssige Luft ist, frisch filtriert, ein vorzüglicher Isolator; ihre Leitfähigkeit ist, wenn keine andere ionisierende Strahlung als die der Erde zur Einwrkg. kommt, die gleiche wie die gewöhnlicher reiner Luft bei Atmosphärendruck. Die D.E. der fl. Luft wurde zu 1,43 ermittelt. Der Sättigungsstrom, den man in Luft bei gewöhnlichem Druck durch vollständige Absorption der von einer mit Polonium bedeckten Platte emittierten α -Strahlung erhält, ist ca. 16mal so groß wie der Maximalstrom, den man mit sehr hohen Feldern erhält, wenn die Strahlung in Luft bei 101 Atmosphären Druck absorbiert wird; er ist ca. 576mal so groß wie der Maximalstrom, den man in fl. Luft beobachtet, wenn die Ionisation durch die gleiche Strahlung erzeugt wird. Die Beweglichkeit des in Luft bei 116 Atmosphären durch α -Strahlen erzeugten positiven Ions ergab sich zu 0,000 5294 cm/Sek. pro Volt/cm. Die Beweglichkeit des negativen Ions wurde zu 0,000 6217 cm/Sek. pro Volt/cm gefunden; sie ist also 1,18mal größer als die des ersteren. Im Laufe der Unters. ergaben sich Hinweise darauf, daß von der die α -Strahlen emittierenden Poloniumschicht eine durchdringende Strahlung ausgeht. Möglicherweise handelt es sich hierbei um γ -Strahlen, die von

den α -Strahlen erzeugt werden. (Philos. Magazine [6] 26. 876—94. Nov. 1913. Toronto Univ.)
BUGGE.

L. Rolla, *Über die Berechnung der Molekularwärme der Metallsulfide und des elektrochemischen Potentials des Schwefels*. Vf. bestimmt die Molekularwärme von PbS und Ag_2S mit dem Kupfercolorimeter von KOREF (Ann. der Physik [4] 36. 49; C. 1911. II. 1411) und dem Toluolcalorimeter von SCHOTTKY (Physikal. Ztschr. 10. 634; C. 1909. II. 1113). Das verwandte PbS war geschmolzen; seine spezifische Wärme ist zwischen 0 und 100° der der kristallisierten Substanz sehr nahezu gleich. Die Eigenschwingungen von S, Ag, Pb in den Verbb. werden nach KOREF (Physikal. Ztschr. 13. 183; C. 1912. I. 1076) aus den FF. berechnet und in die Formel von NERNST und LINDEMANN für die spezifischen Wärmen eingesetzt. Die Übereinstimmung der gefundenen u. berechneten Werte ist recht gut. Unter Verwendung des NERNSTschen Wärmethorems und der erhaltenen spezifischen Wärmen wird dann die freie Energie der Rkk. $Pb + S = PbS$ und $2Ag + S = Ag_2S$ bei 18° berechnet. Für die erste werden 1610,66 cal. pro g-Äquivalent, für die zweite 521,26 erhalten. Um diese Zahlen zu kontrollieren wird aus dem Potential des Ag, dem Löslichkeitsprod. von Ag_2S u. der erhaltenen freien Energie der zweiten Rk. das elektrochemische Potential von S nach der Formel von BODLÄNDER (Ztschr. f. physik. Ch. 27. 55; C. 98. II. 848) zu 0,545 Volt berechnet. Mit diesem Wert folgt dann das Löslichkeitsprod. von PbS zu $6,7 \cdot 10^{-30}$, u. die EMK. der Kette $Pb | \text{gesättigte Lsg. von PbS in } \frac{1}{10}\text{-n. NaHS} | H_2\text{-Normalelektrode}$ zu 1,039 Volt. Eine direkte Best. des Vf. ergibt 0,816 Volt, d. h. sehr nahezu den Wert, den IMMERWAHR (Ztschr. f. Elektrochem. 7. 477; C. 1901. I. 769) gefunden. Den beträchtlichen Unterschied zwischen Theorie und Experiment schiebt Vf. auf die Unsicherheit bei der Berechnung der Hydrolyse von NaHS u. die unvollkommene Kenntnis der Dissoziation der Bleisalz. (Gazz. chim. ital. 43. II. 545—55. 18/11. 1913. Genua. Universitätsinst. f. allgem. Chem.)

BYK.

E. Jungfleisch und L. Brunel, *Über den bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Wasser freier werdenden Schwefel*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 539—47. 16/12. 1913. — C. 1913. II. 1196.)
BLOCH.

Herman V. Tartar, *Über die Reaktion zwischen Schwefel und Kaliumhydroxyd in wässriger Lösung*. (Vgl. TARTAR, BRADLEY, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 271; C. 1910. II. 1681.) Bei den früher angestellten Verss. über diese Rk. war die Luft nicht ausgeschlossen worden. Die neueren Verss. des Vfs. zeigen, daß die primäre Rk. von Schwefel mit Kaliumhydroxyd in erhitzter, wss. Lsg. nach folgender Gleichung vor sich geht: $6KOH + 8S = 2K_2S_3 + K_2S_2O_3 + 3H_2O$. Ist Schwefel im Überschuß vorhanden, so erfolgt eine sekundäre Rk., durch welche das Kaliumtrisulfid bei genügenden Mengen von Schwefel in Kaliumpentasulfid übergeführt wird, wobei vielleicht Kaliumtetrasulfid als Zwischenprod. auftritt. Änderung der Temp. (unterhalb 100°) und der Konzentration üben keinen Einfluß aus. — Die Best. des Kaliums im Polysulfidzustand wurde etwas abgeändert durch Anwendung von ammoniakalischer Zinkchloridlsg., wobei das Zink nicht als Monosulfid, sondern als das betreffende Polysulfid des Zinks (z. B. Tri- oder Tetrasulfid) ausfällt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1741—47. November [11/8.] 1913. Chem. Lab. Oregon Agric. Experim. Station, Corvallis, Oregon.)
BLOCH.

Eng. Wourtsel, *Über die Zersetzung von Schwefelwasserstoff durch die Strahlen der Emanation*. Die mit der Emanation einer Lsg. von 330 mg Radiumbromid bei Temp. der Umgebung bis herab auf -220° durchgeführten Verss. hatten

folgende Hauptresultate: Die Zuleitung von Schwefelwasserstoff ist von einer sofort beginnenden Nebelbildung und Abscheidung von Schwefel begleitet. Die Menge des gebildeten Wasserstoffs, geteilt durch die zerstörte Strahlungs menge, vermindert sich allmählich. Diese Verminderung ist wohl auf die Druckverminderung infolge der Zers. von H_2S zurückzuführen. Die Rolle des Druckes besteht wahrscheinlich nur darin, die Menge der durch das Gas absorbierten Strahlung zu variieren. Bei allen bei gewöhnlicher Temp. ausgeführten Messungen ergibt die Berechnung der durch Gesamtzerstörung der Emanation gebildeten Wasserstoffmengen übereinstimmende Werte. Mit sinkender Temp. vermindert sich die Geschwindigkeit der Zers. des H_2S -Gases. Polysulfide des Wasserstoffs werden nicht gebildet. 1 Curie zers. 1155 ccm H_2S . Bei Annahme von $10,2 \cdot 10^{10}$ als Zahl der pro Curie-Sekunde emittierten α -Teilchen, $4,73 \cdot 10^{-10}$ als Wert der Elementarladung, $2,72 \cdot 10^{19}$ als Molekülzahl im ccm Gas bei 0° und 760 mm und bei Einsetzung der GEIGERSchen Zahl für die aus einem α -Teilchen gebildeten Ionen ergibt sich, daß die Zahl der durch die Strahlung der Emanation zersetzten Schwefelwasserstoffmoleküle 3,3 mal die Zahl der in Luft gebildeten Ionen übersteigt. — Ein Vergleich mit den von DUANE und SCHEUER bei der Zers. des W. gefundenen Resultaten zeigt, daß, entgegen mehrfach ausgesprochenen Hypothesen, die chemischen Wrkgg. der Strahlungen in diesen Fällen nicht äquivalent sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 929—31. [17/11.* 1913.] BLOCH.

H. Giran, *Untersuchungen über Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 1049—53. 5/12. [3/10.] 1913. — C. 1913. II. 1116. 1196.) BLOCH.

P. van der Wielen, *Die Entdeckung des Jods*. Geschichtliches über die Entdeckung des Jods durch COURTOIS und kurze Biographie des Entdeckers. (Pharmaceutisch Weekblad 50. 1262—71. 8/11. [1/11.] 1913. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

René Dubrisay, *Über die Neutralisation der Überjodsäure*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1902; C. 1913. II. 616.) Bei der Anwendung seiner l. c. beschriebenen Capillarmethode zur Neutralisation der Überjodsäure stellte Vf. fest, daß, wenn eine genügend verd. Lsg. benutzt wird, sich die Überjodsäure wie eine dreibasische S. verhält. Bei der Methode der elektrischen Leitfähigkeit bleibt die Basizität der Überjodsäure, ebenso wie diejenige der Phosphorsäure unerkant. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1150—53. [8/12.* 1913.] DÜSTERBEHN.

Percy Edgerton, *Die Oxydation von Arsensesquioxyd und Antimonsequioxyd*. Vf. hat bei Nachprüfung der Verss. von TINGLE (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1762; C. 1912. I. 203) durch Einw. von A. auf Arsensesquioxyd und Antimonsequioxyd in der Wärme keine arsenige S., bezw. antimonige S. erhalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1769—70. November 1913.) STEINHORST.

N. Kurnakow, S. Shemtschushny und V. Tararin, *Verbindungen veränderlicher Zusammensetzung in den Thallium-Wismut-Legierungen*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 200—27. — C. 1913. I. 1812.) FISCHER.

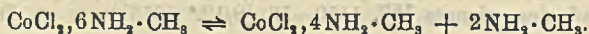
C. W. Kanolt, *Die Schmelzpunkte einiger Oxyde*. Die Oxyde wurden im Graphitwiderstandsofen geschmolzen, die FF. wurden mittels Kurven bestimmt, die Temp. mittels eines geeichten optischen MORSE-Pyrometers vom HOLBORN-KURLBAUM-Typus gemessen. Die größten Schwierigkeiten machte die Vermeidung von — die Ablesungstemp. herabsetzendem — Rauch u. die Verunreinigung des Oxyds

durch das Unterlagematerial. — Die Rauchbildung wurde vermieden durch Anwendung von genügend hohem Vakuum; in Fällen, in denen sich das Oxyd hierbei rasch verflüchtigte (Magnesia u. Kalk), wurde der Ofen mit H oder mit einem anderen unter Atmosphärendruck stehenden Gas gefüllt und die die Substanz enthaltende innere Röhre durch einen geringen Gasstrom rauchfrei gehalten; die kühlende Wrkg. des Gasstroms war so gering, daß sie vernachlässigt werden konnte. Die gefundenen Werte sind: *Magnesiumoxyd*, MgO (geschm. in Graphit), F. $2800^\circ \pm 13^\circ$, *Kalk*, CaO (geschm. in Wolfram), F. $2572^\circ \pm 3^\circ$, *Aluminiumoxyd*, Al₂O₃ (geschm. in Graphit und in Wolfram), F. $2050^\circ \pm 4^\circ$, *Chromoxyd*, Cr₂O₃ (geschm. in Wolfram), F. $1990 (\pm 6^\circ)$. (Journ. Franklin Inst. 176. 587—88. November 1913. U. S. Bureau of Standards.)

BLOCH.

Fritz Ephraim und Richard Linn, *Über die Natur der Nebervalenzen. VI. Der Einfluß des Neutralteils auf die Beständigkeit von Komplexen*. Anschließend an frühere Unterss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3103; C. 1913. II. 2097) haben Vf. die Frage studiert, wie sich in Verbb. vom Typus $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}$, die Affinität verschiebt, wenn man das NH₃ durch andere Neutralteile ersetzt. Als Versuchsmaterial dienten Anlagerungsprodd. von Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Dimethyl- und Trimethylamin an Halogensalze von Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Cd und Zn. Mit wenigen Ausnahmen geschah die Herst. durch Überleiten des gasförmigen Amins über das gut entwässerte Metallhalogenid. Das Amin wurde gewonnen durch Erhitzen seines salzsauren Salzes mit gelöschtem Kalk. — Die Anlagerung der Amine vollzieht sich unter den gleichen Erscheinungen wie die des NH₃; es tritt Erwärmung und Volumvermehrung ein; bisweilen setzt die Rk. erst nach einer gewissen Zeit ein. Offenbar wird die Rk. nur durch Ggw. von etwas Feuchtigkeit ermöglicht; einzelne Partikeln entziehen sich hartnäckig der Einw.

Methylaminverbb. Verb. $\text{NiJ}_2, 6\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, hellblau. — $\text{NiBr}_2, 6\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, hellblau. — $\text{NiCl}_2, 6\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, hellblau. Die entsprechenden NH₃-Verbb. sind hellviolett, die höher substituierten Hexaalkylaminverbb. gleichfalls hellblau. — $\text{CoJ}_2, 6\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, blaßrosa. — $\text{CoBr}_2, 6\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, blaßrosa. — $\text{CoCl}_2, 6\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, blaßrosa. Diese Verb. unterscheidet sich dadurch von den vorigen, daß sie beim Erhitzen das Methylamin nicht ohne anderweitige Veränderung abgibt; sie sintert bei etwa 50° zusammen und nimmt eine dunkelblaue Farbe an, die auch nach dem Abkühlen bestehen bleibt. Vielleicht erfolgt bei 50° die Umwandlung:



$\text{MnJ}_2, 6\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, weiß; durch geringe Jodausscheidung oder Oxydation etwas bräunlich. — $\text{MnBr}_2, 6\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, weiß. — $\text{MnCl}_2, 6\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, wie das Bromid. Die meisten dieser Methylaminverbb. sintern bei höherem Erhitzen zusammen. — $\text{CdJ}_2, 3\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, weiß. — $\text{CdBr}_2, 3\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, weiß. — $\text{CuJ}_2, 4\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$; man trägt in eine möglichst konz., wss. Lsg. von Methylamin nach und nach bis zur Sättigung pulverisiertes Cu-Acetat ein und versetzt dann mit KJ; sehr feine, dunkelviolette, lange Krystallnadeln; gibt unter Farbänderung leicht Methylamin ab. Beim Erhitzen zwecks Tensionsbest. entstand eine blaue Schmelze, die beim Erkalten wieder erstarrte u. sämtliches Methylamin wieder aufnahm. — $\text{CuBr}_2, 4\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, dunkelviolett. — $\text{CuCl}_2, 4\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, dunkelviolett.

$\text{ZnJ}_2, 5\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, weiß. — $\text{ZnBr}_2, 5\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, weiß. — $\text{ZnCl}_2, 5\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, weiß. Diese 3 Zn-Verbb. zeigen beim Erwärmen ein bemerkenswertes Verhalten. Bei der Chloridverb. blieb bei Aufnahme der Tensionskurve der Druck noch bei 75° konstant; dann erfolgte Schmelzen, und bei etwa 85° ging das Manometer sehr schnell zurück. Fast alles vorher entwickelte Methylamin wurde bei dieser erhöhten

Temp. wieder absorbiert. Ließ man nun erkalten und erwärmte von neuem, so wiederholte sich der ganze Prozeß. Das gleiche Verhalten zeigten die Bromid- und Jodidverb., deren Kurven sich bis 65,5, bezw. 49° gut aufnehmen ließen. Die Erscheinung dürfte dadurch zu erklären sein, daß die Schmelze ein höheres Lösungsvermögen für Methylamingas hat als der feste Körper. — $FeJ_2, 5 NH_3 \cdot CH_3$, weiß. — $FeBr_2, 5 NH_3 \cdot CH_3$, weiß. — $FeCl_2, 5 NH_3 \cdot CH_3$, weiß. — Äthylaminverb. $NiJ_2, 6 NH_3 \cdot C_2H_5$, blaß hellblau. Geht beim Abbau in einen hell meergrünen Körper über ($NiJ_2, 4 NH_3 \cdot C_2H_5$). — $NiBr_2, 6 NH_3 \cdot C_2H_5$, blaß hellblau. — $NiBr_2, 4 NH_3 \cdot C_2H_5$, aus dem Vorigen durch Abbau; hell meergrün. — $NiCl_2, 4 NH_3 \cdot C_2H_5$, hell meergrün. Liefert als Abbauprod. eine hell schwefelgelbe Verb. ($NiCl_2, 2 NH_3 \cdot C_2H_5$?). — $CoJ_2, 6 NH_3 \cdot C_2H_5$; da die Verb. bei Zimmertemp. bereits Atmosphärendruck besitzt, wurde die Anlagerung unter Kühlung vollzogen; rotbraun. — $CoJ_2, 4 NH_3 \cdot C_2H_5$, blaßrosa. — $CoBr_2, 4 NH_3 \cdot C_2H_5$, blaßrosa; bildet beim Erhitzen eine braune, pulverige Substanz und später eine tief dunkelblaue Fl. — $CoCl_2, 4 NH_3 \cdot C_2H_5$, blaßrosa. — $MnJ_2, 6 NH_3 \cdot C_2H_5$, bräunlichweiß (wahrscheinlich durch geringe Jodausscheidung). — $MnJ_2, 4 NH_3 \cdot C_2H_5$, Farbe wie bei der Hexamminverb. — $MnBr_2, 4 NH_3 \cdot C_2H_5$, bräunlichweiß (infolge geringer Oxydation). — $MnCl_2, 4 NH_3 \cdot C_2H_5$, bräunlichweiß.

Dimethylaminverb. $NiJ_2, 6 NH(CH_3)_2$, nur bei so niedriger Temp. haltbar, daß eine Analyse durch Wägung nicht ausführbar war; hellblau. — $NiJ_2, 4 NH(CH_3)_2$, bei Zimmertemp. aus Dimethylamin und NiJ_2 ; gelbbraunes Pulver; verflüssigt sich bei etwa 100°. — Die Verb. $NiJ_2, 2 NH(CH_3)_2$ ist hellgrün. — $NiBr_2, 4 NH(CH_3)_2$, hellgelb. — $NiCl_2, 2 NH(CH_3)_2$, hellgrün. Die Verb. mit 4 Mol. der Base konnte nicht erhalten werden, desgleichen nicht eine definierte Verb. zwischen CoJ_2 und Dimethylamin. — *Diäthylamin-, Propylamin- und Trimethylaminverb.* Flüssiges Diäthylamin lagerte sich an verschiedene wasserfreie Salze von Ni, Co und Mn nicht an. — $NiJ_2, 2 NH_2 \cdot C_2H_5$, durch Aufbewahren von NiJ_2 in einem kleinen Gefäß neben fl. Propylamin. — In gleicher Weise erhält man auch eine Verb. $NiJ_2, 1,5$ oder $2 N(CH_3)_3$. — *Pyridin, Chinolin, Anilin.* $NiJ_2, 3 C_6H_5N$, durch Zutropfen von Pyridin zu NiJ_2 in w. absol. A.; gelbgrün, krystallinisch; das alkoholhaltige Prod. bildet blaue, große, durchsichtige, würfel-, bezw. plattenförmige Krystalle; wird im Exsiccator unter Alkoholverlust gelbgrün und durch A. wieder blau; löst sich in A. blau. — $NiJ_2, 2 C_6H_7N$, durch Digerieren von NiJ_2 mit Chinolin; gelblichgrüne, mkr., büschelförmig gruppierte, vierkantige Krystallnadeln; bildet keine A.-Verb. — $NiJ_2, 2 C_6H_5 \cdot NH_2$, durch Zutropfen von Anilin zur h. alkoh. Suspension von NiJ_2 ; olivgrüner Nd.; bildet beim Stehen in der Reaktionsmasse ein hellblaues Alkoholat, das im Exsiccator den A. verliert.

Die Dissoziationswärmen bilden einen wenigstens relativen Maßstab für die Größe der Affinität des Neutralteiles zum Salz-molekül. Vff. geben in einer Tabelle eine Übersicht der Verb. ihrer nach der NERNST'schen Näherungsformel berechneten Dissoziationswärme und der Temp., bei denen der Dissoziationsdruck 1 Atm. beträgt. Es bestätigt sich u. a. die Beobachtung, daß die Dissoziationsverhältnisse derjenigen Abbauprod. mit 5 Mol. Base, die kein sechstes Mol. aufzunehmen vermögen, so ähnlich derjenigen der Hexamine sind, daß beide Verbindungsklassen zusammen betrachtet werden können. — *Abhängigkeit der Affinität vom Zentralmetall.* Aus tabellarischen Zusammenstellungen (im Original) geht hervor, daß bei den Verb. von Ni, Co, Fe und Mn bei gleichem Anion das Prod. aus der dritten Wurzel des Atomvolumens des Metalls und der dritten Wurzel aus der absoluten Dissoziationstemp. nahezu konstant ist. Trotz der Konstanz der Werte zeigt sich doch deutlich, daß diejenigen der Co-Verb. stets die kleinsten sind, während die der Ni-Verb. merklich höher sind als die Werte für Co, Fe und Mn. Bei den Äthylaminverb. ist die Differenz des Ni-Wertes gegen den Co- und

Mn-Wert noch ausgesprochener, während Co und Mn untereinander wieder Übereinstimmung zeigen, immer aber so, daß der Co-Wert der kleinste bleibt.

Abhängigkeit der Affinität vom Neutralteil. Das größte Additionsvermögen zeigte das Nickeljodid, weshalb bei seinen Verb. das Vergleichsmaterial am größten ist (Tabelle im Original). Aus der wesentlichen Verschiedenheit der Dissoziationstemp. der Äthylamin- und der Dimethylaminverb. ergibt sich der wichtige Einfluß der Konstitution, im Gegensatz zur Molekulargröße, auf die Affinität. Die Größe der Molekularvolumina der Basen nimmt mit fallender Affinität deutlich zu; dennoch sieht man, daß das Molekularvolumen des Neutralteiles nicht etwa der einzige maßgebende Faktor ist. Ohne wesentliche Beziehung zur Nebenvalenzenergie erweisen sich die Kpp. der Basen und ihre elektrolytischen Dissoziationskonstanten; auch die Dielektrizitätskonstanten verlaufen der Dissoziationstemp. nicht parallel. Der kritische Druck fällt dagegen durchgehends mit fallender Affinität; er, bezw. der Wert $\frac{T + 273}{P}$, weist den besten Parallelismus mit der

Affinität auf; ein gewisser Parallelismus ist auch beim Molekularvolumen unverkennbar. — Nicht bei allen Metallen bewirkt die Substitution des NH_3 -Wasserstoffs durch Alkyl den gleichen Effekt. Bleibt aber das Zentralatom unverändert, während das Anion variiert wird, so bringt auch eine gleiche Substitution des NH_3 eine relativ gleiche Tensionsveränderung hervor.

Abhängigkeit der Affinität vom Anion. Die Affinität des Neutralteiles wird vom Anion nicht minder stark beeinflusst als vom Kation. Wichtig ist die Frage, ob die Art der Beeinflussung von der Natur des Neutralteiles abhängig ist. — Bei Cu und Zn ist es für die Tension von geringer Bedeutung, ob ein Halogen gegen ein anderes ausgetauscht wird; die Tension bei Zn wird auch durch Methylierung des NH_3 nicht wesentlich beeinflusst, noch dazu in umgekehrtem Sinne wie bei anderen Metallen. — Im Gegensatz zu den Ammoniakaten des Mn (teilweise auch des Fe) verkleinert sich bei den Methylaminverb. das Verhältnis J:Cl auf das normale Maß, teilweise sogar noch mehr; dafür zeigt sich bei diesen beiden Metallen eine besondere Abnahme des Moduls J:Br. Ganz durchgängig ist J:Br kleiner als Br:Cl. Demnach nimmt in diesen Verbindungsreihen die Nebenvalenzenergie vom Jodid zum Bromid weniger ab als vom Bromid zum Chlorid. Mit Ausnahme von Fe und Mn ist die Abnahme der Nebenvalenzenergie durch Methylierung am stärksten beim Chlorid, schwächer beim Bromid, am geringsten beim Jodid. Es ist also, als würde ein in bezug auf seine Nebenvalenzen schon geschwächtes Mol. durch gleiche Veränderung stärker geschwächt als ein solches mit stärkeren Nebenvalenzen. — Unter den gleichen Gesichtspunkt fällt das Verhalten der Zn-Salze: Im Gegensatz zu allen anderen steigt hier die Affinität nicht nur vom Jodid zum Bromid, sondern sie steigt auch bei der Methylierung des NH_3 . Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß beim Zinkhalogenid der Neutralteil stärker unter dem Einfluß des Anions steht als bei den anderen Salzen. Es läßt sich zeigen, daß die bei den bisher besprochenen Verb. gefundenen Verhältnisse sich ins gerade Gegenteil verkehren, wenn es sich um komplexe Anionen anstatt um komplexe Kationen handelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3742—62. 6/12. [30/10.] 1913. Bern. Anorgan. Lab. d. Univ.)

JOST.

G. Antonow, *Uran Y und seine Zugehörigkeit zur Serie des Urans.* (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. 875. — C. 1913. II. 1029.)

FISCHER.

Herbert N. McCoy und Edwin D. Leman, *Über die Zerfallskonstante von Aktinium X.* Der Wert von GODLEWSKI (Philos. Magazine [6] 10. 35; C. 1905. II. 449) für die Halbwertszeit des Aktinium X von 10,2 Tagen erscheint zu niedrig.

Man kann Radioaktinium von Aktinium vollständig durch Beifügung einer sehr geringen Menge Th und Ausfällung des letzteren samt dem Radioaktinium durch H_2O_2 trennen. Wenn man dann das gefällte Radioaktinium nach einigen Tagen, nachdem in diesem Ac X nachgewachsen ist, neuerdings mit H_2O_2 fällt, bleibt nun das Ac X, frei von Aktinium, im Filtrat. Eine kleine Korrektur war anzubringen wegen der Ggw. einer äußerst geringen Beimengung von Th X bei dem Ac X-Präparat. Die Halbwertszeit des Ac X ergibt sich so zu 11,35 Tagen. HAHN und ROTHENBACH (Physikal. Ztschr. 14. 409; C. 1913. II. 24) haben neuerdings hierfür 11,6 Tage gefunden. (Physikal. Ztschr. 14. 1280—82. 15/12. [25/10.] 1913. Kent. Chem. Lab. Univ. Chicago.) BYK.

G. Scarpa, *Doppelsalze zwischen den Silberhalogeniden und Silbernitrat*. Die Schmelzung wurde langsam vorgenommen, um Zersts. des $AgNO_3$ hintanzuhalten, die auf diese Weise laut Analyse 2% nicht überstiegen. Die Unterkühlungen wurden nach Möglichkeit durch Schütteln vermieden. $AgNO_3 + AgCl$ geben ein Eutektikum bei 160° mit 75 Mol.-% $AgNO_3$, das sich bis zu 90 Mol.-% $AgNO_3$ noch bemerklich macht. Der Umwandlungspunkt des $AgNO_3$ sinkt von 155° schon bei geringen Zusätzen von $AgCl$ bis auf 85° . $AgNO_3 + AgBr$. Das Eutektikum liegt bei 155° und 75 Mol.-% $AgNO_3$. Hier bildet sich die beim Schmelzen zersetzliche Verb. $AgNO_3 \cdot AgBr$. $AgBr$ ist beschränkt in $AgNO_3$ löslich, was auch von dem vorangehenden Salzpaar gilt. Der Umwandlungspunkt von $AgNO_3$ wird durch $2\frac{1}{2}$ Mol.-% $AgBr$ bis auf 80° herabgesetzt. $AgNO_3 + AgJ$. Eutektikum bei 80° mit 45 Mol.-% $AgNO_3$. Der Umwandlungspunkt von $AgNO_3$ wird bis auf 105° herabgesetzt. Es existiert die beim Schmelzen beständige Verb. $3AgNO_3 \cdot 2AgJ$. Dieses Doppelsalz bildet Mischkrystalle mit AgJ . Es ist seiner Zus. nach von den beiden auf nassem Wege durch HELLOWIG (Ztschr. f. anorg. Ch. 25. 157; C. 1900. II. 715) erhaltenen Komplexsalzen verschieden. Die B. von Doppel- bzw. Komplexsalzen beim Ag steht im Gegensatz zum Verhalten des Tl nach VAN EYK (Kon. Akad. d. Wetensch. Amsterdam [Proceedings] 2. 98; C. 1901. II. 165) und erklärt sich aus der geringeren Elektroaffinität des Ag. Die Komplexbildigungstendenz nimmt bei den Ag-Salzen vom Chlorid über das Bromid zum Jodid zu, d. h. mit der Verminderung der Elektroaffinität des Anions. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 452—59. 9/11. [18/10.] 1913. Padua. Univ.-Inst. f. allgem. Chemie.) BYK.

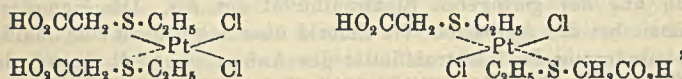
S. Calcagni und D. Marotta, *Anhydri sche Sulfate VII ($CdSO_4$ mit Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4)*. (Vgl. S. 112.) $CdSO_4 + K_2SO_4$. Die Schmelzkurve besitzt ein Minimum (653°) u. 2 Knicke. Das Eutektikum liegt bei 653° u. 50 Mol.-% K_2SO_4 . Der Knick bei 763° entspricht der B. der Verb. $2CdSO_4 - K_2SO_4$ vom Typus des Langbeinits unterhalb dieser Temp. Das Auftreten einer maximalen Haltepunktsdauer beim Erstarren der Mischungen beweist die Existenz von $3CdSO_4 \cdot K_2SO_4$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 442—45. 9/11. [23/9.] 1913. Rom. Laboratorio chimico della sanità.) BYK.

Irving Langmuir, *Der Dampfdruck metallischen Wolframs*. Vf. zeigt, daß der Dampfdruck p einer Substanz mit ihrer Verdampfungsgeschwindigkeit m im

Vakuum durch die Gleichung: $m = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \times p$ zusammenhängt, wo M das Mol.-Gew. des Dampfes ist. Bei Ableitung der Gleichung wird die Annahme gemacht, daß sämtliche auf die Oberfläche des Metalles auftreffenden Moleküle kondensiert u. nicht reflektiert werden. Es werden Verss. zur Best. der Verdampfungsgeschwindigkeit des Wolframs im Vakuum bei Temp. angestellt, die sich von

2440° absol. bis aufwärts zu 3136° absol. bewegten. Innerhalb dieses Temperaturintervalls von 700° nahm die Verdampfungsgeschwindigkeit im Verhältnis 1 : 15000 zu. Aus diesen Daten wurde der Dampfdruck berechnet; er stimmt ausgezeichnet mit den thermodynamischen Beziehungen z. B. der Formel von CLAUSIUS und CLAPEYRON überein. Die Verdampfungswärme des festen Wo wird hieraus pro Mol. zu 21780 — 1,8 *T* Calorien erhalten. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wo bei irgendeiner Temp. in einem vollkommenen Vakuum wird durch eine logarithmische Formel als reine Temperaturfunktion dargestellt, ebenso auch der Dampfdruck. Der Dampfdruck des Wo bei 2400° absol., der Fadentemp. einer mit 1 Watt pro Kerze brennenden Lampe, beträgt ungefähr 50×10^{-9} mm. Beim F. des Wo, 3540° absol., beträgt der Dampfdruck 0,08 mm. Der *Kp. des Wo* bei Atmosphärendruck liegt wahrscheinlich sehr nahe bei 5100° absol. (Physikal. Ztschr. 14. 1273 bis 1280. 15/12. [29/10.] 1913. Versuchs lab. der General Electric Co. Schenectady. N. Y.) BYK.

Ludwig Ramberg, *Über die Konfiguration der beiden isomeren Plato-(äthylthioglykolate)*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 580; C. 1910. I. 1124.) Es ist dem Vf. jetzt gelungen, die Konfiguration sowohl der beiden Stammsubstanzen (Platoäthylthioglykolate), wie auch zahlreicher Derivate derselben einwandfrei festzustellen. Aus einer Lsg. von α -Plato-(äthylthioglykolat) in warmer HCl krystallisieren je nach der Konzentration der Salzsäure zwei isomere *Dichloro-bis-(äthylthioglykolato) platosäuren*, deren wichtigste Eigenschaften folgende sind: α -Form: $(\text{HO}_2\text{CCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_2$, grünelgelbe Prismen (aus Bzl. + Aceton); F. 146—148°; β -Form: $(\text{HO}_2\text{CCH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; Krystalle, goldgelb mit einem Stich ins Orange (aus h. Essigester); F. 110° (wasserfrei); ll. in k. Methylalkohol. Die α -Form scheidet sich bei Keimfreiheit aus $^{10}/_1$ — $^{12}/_1$ -n. HCl rein aus, besonders wenn die Temp. nicht zu hoch ist, während die β -Form bei Keimfreiheit am besten aus $^4/_1$ — $^5/_1$ -n. HCl erhalten wird. Die Konstitution und Konfiguration der beiden isomeren SS. entspricht nachstehenden Formeln:



und zwar läßt sich zeigen, daß die α -Säure die *cis*-Form, die β -Säure die *trans*-Form repräsentiert. Die Konstitution der SS. wird durch folgendes bewiesen: Beide Substanzen sind zweibasische SS.; die durch Esterifizierung mit schwefelsäurehaltigem Methylalkohol gewonnenen Methylester sind mit denjenigen Verbb. identisch, welche bei der Einw. von Äthylthioglykolsäuremethylester auf Kaliumplatinchlorür entstehen. Hieraus folgt, daß die Methylgruppen in den Estern an Sauerstoff gebunden sind, somit müssen auch in den freien SS. die „beweglichen“ Wasserstoffatome an den Sauerstoff der CO-O-Gruppen gebunden sein. Daß das Chlor am Platin und nicht am Schwefel sitzt, geht mit aller Wahrscheinlichkeit daraus hervor, daß sich eine ganze Reihe ähnlicher SS., bezw. Ester darstellen lassen, in welchen Chlor durch andere Anionen ersetzt ist, und daß die Beständigkeit dieser Verbb. um so größer ist, je ausgesprochener die Fähigkeit der betreffenden Anionen ist, mit Platin Komplexe (z. B. der Form PtX_4) zu bilden.

Mit Silbernitratlsg. geschüttelt, gibt die α -Säure nur α -Plato-(äthylthioglykolat), die β -Säure liefert β -Plato-(äthylthioglykolat), daneben jedoch auch die α -Form, die aber offenbar durch sekundäre Umlagerung entstanden ist. Hieraus folgt, daß die α -Formen der S. und der Stammsubstanz einander konfiguratativ entsprechen; dasselbe gilt von der β -Säure und dem β -Plato-(äthylthioglykolat). Wenn die Dichlorosäuren mit schwefelsäurehaltigem Methylalkohol bei Zimmertemp. esterifiziert

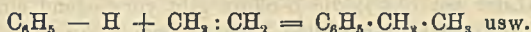
werden, liefert die α -Säure nur einen grüngelben Ester („ α -Form“) (grüngelbe Tafeln mit rhombischem Umriß aus Chlf. + Methylalkohol vom F. 131–132°; l. zu 0,00210 Mol./Liter bei 15,4°); die β -Säure gibt vorwiegend einen orangegelben, isomeren Ester („ β -Form“) (orangegelbe Prismen vom F. 75–76°; sll. in Chlf. und Aceton; l. in Methylalkohol zu 0,0195 Mol./Liter bei 15,4°; die Trennung der beiden Ester geschieht mit Chlf. und Methylalkohol), daneben aber auch etwas α -Ester, und zwar um so mehr, je höher die Reaktionstemp. ist. Durch Silbernitrat wird der α -Ester in wasserhaltiger Aceton- oder Methylalkohollsg. in α -Plato-(äthylthioglykolat) verwandelt, indem Verseifung des Esters u. innere Salzbildung eintreten. Der β -Ester gibt bei gleicher Behandlung die β -Form des Plato-(äthylthioglykolats), aber nicht rein, sondern mit durch Umlagerung gebildeter α -Form gemischt. — Der α -Dichloroester wird beim Schütteln mit Silberoxalat (und Aceton) in *Oxalato-bis-(äthylthioglykolato)-plato-säuremethylester*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{OCCH}_2\cdot\text{S}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PtC}_2\text{O}_4$ (farblose Krystalle aus Methylalkohol; F. 156°; zll. in Chlf.; l. in h. W.), umgewandelt, während der isomere β -Dichloroester nur in dem Maße zur Rk. mit Silberoxalat befähigt zu sein scheint, wie er in die α -Form umgelagert wird. Der Oxalatoester bildet mit HCl fast momentan und quantitativ den α -Dichloroester zurück. Da nun der Oxalatoester nach WERNER eine *cis*-Verb. sein muß, so folgt aus diesen Umsetzungen, daß die oben als α -Formen bezeichneten Verbindungen zur *cis*-Reihe gehören müssen, und somit auch, daß die β -Formen *trans*-Verbindungen sind. Dieser Schluß wird von verschiedenen anderen Umständen bestätigt. In erster Linie wird darauf hingewiesen, daß die α -Dichloroverbb. mit Silbernitrat schneller reagieren als die isomeren β -Formen. Es ist aber bekannt, daß das Halogen der Platoammoniakverbb. in *trans*-Stellung fester gebunden ist als in *cis*-Stellung. Ferner wird an die glatte B. des α -Platoäthylthioglykolats aus verschiedenen Platoammoniakverbb. der *cis*-Reihe erinnert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3886–94. 6/12. [20/11.] 1913. Chem. Inst. Univ. Lund.) BLOCH.

P. de Cesaris, *Die ternären Legierungen Nickel-Gold-Silber*. (Vf., S. 119.) Das binäre Teilsystem Ni-Au, das bereits von LEVIN (Ztschr. f. anorg. Ch. 45. 238; C. 1905. II. 110) untersucht ist, bearbeitet Vf. noch einmal. Er findet eine eutektische Temp. von 955°; die zugehörige Zus. entspricht etwa 20% Ni. Die Grenzen der Mischbarkeit der beiden Metalle lassen sich thermisch nicht bestimmen, werden aber mit Hilfe der Mikrophotographie zu 8% Ni in Au u. etwa 20% Au in Ni gefunden. Für das ternäre System werden für eine Reihe von Konzentrationen die Temp. der Abscheidung einer ersten u. einer zweiten festen Phase, sowie diejenigen der vollständigen Verfestigung angegeben. Die Mischungslücke erstreckt sich bis zu einer Konzentration von 50–55% Au. Die Linie des univarianten Gleichgewichts geht im Dreiecksdiagramm von der Ag-Ecke, der praktisch das Eutektikum Ni-Ag entspricht, zum Eutektikum Ni-Au. Sie besitzt ein Temperaturmaximum. Zur Illustration des Verhaltens des Systems werden Schnitte durch die Fläche des Krystallisationsbeginnes parallel den Dreiecksseiten angegeben. Einige ternäre Mikrophotographien zeigen nach Ausätzung mit HNO_3 die Struktur der Legierungen. (Gazz. chim. ital. 43. II. 609–20. 18/11. 1913. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Organische Chemie.

H. J. Prins, *Über Additionsreaktionen*. Vf. bespricht einige Additionsrkk., bei denen der sich addierende Stoff durch einen Katalysator aktiviert ist (über die Art der Aktivierung vgl. Diss. von H. J. PRINS, Delft 1912). 1. Addition von

aromatischen KW-stoffen; hierbei wird eine C-H-Bindung aktiviert, welche sich an die stark ungesättigte Verb. anlagert, z. B.:

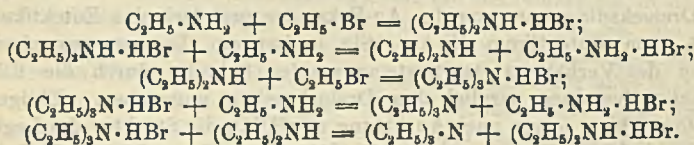


In solchen Fällen reagiert das Bzl. als ein Körper mit einem beweglichen H-Atom. 2. Addition von Verbindungen der Zusammensetzung R-OH, wie z. B.: $H - OH + CH_2 : CH_2 = CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Die aktivierte O-H-Bindung lagert sich an das ungesättigte System an. Diese und andere Rkk., wie die Addition von aktiven Atomen an stark ungesättigte Systeme, lassen sich durch die Aktivierungstheorie des Vfs. erklären. (Chemisch Weekblad 10. 1001—3. 22/11. 1913. Delft. Mitt. Naturwiss. Gesellschaft vom 10/10. 1913.) SCHÖNFELD.

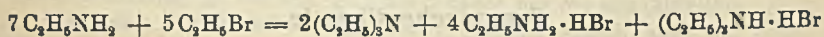
Edmund O. von Lippmann, *Beiträge zur Geschichte des Alkohols*. Geschichtliche Studien über Kenntnisse, Herst., Verbreitung u. Anwendung des Weingeistes im Altertum und im Mittelalter, worin über die Entdeckung des Alkohols manche von den Anschauungen von H. DIELS (Abhandl. der Preuß. Akademie der Wiss. 1913. Phil.-hist. Klasse Nr. 3) abweichende Anschauungen des Vfs. (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2061; C. 1912. II. 2044) durch neues Tatsachenmaterial gestützt werden. Die Entdeckung ist vermutlich im 11. Jahrhundert und allen Umständen nach mit größter Wahrscheinlichkeit in Italien gemacht. (Chem.-Ztg. 37. 1313 bis 1316. 28/10.; 1346—47. 4/11.; 1358—61. 6/11.; 1419—22. 18/11.; 1428—29. 20/11. 1913.) BLOCH.

Jitendra Nath Rakshit, *Ein abgeändertes Verfahren zur Herstellung von Triäthylamin*. Frühere Verss. von RAY und RAKSHIT (Journ. Chem. Soc. London 101. 216; C. 1912. I. 1207) aus Triäthylammoniumnitrit Triäthylamin herzustellen, ergaben keine genügenden Ausbeuten. Bei der Einw. von Äthylbromid auf konz. NH_3 (D. 0,88) in alkoh. Lsg. in geschlossenen Flaschen bei Wasserdampftemp. wurde reines, primäres Äthylamin erhalten. — Die aus Äthylaminhydrochlorid durch Einw. von Ätzkali in Freiheit gesetzte Base wird mit Äthylbromid versetzt und in einer geschlossenen Flasche 3 Stdn. im Wasserbad erwärmt. Die Fl. wird vom Salz abgetrennt und mit HCl versetzt; es resultiert reines Triäthylaminhydrochlorid. Durch Dest. der festen Schicht mit Ätzkali wird primäres und sekundäres Äthylamin erhalten.

Aus den Neutralisationswärmen des primären, sekundären und tertiären Methylamins folgt, daß das sekundäre Amin stärkere basische Eigenschaften besitzt als das tertiäre, und das primäre stärkere als beide. Die Rkk. dürften demnach folgende sein:



Die Endprodd. sind die Hydrobromide des primären und sekundären Äthylamins und freies Triäthylamin. Wird nach der Gleichung:



gearbeitet, so ergibt sich, daß die B. von Triäthylamin keine quantitative ist, sondern nur zu ca. 65—70% gemäß obiger Gleichung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1781—83. November. [15/9.] 1913. Calcutta. Custom House. Customs and Excise Chemical Lab.) STEINHORST.

N. Kurnakow und N. Efremow, *Innere Reibung der Systeme Chloral-Wasser und Chloral-Äthylalkohol.* (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 401—18. — C. 1913. I. 1814.)

FISCHER.

Henry Wren und Charles James Still, *Die Einwirkung von Magnesiumarylhaloiden auf Glyoxal.* Während polymerisiertes Glyoxal von GRIGNARDschen Verbh. nicht angegriffen wird, liefert monomolekulares Glyoxal (HARRIES, TEMME, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 165; C. 1907. I. 629) mit diesen symm. substituierte Glykole; von letzteren wird immer nur eine Form in nachweisbarer Menge erhalten, obwohl eine inaktive und eine d,l-Form nebeneinander entstehen sollten.

Experimentelles. *Isohydrobenzoin*, $C_{14}H_{14}O_2$, aus monomolekularem Glyoxal in Ä. bei langsamem Zusatz zu einer k. äth. Lsg. von C_6H_5MgBr , farblose Nadeln aus W., F. 117,5—118,8°. — α,β -Dioxy- α,β -di-*p*-tolyläthan, $C_{18}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, analog aus *p*-Tolylmagnesiumbromid, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 161,8—162,6°, ll. in sd. Bzl., w. Chlf., Aceton, wl. in sd. W., PAe.; liefert bei 2-stünd. Kochen mit viel Acetanhydrid das *Diacetylderivat*, $C_{20}H_{22}O_4$, farblose Krystalle aus PAe., F. 105—106°, ll. in Chlf., Aceton, w. Methylalkohol. — α,β -Dioxy- α,β -di-*o*-tolyläthan, $C_{16}H_{18}O_2$, analog aus *o*-Tolylmagnesiumbromid, farblose Nadeln aus W., F. 116,5—118°, ll. in A., Aceton, Chlf., Bzl., wl. in sd. W., PAe.; *Diacetylderivat*, $C_{18}H_{20}O_4$, farblose Prismen aus Methylalkohol, F. 99—100° nach dem Erweichen bei 98,5°, ll. in organischen Fl. außer PAe. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1770—73. Oktober 1913. Belfast. Municipal Techn. Inst.)

FRANZ.

Richard William Merriman, *Die gegenseitigen Löslichkeiten von Essigsäure-äthylester und Wasser und die Dichten von Gemischen von Essigsäureäthylester und Äthylalkohol.* Für die analytische Unters. der azeotropischen Gemische von Essigester, A. und W. (vgl. die folg. Ref.) wurden die gegenseitigen Löslichkeiten von *Essigsäureäthylester und Wasser*, die DD. der Lsgg., sowie die DD. der Gemische von *Äthylalkohol und Essigester* bestimmt. Die Löslichkeit von Wasser in Essigester bestimmt man, indem man ein Gemisch bekannter Mengen bis zur Klärung erhitzt und dann wieder bis zur beginnenden Trübung abkühlt. Zur Best. der Löslichkeit des Essigesters in W. schüttelt man ein bekanntes Gemisch im Thermostaten, bis jede der beiden Schichten ein konstantes Volumen hat, was bei der Sättigung beider eintritt; da die Menge W. in der Esterschicht bekannt ist, deren M. sich aus Volumen und D. ergibt, so findet man die Zus. der wss. Schicht aus den Differenzen. Von den erhaltenen Resultaten seien hier die folgenden wiedergegeben, die den ausgeglichenen Kurven entnommen sind; unter I stehen die Temp., unter II die g W. in 100 g Ester, unter III D_1^1 , unter IV D_2^1 dieser gesättigten Lsgg., unter V g Ester in 100 g W., unter VI D_1^2 und VII D_2^2 der Lsgg.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
0	2,34	0,9281	0,9280	11,21	1,0035	1,0034
5	2,50	0,9222	0,9222	10,38	1,0022	1,0022
10	2,68	0,9167	0,9164	9,67	1,0012	1,0009
15	2,87	0,9117	0,9108	9,05	1,0004	0,9995
20	3,07	0,9072	0,9054	8,53	0,9997	0,9979
25	3,30	0,9031	0,9002	8,03	0,9991	0,9962
30	3,54	0,8996	0,8953	7,71	0,9986	0,9943
35	3,80	0,8966	0,8907	7,37	0,9982	0,9923
40	4,08	0,8941	0,8863	7,10	0,9979	0,9901
50	4,67	—	—	—	—	—
60	5,29	—	—	—	—	—

Beim Sättigen von W. mit Essigester tritt eine starke, beim Sättigen des Esters mit W. eine kleinere Kontraktion ein; da diese Kontraktionen auf regelmäßigen Kurven liegen, so kann aus ihnen nicht auf die Existenz eines Hydrats des Esters geschlossen werden. Beim Mischen des Esters mit Äthylalkohol tritt eine kleine Ausdehnung unter Wärmeaufnahme ein; bei 0° zeigt das Gemisch molekularer Mengen die größte Ausdehnung. In der folgenden Tabelle findet man die Werte von D.^o der Gemische von Essigester und A., deren Zus. in % A. angegeben ist:

% A.	D. ^o	% A.	D. ^o	% A.	D. ^o
0	0,924 66	40	0,872 39	80	0,826 96
10	0,910 70	50	0,860 52	90	0,816 48
20	0,897 39	60	0,848 99	100	0,806 39
30	0,884 66	70	0,837 80		

(Journ. Chem. Soc. London 103. 1774—89. Oktober 1913. London. East London College. GUY's Hospital.) FRANZ.

Richard William Merriman, *Die azeotropischen Gemische von Essigsäure-äthylester, Äthylalkohol und Wasser bei Drucken oberhalb und unterhalb des atmosphärischen Druckes.* Teil I. (Vgl. WADE, Journ. Chem. Soc. London 87. 1656; C. 1906. I. 182.) Die unter verschiedenen Drucken destillierenden (Journ. Chem. Soc. London 103. 628; C. 1913. II. 235) *azeotropischen Gemische von Essigsäure-äthylester und Wasser* wurden nach den Daten der vorstehenden Arbeit oder nach der Methode von YOUNG u. FORTEY (Journ. Chem. Soc. London 81. 752; C. 1902. II. 153) analysiert. Folgende Werte wurden den ausgeglichenen Kurven entnommen; die Temp. gelten für die H-Skala, die Drucke für die Breite von Paris bei 0°.

p mm	25	50	75	100	200	300	400	500	600	700
% W.	3,60	4,00	4,36	4,70	5,79	6,56	7,11	7,54	7,92	8,25
Kp.	-1,89	+10,01	17,45	23,03	37,55	46,81	53,77	59,36	64,06	68,16
p mm	760	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	
% W.	8,43	8,54	8,80	9,04	9,26	9,47	9,67	9,86	10,04	
Kp.	70,37	71,81	75,14	78,17	80,95	83,53	85,93	88,18	90,30	

Hiernach wächst der Wassergehalt mit dem Druck, und zwar mit abnehmender Geschwindigkeit, jedoch ohne daß sich ein Anzeichen für den Eintritt eines konstanten Wertes erkennen ließe. Nach den ersten und zweiten Differenzen des Wassergehaltes scheinen keine definierten Esterhydrate zu bestehen. Alle Gemische zerfallen dicht oberhalb F. in zwei Schichten (vgl. vorsteh. Ref.), woraus der ihnen allen gemeinsame Typus der Dampfdruckkurve (MARSHALL, Journ. Chem. Soc. London 89. 1350; C. 1906. II. 1635) folgt. Das DUHEM-REGNAULTSche Gesetz gilt für den vorliegenden Fall nicht. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1790—1801. Oktober 1913. East London College. GUY's Hospital.) FRANZ.

Richard William Merriman, *Die azeotropischen Gemische von Essigsäure-äthylester, Äthylalkohol und Wasser bei Drucken oberhalb und unterhalb des atmosphärischen Druckes.* Teil II. (Vgl. vorsteh. Ref.) Durch Annäherungsverss. von beiden Seiten her wurden die *azeotropischen Gemische von Essigsäureäthylester und Äthylalkohol* bei verschiedenen Drucken als diejenigen Gemische bestimmt, welche bei konstantem Kp. unverändert destillieren. Die Zus. der Gemische ergibt sich aus den D.D. Folgende Werte wurden den ausgeglichenen Kurven entnommen:

p mm	25	50	100	200	300	400	500	600	700
% A.	12,81	14,49	16,97	20,52	23,22	25,37	27,17	28,75	30,18
Kp.	-1,39	+10,58	23,72	38,42	47,83	54,92	60,62	65,40	69,57

p mm	760	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
% A.	30,98	31,49	32,71	33,86	34,96	36,03	37,07	38,08	39,07
Kp.	71,81	73,27	76,63	79,68	82,48	85,07	87,48	89,74	91,86

Das Schneiden der Dampfdruckkurven der beiden Komponenten bei 948 mm hat keinen Einfluß auf den Verlauf obiger Kurven. Demnach kann die früher ausgesprochene Regel, daß der Gehalt an der niedriger sd. Fl. mit wachsendem Druck abnimmt, nicht richtig sein. Alle bisher bekannt gewordenen Fälle folgen mit Ausnahme des Gemisches von W. und A., deren Dampfdruckkurven sich nicht schneiden, sondern nur nähern, der Regel, daß der Gehalt an derjenigen Komponente, welche den kleineren Wert von dp/dt hat, mit abnehmendem Drucke wächst.

Die ternären azeotropischen Gemische von Essigsäureäthylester, Äthylalkohol und Wasser:

p mm	% Ester	% A.	% W.	Kp.	p mm	% Ester	% A.	% W.	Kp.
25	92,0	4,0	4,0	-1,40	760,0	82,6	8,4	9,0	70,23
178,5	88,4	5,6	6,0	+34,98	1090,8	79,9	10,6	9,5	80,51
503,6	84,8	7,2	8,0	59,42	1446,2	77,6	12,1	10,3	88,96

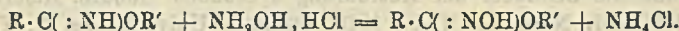
haben fast dieselben Kpp. wie die Ester-W.-Gemische; ebenso ist der W.-Gehalt in beiden nicht sehr verschieden. Die Kurve des Estergehaltes des ternären Gemisches liegt symm. zwischen den beiden anderen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1801—16. Oktober 1913. East London College. GUYs Hospital.) FRANZ.

E. F. Hitch und H. N. Gilbert, *Eine neue Laboratoriumsmethode für die Herstellung von Acetamid*. Vff. verwenden zur Herst. von Acetamid folgende Apparatur: Ein 250 cem fassender Rundkolben der auf einem Asbestluftbade steht, ist mittels einer 15 cm Vigreuxkolonne (oder HEMPEL'schem Aufsatz mit Glasperlen) — die ein Thermometer trägt — mit einem aufrechtstehenden LIEBIG'schen Kühler verbunden. Ein zweites Thermometer befindet sich direkt in dem Rundkolben. In dem Kolben werden 42 g gepulvertes $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ langsam mit 125 g Eg. übergossen. Es wird langsam bis zur völligen Lsg. erwärmt und dann zum Kochen erhitzt (20 Tropfen pro Minute Destillat). Allmählich wird die Temp. bis 223°, dem Kp. des Acetamids, gebracht. Der Kolbenrückstand wird nach dem Abkühlen im Mörser zerrieben und mehrfach mit Ä. ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt 85—90% und die Zeitdauer der Ausführung 4 Stunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1780—81. November. [2/8.] 1913. CORNELL Univ. Ithaka. N. Y. Organ.-chem. Lab.) STEINHORST.

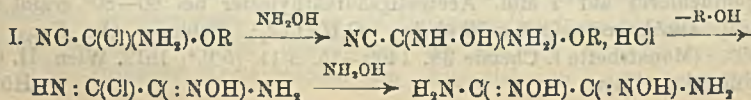
Georg Sachs, *Über die Reaktion zwischen Acetessigester und Phenyljodidchlorid*. Phenyljodidchlorid wirkt auf freien Acetessigester nur chlorierend ein. Mit Acetessigsäuremethylester reagiert es von 34—35° ab unter Entwicklung von HCl ohne Auftreten von freiem Cl; als Reaktionsprod. wurde ein durch fraktionierte Dest. im Vakuum nicht trennbares, konstant sd. Gemisch (Kp.₇₆₀ 84°) von ca. 2 Mol. Jodbenzol und 1 Mol. Chloracetessigsäuremethylester erhalten. — Einw. von 2 Mol. Phenyljodidchlorid auf 1 Mol. Acetessigsäureäthylester bei 60—80° ergibt neben Jodbenzol Dichloracetessigsäureäthylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2$; farbloses Öl, Kp.₇₆₀ 207°, Kp.₂₁ 99°. (Monatshefte f. Chemie 34. 1409—15. 3/11. [5/6.*] 1913. Wien. II. Chem. Inst. [Filiale] d. Univ.) HÖHN.

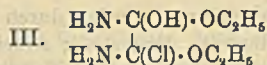
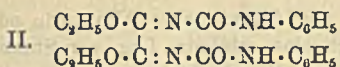
Fr. Albers, *Die Zersetzung des Betains durch Ätzkali. Ein Beitrag zur Kenntnis der Darstellung von Blausäure durch trockene Destillation von Zuckerrübenschlempe nach dem „Dessauer Verfahren“*. Das aus der alkalischen Schlempe durch Ausziehen mit 95%ig. A. gewonnene Betain wurde der Dest. mit Zusatz von Ätzkali unterworfen. Bei der Zers. bis 200—220° entsteht reines Trimethylamin. Es wird etwa ein Drittel des Betainstickstoffs abgespalten. Die B. von CO₂ wurde nachgewiesen. Außer CO₂ und Trimethylamin entstand kein flüchtiger Körper. Aus dem Retortenrückstand wurde durch Extraktion mit A. ein in Alkalischmelze beständiger Körper von der empirischen Zus. C₄H₉NO₂ · HCl isoliert, dessen Formel wahrscheinlich verdreifacht werden muß. Der Körper ist farblos, schmeckt frucht-säuerlich und schmilzt aus A. unkrystallisiert bei 187—189°, zeigt keine typisch ausgeprägten Formen und ist etwas hygroskopisch. Das Platinsalz (C₄H₉O₂N · HCl)₂PtCl₄ aus der salzsauren Lsg. mit Platinehloridlg. und Alkohol als gelbe filzige Krystallmasse gefällt, schmilzt bei 120—121° unter Aufschäumen. Eine zweite von SCHEIBLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 2. 294; 26. 1330) erwähnte Base konnte nicht aufgefunden werden. Bei 500—540° entsteht bei der weiteren Zers. von Betain in geringerer Menge Trimethylamin als bei der Zers. zwischen 200—220°. Daneben entstehen Monomethylamin und Ammoniak, letzteres sekundär durch teilweise Zers. von Mono- und Trimethylamin. Die Gesamtmenge an Aminen, die bei der Zers. von Betain nach der Berechnung entstehen mußte, wird nicht ganz erreicht, es werden im Mittel 15% Amin zu wenig gefunden. Es bilden sich auch Methan u. Wasserstoff, daneben CO, vielleicht auch Stickstoffgas, Blausäure kann nicht nachgewiesen werden. (Chem.-Ztg. 37. 1533—1534. 13/12. und 1545—1547. 16/12. 1913. Chem. Techn. Lab. der Kgl. Techn. Hochsch. Hannover.) JUNG.

J. Houben und Erich Schmidt, *Hydroximsäureester und Halogenyliminoäther der Fetreihe*. Abweichend von STIEGLITZ und PETERSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 782; C. 1910. I. 1613), daß die Chlorylketimine als Zwischenprodd. bei der Umlagerung der Halogenyliminäther nicht in Betracht kommen, da sie durch Erhitzen nicht umgelagert werden, nehmen die Vf. an, daß ein Ausbleiben der Umlagerung beim bloßen Erhitzen der Chlorylketimine für sich nicht als entscheidend gegen die Annahme ihrer Rolle als Zwischenprodd. angesehen werden kann. Diese Annahme ist erst hinfällig, wenn mit einem gebrauchlichen Umlagerungsmittel die Umlagerung ausbleibt. Ausgehend von der Tatsache, daß der Chloryliminokohlensäureester mit konz. H₂SO₄ ohne Zerfall auf 120° erwärmt werden kann, wurde konz. H₂SO₄ auch für die übrigen Chloryliminoäther angewandt. Die *Hydroximsäureester* bilden sich leicht beim Schütteln der äther. Lsgg. der Iminoäther mit wss. Hydroxylaminchlorhydrat nach der Gleichung:



Bei dem Vers., aus dem Cyaniminokohlensäureäther mit Hydroxylamin den Cyanformhydroximsäureester zu gewinnen, entstand *Oxalendiamidoxim*. Durch Umsetzung von Diaminooxaläther mit Hydroxylamin entstand nicht der Dioximidoxaläther, sondern der *Oxaminhydroximsäureester*. Dieser ließ sich glatt in *Hydroxyoxamid* überführen, wodurch die Konstitutionsformel des Hydroxyoxamids festgestellt ist. Die Umwandlung der Iminoäther in *Chloryl-* und *Bromyliminoäther* wurde durch Schütteln der äther. Lsg. der Base mit eiskaltem, stark alkal. Alkali-hypochlorit, bezw. -bromit ausgeführt.





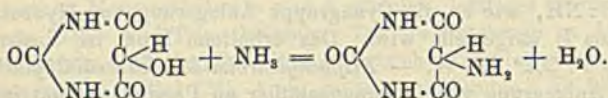
Experimentelles. *Acetylhydroximsäureäthylester*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(:\text{NOH})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, erhalten durch Eintragen von *Acetiminöäthylesterhydrochlorid* in wss. Kaliumcarbonatlsg. unter Kühlung und Umsetzung des gebildeten Iminoesters mit Hydroxylaminchlorhydrat; Krystallnadeln vom F. 25—26°; Kp.₁₃ 59—60°; hat intensiveren Geruch und ist leichter l. in W. als der Essigester; wird durch SS. schon in der Kälte rasch in Essigester und Hydroxylaminsalz gespalten; ll. in organ. Lösungsmitteln; gibt mit Eisenchloridlsg. nicht so starke Rotfärbung, wie die zugehörige Hydroxamsäure; eine Lsg. von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff nimmt beim Übergießen des Esters eine prachtvoll blaue Färbung an, wahrscheinlich bedingt durch B. von *α,α'-Chlornitrosoäthyläther*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{Cl})(\text{NO})\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. — *Cyaniminokohlensäureäther* gibt mit Phenylisocyanat Krystalle vom F. 184° u. der Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2$, die mit h. konz. HCl eine Substanz desselben Stickstoffgehalts vom F. 210° liefert. — Beim Zusammenbringen absolut äther. Cyaniminoäthers mit Eiskochsalz gekühlter Hydroxylaminchlorhydratlsg. in äquimolekularer Menge findet sowohl an das System C : NH, wie an die Cyangruppe Anlagerung von Hydroxylamin statt, für die Schema I. aufgestellt wird. Das erhaltene Prod. ist *Oxalendiamidoxim*; Krystalle vom F. 202° aus W. — *Bisphenylcarbimidoxalsäurediäthyläther* (II.); Erhalten durch Anlagerung von Diiminooxaläther an Phenylisocyanat in äther. Lsg.; schm., langsam erhitzt, bei 238° unter Zers., schnell erhitzt, bei 245—246°.

Oxaminhydroximsäureäthylester, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(:\text{NOH})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$. Erhalten durch Schütteln von Hydroxylaminchlorhydrat mit Diiminooxalsäurediäthylester; Nadelbüschel vom F. 99° aus einem Vol. Bzl. und 2 Vol. Lg.; sl. in W., A., Ä., Aceton und Bzl., schwerer l. in Lg., Chlorkohlenstoff und Toluol. Die Entstehung des Esters wird erklärt mit der Annahme, daß durch Umsetzung des Diiminooxalsäureesters mit der äquimolekularen Menge des Hydroxylaminsalzes zunächst das Monochlorhydrat der Hydratform des Diiminoesters (III.) gebildet wird, dessen eine Hälfte Alkohol abspaltet, während die andere analog dem Chlorhydrat des Iminokohlensäureesters mit dem freigewordenen Hydroxylamin reagiert. — *Oxaminhydroximsäureester* liefert mit kochendem Wasser, dem etwas HCl zugesetzt ist, *Hydroxyoxamid*, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$, völlig übereinstimmend in Krystallform, Löslichkeit und chemischen Eigenschaften mit der von E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1932; C. 89. II. 686) aus Oxalendiamidoxim mit HCl erhaltenen Verb.; schm. bei 159°.

Chlorylacetylminöäthyläther, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(:\text{NCl})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, erhalten durch Schütteln der äth. Lsg. von Acetylminöäthylesterchlorhydrat mit eiskaltem, stark alkalischem Natriumhypochlorit; in organ. Lösungsmitteln l., in W. unl., farbloses Öl von eigenartigem Geruch; Kp.₁₃ 27°; Kp.₁₆ 48°; siedet unter gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt bei 127—128°; wird durch verd. Mineralsäure schon bei gewöhnlicher Temp. rasch in Chlorylamin und Essigester gespalten. — *Bromylacetylminöäthyläther*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(:\text{NBr})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, analog erhalten, schweres, farbloses, in organ. Lösungsmitteln ll., in W. unl. Öl, dessen Dämpfe zu Tränen reizen; Kp.₁₃ 39—40°; Kp.₁₇ 45°; zersetzt sich bei Dest. unter gewöhnlichem Druck. — *Jodylacetylminöäthyläther*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(:\text{NJ})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, schweres, gelbes, ungemein reaktives Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3616—27. 22/11. [3/11.] 1913. Berlin. I. chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Heinrich Biltz und Paul Damm, *Über die Gewinnung von Dialursäuren und Uramilen*. Uramile lassen sich in guter Ausbeute aus Dialursäuren u. Ammonium- oder Methylammoniumsalzen gewinnen (siehe die Gleichung auf folgender Seite).

Dialursäuren werden durch Reduktion von Alloxan oder Alloxantin oder ihrer Methylderivate dargestellt; dabei erwies sich eine salzsaure Lsg. von Stannochlorid bei höherer Temp., bezw. Natriumamalgam und W. als besonders geeignet. — Die Dialursäuren sind starke, einbasische SS.; vollkommen trockene Präparate halten sich lange Zeit an trockener Luft fast unverändert; feuchte Präparate sind unbeständig; sie oxydieren sich unter starker Wärmeabgabe zu Alloxantinen. Die feuchten Alkalimetallsalze der Dialursäure und namentlich der methylierten Dialursäuren zers. sich an der Luft äußerst leicht und lebhaft. Die Löslichkeiten der Dialursäuren in W. zeigen eine ähnliche Gesetzmäßigkeit wie die der entsprechenden Alloxantine (vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3675; C. 1913. I. 518.) Die Löslichkeit von Dialursäure im sd. W. beträgt ca. 17, die der Methylodialursäure ca. 30, die der Dimethylodialursäure ca. 3, während die entsprechenden Werte in der Reihe der Alloxantine 6, 55, 1,1 betragen. Die Löslichkeit von *Tetramethylalloxantin* in sd. W. beträgt nicht, wie früher (l. c.) angegeben, 11, sondern 1,1. Entsprechendes zeigen die Schmelzpunkte. Zur Prüfung der Präparate von Dialursäuren auf die entsprechenden Alloxantine dient $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg., mit der sich Alloxantine violett färben.



Experimenteller Teil. *Dialursäure*, B. aus 30 g Harnsäure, 60 g konz. HCl und 60 ccm W. mit 8 g KClO_3 bei 30—40°, Durchsaugen von Luft und Aufkochen mit 50 ccm konz. HCl und 50 g kryst. Stannochlorid; farblose Prismen oder dünne Blättchen, deren Enden vielfach gerundet sind, rötet sich von ca. 180° an tief und schm. bei 214—215° (k. Th.) unter Aufschäumen; 1 g gibt in konz. wss. Lsg. mit 1,2 g Alloxanmonohydrat 1,8 g Alloxantin. — *1-Methylodialursäure*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, B. aus Dimethylalloxantin und W. mit 2½%ig. Natriumamalgam unter Wasserkühlung; Nadelchen oder lanzettliche Blättchen, aus sd. W., F. ca. 167—168° (k. Th.); sll. in sd. W. (s. o.), ll. in h. A. (Löslichkeit ca. 5), Eg., wl. in Aceton, Essigester, k. A., und kaum l. in Ä., Bzl., Chlf. Krystallwasserfrei erhält man die S. durch Umkrystallisieren aus A.; Rhomboeder, F. 184—185° (k. Th.), beginnt sich oberhalb 200° zu röten. Direkt aus Theobromin erhält man die 1-Methylodialursäure mit HCl und KClO_3 bei 60°, Durchsaugen von Luft, wobei sich 3,7-Dimethylharnsäureglykol abscheidet, und Aufkochen mit konz. HCl u. kryst. Stannochlorid. — *1,3-Dimethylodialursäure*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, B. aus Tetramethylalloxantin mit W. und 2¼%ig. Natriumamalgam und Zugabe eines reichlichen Überschusses von h., starker HCl; Prismen mit Dach oder schräger Endigung; gibt bei 110° das Krystallwasser ab; F., krystallwasserhaltig, etwas unterhalb 100°, zers. sich unter Rötung bei ca. 210° (k. Th.); F., krystallwasserfrei, ca. 218° (k. Th.) unter Aufschäumen und starker Rötung, die von ca. 190° einsetzt. Das Na-Salz bildet balkenartige, meist zugespitzte Prismen; ist im Gegensatz zur freien S. gegen Luftsauerstoff außerordentlich empfindlich, wobei unter Tiefschwarzviolett färbung und starker Wärmeabgabe Oxydation erfolgt.

Uramil, B. aus Dialursäure in sd. W. mit NH_4Cl bei Siedetemp.; feine, an den Schmalseiten tief ausgezackte Blättchen, aus sehr viel sd. W., F. ca. 310—320° (k. Th.) unter Schwärzung; ll. in NaOH, durch SS. daraus fällbar (vgl. auch Dissert. von J. KARTTE, Breslau 1913). — *1-Methyluramil*, B. aus Methylodialursäure in sd. W. mit 20%ig. NH_3 -Lsg., die mit Eg. angesäuert ist, bei Wasserbadtemp.; schiefe, sechsseitige Täfelchen, aus viel W., F. ca. 272° (k. Th.) unter Schwärzung und starkem Aufschäumen; Löslichkeit in sd. W. ca. 1,3, swl. in k. W., unl. in A. —

7. *Methyluramil*, $C_5H_7O_3N_3$, B. aus Dialursäure und sd. W. in wss. 33%ig. Methylaminlg., die mit starker Essigsäure angesäuert ist, bei Siedetemp.; zers. sich von 250° ab langsam unter Violettfröbung; Nadelchen. aus viel W.; Löslichkeit in sd. W. ca. 0,31. — *1,3-Dimethyluramil*, B. aus 1,3-Dimethyldialursäure und sd. W. mit 20%ig., mit Eg. angesäuerter NH_3 -Lsg. bei Siedetemp. oder aus Tetramethylalloxantin in 20%ig. NH_3 -Lsg. + Eg. bei der Reduktion mit 2½%ig. Natriumamalgam bei Zimmertemp.; Nadelchen, aus W. oder A., rötet sich von 220° ab, schm. gegen 300° (k. Th.) unter Zers. — *1,7-Dimethyluramil*, $C_6H_9O_3N_3$, B. aus 1-Methyldialursäure in sd. W. mit 33%ig. Methylaminlg., Ansäuern mit Eg. und Einengen auf dem Wasserbad; vierseitige Prismen mit dachförmigem Ende, fast farblose Rhomboeder, aus sd. W., wird von ca. 225° ab tiefviolett, F. 276° (k. Th.) unter Zers.; mäßig ll. in W. zu einer violetten, in Eg. zu einer roten Lsg.; nicht merklich l. in A., Ä., Essigester, Chlf. etc.; läßt sich rein im Exsiccator o. dgl. lange aufbewahren, rötet sich bald an der Luft. Entsteht auch aus Dimethylalloxantin in W. von 80° mit wss., 33%ig. Methylaminlg., Zusatz von Eg., Sättigen mit CO_2 und Einengen auf dem Wasserbade. 1,7-Dimethyluramil gibt mit Kaliumcyanat und W. bei Wasserbadtemp. *1,7-Dimethylpseudoharnsäure*, $C_7H_{10}O_4N_4$; Rhomboeder, aus W., F. 236° (k. Th.) unter Zers.; reichlich l. in W., unl. in A. — Gibt sehr leicht mit h. 20%ig. HCl *1,7-Dimethylharnsäure*, beiderseits zugespitzte Prismen oder Blättchen, aus W., F. gegen 390° unter Zers. — *1,3,7-Trimethyluramil*, B. aus Dimethyldialursäure u. sd. W. mit wss., 33%ig. Methylaminlg., Ansäuern mit Eg. u. Eindampfen auf dem Wasserbade; Nadelchen, aus W., rötet sich bei ca. 180°, zers. sich bei ca. 220° (k. Th.) unter Braunschwarzfröbung. Gibt nach der Vorschrift von E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 564; C. 97. I. 748) *1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure*; Prismen mit schiefen Endigungen, oder flächenreichere Krystalle, die oft wie Oktaeder aussehen, aus W., F. 195° (k. Th.) unter Zers. und Dunkelrotfröbung, rötet sich von 170° ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3662—73. 22/11. [8/11.] 1913. Breslau. Chem. Univ.-Lab.) BUSCH.

W. Schlenk und Heinrich Meyer, *Über das vermeintliche „Benzolkalium“ von H. Abeljanz*. Die Nachprüfung der Verss. von ABELJANZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 1027; 9. 10.) — Erhitzen von Benzol mit metallischem K bei 240–250° — ergab, daß das unter dem farblosen Benzol befindliche blauschwarze Reaktionsprod. nicht ein Benzolkalium, C_6H_5K , oder Dikalumbenzol, $C_6H_4K_2$, war, sondern metallisches Kalium, überzogen von einer Schicht Kohlenstoff. In der benzolischen Fl. fanden sich noch Biphenyl u. Diphenylbenzol, Substanzen, welche also nicht erst nach der Einw. von Feuchtigkeit oder von Bromäthyl auf das Reaktionsprod. isoliert werden können. Die Wasserstoffentw. bei der Einw. von Feuchtigkeit auf das Reaktionsprod. ist auf dessen Gehalt an metallischem Kalium zurückzuführen. — Das vermeintliche Benzolkalium ist aus der Literatur zu streichen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4060—61. 29/12. [12/12.] 1913. I. Chem. Inst. Univ. Jena.) BLOCH.

P. Brenans, *Nitrierung des p-Jodacetanilids*. MICHAEL und NORTON haben durch Nitrieren des p-Jodacetanilids das gleiche Monojodnitranilin, $C_6H_4(J)(NO_2)^2 \cdot (NH_2)^1$, F. 123°, erhalten, welches Vf. später (C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 178; C. 1902. II. 580) durch Einw. von Chlorjod auf o-Nitranilin dargestellt hat, während REVERDIN eine derartige Verb. beim Nitrieren von p-Jodacetanilid nicht gewinnen konnte. — Vf. hat die Nitrierung des p-Jodacetanilids von neuem studiert und dabei folgendes gefunden. Löst man 15 g p-Jodacetanilid in 150 g Eg., versetzt die k. Lsg. mit 125 g HNO_3 , D. 1,42, erhitzt die Fl. langsam auf 80° und erhält sie dort 2 Stdn. lang, so gelangt man zu einer mit Wasserdämpfen flüchtigen, aus PAe. in farblosen Nadeln vom F. 63° krystallisierenden Verb. Gibt man da-

gegen ein erkaltetes Gemisch von 65 g HNO₃, D. 1,50, und 65 g Eg. langsam unter Rühren in eine Lsg. von 20 g p-Jodacetanilid in 200 g Eg., erhitzt die Fl. langsam auf 50°, erhält sie dort 2 Stdn. lang, läßt sie dann 24 Stdn. stehen und erhitzt sie neuerdings 4 Stdn. auf 60—70°, so erhält man ein Gemisch mehrerer Verb., von denen ein Teil in sd. Bzl. l., ein anderer unl. ist. Der in sd. Bzl. unl. Teil scheidet aus sd. alkoh. Lsg. eine Verb. vom F. 214° und eine solche vom F. 167° ab, während die Benzollsg. eine Verb. vom F. 171° und eine solche vom F. 112° liefert. Die Verb. vom F. 167° bildet sich unter diesen Bedingungen nur in geringer Menge. Wiederholt man die letzte Nitrierung unter Verwendung einer HNO₃, D. 1,52, so erhält man nur die beiden Verb. vom F. 214 und 112°.

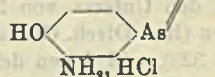
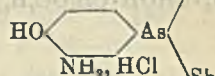
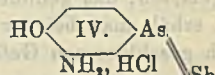
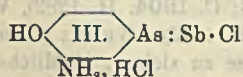
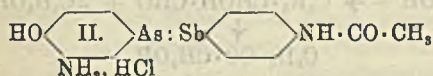
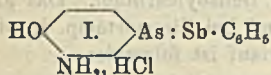
Die Verb. vom F. 63° ist *p*-Jodanilin. — In der Verb. vom F. 214° liegt das *p*-Nitroacetanilid, C₈H₆O₃N₂, weiße Nadeln, l. in h. W., A., Chlf., Ä., wl. in Bzl. und PAe., vor. — Die Verb. vom F. 171°, weiße Nadeln aus A., l. in h. A., Ä., Chlf., wl. in Bzl., ist *Dijodacetanilid*, C₈H₄ON₂J₂ = C₆H₃(J)₂^{2,4}(NHCOCH₃)¹, die Verb. vom F. 112°, goldgelbe Nadeln aus Bzl., l. in Chlf., Aceton, Ä., Bzl., wl., in A., vor allem in PAe., das *Jodnitroacetanilid*, C₈H₅O₃N₂J = C₆H₄(J)⁴(NO₂)²(NHCOCH₃)¹. — In der Verb. vom F. 167°, Prismen, l. in h. A., wl. in Bzl., dürfte ebenfalls ein Jodnitroacetanilid, C₈H₅O₃N₂J, vorliegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1155 bis 1158. [8/12.* 1913].) DÜSTERBEHN.

E. Tassilly, Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit der Diazoverbindungen. Es wurden bei 0° 100 ccm einer wss. Lsg., die pro l $\frac{1}{100}$ g-Mol. des Aminchlorhydrats und 5 ccm HCl von 36° B \acute{e} . enthält, mit 400 ccm einer 0,2^o/₁₀₀ig. NaNO₂-Lsg. gemischt, nach einer bestimmten Zeit 10 ccm der entstandenen Diazollsg. mit 10 ccm einer Lsg., die pro l je 3 g SCHOEFFERSCHES Salz und NaOH enthielt, gekuppelt und die Absorption der entstandenen Farbstofflg. nach 2 Min. im FÉRYschen Spektrophotometer gemessen. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß das *Anilin* nach 300 Min. das Maximum an Diazochlorid gebildet hat. — Die Diazotierung kann als eine bimolekulare Rk. zwischen gleichen Molekülen NaNO₂ und Amin aufgefaßt werden. Wenn jedes Mol. = 100 gesetzt wird, und x die Prozente an gebundenen Molekülen bedeutet, so gelangt man zu der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k(100 - x)^2$ und weiterhin zu der folgenden: $x = \frac{100t}{k' + 1}$, wenn $\frac{1}{k} = k'$ ist. Setzt man für k' den mittleren Wert 8 ein, so kann man für jeden Wert von t den korrespondierenden Wert für x berechnen. Ein Vergleich der berechneten und gefundenen Werte beim Anilin läßt erkennen, daß hier die Diazotierung der obigen Gleichung folgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1148—50. [8/12.* 1913].) DÜSTERB.

P. Ehrlich und P. Karrer, Über Arsenostibino- und Arsenobismutverbindungen. Vf. sind zu zwei neuen Typen von Verb. gelangt, die sich den Azo-, Phospho- und Arsenoverbb. an die Seite stellen, nämlich zu den Arsenostibino- und den Arsenobismutoverbb. der allgemeinen Formeln: R·As·Sb·R u. R·As·Bi·R, wobei R einen aromatischen Rest bedeutet. Ebenso wie man durch Kondensation von Arsinen mit Arsenoxyden oder Arsendihalogeniden zu Arsenoverbb. gelangt, setzen sich in analoger Weise Arsine auch mit Stibinoxyden, Stibindichloriden, Wismuttrihalogeniden etc. um. Alle diese Kondensationen erfolgen leicht schon bei gewöhnlicher Temp. Bei Verwendung der anorganischen Chloride von Sb und Bi verläuft die Rk. allerdings nicht einheitlich, da sich auch 3 Mol. Arsin mit 2 Mol. SbCl₃, BiCl₃ zu komplizierteren Körpern, Polyarsenostibino- u. Polyarsenobismutoverbb. usw., zu vereinigen scheinen. — Die Arsenostibino- u. Arsenobismutoverbb. sind noch recht stabile Körper, ungefähr von den Eigenschaften der Arsenoverbb. Sie werden von W. in der

Hitze nicht verändert, von Oxydationsmitteln aber sehr leicht, besonders in alkal. Lsg., oxydiert. Die eine NH_2 -Gruppe enthaltenden Arsenostibinokörper geben wl., charakteristische Sulfate; in Alkalien sind sie ll., wenn sie mindestens eine OH-Gruppe enthalten. — Die Arsenobismutoverbb. sind dagegen schon recht instabil; sie werden meist schon beim Kochen mit W. unter Entfärbung zers. Durch Oxydationsmittel, schon durch den O der Luft, werden sie sehr leicht oxydiert. — Die Arsenostibinoverbb. sind gelb- bis dunkelbraun, die Arsenobismutokörper tief schwarz.

Da in der DRP.-Anm. C. 21 428 IV. 12q. auch die Stibinoverbb. Aryl-Sb: Sb-Aryl beschrieben worden sind, sind jetzt 6 Typen bekannt, die analog den Azoverbb. konstituiert sind. In dieser Reihe stellt die P:P-Gruppe das schwächste Chromophor dar; die Farbe vertieft sich über die gelben Arseno- zu den gelbbraunen bis orangefarbigem Arsenostibino-, dunkelbraunen Stibino- bis zu den schwarzen Arsenobismutoverbb.; zugleich wächst der ungesättigte Charakter. Auf der anderen Seite der Phosphoverbb. stehen die Azokörper, mit dem starken Chromophor $\cdot\text{N}:\text{N}\cdot$, die in der ganzen Reihe eine eigenartige Sonderstellung einnehmen. — Die Arsenostibinoverbb. zeigen bemerkenswerte Heilwirkung gegenüber mit *Trypanosomen* infizierten Tieren, den günstigsten Effekt von den unten beschriebenen Verbb. ergab das 3-Amino-4-oxyarseno-4'-acetaminostibinobenzolchlorhydrat.

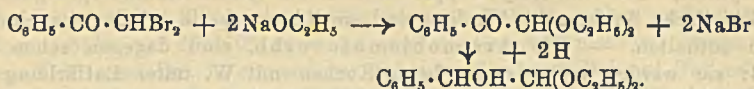


Experimenteller Teil. 3-Amino-4-oxyarsenostibinobenzolchlorhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ONClAsSb}$ (I.), B. aus 3-Amino-4-oxyphenylarsin in Methylalkohol und $\frac{1}{10}$ -n. alkoh. HCl mit Phenylstibindichlorid in Methylalkohol; braunes, amorphes Pulver; ll. in Methylalkohol, W., verd. HCl, kaustischen Alkalien. Die salzsaure Lsg. gibt mit H_2SO_4 einen wl. Nd. des Sulfats. — 3-Amino-4-oxyarseno-4'-acetaminostibinobenzolchlorhydrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{ClAsSb}$ (II.), B. aus 1,64 g p-Acetaminophenylstibindijodid (l. c.) in 40 ccm Eg. und 0,8 g 3-Amino-4-oxyphenylarsin in salzsaurem Methylalkohol. Amorphes Pulver; ll. in W., Methylalkohol, l. in NaOH. — Verbindung aus 3-Amino-4-oxyphenylarsin und Antimontrichlorid, B. in salzsaurer, methylalkoh. Lsg.; sll. in W., Alkali, verd. HCl, Methylalkohol, Glycerin, Glykol usw.; ist anscheinend ein Gemenge der Verbb. III. und IV. — Arsenobismutverbindung aus 3-Amino-4-oxyphenylarsin und Wismuttrichlorid, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Cl}_2\text{As}_2\text{Bi}_2$ (analog IV.), B. in salzsaurer, methylalkoh. Lsg.; sll. in Methylalkohol, Glycerin, weniger gut in W.; sll. in Alkali; die wss. Lsg. zers. sich beim Kochen unter Entfärbung. Wird durch Oxydationsmittel, z. B. H_2O_2 in alkal. Lsg. unter B. von 3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure und Bi_2O_3 oxydiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3564—69. 22/11. [20/10.] 1913. Frankfurt a. M. Chem. Abt. des GEORG SPEYER-Hauses.)

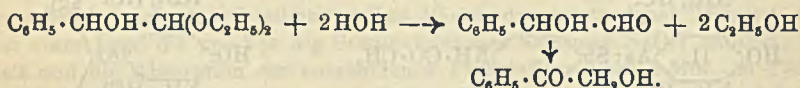
BUSCH.

William Lloyd Evans und Charles Raymond Parkinson, *Die Existenz von Mandelsäurealdehyd in wässriger Lösung*. Vff. haben aus Dibromacetophenon u.

Natriumäthylat das Acetal des Benzoylformaldehyds hergestellt u. aus demselben durch Reduktion das Acetal des Mandelsäurealdehyds erhalten:



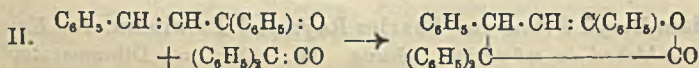
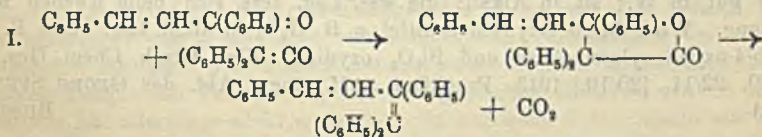
Dibromacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OBr}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr}_2$, wird durch Bromieren von Acetophenon in Chlf. erhalten. Kp._{23} 175–176°. Klare, farblose, beim Stehen sich gelb färbende Fl., die einen scharfen, widerlichen, zu Tränen reizenden Geruch besitzt. — *Acetal des Benzoylformaldehyds*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, wird durch Einw. von Natriumäthylat auf Dibromacetophenon in k. A. (0°) erhalten. Die Rk. wird durch längeres Stehen vervollständigt. Kp._{15} 110°, farblose Fl. von angenehmem Geruch. Bei der Dest. bilden sich große Mengen von Zersetzungsprodd. und Teeren. — *Acetal des Mandelsäurealdehyds*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Durch Reduktion des Benzoylformaldehydacetals mit Na in Lsg. von absol. A. herstellbar. Farbloses, angenehm riechendes Öl vom Kp._{23} 105–110°. Bei der Dest. macht sich starke Zers. bemerkbar. Die Ausbeuten sind bessere, wenn die Reduktion gleich mit der alkoh. Lsg. des Benzoylformaldehyds vorgenommen wird. — *Hydrolyse des Mandelsäurealdehydacetals*. Das Acetal wird mit der 20-fachen Menge $\frac{1}{20}$ -n. H_2SO_4 4 Wochen bei 0° im zugeschmolzenen Rohr stehen gelassen, das gebildete Reaktionsprodukt ist Benzoylcarbinol. Das gleiche Resultat erhält man bei der Einw. von W. bei 0° und bei Zimmertemp. in offenen wie auch geschlossenen Gefäßen. Der Reaktionsverlauf ist folgender:



Aus den Unterss. von NEF (LIEBIGS Ann. 335. 268; C. 1904. II. 1282), WOHL u. LANGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3612; C. 1908. II. 1813). KRANZ (Chemische Listy 5. 323), und denen der Vff. sind folgende Schlüsse zu ziehen: a) Milchsäurealdehyd und Mandelsäurealdehyd wandeln sich bei Berührung mit W. (bei 100°) in Acetyl-, bzw. Benzoylcarbinol um, b) bei gewöhnlicher Temp. geht diese Umwandlung des Milchsäurealdehyds nicht vonstatten, c) Mandelsäurealdehyd, das aromatische Analogon des Milchsäurealdehyds, wird nicht nur bei Zimmertemp., sondern bereits bei 0° in Benzoylcarbinol umgewandelt, und zwar bei Ggw. von verd. H_2SO_4 , verd. A., bzw. W., d) die Wasserdämpfe der Atmosphäre rufen bereits die gleiche Umwandlung hervor. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1770–74. November. [17/9.] 1913. Columbus. Ohio. Chem. Lab. of the Ohio State Univ.)

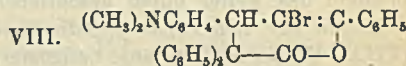
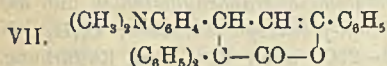
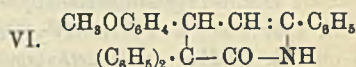
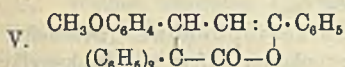
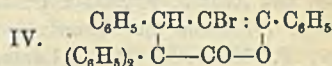
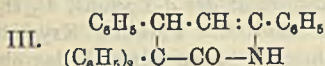
STEINHORST.

H. Staudinger und R. Endle, *Zur Kenntnis der Ketene*. (VI. Abhandlung.) *Über die Bildung von δ -Lactonen aus Diphenylketen*. (Forts. von LIEBIGS Ann. 384. 38; C. 1911. II. 1686). Es wurde in der vorigen Abhandlung mitgeteilt, daß durch Einw. von *Diphenylketen* auf *Benzalacetophenon* u. ähnliche α, β -ungesättigte Ketene neben den unter CO_2 -Abspaltung entstehenden *Butadienderivaten* (I.) auch Prodd.



der einfachen Addition von je 1 Mol. Keten u. Keton erhalten werden. Dieselben werden in der vorliegenden Arbeit als δ -Lactone erwiesen, die durch Anlagerung des Ketens an die 1,4-Stellung des Ketons zustande kommen (II).

Der Additionsvorgang ist ein Beweis für die Richtigkeit der THIELESchen Theorie der Partialvalenzen. Die Natur der entstehenden δ -Lactone ergibt sich daraus, daß dieselben bei der Aufspaltung mit Alkali eine δ -Ketosäure liefern. Letztere entsteht aber nur bei der Verseifung in äthylalkoh. Lsg., während in Methylalkohol der Methylester oder in der Wärme Benzalacetophenon und Diphenyllessigsäure entstehen. Überraschend war die Beobachtung, daß die genannten δ -Lactone beim Erhitzen CO_2 verlieren u. in Butadienderivate übergehen, sich also wie β -Lactone verhalten. Wahrscheinlich tritt hierbei primär Spaltung in Keten und Keton ein, die dann wiederum nach Gleichung I. reagieren.



Experimenteller Teil. I. Derivate des Benzalacetophenons. (Mitbearbeitet von A. v. Karateew.) Benzalacetophenon liefert mit Diphenylketenchinolin neben dem früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4259; C. 1910. I. 99) beschriebenen Tetraphenylbutadien (Krystalle aus Aceton, F. 149—150°) das δ -Lacton der α, α -Diphenyl- β -phenyl- γ -benzoylbuttersäure (II), das früher irrtümlich als 3,4,4-Triphenyl-2-benzoylketotetramethylen angesehen worden ist. Krystalle aus Essigester, F. 189—190°. Liefert mit äthylalkoh. Kali α, α, β -Triphenyl- γ -benzoylbuttersäure, $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$. Krystalle mit etwa 1 Mol. Methylalkohol aus Methylalkohol, F. 112—113°. F. (methylalkoholfrei) 145—147°. Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit alkoh. KOH in Diphenyllessigsäure und Benzalacetophenon. — Methylester, $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOCH}_3$. Aus dem δ -Lacton mit methylalkoh. KOH in der Kälte. Farblose Krystalle aus Methylalkohol + Aceton, F. 135—136°. Wird beim Erwärmen mit alkoh. KOH oder beim Erhitzen für sich in Benzalacetophenon und Diphenyllessigsäure gespalten. — Oxim des Methylesters, $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}$. Weiße Krystalle aus Methylalkohol, F. 197—198°. — Phenylhydraton des Methylesters, $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_2$, Krystalle aus Methylalkohol, F. 150—152°. — δ -Lactam der $\alpha, \alpha, \beta, \delta$ -Tetraphenyl- δ -amino- γ, δ -pentensäure, $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{ON}$ (III). Aus dem δ -Lacton mit methylalkoh. NH_3 . Weiße Krystalle aus Aceton, F. 215—217°. — Monobromderivat des δ -Lactons, $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{Br}$ (IV.?). Aus dem δ -Lacton mit Brom in Schwefelkohlenstoff. Krystalle aus Methylalkohol, F. 165—166°. Das δ -Lacton zers. sich beim Erhitzen auf den F. unter B. von Tetraphenylbutadien (s. oben).

II. Derivate des Methoxybenzalacetophenons. Methoxybenzalacetophenon liefert mit Diphenylketenchinolin nebeneinander folgende beiden Verbb. — Methoxytetraphenylbutadien, $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O} = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Gelbliche Prismen aus Aceton, F. 130—131°. — δ -Lacton der α, α -Diphenyl- β -methoxyphenyl- γ -benzoylbuttersäure, $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (V). Weiße Nadeln aus Essigester oder Eg., F. 179—180°. Liefert mit äthylalkoh. KOH α, α -Diphenyl- β -methoxyphenyl- γ -benzoylbuttersäure, $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOH}$. Weiße Blättchen mit 1 Mol. Methylalkohol, F. 113—114° unter Gasentw. Liefert

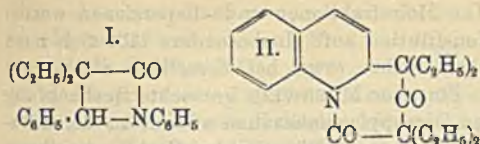
mit Thionylchlorid das Lacton zurück. Liefert beim Erhitzen für sich oder mit methylalkoh. KOH Methoxybenzalacetophenon u. Diphenyllessigsäure. — *Methylester der α,α -Diphenyl- β -methoxyphenyl- γ -benzoylbuttersäure*, $C_{21}H_{26}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4OCH_3) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot COOCH_3$. Aus dem δ -Lacton mit methylalkoh. KOH in der Kälte. Farblose, weiße Krystalle aus Methylalkohol + Aceton, F. 159—160° Zerfällt beim Erhitzen in Methoxybenzalacetophenon und Diphenyllessigsäuremethylester. Analog zerfällt der Ester beim Erwärmen mit Alkalien. — *Oxim des Methylesters*, $C_{21}H_{29}O_4N$. Weiße Krystalle aus Methylalkohol, F. 169—170°. — *Phenylhydraxon des Methylesters*, $C_{27}H_{34}O_5N_2$. Schwachrötliches Krystallpulver, F. 150—153°. Geht beim Umkrystallisieren in einen schwachgelben Körper vom F. 100—102° über. — *δ -Lactam der α,α -Diphenyl- β -methoxyphenyl- δ -phenyl- δ -amino- γ,δ -pentensäure*, $C_{30}H_{25}O_3N$ (VL). Aus dem vorher beschriebenen δ -Lacton mit methylalkoh. NH_3 . Prismen aus Aceton, F. 230—231°. — *Monobromderivat des δ -Lactons*, $C_{30}H_{25}O_3Br$. Aus dem δ -Lacton und Brom in Schwefelkohlenstoff. Farblose Krystalle aus Aceton, F. 159—160°. Das δ -Lacton liefert beim Erhitzen für sich das oben beschriebene α,α,β -Triphenylmethoxyphenylbutadien.

III. Derivate des Dimethylaminobenzalacetophenons. (Bearbeitet von Kon und R. Endle.) *p*-Dimethylaminobenzalacetophenon liefert mit Diphenylketenchinolin das weiter unten beschriebene Dimethylaminotetraphenylbutadien und das δ -Lacton der α,α -Diphenyl- β -dimethylaminophenyl- γ -benzoylbuttersäure, $C_{21}H_{17}O_2N$ (VII.). Weiße Nadeln aus Essigester, F. 199—200° unter Zers. und Rotfärbung, wl. in Ä. Liefert beim Erwärmen mit methylalkoh. KOH α,α -Diphenyl- β -dimethylaminophenyl- γ -benzoylbuttersäuremethylester, $C_{32}H_{31}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH[C_6H_4N(CH_3)_2] \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot COOCH_3$. Schwachgelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 165°. Wird beim Erhitzen leicht in Dimethylaminoacetophenon und Diphenyllessigsäureester gespalten. — *Monobromderivat des δ -Lactons*, $C_{21}H_{16}O_2NBr$ (VIII ?). Aus dem δ -Lacton und Brom in Schwefelkohlenstoff. Farblose Krystalle aus Aceton, F. 213 bis 214°, wl. in Methylalkohol. Primär entsteht eine blauviolette Verb., die im Methylalkohol ll. ist. — *Dimethylaminotetraphenylbutadien*, $C_{20}H_{27}N = (CH_2)_2NC_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5)_2$ (s. oben). Entsteht aus dem vorher beschriebenen δ -Lacton beim Erhitzen. Dunkelgelbe Krystalle aus A. + Ä., F. 138°; l. in Salzsäure. (LIEBIGS Ann. 401. 263—92. 3/12. [11/10.] 1913. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

H. Staudinger und J. Maier, *Zur Kenntnis der Ketene*. (VII. Abhandlung.) *Versuche mit Diäthylketen*. Das Diäthylketen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2208; C. 1908. II. 296) reagiert sehr viel träger als das Dimethylketen. Ebenso polymerisiert es sich schwer. Das Polymere wird durch Alkalien ähnlich, aber schwerer aufgespalten als das Methylderivat. Es wurde versucht, durch Einw. des Diäthylketens auf Chinon, bezw. auf Dibenzalacetone einen aliphatisch-chinoiden KW-stoff, bezw. ein offenes Fulven zu erhalten. Doch gelang beides nicht. Leitet man in eine gekühlte Lsg. von Diäthylketen Sauerstoff, so entsteht neben einem explosiven, symmetrischen Peroxyd ein hochmolekulares Monoxyd. Da das Peroxyd weder unter Sauerstoffabspaltung, noch mit einem zweiten Mol. Ketene das Monoxyd liefert, so ist die frühere Annahme, daß das Peroxyd das primäre Reaktionsprodukt sei, irrtümlich.

Experimenteller Teil. *Diäthylketen*. Darst. Aus Diäthylmalonsäureanhydrid durch Erhitzen. Polymerisiert sich beim Erhitzen auf 100° langsam zu *Tetraäthylidketocyclobutan*, $C_{11}H_{20}O_2$. Farblose Krystalle. F. 23—24°. Kp_{15} 95 bis 97°. Riecht campherähnlich. Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge auf 150° neben etwas Diäthyllessigsäure *Tetraäthylacetone*, $C_{11}H_{22}O$. Angenehm riechendes

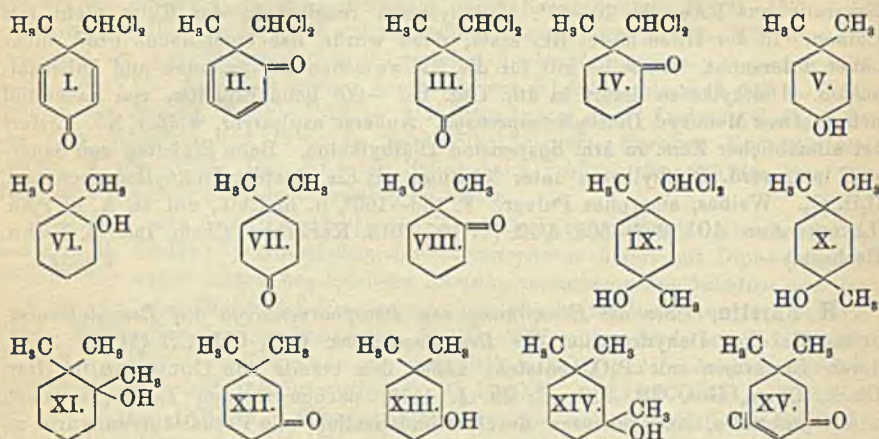


Öl. $K_{p,12}$ 82°. — β -Lactam der β -Phenyl- α -diäthyl- β -anilidopropionsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}$ (I). Aus Diäthylketen und Benzalanilin. Krystalle aus Methylalkohol. F. 72 bis 73°. Liefert bei der Verseifung β -Phenyl- α -diäthyl- β -anilidopropionsäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$. Krystalle aus Bzl. + PAe. F. 115—116°. — Diäthylketenchinolin, $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}$ (II). Aus Diäthylketen u. Chinolin. Krystalle aus PAe. F. 76—77°. Diäthylketen reagiert in der Kälte nicht mit Chinon. In der Hitze findet Rk. statt, doch wurde das entstehende Prod. nicht näher untersucht. Dasselbe gilt für die Rk. zwischen Diäthylketen und Dibenzalacetone. Diäthylketen liefert in äth. Lsg. bei -80° beim Einleiten von Sauerstoff neben etwas Monoxyd Diäthylketenperoxyd. Äußerst explosiver, weißer Nd. Liefert bei allmählicher Zers. in äth. Suspension Diäthylketen. Beim Einleiten von Sauerstoff in unverd. Diäthylketen unter Kühlung mit Eis entsteht Diäthylketenmonoxyd, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$. Weißes, amorphes Pulver. F. 158—160°, ll. in Chlf., unl. in Ä. u. PAe. (LIEBIGS Ann. 401. 292—303. 3/12. [11/10.] 1913. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch.)
POSNER.

H. Burstin, Über die Einwirkung von Phosphorperoxyd auf Benzylidenacetoxim. Bei der Dehydratation des Benzalacetoxims, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{NOH}$, durch Erwärmen mit P_2O_5 entsteht außer den bereits von GOLDSCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 818; C. 95. I. 1118) nachgewiesenen Isochinolin nach α -Methylchinolin, nachgewiesen durch Kondensation mit Phthalsäureanhydrid zu Chinophthalon, sowie Kondensation mit Formaldehyd und Oxidation der entstandenen Verb. $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ mit HNO_3 zu α -Chinolin-carbonsäure. Mit Benzotrichlorid und ZnCl_2 liefert das Basengemisch Isochinolinrot. (Monatshefte f. Chemie 34. 1443—48. 3/11. [12/6.*] 1913. Czernowitz. Chem. Inst. d. Univ.)
HÖHN.

K. v. Auwers und E. Lange, Zur Kenntnis hydroaromatischer Verbindungen: Über hydroaromatische Alkohole und Ketone mit einer gem.-Dimethylgruppe. Da einfache hydroaromatische Verbb. mit einer gem.-Dimethylgruppe bisher wenig untersucht sind, haben die Vf. geprüft, ob sich derartige Verbb. durch bestimmte Eigentümlichkeiten von entsprechenden Substanzen ohne ein gem.-Dimethyl unterscheiden. Zunächst wurde eine Reihe von gesättigten Alkoholen und Ketonen untersucht. Als Ausgangsmaterial dienten die Ketone I. und II., die sich nach der Methode von PAAL und SKITA glatt zu den Ketonen III. und IV. hydrieren ließen. Aus diesen wurden mit Natrium und feuchtem Äther die Alkohole V. und VI. und durch Reoxydation die Ketone VII. und VIII. gewonnen. Analog ließ sich aus dem Alkohol IX. der chlorfreie Alkohol X. erhalten, dagegen konnte die entsprechende o-Verb. (XI.) auf dem gleichen Wege nicht dargestellt werden, weil das Keton IV. mit Magnesiumjodmethyl anormal reagierte. Es mußte daher das Keton VIII. mit Magnesiumjodmethyl umgesetzt werden. Schließlich wurden zum Vergleich auch die schon bekannten m-Verbb. XII., XIII. und XIV. untersucht. Die physikalischen Daten der untersuchten Verbb. ergeben wenig charakteristische Beziehungen. Nur die schon früher beobachtete Erscheinung kehrt bei allen Gruppen wieder, daß mit zunehmender Annäherung des Carbonyls oder Hydroxyls an das gem.-Radikals der Kp. sinkt. Die Regelmäßigkeit, daß im allgemeinen Alkohole ein etwas höheres D haben, als die zugehörigen Ketone, findet sich in zwei Fällen bestätigt, während bei den p-Derivaten das Gegenteil zutrifft. Die n-Verbb. haben die niedrigsten DD u. die kleinsten Brechungsindices. Im übrigen läßt sich nur sagen, daß die Brechungsindices bei den Ketonen niedriger sind, als

bei den entsprechenden Alkoholen. Die Molrefraktionen und -dispersionen weisen keine bestimmten Beziehungen zur Konstitution auf. Insbesondere läßt sich noch nicht mit Sicherheit sagen, in welchen Fällen etwa bei derartigen Substanzen kleine Depressionen zu erwarten sind. Eine von MEERWEIN gemachte Beobachtung beim 1,1-Dimethyl-, bezw. Diäthyl- und Dipropylcyclohexanon stimmt zu der kürzlich von AUWERS aufgestellten Regel, daß ein gem.-Dimethyl bei Verb., die ihrem Bau nach optisch normal sein sollten, keine Depressionen hervorzurufen braucht, schwerere gem.-Dialkyle hingegen dazu imstande sind.



Experimenteller Teil. A. *Derivate der Parareihe. 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexanon-4*, $C_8H_{13}OCl_2$ (III). Aus 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-on-4 u. Wasserstoff bei Ggw. von Palladium. Rhomboeder aus PAe. F. 47–48°. Kp_{16} 142°. Kp_{22} 148,5–149,5°; all. in den meisten organischen Lösungsmitteln. D_{20}^{25} 1,2216; n_D^{20} = 1,49775; $E\Sigma$ für D = +0,05, für $\beta-\alpha$ = +1%, für $\gamma-\alpha$ = +2%. — *Semicarbazon*, $C_9H_{16}ON_3Cl_2$. Nadeln oder Blättchen aus Methylalkohol. F. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens 199–203°. — *Oxim*, $C_9H_{15}ONCl_2$. Derbe Platten; ll. in Eg., zwl. in Bzl. — *1,1-Dimethylcyclohexanon-4*, $C_8H_{16}O$ (V). Aus vorstehendem Keton mit Natrium und feuchtem Ä. Farbloses, zähflüssiges Öl. Erstarrt in der Kälte. F. ca. 16°. Kp_{27} 97,5–98,1°. Kp_{781} 186°. D_{20}^{25} 0,9205. n_D^{20} = 1,46082. $E\Sigma$ für D = –0,23, für $\beta-\alpha$ = +4%, für $\gamma-\alpha$ = +1%. — *1,1-Dimethylcyclohexanon-4*, $C_8H_{16}O$ (VII). Aus vorstehender Verb. durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Derbe Säulen. F. 38–40°. Kp_{14} 72,4–73,4°. D_{24}^{24} 0,9282. n_D^{24} = 1,45374. $E\Sigma$ für D = –0,15, für $\beta-\alpha$ = 2%, für $\gamma-\alpha$ = +1%. — *Semicarbazon*, $C_9H_{17}ON_3$. Flache Prismen aus Methylalkohol. F. 202–204° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. — *1,4-Dimethyl-1-dichlormethylcyclohexanol-4*, $C_9H_{16}OCl_2$ (IX). Aus 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexanon-4 mit Magnesiumjodmethyl. Nadelchen aus PAe. F. 86°. Kp_{15} 141–141,5°. — *Acetylverb.*, $C_{11}H_{18}O_2Cl_2$. Tafeln aus Methylalkohol. F. 92 bis 93°. Kp_{23} 162°. — *1,1,4-Trimethylcyclohexanol-4*, $C_9H_{18}O$ (X). Aus der Dichlorverb. mit Natrium und feuchtem Ä. Nadeln von campherartigem Geruch. F. 58°. Kp_{11} 75°. Kp_{15} 79–80°.

B. *Derivate der Orthoreihe. 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexanon-2*, $C_8H_{13}OCl_2$ (IV). Darst. analog der p-Verb. Campher- und menthonartig riechende Prismen. F. 33°. Kp_{13} 123°. Kp_{30} 130°. $D_{17,5}^{17,5}$ 1,2350. $n_D^{17,5}$ = 1,50076. $E\Sigma$ für D = –0,11, für $\beta-\alpha$ = $\pm 0\%$, für $\gamma-\alpha$ = –2%. — *Semicarbazon*, $C_9H_{15}ON_3Cl_2$. Krystallpulver aus Methylalkohol. F. 195°. — *1,1-Dimethylcyclohexanol-2*, $C_8H_{16}O$

(VI.). Aus vorstehendem Keton mit Natrium u. feuchtem Ä. Farbloses, schwerfl. Öl. Erstarrt in der Kälte. F. $+6^{\circ}$. Kp.₁₄ 77—78°. Kp.₁₈ 81—81,5°. Kp.₇₈₀ 177 bis 177,5°. D.^{22,4} 0,9200. n_D^{22,8} = 1,463 11. EΣ für D = -0,09, für β-α = +2%, für γ-α = -1%. — 1,1-Dimethylcyclohexanon-2, C₈H₁₄O (VIII.). Aus vorstehendem Alkohol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Farbloses, leicht bewegliches Öl. Kp.₇₆₇ 172—172,5°. D.²⁰ 0,9145. n_D^{16,9} = 1,448 63. EΣ für D = ±0,0, für β-α = ±0%, für γ-α = ±0%. — Semicarbazon. F. 197—198°. — 1,1,2-Trimethylcyclohexanol 2, C₉H₁₈O (XI.). Aus vorstehendem Keton mit Magnesiummethyljodid. Farbloses Öl von campherähnlichem Geruch. Kp.₁₆ 75,8°. Kp.₃₀ 81,4—81,8°. Liefert an feuchter Luft oder mit W. Krystalle mit 1/2 Mol. H₂O vom F. 41°, die über P₂O₅ wieder W. verlieren und zerfließen. D.^{16,9} 0,9258. n_D^{16,9} = 1,467 88. EΣ für D = -0,30, für β-α = +2%, für γ-α = -1%.

C. *Derivate der Metareihe.* 1,1-Dimethyl-5-chlorcyclohexen-4-on-3, C₈H₁₁OCl (XV.). Aus Dimethyldihydroresorcin u. PCl₅. Kp.₉ 86°. Kp.₃₀ 99°. D.^{15,4} 1,0884. n_D^{15,4} = 1,497 93. EΣ für D = +0,85, für β-α = +35%, für γ-α = +35%. — 1,1-Dimethylcyclohexanol-3, C₈H₁₆O (XIII.). Aus vorstehendem Keton mit Natrium und feuchtem Ä. F. 12°. Kp.₈ 73—74°. D.^{13,8} 0,9100. n_D^{13,7} = 1,461 49. EΣ für D = +0,02, für β-α = +5%, für γ-α = +2%. — 1,1-Dimethylcyclohexanon-3, C₈H₁₄O (XII.). Aus vorstehender Verb. durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Kp.₈ 54°. D.^{18,6} 0,9068. n_D^{18,6} = 1,447 63. EΣ für D = +0,20, für β-α = +3%, für γ-α = +2%. — Semicarbazon. F. 198°. Erweicht bei 195°. — 1,1,3-Trimethylcyclohexanol (XIV.). Aus vorstehendem Keton mit Magnesiummethyljodid. Derbe Prismen aus PAe. F. 74°. (LIEBIGS Ann. 401. 303—26. 3/12. [10/10.] 1913. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Gino Scagliarini, *Über einige instabile, mittels organischer Basen fixierte Nitrite.* I. Mitteilung. (Vgl. auch Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 640; C. 1913 I. 705.) Nach einer kurzen Besprechung der einschlägigen Literatur berichtet Vf. über seine Verss. zur Isolierung der Nitrite des Magnesiums und Mangans mittels Hexamethylentetramin. Die erhaltenen Additionsverb. sind beständig und gut kristallisiert und enthalten 10 Mol. W. auf 1 Metallatom. Mg(NO₂)₂ · 10H₂O + 2C₆H₁₂N₄, Mn(NO₂)₂ · 10H₂O + 2C₆H₁₂N₄. Das Mangansalz läßt sich ohne partielle Zers. nicht umkristallisieren, dagegen wurde das Magnesiumsalz in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten, die von BILLOWS gemessen wurden: triklines System, a:b:c = 0,8461:1:0,8460, α = 126° 5', β = 49° 10', γ = 121° 15'; stark doppelbrechend; isomorph mit dem analogen Chlorid von BARBIERI und CALZOLARI MgCl₂ · 10H₂O + 2C₆H₁₂N₄. Dieser erste Fall in der anorganischen Chemie, des Isomorphismus eines Chlorides mit einem Nitrit, Radikale, welche normalerweise nicht isomorphogen sind, wird vom Vf. durch das Überwiegen an Molekülgröße der beiden Salzen gemeinsamen Atomkomplexe gegenüber der Cl-, bezw. NO₂-Gruppe gedeutet. Die von BARBIERI für das Magnesiumnitrit-Salz aufgestellte Formel: 2Mg(NO₂)₂ · 25H₂O + 3C₆H₁₂N₄ ist irrtümlich und muß durch die oben angeführte Formel des Vf. ersetzt werden. Außerdem wurde noch eine Serie von Mischkrystallen der erwähnten Salze mit den analogen Salzen des 2-wertigen Nickels und Kobalts dargestellt.

Mg(NO₂)₂ · 10H₂O + 2C₆H₁₂N₄. Man fügt zu einer Mischung von konz. wss. Lsgg. von Magnesiumacetat (1 Mol.) und Hexamethylentetramin (4 Mol.) tropfenweise eine kalte gesättigte wss. NaNO₂-Lsg. Die Verb. ist unbegrenzt haltbar. — Mn(NO₂)₂ · 10H₂O + 2C₆H₁₂N₄, B. wie die vorbergehende, da die Verb. viel leichter l. ist, darf man nur mit ganz wenig W. auswaschen. Oxydiert sich nach etwa 1/2 Monat an der Luft unter Bräunung. Weiße Krystalle mit rosa Reflex, isomorph mit dem obigen Mg-Salz. — In analoger Weise wurde auch versucht, die ent-

sprechenden Komplexverb. der 2-wertigen Nickels und Kobalts darzustellen, doch gelang ihre Abscheidung wegen der äußerst großen Löslichkeit der Verb. nicht; dagegen ließen sie sich in festem Zustande isolieren in Form der Mischkrystalle mit den entsprechenden Mg- und Mn-Nitritverb., da sie mit diesen feste Lsgg. zu bilden imstande sind. Die resultierenden Mischkrystalle sind je nach ihrem Gehalt an Co, bezw. Ni mehr oder weniger gefärbt; die Co-Mg-, bezw. Co-Mn-Verb. sind bloßrosa bis kräftig rosa gefärbt und nehmen an der Luft mit der Zeit eine gelbe Färbung an, da sich das 2-wertige Kobalt zu dem 3-wertigen oxydiert. Die Ni-haltigen Krystalle sind weiß mit grünlichem Reflex bis ausgesprochen grün gefärbt. (Gazz. chim. ital. 43. II. 452—57. 30/10. [21/6.] 1913. Bologna. Allgem. Chem. Inst.)

CZENSNY.

Gino Scagliarini, *Über einige instabile, mittels organischer Basen fixierte Nitrite*. II. Mitteilung. (s. vorst. Ref.). Beschrieben werden die Verb. der Nitrite des Kupfers, Nickels und Kobalts mit Pyridin, jedoch ersetzt bei Verwendung des Pyridins dieses einen Teil der dem freien Nitrit sonst eigentümlichen Krystallwassers. — $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, dunkelgrüne, fast schwarze Lamellen aus A. + Pyridin, wahrscheinlich monoklin. — $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, blaugrüne, mkr. Rhomboeder aus Pyridin + A., zers. sich nach einiger Zeit, rascher im Vakuum unter Entw. nitroser Dämpfe. — $4\text{Co}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CoO} \cdot 10\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Darst. im H_2 -Strom wegen der Neigung des 2-wertigen Co, sich zu oxydieren. Orangerote, mkr. verwachsene Prismen, sl. in Aceton, verändert sich an der Luft unter Gelbfärbung. (Gazz. chim. ital. 43. II. 457—61. 30/10. [21/6.] 1913. Bologna. Allgem. Chem. Inst.)

CZENSNY.

Gino Scagliarini, *Über einige instabile, mittels organischer Basen fixierte Nitrite*. III. Mitteilung. (s. vorsteh. Ref.) *Komplexverb. der Nitrite des Quecksilbers, Cadmiums und Zinks mit Hexamethylentetramin*. — $2\text{Hg}(\text{NO}_2)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, weiße Prismen mit grünem Reflex, läßt sich nur unter partieller Zers. umkrystallisieren, im Dunkeln unbegrenzt, im Licht ca. 1 Monat haltbar, zersetzt sich auch bei Berührung mit CuO . — $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, nicht sehr beständige Prismen, läßt sich wegen seiner großen Löslichkeit in W. nicht umkrystallisieren. — $\text{Cd}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, farblose, beständige Prismen, noch leichter l. als das Zn-Salz. (Gazz. chim. ital. 43. II. 461—64. 30/10. [21/6.] 1913. Bologna. Allgem. Chem. Inst.)

CZENSNY.

Ph. Barbier u. R. Locquin, *Umwandlung des Citronellöles in Rosenöl*. Wenn die von BARBIER aufgestellten Konstitutionsformeln des Citronellöls, $\text{CH}_2(\text{CH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, und Rhodinols, $(\text{CH}_2)_3\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, richtig sind, so müssen beide Verb. durch Anlagerung von Halogenwasserstoff oder W. an die Doppelbindungen Additionsprodd. liefern, welche bis auf das Drehungsvermögen identisch sind. Dies ist in der Tat der Fall. So addiert das Rhodinylnacetat in Eg.-Lsg. in der Kälte leicht HCl- oder HBr-Gas. Diese Additionsprodd. regenerieren bei der Behandlung mit Na-Acetat in Eg.-Lsg. das ursprüngliche Rhodinylnacetat. Das Gleiche gilt für das aus l-Rhodinol bei der Einw. von 30%ig. H_2SO_4 entstehende Glykol. Das gleiche Rhodinol, bezw. die gleichen Rhodinolderivate (bis auf das Drehungsvermögen) entstehen aus den Additionsprodd. des Citronellöls.

1. Umwandlung mit Hilfe der Halogenwasserstoffsäuren. Man wandelt d-Citronellol in das Acetat, sättigt dieses in Eg.-Lsg. in der Kälte mit HBr-Gas, fällt das gebildete Acetobromhydrin mit W. aus und erhitzt dieses mit einer Lsg. von wasserfreiem Na-Acetat in Eg. 1 Std. auf 160° am Rückflußkühler. Bei der Verseifung des Reaktionsprod. erhält man *d*-Rhodinol und 3,7-Dimethyl-

octandiol-1,7, dickliche Fl., Kp_{10} gegen 145° . — Die Umwandlung des d-Citronellols in d-Rhodinol ist nach diesem Verf. stets eine unvollständige.

2. Umwandlung mit Hilfe des Chlorhydrats des Citronellsäure-äthylesters. Wird Citronellsäure in Benzollsg. mit Thionylchlorid behandelt und das Reaktionsprod. in absol. A. eingetragen, so entsteht das Chlorhydrat des Citronellsäureäthylesters, $(CH_3)_2CCl \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp_{15} 137 bis 140° , welches auch als Chlorhydrat des Rhodinsäureäthylesters bezeichnet werden kann und bei der Behandlung mit Na-Acetat in Eg-Lsg. in Rhodinsäureäthylester übergeht, welcher letzterer bei der Reduktion mittels Na und absol. A. d-Rhodinol liefert. — Dieses Verf. ermöglicht die Umwandlung von Citronellal in Rhodinol, ohne daß eine intermediäre Darst. von Citronellol notwendig ist.

3. Umwandlung mit Hilfe des 3,7-Dimethyloctandiols-1,7. Das 3,7-Dimethyloctandiol-1,7, $(CH_3)_2COH \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, (s. o.), erhält man ferner durch Reduktion des Oxycitronellsäureäthylesters (Oxyrhodinsäureäthylesters), $(CH_3)_2COH \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Kp_{13} 139 — 142° , mittels Na und absol. A., oder, noch besser, durch Behandeln von Citronellol mit 30%ig. H_2SO_4 . Dieses Diol geht bei 2—3stündigem Kochen mit 5%ig. H_2SO_4 in d-Rhodinol über. — Dieses Verf. ermöglicht die Darst. von reinem Rhodinol aus irgendeinem käuflichen Citronellol und eignet sich auch zur Reinigung des l-Rhodinols. — Das nach einem der obigen Verff. aus d-Citronellol oder d-Citronellal dargestellte Rhodinol ist rechtsdrehend und riecht intensiv nach frischen Rosen. — Bei der Oxydation mit CrO_3 geht das d-Rhodinol, wie das l-Rhodinol, in einen sehr unbeständigen Aldehyd über, dessen Oxim bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid gleichfalls Acetylmenthonoxim liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1114—18. [8/12.* 1913.])

DÜSTERBEHN.

F. W. Semmler und K. E. Spornitz, Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. Mitteilung über die Sesquiterpenfraktion von Java-Citronellöl. Bei der Unters. von Java-Citronellöl erhielten SCHIMMEL & Co. (Geschäftsbericht 1899. II. 12; C. 99. II. 879) als neue Bestandteile l-Limonen, Spuren von Linalool, Methyleugenol, ein leichtes Sesquiterpen u. ein rechtsdrehendes schweres Sesquiterpen. Vff. haben eine Sesquiterpenfraktion genannter Firma eingehend untersucht. Durch häufiges Waschen mit 60- u. 70%igem A. erfolgt eine Trennung des leichten Sesquiterpens von dem Methyleugenol. Vff. erhielten auf diese Weise eine Fraktion vom Kp_{15} 153 — 156° , D_{20}^{20} 0,8659, $n_D = 1,50386$. Die Analyse ergab das Vorliegen eines Gemisches von Sesquiterpen und Sesquiterpenalkohol. Nach dem Kochen über Na resultierte ein Destillat von: $Kp_{12,5}$ 145 — 149° , D_{20}^{20} 0,8441, $n_D = 1,51959$, $\alpha_D = +0^{\circ} 6'$. Die Analyse ergab ein Gemisch von $C_{15}H_{24}$ u. $C_{16}H_{26}$. Durch die Behandlung mit Na ist eine teilweise Reduktion eingetreten. Event. enthält die Fraktion aber auch das weiter unten erwähnte Paraffin. Durch häufiges Fraktionieren gelang es, das Sesquictronellen, $C_{15}H_{24}$, von den Eigenschaften: Kp_9 138 — 140° , D_{20}^{20} 0,8489, $n_D = 1,53252$, $\alpha_D = +0^{\circ} 36'$ rein zu erhalten. Die Mol.-Refr. wurde zu 74,53 gefunden, während sich für $C_{15}H_{24}$ \bar{r}_m 69,6 berechnet. Die außergewöhnlich hohe Exaltation des aliphatischen Citronell-Sesquiterpens findet ein Analogon in dem aliphatischen Terpen, dem Ocimen (vgl. ENKLAAR, Dissertation, Utrecht 1905). — Durch Reduktion mit Na + A. resultiert das zugehörige Dihydrosesquictronellen, $C_{15}H_{26}$, von den Daten Kp_{12} 131 — 133° , D_{20}^{20} 0,8316, $n_D = 1,4800$, $\alpha_D = \pm 0$. — Das Octohydrosesquictronellen, $C_{15}H_{32}$, wurde bei der Reduktion des reinen Sesquiterpens mit Platin und H_2 in äth. Lsg. unter geringem Überdruck erhalten. Die Konstanten sind Kp_9 115 — 117° , D_{20}^{20} 0,7789, $n_D = 1,43518$, $\alpha_D = \pm 0^{\circ}$. In dem leichten Sesquiterpen des Citronellöls liegen ebenso die im Myrcen und Ocimen 2 Doppelbindungen konjugiert, und stellt dasselbe das dem aliphatischen Terpen Ocimen homologe Sesquiterpen $_{15}$ dar.

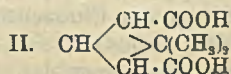
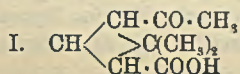
Cyclosequictronellen, $C_{15}H_{24}$. Wird durch Invertierung mit konz. Ameisensäure hergestellt. Es resultierte ein Produkt mit folgenden Daten: Kp_{15} 129 bis 132° , D_{20} 0,8892, $n_D = 1,5069$, $\alpha_D = +56^\circ$. Durch Na + A. ist keine Reduktion möglich, woraus folgt, daß der Ringschluß mit Hilfe einer der konjugierten Doppelbindungen unter Aufhebung der Konjugation stattgefunden hat, bei der Reduktion mit Platin und H_2 resultiert ein Gemisch von $C_{15}H_{28}$ u. $C_{15}H_{30}$. — *Paraffin*, $C_{30}H_{58}$. Bei der Ozonisierung der mit A. ausgewaschenen Sesquiterpenfraktion konnte aus den Ozonidspaltungsprodd. ein von Ozon nicht angegriffener Körper isoliert werden, der keine Doppelbindung besitzt. Die Eigenschaften des über Na destillierten Öls sind Kp_{15} 165—167°, D_{20} 0,8387, $n_D = 1,46370$. Ob das Paraffin ein natürlicher Bestandteil des Citronellöls ist oder von einer Verfälschung mit Petroleum herrührt, lassen die Vff. noch unentschieden (vgl. SCHIMMEL & Co., Geschäftsbericht 1913. II. 41; C. 1913. II. 1923). — Aus der Fraktion des Sesquictronellens wurde ein Sesquiterpenalkohol, $C_{15}H_{26}O$, isoliert, der tertiärer Natur ist, zwei konjugierte Doppelbindungen besitzt u. sich leicht unter Ringschluß invertieren läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4025—29. 29/12. [8/12.] 1913. Breslau. Techn. Hochschule.)

STEINHORST.

H. Thoms und R. Beckström, *Über die Bestandteile des Kalmusöls*. Unter Bezugnahme auf die früheren Veröffentlichungen der Vff. über *Kalmusöl* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1021; 35. 3187. 3195; C. 1901. I. 1162; 1902. II. 1254. 1255) werden die von SEMMLER und SPORNITZ (S. 146) erhaltenen, abweichenden Resultate auf die Verschiedenheit der zur Unters. gelangten Öle zurückgeführt. Das von den Vff. früher untersuchte Kalmusöl stellte ein aus japanischem Öl von SCHIMMEL & Co. gewonnenes terpenfreies Prod. dar. Die Verschiedenheit mit dem von SEMMLER u. SPORNITZ untersuchten Öl geht schon daraus hervor, daß letztere kein Asaron u. auch kein Calameon nachweisen konnten, welche Verb. zu ca. 38, bzw. $1\frac{1}{4}\%$ aus japanischem Öle isoliert wurden. Die Vff. wenden sich auch gegen die Annahme von SEMMLER und SPORNITZ, daß der Kohlenwasserstoff *Calamen*, $C_{15}H_{22}$, erst durch H_2O -Abspaltung aus dem zugehörigen Alkohol *Calamenenol*, $C_{15}H_{24}O$, entstanden sein soll, denn bei der Arbeitsweise der Vff. mit Arsensäure in der Kälte ist die Abspaltung nicht anzunehmen, auch ist von SEMMLER und SPORNITZ kein Beweis dafür erbracht, daß die von den Vff. verwendete Methode die angegebene H_2O -abspaltende Wrkg. besitzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3946 bis 3948. 29/12. [8/12.] 1913.)

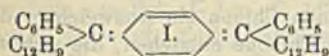
STEINHORST.

Emil Fromm und Emil Autin, *Bestandteile des Weihrauchöls*. Die Vff. haben ein „terpenfreies *Olibanumöl*“ (Kp_{15} 70°, D_{15} 0,9685, $\alpha_D = +20^\circ 48'$) untersucht, das aus einem Rohöl von D_{15} 0,8340 ($\alpha_D = +29^\circ 41'$) erhalten war. Das Öl ergab keine scharfe Verseifungszahl, und es zeigte sich, daß beim Behandeln mit KOH tiefgehende Zers. eintritt. Bei oft wiederholter Dest. erhält man zwei Hauptfraktionen vom $Kp.$ 210—211°, bzw. 260°. In der vorliegenden Arbeit wird nur die erstere behandelt. Sie erwies sich als eine *Verb.* $C_{10}H_{16}O$ und wird *Olibanol* genannt. Über ihre Konstitution kann noch nichts Bestimmtes gesagt werden. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde an neutralen Prodd. neben geringen Mengen unaufgeklärter Carbonylverb. *d-Borneol* erhalten, das aber nicht durch Oxydation entstanden sein kann, sondern schon vorher (wohl in Form eines Esters) vorhanden gewesen sein muß. Aus den sauren Oxydationsprodd. wurde in kristallisierter Form *Pinononsäure*, $C_9H_{14}O_3$ (I.) isoliert. Krystalle aus W., F. 130° . Läßt

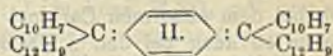


sich sublimieren. Liefert mit Bromlauge Bromoform u. *Norpinsäure*, $C_8H_{12}O_4$ (II.). Krystalle aus W., F. 171°. — *Pinononsäureoxim*, $C_9H_{15}O_3N$. Krystalle aus W., F. 187°. — *Pinononsäuresemicarbazon*, $C_{10}H_{17}O_3N_3$. Krystalle vom F. 209°. Aus den fl. Oxydationsprodd. ließ sich eine fl. zweibasische *Säure* $C_{10}H_{14}O_4$ isolieren, deren Konstitution noch nicht zu ermitteln war. (LIEBIGS Ann. 401. 253–62. 3/12. [14/10.] 1913. Freiburg i. B. Chem. Lab. d. Univ. Naturwiss.-math. Abt.) POSNER.

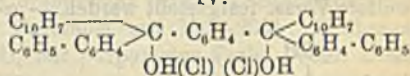
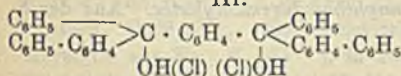
W. Schlenk und Max Brauns, *Zur Kenntnis der Tetraarylchinodimethane*. (11. Mitteilung über Triarylmethyle; 10., vgl. SCHLENK, BORNHARDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1482; C. 1913. II. 44.) Es sollte geprüft werden, ob durch Einführung von Biphenyl- oder Naphthylgruppen in das Chinodimethan nicht auch wie bei den Hexaaryläthanen die vierte Valenz der Methan-Kohlenstoffatome zur Auflösung zu bringen ist. Die mit den beiden KW-stoffen *Diphenyldibiphenylchinodimethan* (I.) und *Dibiphenyldi- α -naphthylchinodimethan* (II.) durchgeführten Verss. erfüllten aber nicht die Erwartung der Vff., daß auf diesem Wege zu einem neuartigen Typus von Verb. mit dreiwertigem C zu gelangen ist. Beide KW-stoffe erwiesen sich unempfindlich gegen Sauerstoff und nicht additionsfähig gegenüber Jodlsg. Die Richtigkeit der Annahme verschieden großen Valenzverbrauches der Phenyl-, Biphenyl- und Naphthylgruppe wird aber durch folgende Beobachtungen erhärtet. Während Tetraphenyl-p-xylylenbromid nach THIELE bei längerem Kochen partiellen Zerfall in das Chinodimethan u. Brom erleidet, werden bei den Halogenverb. der biphenylierten und naphthylierten KW-stoffe bereits die Chloride leicht gespalten, wobei die Farbe des entsprechenden Chinodimethans auftritt.



III.



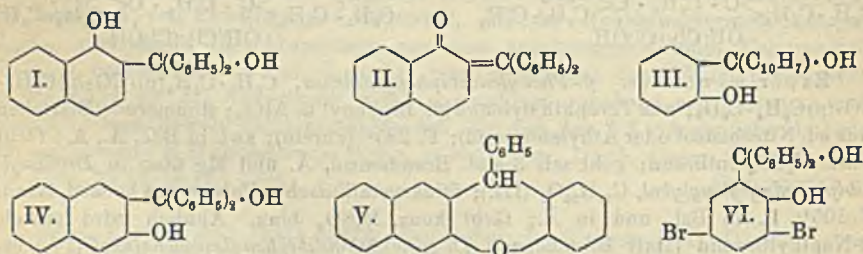
IV.



Experimentelles. *p*-Phenylendibiphenyldiketon, $C_6H_5 \cdot C_6H_4(p) \cdot CO \cdot (p) C_6H_4 \cdot CO \cdot (p) C_6H_4 \cdot C_6H_5$; aus Terephthalylchlorid. Biphenyl u. $AlCl_3$; flimmernde Blättchen (aus sd. Nitrobenzol oder Äthylbromid); F. 285° (unrein); swl. in Bzl., Ä., A.; färbt konz. H_2SO_4 rotbraun; geht mit 3 Mol. Brombenzol, Ä. und Mg über in *Diphenyldibiphenylxylylenglykol*, $C_{44}H_{34}O_2$ (III.); feinkrystallinisches Pulver (aus hochsd. Bzn.); F. 105°; ll. in Bzl. und in Ä.; färbt konz. H_2SO_4 blau. Ähnlich wird mittels α -Naphthylbromid (statt Brombenzol) *Di- α -naphthylidibiphenylxylylenglykol* (IV.) erhalten; feinkrystallinisches Pulver (aus Bzl. + Gasolin); ll. in Ä., färbt konz. H_2SO_4 blau; die Lsg. in Bzl. zers. sich beim Kochen unter Gelbfärbung. Aus dem Glykol III. wird in äth. Lsg. mit HCl-Gas erhalten das *Diphenyldibiphenylxylylenchlorid*, $C_{44}H_{32}Cl_2$ (vgl. III.); weiße Krystalle; schm. bei ca. 254° unter Zers.; ll. in Bzl., wl. in Ä.; spaltet beim Kochen in Xylol Chlor ab, wobei Gelbfärbung (B. des Chinodimethans) und Fluorescenz der Lsg. eintreten. — *Di- α -naphthylidibiphenylxylylenchlorid*, $C_{55}H_{36}Cl_2$ (vgl. IV.); aus dem Xylolenglykol IV. in Bzl.-Ä. mit HCl-Gas; Krystalle mit 2 Mol. Bzl.; ll. in Bzl., wl. in Ä.; färbt sich mit Phenol tief violett; zers. sich beim Erhitzen (ohne scharfen F.) und in Benzollsg. mit Kupferbronze in das *Di- α -naphthylidibiphenylchinodimethan*, $C_{55}H_{36}$ (II.); orangefarbene Nadelchen (aus Bzl. + Ä.); schm. oberhalb 290°; die Lsg. in Bzl. oder Ä. ist orangerot u. stark fluoreszierend; verhält sich wie *Diphenyldibiphenylchinodimethan*, $C_{44}H_{32}$ (I.); aus dem Xylenylchlorid III. mit Benzol u. Kupferbronze in CO_2 -Atmosphäre; mennigrote Nadeln; schm. unscharf bei ca. 200° unter Zers.; zwl. in Ä. u. k. Bzl.; die orangerote Lsg. zeigt gelbe Fluorescenz; addiert in Lsg. unter Entfärbung

Cl und Br, nicht aber Jod; die Lsg. ist sehr lichtempfindlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4061—66. 29/12. [12/12.] 1913. I. Chem. Inst. Univ. Jena.) BLOCH.

Hugo Kauffmann und Max Egner, *Zur Kenntnis der Triphenylcarbinole. IV.* (3. Mitteilung, s. KAUFFMANN, PANNWITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 766; C. 1912. I. 1459.) Für die Umwandlung von *o*-Oxytriphenylcarbinolen in Xanthe ist die *o*-Stellung des Hydroxyls eine notwendige Vorbedingung, aber keine zureichende Hauptbedingung; von maßgebenderem Einfluß sind hier Faktoren, die mit der Valenzverteilung zusammenhängen. In dem α -Oxy- β -naphthylidiphenylcarbinol (I.) liegt nämlich ein *o*-Oxytriphenylcarbinol vor, bei dem die Xanthenbildung nicht eintritt. Das Carbinol spaltet beim Erhitzen W. ab unter B. einer Verb. von der empirischen Zus. des entsprechenden Xanthens. Das Produkt bildet intensiv rote Krystalle; ist daher nicht als Xanthen, sondern als Chinon, und zwar als das α -Naphthofuchson (II.) aufzufassen. Das Vorhandensein eines Naphthalinkernes kann nicht die Ursache für das abnorme Verhalten des Carbinols sein. Denn das *o*-Oxyphenyl-di- α -naphthylcarbinol (III.), das zwei Naphthalinreste enthält, gibt leicht das entsprechende Xanthen. Auch bei dem β -Oxy- β -naphthylidiphenylcarbinol (IV.), das abweichend von dem eben genannten u. übereinstimmend mit dem abnorm reagierenden Carbinol das Hydroxyl im Naphthalinkern trägt, tritt die B. des Xanthens (V.) ohne Schwierigkeit ein. Das ungewöhnliche Verhalten des α -Oxy- β -naphthylidiphenylcarbinols ist nicht durch sterische Hinderung verursacht. Das 2-Oxy-3,5-dibromtriphenylcarbinol (VI.), das das stark hindernd wirkende Brom in der zweiten *o*-Stellung zum Hydroxyl enthält, gibt nämlich gleichfalls ein Xanthen. — Ob bei dem abnormen Carbinol das entstehende Chinon ein Ausweichsprodukt ist, oder ob auch bei den n. Carbinolen solche Chinone entstehen, die sich aber infolge sofortiger Umlagerung in die Xanthe nicht fassen lassen, muß durch weitere Verss. festgestellt werden. — α -Oxy- β -naphthoesäuremethylester. Aus der S.



in überschüssiger Soda mittels Dimethylsulfat. — α -Oxy- β -naphthylidiphenylcarbinol (I.). Aus dem Methylester mittels Phenylmagnesiumbromid in Äther. Weiße Krystalle aus Aceton + Lg. oder Chlf. + Lg., F. 117° (Zers.); l. in konz. H₂SO₄ mit grüner Farbe; sll. in Aceton und Chlf., l. in A., Eg., Bzl., Ä., wl. in Lg.; löslich in Acetylchlorid und Benzoylchlorid mit roter Farbe; l. in 5%ig. NaOH. Verändert sich beim Aufbewahren, schneller beim Erwärmen unter Rosafärbung. — α -Methoxy- β -naphthylidiphenylcarbinol, CH₃·O·C₁₀H₆·C(OH)(C₆H₅)₂. Aus dem Carbinol in NaOH mittels Dimethylsulfat. Fast weiße Krystalle aus A. + Lg., F. 127°; ll. in Ä. u. Bzl., zwl. in A. und Lg., l. in konz. H₂SO₄ mit grüner Farbe. — β -Naphthofuchson (II.). Beim Erhitzen des Carbinols auf 150°. Orangerote Krystalle aus Lg., F. 139°; ll. in Bzl., zwl. in A., Ä., Lg., unl. in NaOH; zeigen mit konz. H₂SO₄ grüne Halochromie. — Verb. des β -Naphthofuchsons mit dem Carbinol, C₁₆H₈O₈. Beim Erhitzen des Carbinols auf 120° oder aus dem Carbinol und Fuchson in Lg. Phosphorrote Krystalle aus Lg., F. 143° (Zers.). — *o*-Oxy-

phenyl-di- α -naphthylcarbinol (III.). Aus Salicylsäuremethylester und α -Naphthylmagnesiumbromid in Ä. Krystalle aus A., F. 140—141° (Zers.); ll. in Essigester und Aceton; weniger l. in Bzl. und CCl_4 ; swl. in Lg.; zeigt mit konz. H_2SO_4 eine dunkelblaue Halochromie. Geht beim Umkrystallisieren aus Bzl. + Lg. in das entsprechende Xanthen über. — *o-Methoxyphenyl-di- α -naphthylcarbinol*, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Krystalle aus A., F. 233°. — *α -Naphthyl-naphthoxanthen*, $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}$. Durch Erhitzen des Carbinols. Krystalle aus A., F. 171°; ll. in Bzl., wl. in A., Ä., Lg.; l. in h., konz. H_2SO_4 mit roter Farbe und schwach grüner Fluorescenz. — *3-Oxy- β -naphthyl-diphenylcarbinol* (IV.). Aus β -Oxy- β -naphthoesäureäthylester u. Phenylmagnesiumbromid in Ä. Krystalle aus A., F. 181° (Zers.); ll. in CS_2 , zwl. in A., Bzl., Chlf., swl. in Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe; l. in h., 5%ig. NaOH. — *Phenyl- β -naphthoxanthen* (V.). Beim Erhitzen des Carbinols auf 165°. Krystalle aus A., F. 171°; meist zwl.; l. in konz. H_2SO_4 mit grünlichgelber Farbe. — *3,5-Dibromsalicylsäuremethylester*. Beim Bromieren des Salicylsäuremethylesters in CS_2 in Ggw. von etwas Fe. — *2-Oxy-3,5-dibromtriphenylcarbinol* (VI.). Aus Dibromsalicylsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid in Äther. Krystalle aus Lg., F. 144°; ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg., l. in verd. NaOH; gibt mit konz. H_2SO_4 rotbraune Halochromie. — *2,4-Dibrom-9-phenylxanthen*, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{OBr}_2$. Beim Erhitzen des Carbinols auf 190—200°. Krystalle aus A., F. 105—107°; ll. in Bzl.; wl. in A. und Ä. — *2-Methoxy-3,5-dibromtriphenylcarbinol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$. Krystalle aus A., F. 115°; ll. in Chlf., Ä., Bzl., wl. in A. u. Lg. — *Benzolazo-o-oxytriphenylcarbinol*, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$. (Der Azorest steht vermutlich in p-Stellung zum Phenolhydroxyl.) Aus o-Oxytriphenylcarbinol in 2%ig. KOH mit Benzoldiazoniumsalzlg. Hellbraune Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 149°; meist zl.; l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe, in verd. NaOH orangefarben. — *Benzolazo-o-methoxytriphenylcarbinol*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2$. Orangerote Krystalle aus Aceton, F. 193°; ll. in Bzl. u. Chlf., weniger l. in A. und Aceton; l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe. — *Benzolazophenylxanthen*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{ON}_2$. Beim Erhitzen des Carbinols auf 180—200°. Hellbraune Krystalle aus Eg., F. 171°; l. in konz. H_2SO_4 mit purpurroter Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3779—88. 6/12. [10/11.] 1913.) SCHMIDT.

Hugo Kauffmann und Felix Kieser, *Über die basische Funktion des Methoxyls*. (Vgl. KAUFFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 781; C. 1912. I. 1461; KAUFFMANN, KIESER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2333; C. 1912. II. 1363.) Die Vff. haben, um in die basische und auxochrome Wirkungsweise des Methoxyls weitere Einblicke zu gewinnen, eine Anzahl methoxylierter Derivate des Chalkons und des Triphenylcarbinols untersucht. Die Zahl der Methoxye in den genannten Verbh. schwankt zwischen zwei und sechs. Es wird geprüft, wie die Funktionen einer Methoxygruppe beeinflusst werden, wenn sich an demselben Benzolring noch ein zweites oder drittes Methoxyl befindet. BAEYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1194. 3013; C. 1902. I. 1004; II. 1112) haben gefunden, daß beim Dibenzylaceton und Triphenylcarbinol der basische Einfluß des Methoxyls am stärksten in der p-Stellung u. am schwächsten in der m-Stellung zum Chromophor ist. Es hat sich nun gezeigt, daß diese Regel auch Geltung besitzt, wenn die Zahl der am gleichen Benzolring sitzenden Methoxye größer als 1 ist. Die Stärke des basischen Charakters der Verbh. wird durch Titration der Eisessig-Schwefelsäurelg. mit 75%ig. A. gemessen. Es werden folgende Chalkone untersucht: 2',4'- und 3',4'-Dimethoxychalkon, 4,2',4'- und 4,3',4'-Trimethoxychalkon, 3,4-Dioxymethylen-2',4'-dimethoxychalkon, 3,4-Dioxymethylen-3',4'-dimethoxychalkon, 3,4-Dioxymethylen-2',5'-dimethoxychalkon, 2,4,2',4'-Tetramethoxychalkon, 2,4,3',4'-Tetramethoxychalkon, 3,4,3',4'-Tetramethoxychalkon, 3,4,2',4'-Tetramethoxychalkon, 2,5,2',4'-Tetramethoxychalkon, 2,5,3',4'-Tetramethoxychalkon, 2,4,2',4',6'-Pentamethoxychalkon, 3,4-

2',4',6'-Pentamethoxychalkon und *2,5,2',4',6'-Pentamethoxychalkon*. Es hat sich gezeigt, daß stets die *o,p*-Derivate, d. h. die Resorcinderivate, stärker basisch als ihre Isomeren sind. Am geringsten basisch sind die Hydrochinonderivate, während die Brenzcatechinderivate eine Mittelstellung einnehmen. So weist das *2,4,2',4'*-Tetramethoxychalkon eine stärkere Basizität als das *3,4,2',4'*-Isomere auf, und letzteres wieder eine stärkere als das *2,5,2',4'*-Derivat. Die entsprechenden Phloroglucinderivate zeigen die gleichen Erscheinungen. Die Ungleichwertigkeit der beiden Benzolringe des Chalkons drückt sich in dem basischen Charakter der Methoxylderivate aus; das *2,4,3',4'*-Tetramethoxychalkon gibt einen wesentlich anderen Wert als das *3,4,2',4'*-Derivat. — Ein Vergleich des *Benzal-3,4-dimethoxyacetophenons* mit dem *Cinnamal-3,4-dimethoxyacetophenon* zeigt, daß ebenso wie das Methoxyl, auch die Verlängerung der chromophoren Kette um eine Äthylenbindung den basischen Charakter zu steigern vermag. Die Unters. des *Fural-3,4-dimethoxyacetophenons* ergibt, daß der Furanring dem Benzolring weit überlegen ist. — Die methoxylierten Triphenylcarbinole folgen der obigen Regel in der gleichen Weise. Es wurden untersucht: *2,4-Dimethoxytriphenylcarbinol*, *3,4-Dimethoxytriphenylcarbinol*, *2,5-Dimethoxytriphenylcarbinol*, *3,5-Dimethoxytriphenylcarbinol*, *2,4,6-* u. *2,3,4-Trimethoxytriphenylcarbinol*, *2,4,2',4'*- und *2,5,2',5'-Tetramethoxytriphenylcarbinol*, *2,4,6,2',4'-Pentamethoxytriphenylcarbinol*, sowie *2,4,2',4',2'',4''* und *2,5,2',5',2'',5''-Hexamethoxytriphenylcarbinol*. — Ausschlaggebend für die größere oder geringere Basizität der untersuchten Verbb. ist in erster Linie die Stellung des Methoxyls zum Zentralkohlenstoff. Die Vff. fassen die Ergebnisse ihrer Unterss. dahin zusammen: 1. Der basische Charakter halochromer Verbb. wird durch *p*-ständige Methoxye kräftig, durch *o*-ständige viel schwächer u. durch *m*-ständige unwesentlich gesteigert. Dieser Satz gilt auch, wenn mehrere Methoxye in dem gleichen Ringe sitzen; daher sind Verbb., welche die Methoxye in Resorcin- oder Phloroglucinstellung tragen, sehr stark basisch. — 2. Diese Verhältnisse sind im Rahmen der Lehre von der Teilbarkeit der Valenz leicht zu verstehen und führen zu den von H. KAUFFMANN für die halochromen Verbb. der Triphenylcarbinole, Dibenzalacetone u. Chalkone aufgestellten Formeln. — 3. Wenn Auxochrom u. Chromophor zwei Wege für den Valenzausgleich haben, so bevorzugen sie den kürzeren (Näheres zu 2. und 3. s. im Original).

Die folgenden Chalkone werden durch Kondensation aus den entsprechenden Aldehyden und Ketonen in Ggw. von Alkalien dargestellt. *Benzal-2,4-dimethoxychalkon*, $C_{17}H_{16}O_6$. Blaßgelbe Nadeln aus A., F. 78°; ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä., Lg. — *4,2',4'-Trimethoxychalkon*, $C_{18}H_{18}O_6$. Blaßgelbe Nadeln aus 70% ig. A., F. 88°. — *3,4-Dioxymethylen-2',4'-dimethoxychalkon*, $C_{18}H_{16}O_6$. Blaßgelbe Nadeln aus A., F. 135°; wl. in A., Bzl., Ä., Lg., ll. in Chlf. — *2,4,2',4'-Tetramethoxychalkon*, $C_{19}H_{20}O_6$. Blaßgelbe Nadeln aus A., F. 128°; ll. in Bzl., Chlf., CCl_4 , wl. in Ä. und Lg. — *3,4,2',4'-Tetramethoxychalkon*, $C_{19}H_{20}O_6$. Schwach gelbe Krystalle aus A., F. 89°; unl. in Ä., Lg.; l. in A., sl. in Chlf. — *2,5,2',4'-Tetramethoxychalkon*, $C_{19}H_{20}O_6$. Gelbe Blättchen aus Methylalkohol, F. 90,5°. — *3',4'-Dimethoxychalkon*, $C_{17}H_{16}O_6$. Blaßgelbe Blättchen aus Methylalkohol, F. 85°; ll. in Chlf., CCl_4 , swl. in Ä., Lg. — *4,3',4'-Trimethoxychalkon*, $C_{18}H_{18}O_6$. Gelbliche Nadeln aus A., F. 90°. — *3,4-Dioxymethylen-3',4'-dimethoxychalkon*, $C_{18}H_{16}O_6$. Gelbliche Nadeln aus A., F. 144°. — *2,4,3',4'-Tetramethoxychalkon*, $C_{19}H_{20}O_6$. Blaßgelbe Nadeln aus A., F. 115,5°. — *3,4,3',4'-Tetramethoxychalkon*, $C_{19}H_{20}O_6$. Hellgelbe Krystalle aus A., F. 110°. — *2,5,3',4'-Tetramethoxychalkon*. Hellgelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 81°. — *2,4,2',5'-Tetramethoxychalkon*, $C_{19}H_{20}O_6$. Farblose Krystalle aus A., F. 112°. — *3,4,2',5'-Tetramethoxychalkon*, $C_{19}H_{20}O_6$. Weiße Blättchen aus A., F. 128°. — *Cinnamal-3,4-dimethoxyacetophenon*, $C_{19}H_{18}O_6$. Gelbe Nadeln aus A., F. 111°. — *Fural-3,4-dimethoxyacetophenon*, $C_{18}H_{14}O_6$. Blaßgelbe Nadeln aus A.

F. 81°. — 2,4,2',4',6'-Pentamethoxychalkon, $C_{20}H_{22}O_8$. Gelbliche Nadeln aus A., F. 127°; fast unl. in Ä., Lg., ll. in Chlf., Eg. — 3,4,2',4',6'-Pentamethoxychalkon, $C_{20}H_{22}O_8$. Schwach gelbe Nadeln aus A., F. 118°. — 2,5,2',4',6'-Pentamethoxychalkon, $C_{20}H_{22}O_8$. Gelbe Blättchen aus A., F. 137°.

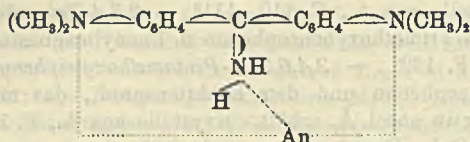
2,4,2',4',2'',4''-Hexamethoxytriphenylcarbinol, $C_{26}H_{28}O_7$. Die Analyse der früher beschriebenen Verb. wird nachgetragen. — Die beim entsprechenden „Methan“ mit konz. H_2SO_4 auftretende Färbung ist mit einer Zers. verknüpft. — 3,5-Dimethoxytriphenylcarbinol, $C_{21}H_{20}O_3$. Aus Phenylmagnesiumbromid und 3,5-Dimethoxybenzoesäuremethylester in absol. Ä. Nadeln aus A., F. 113°; wl. in Lg., l. in A., ll. in Chlf. — 3,5-Dimethoxybenzoesäuremethylester, F. 42° (nicht 81°, wie H. MEYER [Monatshefte f. Chemie 8. 429; C. 87. 1253] angibt). — 2,4,6-Trimethoxytriphenylcarbinol, $C_{22}H_{22}O_4$. Aus Phenylmagnesiumbromid u. 2,4,6-Trimethoxybenzophenon in absol. Ä. Krystalle aus A., F. 110–111°. — 2,3,4-Trimethoxytriphenylcarbinol, $C_{22}H_{22}O_4$. Aus 2,3,4-Trimethoxybenzophenon u. Phenylmagnesiumbromid in abs. Ä. Krystalle aus A., F. 139°. — 2,4,6,2',4'-Pentamethoxytriphenylcarbinol, $C_{24}H_{26}O_6$. Aus Trimethoxybenzophenon und dem Reaktionsprod., das man aus Jodresorcin-dimethyläther u. Mg in absol. Ä. erhält. Krystalle aus A., F. 120°. — Jodresorcin-dimethyläther, $C_8H_8O_2J$. Die Analyse wird nachgetragen. — Jodphloroglucin-trimethyläther, $C_9H_{11}O_3J$. Aus dem Phloroglucin-trimethyläther, J und HgO in A. Nadeln aus Lg., F. 121°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3788–3801. 1/12. [10/11.] 1913.)

SCHMIDT.

Hugo Kauffmann, *Das Gesetz der Dezentralisation chemischer Funktionen*. Nach den von dem Vf. entwickelten Anschauungen ist für die Salze auxochromhaltiger Triphenylcarbinole wesentlich, daß der Säurerest (Säureion), obgleich er nur einwertig ist, nicht allein mit dem Zentralkohlenstoff, sondern zugleich auch mit den Auxochromen im Valenzausgleich steht. Die Valenz des Säurerestes unterliegt somit einer Zersplitterung, die ihr von dem auxochromhaltigen Triphenylmethylradikal aufgezwungen wird und mit geeigneter neuer Einführung von Auxochromen noch stärker anwächst. Die Valenzbetätigung, die das auxochromhaltige Triphenylmethylradikal gegen den Säurerest ausübt, ist also nicht auf einen bestimmten Ort des Moleküls lokalisiert, sondern nimmt von mehreren Stellen, die über das ganze Radikal verteilt sein können, ihren Ausgangspunkt. Jedes o- und p-ständige Auxochrom ist eine solche Stelle (vgl. das vorhergehende Ref.) und wirkt eben dadurch, daß es den Valenzausgleich zwischen Säurerest u. organischem Radikal zerstückelt. Dieses Ergebnis steht diametral der herkömmlichen Anschauung gegenüber, daß chemische Funktionen stets an eine bestimmte Stelle des Moleküls gebunden sind und durch Substituenten lediglich eine Erhöhung oder Erniedrigung erfahren. In den farbigen Salzen der Triphenylcarbinole ist der Sitz der basischen Eigenschaften weder auf das Zentralkohlenstoffatom, noch auf eines der Auxochrome einseitig konzentriert, sondern alle diese Orte haben aktiven u. unmittelbaren Anteil an den basischen Funktionen der Triphenylmethylradikale. Der basische Charakter der genannten Verb. wird durch die Dezentralisation hervorgerufen, bezw. verstärkt. Diese Anschauung kann auch auf andere Klassen wie Benzhydrole, Auramine übertragen werden; sie erklärt ferner das Verhalten anderer Basen, z. B. des Guanins, und läßt sich, ebenso wie für basische, auch für die sauren Funktionen entwickeln. — Für die Tatsache, daß der basische und der saure Charakter mit der wachsenden Zerstücklung seines Sitzes sich verstärkt, wird die Bezeichnung „Gesetz der Dezentralisation chemischer Funktionen“ vorgeschlagen. Dieses Gesetz scheint auch für andere chemische Funktionen, wie Reaktionsfähigkeit, ferner für einige physikalische Funktionen, z. B. für die Farbe, zu gelten.

Für die mehrere basische Gruppen enthaltenden Basen, bei welchen die Salz-

bildung auf einer Addition beruht, galt bisher die Hypothese, daß die Säure an das am stärksten basische Atom des Moleküls trete. Diese Hypothese kommt für Basen mit dezentralisierter Funktion nicht in Betracht. Bei diesen tritt das Säureion gleichzeitig mit allen Teilen des Moleküls, die Sitze basischer Funktion sind, in Valenzaustausch. Der Säurewasserstoff begibt sich an die Stelle, an der die für ihn disponiblen Valenzbeträge am größten sind und der geringsten Zersplitterung unterliegen. — In beständigen Salzen muß der Säurewasserstoff fest gebunden sein, d. h. die ihn verkettende Valenz möglichst wenig dezentralisiert sein. Für die Anlagerung der S. ist die Valenzverteilung im ganzen Molekül maßgebend. Hiernach wird es verständlich, daß die S. an die nach der üblichen Anschauung schwächer basische Gruppe treten kann. Ein Beispiel hierfür ist das Auramin, dessen Salze jetzt:



zu formulieren sind. — Die bei der Anlagerung des Säurewasserstoffes eintretende Verschiebung der Valenzverteilung macht sich durch optische Effekte kenntlich. Bei der Anlagerung von Wasserstoff an am Benzolring haftende Auxochrome, speziell an Aminogruppen, wird die auxochrome Wirksamkeit vernichtet, das Auxochrom gewissermaßen ausgeschaltet. Bei den Aminoverbb. treten drei Haupttypen von Salzen auf: 1. das farbige Salz, 2. das mit mehr S. entstehende farblose Salz, 3. ein gelbes bis braunes, mit konz. SS. sich bildendes Salz. Bei den Methoxyverbb. fehlen der Typus 2 und 3. Der erste Typus ist das Salz mit dezentralisierter basischer Funktion. Bei dem zweiten Typus ist die Aminogruppe durch Anlagerung von H ausgeschaltet; das Salz verhält sich wie das Triphenylcarbinol selbst. Der dritte Typus ist die halochrome Verb. des zweiten Typus und entspricht der halochromen Verb. des Triphenylcarbinols. Bei den Methoxyverbb. fehlt der zweite und dritte Typus, weil das Methoxyl den Säurewasserstoff nicht selbständig addieren kann, d. h. für ihn zu wenig Valenz disponibel hat. Hierdurch ist es vor der Ausschaltung geschützt. Diese Auffassung hat ihre Bestätigung gefunden. Denn Acylderivat der Amine, insbesondere die Derivate der Benzolsulfosäure, in welchen der auxochrome Stickstoff die Fähigkeit verloren hat, selbständig Wasserstoff anzulagern, geben nur den ersten Typus (vgl. das folg. Ref.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3801—8. 6/12. [10/11.] 1913.) SCHMIDT.

Hugo Kauffmann und Hermann Burckhardt, *Einfluß der Säureradikale auf Halochromieerscheinungen*. Die Farbe der mit konz. H_2SO_4 auftretenden Halochromie ist beim Dianisalacetone tiefrot, beim Tetramethyl-p,p'-diaminodibenzalacetone nur gelb. Das im Vergleich zum Methoxyl sehr viel kräftigere Auxochrom, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -, bewirkt also in diesem Falle eine starke Farbaufhellung. Diese scheinbare Regelwidrigkeit beruht darauf, daß die Aminogruppe im Gegensatz zur Methoxylgruppe durch die S. ausgeschaltet wird. Man kann durch Einführung eines Säureradikals, wie Acetyl, Benzoyl, Benzolsulfonyl, in die Aminogruppe mehr oder weniger der Ausschaltung des Auxochroms vorbeugen und dadurch die Farbe der Halochromie vertiefen.

Das β -Aminoanthrachinon löst sich in konz. H_2SO_4 mit grünlichgelber, sein Acetylderivat mit grüngelber, das Benzoylderivat mit gelber u. das Benzolsulfonylderivat mit roter Farbe. — Benzoylderivat, $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Aus dem Amin in Pyridin mittels Benzoylchlorid. Gelbe Krystalle aus Eg., F. 227—228°, ll. in Pyridin, wl.

in Eg., swl. in A. — *Benzolsulfonylverb.*, $C_{20}H_{18}O_4NS$. Gelbe Tafeln aus Pyridin, F. 271°; wl. in Bzl. u. A., l. in NaOH mit roter Farbe. — Das *p,p'*-*Diaminobenzalazin* löst sich, ebenso wie sein Acetyl- und Benzoylderivat, mit schwach gelber, das Benzolsulfonylderivat orangefarben in konz. H_2SO_4 . — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{16}O_2N_4$. Beim Kochen des Amins mit Eg. u. Essigsäureanhydrid. Fast weiße Krystalle aus A., F. 260—261°. — *Dibenzoylverb.*, $C_{28}H_{22}O_2N_4$. Gelblich, schm. oberhalb 285°; meist swl. — *Dibenzolsulfonylverb.*, $C_{28}H_{22}O_4N_4S_2$. Gelbliche Krystalle aus A. + Pyridin, F. 250°, wl. in Eg., swl. in A., Chlf., l. in NaOH unter Gelbfärbung. — Das *p*-*Aminobenzalacetophenon*, sein Acetyl- und sein Benzoylderivat lösen sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die bei den beiden letzteren deutlich intensiver ist, als bei dem ersteren; das Benzolsulfonylderivat löst sich dagegen orangefarben. Die bei halochromen Aminen möglichen drei Haupttypen sind beim *p*-Aminobenzalacetophenon, sowie bei seinem Dimethylderivat leicht nachzuweisen; beide Verb. lösen sich in nicht allzu großen Mengen verd. SS. in der Wärme mit orangeroter Farbe, in einem Überschuß der SS. dagegen farblos und in konz. H_2SO_4 gelb (vgl. RUPE, PORAI-KOSCHITZ, Ztschr. f. Farbenindustrie 5. 317; C. 1906. II. 1761). — *p*-*Aminobenzalacetophenon*, $C_{15}H_{13}ON$. Aus *p*-Nitrobenzalacetophenon, $SnCl_2$ und alkoh. HCl. Die Lsgg. in Alkoholen und in Essigester fluorescieren schwach, die in Pyridin, Methylrhodanid, Benzyleyanid, Aceton und Chlf. stärker grün bis blau. Auch das *p*-*Dimethylaminobenzalacetophenon* fluoresciert in diesen Lösungsmitteln, und zwar erheblich kräftiger. — *Acetylverb.*, $C_{17}H_{15}O_2N$. Gelbliche Krystalle, F. 178°; ll. in Eg., l. in A., swl. in Bzl., Ä. Die Lsgg. fluorescieren kaum, diejenige in konz. H_2SO_4 schwach blaugrün. — *Benzoylverb.*, $C_{23}H_{17}O_2N$. Blaßgelbe Blättchen aus A., F. 181°; ll. in Pyridin, wl. in A., swl. in Bzl., Ä. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert schwach grün. — *Benzolsulfonylverb.*, $C_{31}H_{17}O_4NS$. Gelbe Krystalle aus A., F. 183—184°, meist wl., l. in konz. H_2SO_4 mit schwachgrüner Fluorescenz, in verd. NaOH unter Gelbfärbung. Zers. sich beim Kochen mit NaOH. — Das *m*-*Aminobenzalacetophenon* löst sich in konz. H_2SO_4 hellgelb, das Acetyl- u. das Benzoylderivat intensiv gelb, das Benzolsulfonylderivat orangefarben. — *m*-*Aminobenzalacetophenon*. Aus *m*-Nitrobenzalacetophenon, $SnCl_2$ u. alkoh. HCl. Die Lsg. in Ä. fluoresciert schwach grün. Liefert mit verd. SS. nur die farblosen Salze. — *Acetylverb.*, $C_{17}H_{15}O_2N$. Farblose Krystalle aus Bzl. + CCl_4 ; F. 119—120° unter Gelbfärbung; l. in konz. H_2SO_4 mit schwachgrüner Fluorescenz. — *Benzoylverb.*, $C_{23}H_{17}O_2N$. Fast farblose Krystalle aus Bzl., F. 135°; ll. in A., Eg., weniger l. in Bzl., CCl_4 . — *Benzolsulfonylverb.*, $C_{31}H_{17}O_4NS$. Weiße Krystalle aus A., F. 127°; ll. in Bzl., l. in A., swl. in Ä., l. in sehr verd. NaOH unter Gelbfärbung; zers. sich beim Erwärmen mit NaOH.

Das *m*-*Aminodibenzalacetone*, sowie seine drei Acetyl- u. Benzoylderivate lösen sich in konz. H_2SO_4 orangefarben von fast gleicher Nuance; die Lsgg. fluorescieren grün. — *m*-*Nitrodibenzalacetone*, $C_{17}H_{13}O_2N$. Aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Benzalacetone in A. in Ggw. von 10%ig. NaOH bei 15—18°. Hellgelbe Krystalle aus Eg., F. 140°; swl. in A., l. in Eg., l. in konz. H_2SO_4 orangefarben und mit grüner Fluorescenz. — *m*-*Aminodibenzalacetone*, $C_{17}H_{15}ON$. Aus der Nitroverb. mittels $SnCl_2$ in alkoh. HCl. Gelbe Krystalle aus Bzl., F. 114°; meist ll.; die Lsgg. in den gewöhnlichen Solvenzien fluorescieren nicht merklich. Die Lsgg. in verd. SS. sind farblos, die in konz. gelb bis orange. — *Acetylverb.*, $C_{18}H_{17}O_2N$. Gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 150°; ll. in Eg., wl. in A., Bzl. — *Benzoylverb.*, $C_{24}H_{19}O_2N$. Gelbliche Krystalle aus A., F. 150—151°. — *Benzolsulfonylverb.*, $C_{32}H_{19}O_4NS$. Gelbliche Krystalle aus Bzl., F. 140°, meist zl.; l. in verd. NaOH mit gelber Farbe; wird beim Kochen mit NaOH zers. — Das *m,m'*-*Diaminodibenzalacetone* liefert mit konz. H_2SO_4 eine gelbe, sein Acetyl- und sein Benzoylderivat eine etwas tiefer gelbe u. die Benzolsulfonylverb. eine orangefarbene Lsg. Die Lsgg. fluorescieren grün. — Das

m,m'-Dinitrodibenzalacetone wird zweckmäßig durch Umkrystallisieren aus h. Pyridin gereinigt. — *m,m'*-Diaminodibenzalacetone, $C_{17}H_{16}ON_2$. Beim Kochen der Dinitroverb. mit $SnCl_2$ und Eg., der mit HCl gesättigt ist. Hellgelbe Krystalle aus Aceton + Ä., F. 161°; ll. in A., swl. in Chlf., CCl_4 , Ä., Lg. Die Lsgg. in verd. SS. sind fast farblos. — *Diacetylverb.*, $C_{21}H_{20}N_2O_6$. Krystalle aus Aceton, F. 243°; zwl. in Aceton; leichter l. in A. und Eg. — *Dibenzoylverb.*, $C_{31}H_{24}O_8N_2$. Gelbliche Krystalle aus Pyridin + A., F. 233°; ll. in Pyridin, fast unl. in A., Aceton, Bzl. — *Dibenzolsulfonylverb.*, $C_{20}H_{14}O_6N_2S_2$. Gelbliche Krystalle aus Essigester, F. 196°; wl. in Essigester, Bzl., leichter l. in A., Eg., Aceton; sll. in verd. NaOH unter Gelbfärbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3808—16. 6/12. [10/11.] 1913.) SCHMIDT.

Ernest Vanstone, *Die Mischbarkeit fester Stoffe. Teil II. Der Einfluß der chemischen Konstitution auf die thermischen Eigenschaften binärer Gemische.* (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 95. 591; C. 1909. II. 28.) Durch thermische Analyse wurden folgende eutektischen Punkte binärer Gemische gefunden: *Benzylanilin* und *Benzoin* (2,2%) 32,4°; *Benzalanilin* und *Benzoin* (5,3%) 47°; *Dibenzyl* und *Benzoin* (5,5%) 50,2°; *Azobenzol* und *Benzoin* (6,7%) 63,8°; *Hydrazobenzol* und *Benzoin* (44,6%) 98,4°; *Benzanilid* und *Benzoin* (64%) 116,6°. — *Dibenzyl* und *Benzil* (31,8%) 41,2°; *Azobenzol* und *Benzil* (39,3%) 51°; *Stilben* und *Benzil* (71,5%) 76,6°; *Hydrobenzoin* und *Benzil* (82%) 85,8°; *Benzanilid* und *Benzil* (85,5%) 87,4°. — *Benzanilin* und *Benzanilid* (3%) 48°. — Nimmt man hierzu noch die Resultate der Unterss. von PASCAL und NORMAND (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 207; C. 1913. I. 1486), so ergibt sich bis auf wenige Ausnahmen die Regel, daß die eutektische Mischung zu mehr als 50% aus der Komponente mit dem niedrigeren F. besteht, und zwar ist der Gehalt an dieser Komponente um so größer, je größer die Schmelzpunktsdifferenz der Komponenten ist. Diese Regel gilt auch für die meisten binären Legierungen.

Die Mischbarkeit ist in der Benzoin- und der Benzilreihe der binären Gemische eine beschränkte. Da die zweiten Komponenten der Benzilreihe typisch gleiche Konstitution wie das Benzil selbst haben, müßte der Theorie nach (vgl. Teil I) die beschränkte Mischbarkeit durch Unterschiede in den Molekularräumen bedingt sein, was durch die folgenden D.D. insofern bestätigt wird, als aus diesen für die O-haltigen Verb. größere Molvolumina bei F. und damit wohl auch größere Molekularräume folgen. — *Hydrazobenzol* D.¹³¹ 1,1195; *Benzylanilin* D.⁸⁶ 1,0586; *Benzalanilin* D.⁵⁰ 1,0450; *Azobenzol* D.⁶⁷ 1,0498; *Dibenzyl* D.⁵² 0,9682; *Stilben* D.¹²⁵ 0,9544; *Benzil* D.⁹⁴ 1,1036; *Benzoin* D.¹³⁴ 1,0790; *Benzanilid* D.¹⁶¹ 0,9161; *Hydrobenzoin* D.¹³⁴ 0,9271. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1826—38. Okt. 1913. Birmingham. Edgbaston. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Mathäus Mudrovčić, *Studien über Oxy- und Dioxydiphenyldicarbonensäuren.* Von den vielen Oxy- und Dioxydicarbonensäuren des Diphenyls sollten zunächst die *3,3'-Dioxydiphenyl-4,4'-dicarbonensäure* = I. u. die *3-Oxydiphenyl-4,4'-dicarbonensäure* = V. dargestellt werden, um zu ermitteln, ob diese ähnliche Tautomerieerscheinungen zeigen, wie die im gewissen Sinne analoge 2,3-Oxynaphthoesäure. — Säure I. wird über ihre Äthersäure oder besser über ihren Ätherester dargestellt. Das durch sehr langsames Eintragen einer salzsauren Diazoniumlsg. aus 20 g Dianisidin in eine auf ca. 70° erwärmte Lsg. von $CuSO_4$ u. KCN entstehende *Nitril* (Rohausbeute ca. 27 g aus 20 g Dianisidin) ist ein schokoladebraunes Pulver, unl. in Ä., etwas l. in A., ll. in Anilin, violettrot in konz. H_2SO_4 , schwer verseifbar; gibt bei 70—80-stdg. Kochen mit starker alkoh. KOH im Silberkolben *3,3'-Dimethoxydiphenyl-4,4'-dicarbonensäure*, $C_{16}H_{14}O_6$ (analog I. u. II.), die durch öfteres Kochen des K-, Na- oder NH_4 -Salzes, dann der freien S. in alkoh. Lsg. mit Tierkohle farblos erhalten wird, am reinsten

durch Verseifung des Methylätheresters. Weißes Pulver (aus A.), u. Mk. Nadelchen, F. 270—271,5° unter Gasentw., praktisch unl. in W., Ä., Bzl., Chlf., zll. in h. A., ll. in Eg. — $K_2 \cdot C_{16}H_{13}O_6$, mkr. Nadeln (aus konz. wss. Lsg.) oder lange Nadeln (aus verd. Lsg.) mit 2 Mol. H_2O , von dem die letzten Reste sehr schwer abgegeben werden. $Ag_3 \cdot C_{16}H_{13}O_6$, fällt weiß und gelatinös aus, bildet nach dem Kochen mit W. ein braunes Pulver, u. Mk. Nadelchen. — *3,3'-Dimethoxy-4,4'-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{18}H_{15}O_6 = II.$, aus der rohen Äthersäure durch Anreiben mit konz. H_2SO_4 und ca. 7-stdg. Kochen mit CH_3OH oder auch mit Diazomethan; Reinausbeute 8—10 g aus 20 g Dianisidin. Weiße, naphthalinähnliche Blättchen (aus A.), F. 170—171°, wl. in Ä., zll. in h. A., sl. in h. Bzl.

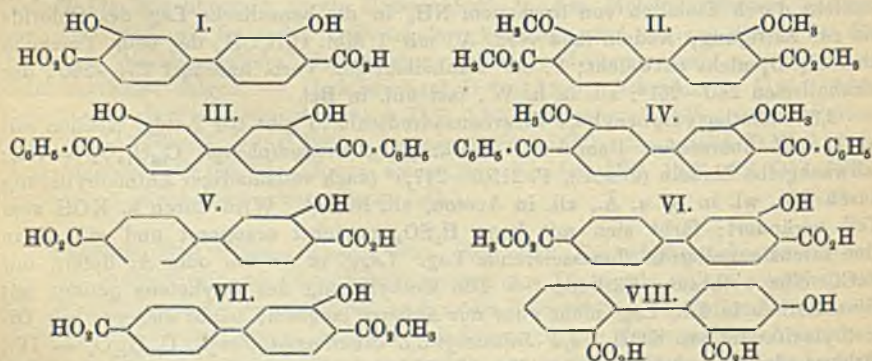
3,3'-Dioxydiphenyl-4,4'-dicarbonsäure, $C_{14}H_{10}O_6 = I.$, entsteht aus dem Ätherester oder der Äthersäure durch Kochen mit HJ; die Entmethylierung gelingt auch durch 3—4-stdg. Kochen mit der konstant sd. wss. HBr, ist jedoch dann bei größeren Mengen häufig unvollständig. Säure I. bildet ein weißes Pulver (aus sd. A. mit W.), F. 318° unter Zers., beim Erhitzen im Vakuum anscheinend ohne Zers. flüchtig; etwas l. in Eg., Nitrobenzol und A., farblos in konz. H_2SO_4 , daraus durch W. wieder in Flocken fällbar; gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine intensive Violettfärbung. Löst sich in Thionylchlorid erst nach ca. 2-stdg. Kochen; der nach Abdest. des Thionylchlorids verbleibende, amorph erstarrende, in Bzl. unl. Rückstand ist wahrscheinlich ein Gemisch von Anhydriden. — Durch ca. 7-stdg. Kochen der S. I. mit viel CH_3OH unter Zusatz von H_2SO_4 erhält man den *3,3'-Dioxydiphenyl-4,4'-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{16}H_{14}O_6$ (analog I. und II.); farblose Nadelchen (aus Bzl. oder Eg.), F. 213—215°, ll. in h. Bzl. u. Eg., swl. in A. u. Ä.; gibt mit $FeCl_3$ in A. keine Färbung. — *3,3'-Diacetoxydiphenyl-4,4'-dicarbonsäuredimethylester*, $C_{20}H_{18}O_8$, durch ca. 2-stdg. Kochen des Esters mit überschüss. Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat; Blättchen (aus A. oder verd. A.), F. 140—142°, ll. in A. — Die Äthersäure wird von sd. Thionylchlorid schnell gelöst und gibt im Gegensatz zur Oxysäure sehr glatt das *3,3'-Dimethoxydiphenyl-4,4'-dicarbonsäuredichlorid*, $C_{16}H_{12}O_4Cl_2$; weiße Nadeln (aus Bzl.), F. 170°, ll. in Bzl., fast unl. in Lg.; spaltet beim Stehen HCl ab. — *3,3'-Dimethoxydiphenyl-4,4'-dicarbonsäurediamid*, $C_{16}H_{16}O_4N_2$, entsteht durch Einleiten von trockenem NH_3 in die benzolische Lsg. des Chlorids bis zur Sättigung; Nadeln (aus verd. A.) mit 1 Mol. C_2H_5OH , der beim Trocknen über H_2SO_4 nicht entweicht; F. der alkoholhaltigen Verb. unscharf 254—260°, der alkoholfreien 260—261°; zll. in h. W., fast unl. in Bzl.

3,3'-Dimethoxydiphenyl-4,4'-dicarbonsäuredichlorid gibt bei 2-stdg. Kochen mit $AlCl_3$ und überschüss. Benzol *4,4'-Dibenzoyl-3,3'-dioxydiphenyl*, $C_{28}H_{18}O_4 = III.$; schwachgelbe Nadeln (aus A.), F. 215,5—217,5° (nach vollständiger Entmethylierung durch HJ), wl. in A. u. Ä., zll. in Aceton, sl. in Bzl. Wird durch h. KOH zum Teil verändert; färbt sich mit konz. H_2SO_4 zunächst orangerot und gibt dann eine intensiv gelbgrüne fluoreszierende Lsg. Lsgg. in Aceton oder A. liefern mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung. — Die Methylierung des Oxyketons gelingt mit Diazomethan in äth. Lsg. nicht oder nur äußerst langsam, leicht dagegen mit Dimethylsulfat in 2-n. KOH. *4,4'-Dibenzoyl-3,3'-dimethoxydiphenyl*, $C_{28}H_{22}O_4 = IV.$, farblose, flache Nadeln (aus A.), F. 156—158°, ll. in Ä. und A., sl. in Bzl.; gibt mit konz. H_2SO_4 dieselbe Rk. wie das freie Oxyketon.

3-Oxydiphenyl-4,4'-dicarbonsäure, $C_{14}H_{10}O_5 = V.$, entsteht durch Überführung von Oxybenzidin nach SANDMEYER in das Nitril und Verseifung desselben in nur minimaler Ausbeute. Besser geht man vom Äthoxybenzidin aus, das in derselben Weise wie Dianisidin in die Äthersäure übergeführt wird. Zur Entäthylierung erhitzt man die rohe, pulverisierte Äthersäure mit der ca. 3-fachen Menge HJ (D. 1,7) u. etwas rotem P im Rohr ca. 8 Stdn. auf 150—160° oder man löst besser die rohe Äthersäure in dem gleichen Gewicht Phenol und kocht einige Stdn. mit

ca. der 3-fachen Menge HJ (D. 1,7) unter Rückfluß. Reine 3-Oxydiphenyl-4,4'-dicarbonsäure = V. erhält man durch Verseifung des Dimethylesters mit HJ oder KOH; weiße, mkr. Nadeln (aus CH_3OH oder Eg.); F. 324—325° unter Gasentw., l. in CH_3OH , A., Eg., Essigester, fast unl. in Bzl., Chlf., CCl_4 , CS_2 und W., gibt in alkoh. Lsg. eine violette Eisenchloridreaktion. Krystallisiert aus wasserhaltigem CH_3OH mit 1 Mol. H_2O in Nadelchen, die schon an der Luft etwas verwittern, die letzten Reste des W. aber selbst bei höherer Temp. nur langsam abgeben. — $\text{K}_2 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$, feine Nadelchen mit 1 Mol. H_2O (aus h., konz., wss. Lsg. mit h. A.). — $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6$, gelatinöser Nd., nach dem Kochen mit W. hellbraunes Pulver. — 3-Oxydiphenyl-4,4'-dicarbonsäuredimethylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$, aus der rohen, mit konz. H_2SO_4 angerührten S. durch 5—7-stdg. Kochen mit CH_3OH ; weiße Blättchen (aus konz., alkoh. Lsg.) oder Nadeln (aus verd. Lsg.), F. 168°; zll. in h. Ä., ll. in A., sl. in Bzl.; ist durch HCl nicht mit Benzaldehyd kondensierbar. — 3-Acetoxydiphenyl-4,4'-dicarbonsäuredimethylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$, aus dem Oxydimethylester mit sd. Essigsäureanhydrid in Natriumacetat; flache Nadeln (aus verd. A.), F. 119°, sl. in A. und Bzl. — Die Derivate der 3-Oxydiphenyl-4,4'-dicarbonsäure sind wie die freie S. viel leichter l. als die entsprechenden Verbb. aus 3,3'-Dioxydiphenyl-4,4'-dicarbonsäure.

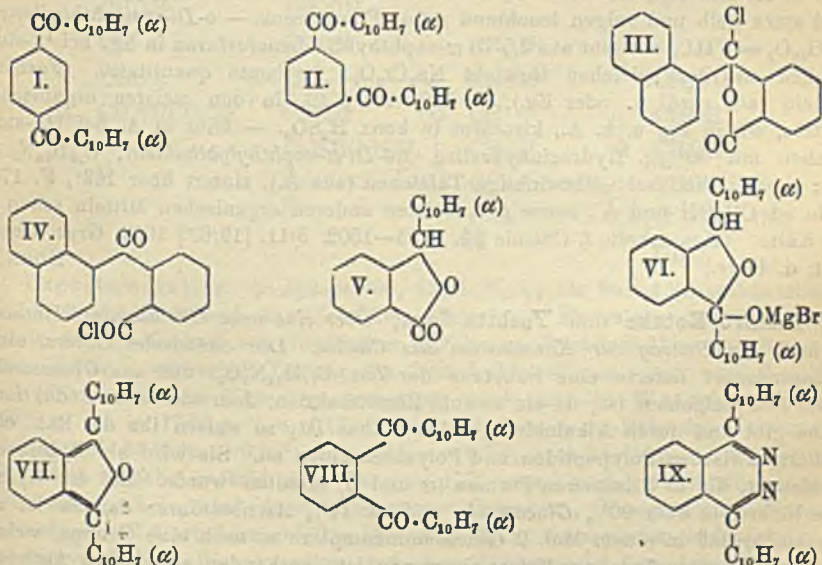
Die isomeren Estersäuren der 3-Oxydiphenyl-4,4'-dicarbonsäure. Die β -Estersäure (3-Oxydiphenyl-4-carbonsäure-4'-carbonsäuremethylester), $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$ = VI., entsteht durch Verseifung des in sd. CH_3OH suspendierten Neutralsäureesters mit $\frac{1}{2}$ Mol. KOH. Blättchen (aus A. oder verd. A.) oder Nadeln (aus Bzl.), F. 240 bis 241,5° unter Gasentw., ll. in A., CH_3OH , Bzl., Chlf. Ä.; gibt mit FeCl_3 in A. eine intensive Violettfärbung. $\text{K} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_6$, mkr. Nadelchen (aus W.), swl. in k. W. — Zur Darst. der α -Estersäure (3-Oxydiphenyl-4-carbonsäuremethylester-4'-carbonsäure), $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ = VII., neutralisiert man die Oxyssäure mit wss. KOH, kocht die Lsg. 1 Tag mit einem weiteren Mol. Oxyssäure, dampft zur Trockne und erhitzt mit einem großen Überschuß von CH_3J im Rohr 18 Stdn. auf 125°; die Ausbeute ist minimal. Nadeln (aus Bzl.), F. 215—216° ohne Zers., ll. in Bzl., A., Chlf. und Ä., gibt mit FeCl_3 keine Farbenreaktion.



Die nach SCHMIDT und SCHALL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3769; C. 1906. I. 37) aus 2-Nitrophenanthrenchinon durch Überführung in 4-Nitrodiphenensäure, Reduktion zu Aminodiphenensäure, Diazotierung und Verkochung erhaltliche *p*-Oxydiphenensäure (4-Oxydiphenyl-2,2'-dicarbonsäure), F. 245—246°, ist hellgelb, durch Kochen mit Tierkohle nicht entfärbbar; durch Fällung mit Bleiacetat und Entbleiung des in W. suspendierten, gelblichen Nd. mit H_2S resultiert eine heller gefärbte S. Bei dem Vers., die gelbe S. mit Benzaldehyd unter Einleiten von HCl zu kondensieren, fiel die S. beim Stehen in der Kälte farblos aus. Die Entfärbung

gelingt auch ohne HCl durch Umkrystallisieren aus Benzaldehyd, wobei die Mutterlauge gelb bleibt. Der F. der entfärbten S. liegt um ca. 0,5° höher als der gelben. (Monatshefte f. Chemie 34. 1417—41. 3/11. [23/5.*] 1913. Wien. II. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Christian Seer und Otto Dischendorfer, *Über die drei isomeren Di- α -naphthylbenzole*. Um die Abspaltung von aromatisch gebundenem H aus mehrkernigen aromatischen Ketonen durch wasserfreies Aluminiumchlorid unter B. neuer Sechsringe (vgl. SCHOLL, SEER, LIEBIGS Ann. 394. 111; C. 1913. I. 607) auch auf Phenylendiketone auszudehnen, haben die Vff. die bisher unbekannt 3 isomeren *Di- α -naphthylbenzole* dargestellt. Beim Verbacken dieser Verb. mit AlCl_3 konnten aber keine einheitlichen Reaktionsprodd. isoliert werden. — Die p- und m-Verb. wurden nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. aus Terephthal-, bzw. Isophthalsäurechlorid und Naphthalin unter Berücksichtigung der von CAILLE (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 393; C. 1911. II. 1141) zur Vermeidung der B. von β -isomeren Naphthalinderivaten angegebenen Vorsichtsmaßregeln gewonnen. Das Chlorid der α -Naphthylbenzoesäure reagiert bei gewöhnlicher Temp. nicht mit Naphthalin, während bei erhöhter Temp. 1,2-Benzanthrachinon entsteht; wahrscheinlich liegt das Chlorid ursprünglich in der tautomeren Form III. vor, wird erst bei Temperaturerhöhung in das normale Säurechlorid IV. umgelagert und reagiert dann trotz der Ggw. von Naphthalin schneller mit sich selbst als mit diesem. Die Darst. von o-Di- α -naphthylbenzol (VIII.) gelingt aus α -Naphthyl-o-benzoesäure durch Über-



führung in das Lacton der α -Naphthylphenylcarbinol-o-carbonsäure (V.) mit Zink und Essigsäure, Kondensation mit α -Naphthylmagnesiumbromid zur Magnesiumdoppelverb. VI., die mit HCl unter intermediärer B. des entsprechenden OH-Dihydrofuranderivats u. Abspaltung von H_2O 2,5-Di- α -naphthyl-3,4-benzfuran (VII.) liefert; letzteres gibt mit Dichromat unter Aufspaltung des Furanringes das Diketon VIII. — Die Struktur des o-Di- α -naphthylbenzols folgt aus der B. von 1,4-Di- α -naphthylphthalazin (IX.) mit Hydrazinhydrat.

Experimenteller Teil. Zur Darst. von p-Di- α -naphthylbenzol, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{I}$,

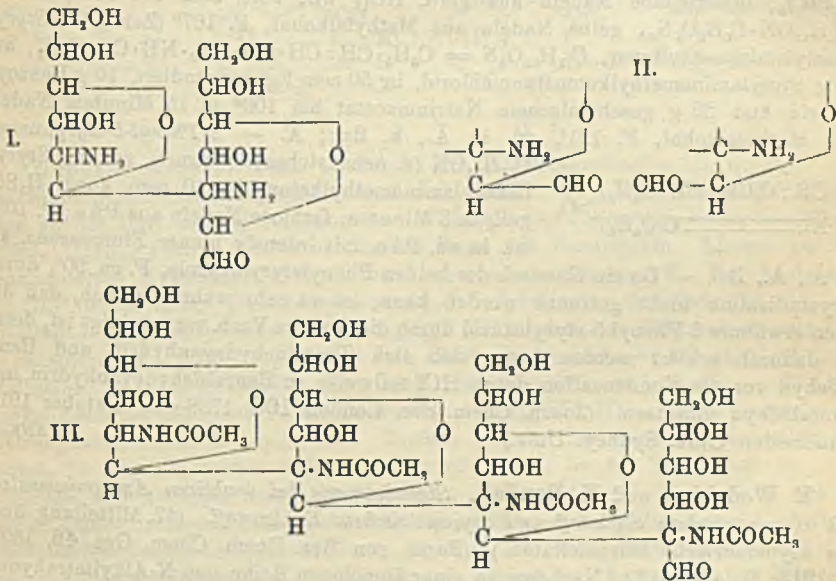
trägt man AlCl_3 allmählich unter Wasserkühlung in eine Lsg. von Terephthalchlorid und Naphthalin in CS_2 ein, läßt 3 Tage bei Zimmertemp. stehen und zers. den Bodenkörper vorsichtig mit W.; Rohausbeute 93% der Theorie. Farblose, stark glänzende Blättchen (aus Eg.; krystallisiert schwierig), F. 233—234°, destilliert unter 20—11 mm Druck bei 315—330°; unl. in Lg., swl. in A., zll. in sd. Eg., sl. in k. Bzl., CS_2 und Chlf., blutrot in konz. H_2SO_4 . — *m-Di- α -naphthoylbenzol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{II.}$, wird analog der p-Verb. aus Isophthalylechlorid u. Naphthalin erhalten; Rohausbeute 89% der Theorie. Farblose Blättchen (aus Eg. und verd. Pyridin), F. 191°, zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die p-Verb., ist jedoch im allgemeinen etwas leichter l. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist blutrot.

Lacton der α -Naphthylphenylcarbinol-o-carbonsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{V.}$, aus α -Naphthyl-o-benzoensäure mit granuliertem Zink in einem sd. Gemisch von 4 Tln. Eg. u. 1 Tl. W.; Ausbeute 55% des Ausgangsmateriales. Schwach gelbliche, spieglige Krystalle (aus A.), F. 135—136°, ll. in Eg., Bzl. und Aceton, etwas schwerer in A. und Chlf., unl. in h. Sodalsg. in k., verd. NaOH , l. in sd. NaOH unter Aufspaltung des Lactonringes. Unl. in k., konz. H_2SO_4 ; beim Erwärmen färbt sich die Fl. braun. — Die Magnesiumdoppelverb. VI. scheidet sich als flockiger, weißer Nd. ab, wenn man zu einer Lsg. von trockenem α -Naphthylphenylcarbinol-o-carbonsäurelacton langsam eine absol. äth. Lsg. von α -Naphthylmagnesiumbromid tropfen läßt; man erwärmt noch 4 Stdn. auf dem Wasserbad und fügt nach dem Abkühlen tropfenweise verd. HCl zu. *2,5-Di- α -naphthyl-3,4-benzfurfuran*, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O} = \text{VII.}$, Reinausbeute 46% der Theorie; stark gelbe Nüdelchen (aus Bzl.-Ä. oder A.), F. 166°, swl. in Ä. und Lg., wl. in k. A., ll. in k. Bzl., Chlf. und h. Eg. u. A.; alle Lsgg. sind stark gelb und zeigen leuchtend grüne Fluorescenz. — *o-Di- α -naphthoylbenzol*, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{VIII.}$, entsteht aus 2,5-Di- α -naphthyl-3,4-benzfurfuran in Eg. bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit dem gleichen Gewicht $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; Ausbeute quantitativ. Farblose Nadeln (aus verd. A. oder Eg.), F. 130—131°, sl. in den meisten organischen Mitteln, wl. in Lg. u. k. A., kirschrot in konz. H_2SO_4 . — Gibt in A. bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 50%ig. Hydrazinhydratlsg. *1,4-Di- α -naphthylphthalazin*, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_2 = \text{IX.}$; rhombische, fast rechtwinklige Täfelchen (aus A.), sintert über 162°, F. 176°, ll. in sd. CH_3OH und A., sowie den meisten anderen organischen Mitteln schon in der Kälte. (Monatshefte f. Chemie 34. 1493—1502. 3/11. [19/6.*] 1913. Graz. Chem. Inst. d. Univ.)

HÖHN.

Yashirō Kotake und Yoshita Sera, *Über eine neue Glucosaminverbindung, zugleich ein Beitrag zur Konstitution des Chitins.* Die chemische Unters. einer *Lykoperdonart* lieferte eine Substanz der Zus. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$, die aus Glucosaminmolekülen aufgebaut ist; da sie sowohl Biuretreaktion, Jodreaktion u. Reduktionsprobe gibt und durch Alkaloidreagenzien fällbar ist, so weisen ihr die Rkk. eine Stellung zwischen Polypeptiden und Polysacchariden an. Sie wird als *Lykoperdin* bezeichnet, die in 2 isomeren Formen (α und β) erhalten wurde. Bei der Hydrolyse liefert sie über 90% *Glucosamin* und ca. 14% *Ameisensäure*: danach ist anzunehmen, daß in einem Mol. 2 Glucosaminkomplexe u. noch eine Gruppe, welche ein Mol. Ameisensäure zu liefern imstande ist, vorhanden sind. Das Auftreten der Biuretreaktion weist darauf hin, daß im *Lykoperdin* 2 CHNH_2 -Gruppen vorhanden sind, die direkt oder nur durch ein Kohlenstoffatom miteinander verknüpft sind. Es ist anzunehmen, daß die Aminogruppen nicht substituiert sind, da 1 Mol. mit 1 Mol. H_2SO_4 oder 2 Mol. HCl feste Verb. gibt und die *Lykoperdinsalze* in wss. Lsg. mit großer Leichtigkeit mit NaNO_2 unter Abspaltung von Stickstoff reagieren. Nach diesen Befunden wird als *Konstitutionsformel des Lykoperdins* Formel I. aufgestellt; aus ihr erklärt sich leicht, daß *Lykoperdin* Reduktionsvermögen besitzt, aber kein Osazon bildet. Die B. der β -Form findet entweder

bei der Spaltung durch Racemisierung aus der α -Form statt, oder aber es entstehen, was wahrscheinlicher ist, beide Formen durch verschiedene Lagerung der Aldehydgruppe nach Schema II. — Aus dem *Chitin*, dessen Salze eine den entsprechenden Lykoperdinsalzen sehr ähnliche, charakteristische Krystallform zeigen, wurde durch Säurehydrolyse eine geringe Menge Substanz erhalten, die ebenso wie Lykoperdin Biuretreaktion gibt. Unter der Annahme, daß in Chitin 4 Glucosaminmoleküle, die an jeder Aminogruppe acetyliert sind (vgl. BRACH, Biochem. Ztschr. 38. 468; C. 1912. II. 1221), in derselben Weise wie im Lykoperdin miteinander verbunden sind, gelangt man zu einer *Konstitutionsformel des Chitins* (III.), die in ihrer Zus. völlig mit der von BRACH bestimmten kleinsten Formel des Chitins übereinstimmt.



Experimentelles. α -Lykoperdin, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_9$, als Sulfat (charakteristische, dem Chitosonchlorhydrat ähnliche Krystalle) durch Hydrolyse von Lykoperdon mittels 6-stdg. Kochen mit verdünnter H_2SO_4 am Rückflußkühler erhalten, aus dessen heißer, wässriger Lösung das freie Lykoperdin mit sehr verd. NaOH in stark lichtbrechenden Körnchen gewonnen wird; unl. in W.; zeigt Birotation (0,9037 g, gel. in 17,06 g $\frac{1}{2}$ -n. HCl drehten sofort im 2 dm-Rohr das Natriumlicht $-0,71^\circ$, nach 24 Stdn. $-0,56^\circ$; $[\alpha]_D$ mithin $-6,70^\circ$, nach 24 Stdn. $-5,28^\circ$); zersetzt sich, ohne zu schm.; färbt sich von etwa 130° an schwach gelbbraunlich, gegen 240° ganz dunkel; wird durch Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Pikrinsäure und Gerbsäure gefällt; läßt sich leicht benzoyleieren und acetylieren; gibt ausgesprochene Biuretreaktion; reduziert FEHLINGSche Lsg. beim Erwärmen; wird von Jodjodkalium bei Zusatz von ZnCl_2 schön violett gefärbt; gibt bei der Spaltung durch konz. Mineralsäuren Glucosamin und Ameisensäure; bildet mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure Salze, die isomorph mit dem Sulfat sind. — β -Lykoperdin, als Sulfat aus der Mutterlauge des α -Lykoperdins in mkr. Nadeln erhalten, aus dem das freie β -Lykoperdin mit verd. NaOH gewonnen wird; zeigt die gleichen Eigenschaften u. Rk. wie die α -Form. (Ztschr. f. physiol. Ch. 88. 56—72. 14/10. [20/9.] 1913. Osaka. Med.-chem. Abt. d. med. Akademie.)

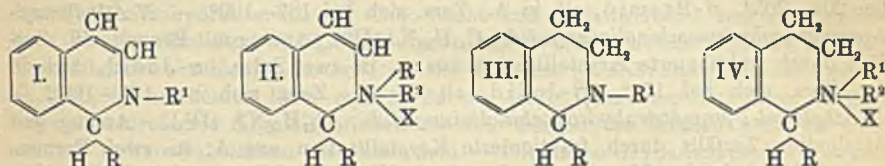
FÖRSTER.

Robinson Percy Foulds und **Robert Robinson**, *2-Phenyl-5-styryloxazol*. Das aus Zimtaldehydcyanhydrin und Benzaldehyd dargestellte 2-Phenyl-5-styryloxazol, F. ca. 88°, erweist sich ebenso wie das analog gewonnene 5-Phenyl-2-styryloxazol (Journ. Chem. Soc. London **101**. 1303; **C. 1912**. II. 1371) als nicht einheitlich, denn das aus Styrylbenzoylaminomethylketon dargestellte reine 2-Phenyl-5-styryloxazol hat F. 105°. — Experimentelles. *Styryloximinomethylketon*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:N \cdot OH$, aus 5 g Styrylmethylketon in 100 ccm PAe., 12 g Isoamylnitrit und 2 ccm konz. HCl unterhalb 20° in 3 Stdn. — *Styrylaminomethylketon*, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$; Stannichlorid, aus 10 g Styryloximinomethylketon beim Verrühren mit 30 g $SnCl_2$ in 70 ccm konz. HCl, Prismen aus W. + HCl, 1. in k. W., Methylalkohol, zers. sich beim Umkrystallisieren; Chloroplatinat, $(C_{10}H_{11}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$, orangegelbe Nadeln aus verd. HCl, wl., zers. sich bei 190°; Pikrat, $C_{10}H_{11}ON \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 167° (Zers.). — *Styrylbenzoylaminomethylketon*, $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus 10 g Styrylaminomethylketonestannichlorid, in 50 ccm Eg. suspendiert, 10 g Benzoylchlorid und 20 g geschmolzenem Natriumacetat bei 100° in 15 Minuten, Nadeln aus Methylalkohol, F. 121°, wl. in Ä., k. Bzl., A. — *2-Phenyl-5-styryloxazol*, $C_{17}H_{13}ON$ (s. nebenstehende Formel), aus 2 g Styrylbenzoylaminomethylketon, in 10 ccm konz. H_2SO_4 gel., in 3 Minuten, farblose Nadeln aus PAe., F. 105°, wl. in sd. PAe. mit intensiv blauer Fluorescenz, sl. in Ä., A., Bzl. — Da ein Gemisch der beiden Phenylstyryloxazole, F. ca. 90°, durch Krystallisation nicht getrennt werden kann, ist es sehr wahrscheinlich, daß das oben erwähnte 2-Phenyl-5-styryloxazol durch die isomere Verb. verunreinigt ist, deren B. dadurch erklärt werden kann, daß sich Zimtaldehydcyanhydrin und Benzaldehyd vor der Kondensation durch HCl teilweise zu Benzaldehydcyanhydrin und Zimtaldehyd umsetzen. (Journ. Chem. Soc. London **103**. 1768—70. Oktober 1913. Manchester. Univ. Sydney. Univ.)

FRANZ.

E. Wedekind und **K. Bandan**, *Stereoisomerie bei inaktiven Ammoniumsalzen mit asymmetrischem Stickstoff und asymmetrischem Kohlenstoff*. (47. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.) (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1895; **C. 1913**. II. 432. 442.) Nachdem in einer homologen Reihe von N-Alkyltetrahydroisochinoliniumessigsäure-1-menthylestern, deren Isomerieverhältnisse durch die Symbole $(N \cdots C-)$ und $(N + \cdots C-)$ dargestellt werden, die Bedingungen ermittelt worden sind, von denen die Stabilitätsverhältnisse der isomeren Salzpaare abhängen, sollte in der vorliegenden Mitteilung das Auftreten von Stereoisomerie bei inaktiven Salzen mit asymmetrischem Stickstoff und asymmetrischem Kohlenstoff nachgewiesen werden. Im einfachsten Falle sind Isomere vorauszusehen, welche den Symbolen $[(C + \cdots N +)(C - \cdots N -)]$ und $[(C + \cdots N -)(C - \cdots N +)]$ entsprechen. Diese sollten dann noch in die optischen Antipoden spaltbar sein. Das Vorhandensein einer derartigen Stereoisomerie konnte nun zunächst in der Tetrahydroisochinolinreihe nachgewiesen werden. In der Mehrzahl der Fälle konnten die erwarteten stereoisomeren Salze durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden. Da den Isomeren das charakteristische Drehungsvermögen fehlt, und die Zersetzungspunkte ungenau u. zuweilen für zwei Isomere gleich sind, mußten die Individuen auf andere Weise charakterisiert werden. Gewöhnlich sind, abgesehen von den Löslichkeitsdifferenzen, die Krystallformen scharf unterschieden. Umlagerungen von Isomeren konnten bisher nicht beobachtet werden. Auch die Vers., die isomeren Basen in die optischen Komponenten zu spalten, verliefen ergebnislos. Um zu zeigen, daß die beobachteten Isomerieerscheinungen tatsächlich auf die Asymmetrie des Stickstoffs in Verb. mit dem asymmetrischen Kohlenstoff

zurückzuführen sind, ist auch ein Salz mit zwei gleichen Radikalen am Stickstoff fraktioniert krystallisiert worden; dasselbe erwies sich aber als einheitlich. Schließlich wurde folgende Frage geprüft. Wenn die Bindung des vierten Radikals in den quartären asymmetrischen Salzen für das Auftreten der Isomerie nicht von wesentlicher Bedeutung ist, sollten auch Salze tertiärer asymmetrischer Aminobasen in optisch-isomeren Formen existieren können. Die Vff. haben daher die Pikrate einiger N-Alkyl-1-alkyltetrahydroisochinoline fraktioniert krystallisiert. Es ergaben sich aber keinerlei Unterschiede der einzelnen Fraktionen. Man wird also annehmen dürfen, daß die Salze dieser Tertiärbasen nur in einer stabilen Form auftreten.



Experimenteller Teil. *N*-Äthyl-1-äthyl-dihydroisochinolin, $C_{18}H_{17}N$ (I.). Aus Isochinolinjodäthylat, Magnesium und Äthyljodid. Öl. Kp_{15} 145–150°. Färbt sich an der Luft schnell rotbraun. — *N*-Äthylbenzyl-1-äthyl-dihydroisochinoliniumjodid, $C_{20}H_{19}N$ (II.). Aus vorstehender Base mit Benzyljodid. Liefert bei der fraktionierten Krystallisation Fraktionen von verschiedenen FF. Der höchste F. ist 213° unter Zers. Das entsprechende Jodallylat zers. sich bei 174–175°. — *N*-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinolin, $C_{18}H_{19}N$ (III.). Aus der Dihydrobase mit Zinn u. Salzsäure. Kp_{18} 122°. Verändert sich nicht an der Luft. — Pikrat, $C_{16}H_{22}O_8N_4$. Hellgelbe, trikline Krystalle. Zers. sich bei 106–108°, zwl. in A. — *N*-Äthylbenzyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumbromide, $C_{20}H_{20}NBr$ (IV.). Aus vorstehender Tetrahydrobase und Benzylbromid. Zerfällt bei der fraktionierten Krystallisation aus A. in folgende beiden Salze. α -Bromid, zwl. in A. Zers. sich bei 215°. Faserige, nadelförmige, monokline Krystalle. β -Bromid, sll. in A. Zers. sich bei 195°. Dünne, monokline (?), tafelförmige Krystalle. — α -*N*-Äthylbenzyl-1-äthyltetrahydroisochinolinium-*d*-camphersulfonat, $C_{30}H_{41}O_4NS$. Aus vorstehendem α -Bromid und *d*-Silbercamphersulfonat. Krystalle aus Essigester. Zers. sich bei 168–170°. Läßt sich nicht durch fraktionierte Krystallisation spalten. — β -*N*-Äthylbenzyl-1-äthyltetrahydroisochinolinium-*d*-camphersulfonat, $C_{30}H_{41}O_4NS$. Analog aus dem β -Bromid. Zers. sich bei 105°. Läßt sich nicht spalten. — α -*N*-Äthylbenzyl-1-äthyltetrahydroisochinolinium-*d*-bromcamphersulfonat, $C_{30}H_{40}O_4NBrS$. Aus dem α -Bromid. Monokline, tafelförmige Krystalle aus Essigester + A. Zers. sich bei 185–187°. — β -*N*-Äthylbenzyl-1-äthyltetrahydroisochinolinium-*d*-bromcamphersulfonat, $C_{30}H_{40}O_4NBrS$. Aus dem β -Bromid. Monokline, tafelförmige Krystalle aus Essigester + A. Zers. sich bei 213°. — *N*-Äthylbenzyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumjodide, $C_{20}H_{20}NJ$ (IV.). Aus *N*-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinolin und Benzyljodid. Läßt sich nicht durch fraktionierte Krystallisation, wohl aber durch mechanische Trennung der Krystallarten in folgende beiden Salze zerlegen. α -Jodid. Entsteht auch aus dem oben erwähnten α -Bromid. Große rhombische, tafelförmige Krystalle aus A. Zers. sich bei 195°, zwl. in A. und Aceton. β -Jodid. Entsteht auch aus dem β -Bromid. Monokline Fasern u. Blättchen aus A. Zers. sich bei 195°, zwl. in A. und Aceton. Färbt sich an der Luft gelb. — *N*-Äthylbenzyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumchloride. Aus den beiden Jodiden dargestellt. Die beiden Formen zeigen keine erkennbaren Unterschiede. Zers. sich bei 223–224°. Auch die beiden Chloroplatinate, $C_{40}H_{52}N_2PtCl_6$, gelbrote Salze, haben den gleichen Zersetzungspunkt 194°. — *N*-Äthylallyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumjodide, $C_{16}H_{24}NJ$

(IV.). Aus *N*-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinolin u. Allyljodid. Durch fraktionierte Krystallisation aus A. lassen sich zwei Salze trennen. α -Jodid. Monokline Krystalle, zwl. in A. Zers. sich bei 192°. β -Jodid. Feine Büschel, zll. in A. Zers. sich bei 153°.

N-Äthyl-1-propyltetrahydroisochinolin, $C_{14}H_{21}N$ (III.). Aus Isochinolinjodäthylat, Magnesium und Propylbromid. Kp.₁₅ 143°. — Pikrat, $C_{30}H_{24}O_7N_4$. Monokline Prismen aus A. Zers. sich bei 109—110°. Läßt sich nicht in Isomere zerlegen. — *N*-Äthylbenzyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumbromide, $C_{21}H_{23}NBr$ (IV.). Aus vorstehender Base und Benzylbromid. Läßt sich durch fraktionierte Krystallisation aus A. in folgende beiden Isomeren spalten. α -Bromid, zwl. in A. Zers. sich bei 204—205°. β -Bromid, zll. in A. Zers. sich bei 187—190°. — *N*-Äthylbenzyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumjodide, $C_{21}H_{23}NJ$ (IV.). Analog mit Benzyljodid. Zerfällt durch fraktionierte Krystallisation aus A. in zwei Salze. α -Jodid, zwl. in A. Zers. sich bei 174°. β -Jodid, zll. in A. Zers. sich bei 165—166°. — *N*-Äthylallyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumjodide, $C_{17}H_{23}NJ$ (IV.). Analog mit Allyljodid. Zerfällt durch fraktionierte Krystallisation aus A. in zwei Formen. α -Jodid, wl. in A. Monokline, prismatische Krystalle. Zers. sich bei 165—167°. β -Jodid, ll. in A. Monokline, tafelförmige Krystalle. Zers. sich bei 165—167°.

N-Propyl-1-äthyltetrahydroisochinolin, $C_{14}H_{21}N$ (III.). Aus Isochinolinjodpropylat, Magnesium und Äthyljodid. Hellgelbliches, fluorescierendes Öl. Kp.₂₅ 140°. — Pikrat, $C_{30}H_{24}O_7N_4$. Krystalle aus A. Zers. sich bei 150—152°. — *N*-Propylallyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumjodid, $C_{17}H_{23}NJ$ (IV.). Aus vorstehender Base mit Allyljodid. Konnte nicht in Isomere zerlegt werden. Krystalle aus A. Zers. sich bei 170—172°, zll. in A. — *N*-Propyl-1-propyltetrahydroisochinolin, $C_{15}H_{23}N$ (III.). Aus Isochinolinjodpropylat, Magnesium und Propyljodid. Kp.₁₈ 145°. — *N*-Propylbenzyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumbromid, $C_{22}H_{29}NBr$ (IV.). Aus vorstehender Base und Benzylbromid, ll. in A. und Aceton. Konnte nicht in Isomere zerlegt werden. Zers. sich bei 187°. — *N*-Propylbenzyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumjodid, $C_{22}H_{29}NJ$ (IV.). Analog mit Benzyljodid. Konnte nicht in Isomere zerlegt werden. Zers. sich bei 176°. — *N*-Propylallyl-1-propyltetrahydroisochinoliniumjodid, $C_{18}H_{23}NJ$ (IV.). Analog mit Allyljodid. Zerfällt durch fraktionierte Krystallisation aus verd. A. in folgende beiden Salze. α -Jodid. Monokline, prismatische Krystalle. Zers. sich bei 174—175°. β -Jodid. Monokline, tafelförmige Krystalle. Zers. sich bei 165—167°. — *N*-Diäthyl-1-äthyltetrahydroisochinoliniumjodid, $C_{15}H_{24}NJ$ (IV.). Aus *N*-Äthyl-1-äthyltetrahydroisochinolin und Äthyljodid. Krystalle aus A. + Ä. Zers. sich bei 162—164°. Nicht in Isomere zerlegbar. (LIEBIGS Ann. 401. 326—49. 3/12. [19/10.] Straßburg i/E. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Hermann Leuchs und Hubert Rauch, *Über einige neue Produkte der Brucin-oxydation. (Über Strychnosalkaloide XIX.)* (XVIII. vgl. LEUCHS, SCHWAEBEL, S. 35.) Ebenso wie bei der Oxydation des Strychnins mit $KMnO_4$ in Aceton können auch bei der des Brucins aus dem Mauganschlamme neben zwei SS. Oxydationsprodd. isoliert werden, welche keine oder nur noch sehr schwach saure Eigenschaften zeigen. Die Aufarbeitung erfolgte mit Hilfe von schwefliger S. und die Prodd. wurden durch Ausschütteln mit Chlf. gewonnen, dessen Abdampfrückstand durch Aufnehmen in W. und Essigester zur Krystallisation gebracht wurde. Dabei scheidet sich ein Gemenge von Dihydrobrucin- und Brucinensäure ab, welchem sich bei längerem Stehen auch geringe Mengen neutraler Stoffe beimengen. Zur Trennung davon wurde es in wss. Kaliumbicarbonat aufgenommen und mit Chlf. ausgeschüttelt. Eine ähnliche Behandlung des W.-Essigesterfiltrates der rohen SS. lieferte die Hauptmenge der neutralen Prodd. Aus diesem noch amorphen Präparat wurden durch Aufnehmen in W. und Essigester einige Fraktionen eines krystalli-

nischen Pulvers isoliert. Die einzelnen Fraktionen wurden durch Behandlung mit Chlf., A., Eg. u. Bzl. in darin nicht oder schwer und ll. Anteile zerlegt. Es gelang so, drei neue, krystallisierte, einheitliche Stoffe, welche alle die Brucin-Salpetersäurereaktion zeigen, zu gewinnen und durch Unters. der optischen Eigenschaften die Anwesenheit von mindestens einem weiteren nachzuweisen. Der als Hauptprod. erhaltene Körper I. hat wohl die Formel $C_{23}H_{24}O_7N_2$, eines *Trioxydehydrobrucins*. Die 1%ige Eg.-Lsg. dieser Verb. ist inaktiv, aber (die 3,73%ige) Lsg. in konz. HCl weist hohe Drehung auf (+87,4°). Ähnliche Löslichkeiten wie die Verb. I. hat die in der zweiten Fraktion sich vorfindende Verb. von der Zus. $C_{21}H_{22}O_6N_2$ mit $[\alpha]_D^{20}$ in Eg. = +72,8°, welche vielleicht in naher Beziehung zum Brucinolohydrat steht. In Chlf. leicht und auch in Bzl. l. war eine andere Verb. II. von der Zus. $C_{23}H_{26}O_7N_2$, eines *Trioxybrucins*, welche sich aus Bzl. mit Krystallbenzol abschied, einer Zus., welche die Verb. als Dihydroderivat der Verb. I. ($C_{23}H_{24}O_7N_2$) erscheinen läßt; α_D^{20} in Eg. = +5,7°. Da aber aus ihrer Mutterlage linksdrehende Krystallisationen isoliert wurden, so müssen noch ein oder mehrere weitere Substanzen vorhanden sein. — Die neuen Oxydationsprodd. scheinen alle noch in ziemlich naher Beziehung zum Brucin zu stehen.

Verb. I., $C_{23}H_{24}O_7N_2$; bitter schmeckende Würfel mit diagonaler Zwillingstreifung oder prismatische Säulen (aus 70 Tln. h. Eg.); vier- oder sechsseitige Tafeln mit bisweilen einwärts gekrümmten Kanten (aus 600 Tln. h. W.); färbt sich von 305° an braun und schm. gegen 336° unter Zers.; wl. in h. A., swl. in Chlf. und Aceton; unl. in Bzl., l. in verd. Laugen. — *Verb. II.*, $C_{23}H_{26}O_7N_2$; Nadeln (aus 100 Tln. h. Bzl.) mit Krystallbenzol; Prismen (aus W.); sintert, benzolhaltig, von 120° an, schäumt bei 130—135° auf; schm. getrocknet um 220°, aus W. krystallisiert gegen 240°; ll. in Eg. u. Chlf., zll. in h. Essigester u. Aceton, swl. in A. — *Verb. III.* $C_{21}H_{22}O_6N_2$; schwach grünliche, quadratische, bisweilen abgestumpfte Pyramiden (aus 26 Tln. h. Eg. oder 50%ig. Essigsäure); domatische Prismen oder quadratische Pyramiden (aus h. W.); sintert von 270° an und schm. gegen 290° unter Aufschäumen u. Gelbwerden; swl. in Chlf., A. u. W., unl. in Aceton u. Ä., l. in verd. Alkali, ll. in konz. HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3917—22. 29/12. [27/11.] 1913. Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Oscar Lisle Brady, *Die Konstitution des Aconitins*. Fügt man zu einer 80% w. Lsg. von Aconitin in verd. H_2SO_4 $KMnO_4$, bis eine schwache Gasentw. beginnt, so entsteht in geringer Menge Oxonitin, $C_{23}H_{29}O_9N$ (CARR, Journ. Chem. Soc. London 101. 2241; C. 1913. I. 815). Beim gelinden Erwärmen von 10 g Aconitin, in W. suspendiert, mit 2 g $KMnO_4$ entsteht unter Entw. von Acetaldehyd eine ähnliche Verb. $C_{24}H_{29}O_9N$, Krystalle aus Chlf. + Methylalkohol, F. 272°. — Einestündiges Erwärmen von 15 g Aconitin mit 100 cem HNO_3 (D. 1,43) führt zu einer Verb. $C_{22}H_{26}O_{11}N_2 = C_8H_7N(O_2C \cdot CH_3)(O_2C \cdot C_6H_5)(CO_2H)_2(OCH_2)_2NO(CH_3)$, orangefarbenes Krystallpulver aus A., F. 205°; $Ag_2 \cdot C_{23}H_{24}O_{11}N_2$, gelber, amorpher Nd. — *Aconitindichromat*, $C_{34}H_{47}O_{11}N \cdot H_2Cr_2O_7$, gelber Nd., unbeständig. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1821—26. Oktober 1913. South Kensington. Royal College of Science.)

FRANZ.

S. Zeisel und K. Ritter v. Stockert, *Über den anscheinenden Kolloidcharakter des Colchicins und dessen Molekulargröße*. (Vgl. ZEISEL, Monatshefte f. Chemie 34. 1181; C. 1913. II. 1494.) Es sollte festgestellt werden, ob das physikalische Verh. des in W. gelösten Colchicins das eines Kolloids ist, und ob dem in W. und anderen Solvenzien gelösten Colchicin ein Mol.-Gew. zukommt, welches durch seinen hohen Betrag geeignet ist, die wenigstens bei wss. Colchicinlsgg. unzweifelhaft vorhandenen Anklänge am Kolloidcharakter zu erklären. Ein Vergleich der

Diffusionsgeschwindigkeiten von Arabin-, Colchicin- und Natriumchloridlösungen schloß jedoch jeden Zweifel darüber aus, daß das *Colchicin* zu den Kristalloiden im Sinne GRAHAMS gehört. Dem Amyloid der Diffusionshülsen kommt ein merkliches Adsorptionsvermögen für das Colchicin zu. — Das Colchicin existiert in Eisessiglösung innerhalb weiter Temperaturgrenzen, in Äthylenbromid beim Kp. des Lösungsmittels als $C_{22}H_{25}O_6N$, jedoch tritt es — in wss. Lsg. und bei niedriger Temp. auch in Äthylenbromid — auch in komplexen Molekülen ($C_{22}H_{25}O_6N$), vielleicht auch ($C_{22}H_{25}O_6N$)₂ auf. Diese Eigenschaft des Colchicins steht im Einklang mit Feststellungen von AUWERS über die Assoziationsfähigkeit der Acylderivate primärer Amine, entsprechend dem Vork. der Gruppe $-NH \cdot CO \cdot CH_3$ im Colchicin. — Die gleiche Neigung zur B. von Komplexmolekülen findet sich beim *Colchicein* (Acetotrimethylcolchicinsäure) in Äthylenbromid bei gewöhnlicher Temp.; auch bei *Trimethylcolchicinsäure* ergab die Siedepunktserhöhung der Lsg. in Eg. abnorm hohe Werte für die Molekulargröße. (Monatshefte f. Chemie 34. 1327—38. 3/11. [23/5.] 1913. Wien, Chem. Lab. d. Hochschule f. Bodenkultur.) HÖHN.

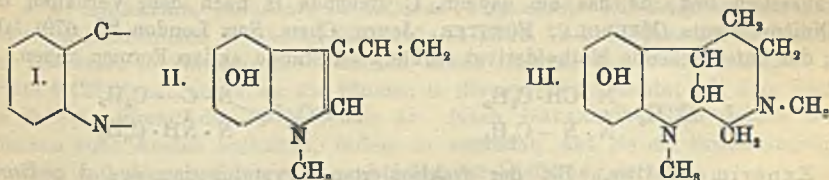
S. Zeisel und K. Ritter v. Stockert, *Über einige bromhaltige Abkömmlinge des Colchicins*. Die Verss. haben im wesentlichen ergeben, daß nur 3 Wasserstoffatome des Colchicins besonders leicht — ähnlich wie in aromatischen Verbb. — durch Br substituiert werden, und daß eines der eingetretenen 3 Bromatome loser gebunden erscheint als die beiden anderen; letztere zeigten sich als ähnlich schwer umsetzbar wie in der Regel das in die cyclischen Systeme von Benzolabkömmlingen eingetretene Halogen. — Colchicin gibt in ca. 1%ig. wss. Lsg. bei Zusatz von Bromwasser, bis die anfänglich vorübergehende Ausscheidung bestehen bleibt und sich nicht weiter vermehrt, *Dibromcolchicin*, $C_{22}H_{23}O_6NBr_2$, Ausbeute 100% des Colchicins; schwefelgelb, amorph, F. in offener Capillare 146—150° unter Nachdunkeln, schwärzt sich in geschlossener Capillare bei ca. 110°, F. 125°. — Mit der für Dibromid berechneten Halogenmenge liefert Colchicin anscheinend ein Gemenge von Di- und Monobromid. — *Monobromcolchicin*, $C_{22}H_{24}O_6NBr$, aus Colchicin in W. mit der berechneten Menge Bromwasser; hellgelbe Blättchen oder körnige Krystalle (aus CH_3OH beim Abkühlen) mit 1 Mol. CH_3OH , F. im offenen Rohr 151,5° (korr.), erweicht im geschlossenen Röhrchen bei 117—120°, F. 133—135°. Die Ausbeute ist infolge der Löslichkeit in W. gering; die Mutterlauge gibt bei weiterem Zusatz von Bromwasser noch reichliche Mengen Dibromcolchicin. Die der Entstehung des Dibromids vorangehende B. des Monobromprod. zeigt, daß jenes nicht ein Additions-, sondern ein Substitutionsderivat des Colchicins ist. — Während bei Anwendung von wss. Colchicinlösung die Bromierung infolge Ausscheidung des wl. Dibromids nicht über den Eintritt von 2 Bromatomen hinausgetrieben werden kann, gelangt man mit überschüss. Br in einer homogen bleibenden Lsg., z. B. in CH_3OH , zum Tribromcolchicin und damit zur Grenze der Bromierbarkeit des Colchicins bei gewöhnlicher Temp. *Tribromcolchicin*, $C_{22}H_{22}O_6NBr_3$, F. in offener Capillare 131°, in geschlossener 118—122°.

Mono- und Dibromcolchicin enthalten das Br in fester Bindung, derart, daß beim Erhitzen methylalkoh. Alkalien ein relativ kleiner, je nach den Versuchsbedingungen wechselnder Anteil des Halogens abgespalten wird; dagegen wird aus dem Tribromcolchicin etwa ein Atom Br leicht durch die Einw. des Alkalis eliminiert. — Das aus Dibromcolchicin bei 2-stdg. Kochen mit 7 Mol. KOH in CH_3OH entstehende Prod. hat annähernd die Zus. eines *Dibromcolchicins*, $C_{21}H_{21}O_6NBr_2$; F. in offener Capillare unscharf 139°. — Colchicein liefert mit überschüss. Br in ziemlich konz. Essigsäure *Tribromcolchicein*, $C_{21}H_{20}O_6NBr_3$; schwefelgelb, enthält 1 Mol. H_2O gebunden, gibt beim Kochen mit methylalkohol. KOH ca. $\frac{1}{3}$ seines Br ab. — *Tribromtrimethylcolchicinsäure*, $C_{19}H_{18}O_8NBr_3$, aus Trimethylcolchicinsäure

mit Br in essigsaurer Lsg.; grünelblicher Nd., l. in CH_3OH , durch W. fällbar. (Monatshefte f. Chemie 34. 1339—47. 3/11. [23/5.*] 1913. Wien, Chem. Lab. d. Hochschule f. Bodenkultur.) HÖHN.

Fritz Straus, *Zur Kenntnis des Physostigmins. I.* Über die Konstitution des *Physostigmins*, des Alkaloids der Calabarbohne ist bisher wenig bekannt. Man weiß nur, daß das *Physostigmin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$, bei der Einw. von Alkalien unter Wasseraufnahme und Abspaltung von je 1 Mol. CO_2 und Methylamin das sogen. *Eserolin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ON}_2$, liefert. Danach dürfte das *Physostigmin* ein Harnstoff oder eher ein Urethan, mit *Eserolin* als alkoh. Komponente, sein. Außerdem ist mit Sicherheit nur noch bekannt, daß das *Physostigmin* die Atomgruppierung I. enthält, da es bei der Zinkstaubdestillation gleichzeitig α - und *N*-Methylindol liefert.

Bei dem Versuch, *Physostigmin* im Hochvakuum durch Erhitzen für sich zu zerlegen, wurde wieder nur *Eserolin* erhalten. Auf dieses *Eserolin* konnte schließlich unter großen Schwierigkeiten der HOFMANNsche Abbau angewendet werden. Hierbei wurde unter Abspaltung von Dimethylamin eine Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$ erhalten, die als *Physostigmol* bezeichnet wird. Sie hat Phenolcharakter, ist nur sehr schwach basisch, nicht mehr optisch-aktiv und nicht mehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft. Nach den bisher bekannten Tatsachen muß das *Physostigmol* ein *N*-Methyl-Bz-oxvinylindol sein, in dem die Stellung des Hydroxyls im Benzolkern und die Lage der Vinylgruppe noch unbestimmt sind. Nimmt man für das *Physostigmol* die Formel II. an, so läßt sich für das *Eserolin* die vorläufige Formel III. aufstellen.

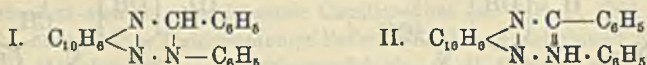


Experimentelles. *Physostigmin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$, F. 103—105° bei langsamem Erhitzen. Die von SALWAY angegebene zweite Form von F. 86—87° scheint nicht zu existieren. Entfärbt Permanganat in saurer Lsg. sofort. Nimmt bei Ggw. von kolloidaler Platinslg. etwa 2 Mol. Wasserstoff auf. — Goldsalz, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{HAuCl}_4$. Gelbe Blättchen, F. 163—165° unter Zers. Zerfällt mit Wasser. — Platinsalz, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Orangegelbe, sternförmig gruppierte Nadelchen. Zers. sich von 180° ab unter Schwarzfärbung. — *Eserolin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ (III.?). Aus *Physostigmin* mit Alkali u. etwas A. Farblose Krystalle, F. 127—128°. $[\alpha]_D = -107,0^\circ$ (0,1309 g in 10 cem Methylalkohol). — *Pikrat*. Gelbe, rosettenartig angeordnete Nadelchen aus A., F. 167—168°. Scheint dimorph zu sein. — *Benzoat*, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. Derbe Blättchen aus Essigester, F. 155—156°. $[\alpha]_D = -108,7^\circ$ (0,2346 g in 10 cem 38,4% ig. Methylalkohol), zwl. in W. — *Eserolinjodmethylat*, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ON}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$. Derbe sternförmig durcheinandergewachsenen Prismen aus Methylalkohol u. Essigester, F. 187—188° unter Schwarzfärbung (bei 185° beginnende Dunkelfärbung), all. in W. Zunächst entsteht anscheinend ein jodmethylreicheres Prod., das bei 100° leichte Gasentwicklung und Tröpfchenbildung zeigt, aber erst bei 185° unter Zers. schm. Es geht beim Verreiben mit Essigester in das einfache Jodmethylat über. — *Methyleserolinumpikrat*. Aus *Eserolinjodmethylat* und Natriumpikrat. Federartig verwachsene, derbe Prismen aus A., F. 184—185° unter Zers. (bei raschem Erhitzen). *Eserolin* entsteht auch aus *Physostigmin* durch Dest. im absoluten Vakuum. — *Methyleseroliniumcarbonat*. Aus *Eserolinjodmethylat* über das

Sulfat. Rötlichbraune, blätterig, amorphe M., l. in W. mit stark alkal. Rk., unl. in Bzl. und Ä. Liefert bei der Dest. unter stark vermindertem Druck neben noch nicht untersuchten basischen Substanzen, sowie Trimethylamin und Dimethylamin *Physostigmol*, $C_{11}H_{11}ON$ (*N-Methyl-Bz-oxyvinylindol*) (II?). Weiße, verzifzte Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 107,5—108°, ll. in A. und Ä., wl. in k. Bzl., swl. in W., ll. in Natronlauge, von CO_2 wieder gefällt. $FeCl_3$ färbt grün, dann dunkel. Wird von alkal. Silbernitratlsg. oder Permanganatlsg. sofort, von neutraler Silbernitratlsg. allmählich oxydiert. — Pikrat, $C_{11}H_{11}ON, C_6H_5O, N_3$. Dunkelrote Nadeln mit starker Oberflächenfarbe aus Bzl., F. 161—162°. Rotgelb l. in A. Wird von W. teilweise zersetzt.

Zum Vergleich wurden folgende beiden Salze dargestellt. Goldsalz des *Athylamins*, $C_2H_5NCl, AuCl_3$. Lange Prismen aus W., F. 194—196°. Goldsalz des *Dimethylamins*, $C_2H_5NCl, AuCl_3$. Zum Teil kreuzweise verwachsene Nadelchen oder parallel verwachsene Prismen (Spieße), F. 200—203° (gewöhnlich 195—198°). (LIEBIGS Ann. 401. 350—76. 3/12. 1913. Straßburg i/E. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

William Jackson Pope und Clara Millicent Taylor, *Die Spaltung des 2,3-Diphenyl-2,3-dihydro-1,3,4-naphthaisotriazins in optisch-aktive Komponenten*. *2,3-Diphenyl-2,3-dihydro-1,3,4-naphthaisotriazin* (I) läßt sich mittels *d-α-Bromcampher-π-sulfosäure* in zwei enantiomorphe Salze spalten, aus denen aber die aktiven Basen nicht erhalten werden können, weil beim Freimachen der Basen unter vorübergehender B. der inaktiven Form II. (vgl. Journ. Chem. Soc. London 85. 1930; C. 1904. II. 1657) sofort vollständige Racemisierung erfolgt, die sich voraussehen ließ, da das am asymm. C stehende H nach dem Verhalten des *p-Dinitroderivats* (MELDOLA, FORSTER, Journ. Chem. Soc. London 59. 679) labil ist; das entsprechende Methylderivat müßte zwei stabile aktive Formen geben.



Experimentelles. Bei der fraktionierten Krystallisation des *d-α-Bromcampher-π-sulfonats* der Base aus Aceton erhält man *l-2,3-Diphenyl-2,3-dihydro-1,3,4-naphthaisotriazin-d-α-bromcampher-π-sulfonat*, $C_{23}H_{17}N_3 \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, weißes Krystallpulver aus Methyläthylketon, F. 220° (Zers.); $[\alpha]_{5461}^{20} = +37,1^\circ$, $[\alpha]_{5780}^{20} = +27,8^\circ$, $[\alpha]_{5893}^{20} = +25,7^\circ$ (0,0728 g in 30 ccm alkoh. Lsg.); $[\alpha]_{5893}^{20} = +23,8^\circ$ (0,1385 g in 30 ccm Lsg. in Eg.); $[\alpha]_{5893}^{20} = -1,3^\circ$ (0,5080 g in 30 ccm Lsg. in Chlf.). — Aus der Mutterlauge erhält man *d-2,3-Diphenyl-2,3-dihydro-1,3,4-naphthaisotriazin-d-α-bromcampher-π-sulfonat*, $C_{23}H_{17}N_3 \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, $[\alpha]_{5893}^{20} = +43,7^\circ$ (0,0772 g in 30 ccm Lsg. in A.); enthält ca. 5% l-Base-d-Säure. Aus den aktiven Salzen scheidet sich nach Zusatz von Pikrinsäure in Aceton inaktives *Pikrat*, $C_{23}H_{17}N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 190—192°, ab. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1763—67. Okt. 1913. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

H. Pechstein, *Bemerkungen zu Spiros III. Mitteilung über die Fällung von Kolloiden*. Vf. weist nach, daß in den Verss. von Spiro (Biochem. Ztschr. 56. 11; C. 1913. II. 1881) mehrere Fehlerquellen enthalten sind, welche die Resultate und umsomehr die daraus gezogenen Schlüsse mindestens unsicher machen. (Biochem. Ztschr. 58. 171—74. 11/12. [24/10.] 1913. Berlin. Biolog. Lab. des städt. Krankenh. am Urban.) RIESSER.

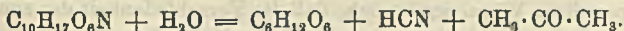
Physiologische Chemie.

K. Lintner, *Über Enzymwirkung und Organisation der Zelle*. (Vortrag auf der 37. Mitgliederversammlung der Wissensch. Station für Brauerei in München.) Der Vf. bespricht die enzymatischen Vorgänge bei der Malz- u. Bierbereitung und den Zusammenhang zwischen der Organisation u. Leben der Zellen u. der Wrkg. der Enzyme. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 569—74. 15/11. 1913.) SCHÖNFELD.

G. Heyl und P. Kneip, *Die Mikrosublimation von Flechtenstoffen. I. Mitteilung, betr. Xanthoria parietina (L.) Th. Fr.* Aus der genannten Flechte ließ sich durch Mikrosublimation nach TUNMANN das *Physcion* heraussublimieren. (Apoth.-Ztg. 28. 982—83. 29/11. 1913. [Sept. 1911.] Darmstadt. Pharmakogu. Inst.) DÜSTERBEHN.

J. Pieraerts, *Die Stärke von Dolichos multiflorus*. (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 112; C. 1913. II. 1994.) Nach Besprechung der äußerlich wahrnehmbaren und der u. Mkr. erkennbaren Merkmale dieser Stärkeart wird die chemische Zus. wie folgt angegeben (%): Feuchtigkeit bei 118° bestimmt 18,30. Asche 0,18, Fett 0,09, Rohfaser 0,43, Pentosane leichte Spuren, N-haltige Stoffe 0,42, Zucker 0, Stärke aus dem Unterschiede 80,58. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 230—34. Okt. 1913. Lab. de recherches chimiques du Musée du Congo belge.) RÜHLE.

J. J. Blanksma, *Blausäure in Salzgras (Triglochin)*. Die Angaben von GRESHOFF (Pharmaceutisch Weekblad 45. 1167; C. 1908. II. 1446) über das Vorkommen von *Blausäure* in *Juncaginaceen* wurden durch Unterss. des Vfs. bestätigt. Die größte HCN-Menge enthalten die Blumen u. die unreifen Früchte; mit dem Reifen der Früchte nimmt der HCN-Gehalt ab. Nach GRESHOFF sollen jedoch diese Pflanzen auch Aceton enthalten, indem er annimmt, daß sie ein linamarinartiges Glucosid enthalten, welches sich nach folgender Gleichung zersetzt:



Der Nachweis des Acetons kann in den das Glucosid enthaltenden Samen auf folgendem Wege ausgeführt werden: Die Samen werden nach der Behandlung mit W. mit W.-Dampf destilliert; das Destillat wird mit Weinsäure angesäuert u. im Fraktionierapparat von HAHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 420; C. 1910. II. 181) destilliert; dann wird mit einer essigsäuren Lsg. von Nitrophenylhydrazin das Aceton niedergeschlagen (vgl. v. EKENSTEIN u. BLANKSMA, Rec. trav. chim. Pays-Bas. 22. 434; 24. 33; C. 1905. I. 1277). Vf. konnte jedoch in den Salzgräsern kein Aceton nachweisen, wohl aber Äthylalkohol und Acetaldehyd; letztere Erscheinung zeigen auch nicht HCN-haltige Samenpflanzen. Es bleibt deshalb unbekannt, in welcher Form die Blausäure in den Juncaginaceen gebunden ist. (Pharmaceutisch Weekblad 50. 1295—1302. 15/11. 1913. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

H. C. Sherman und M. D. Schlesinger, *Studien über Amylasen*. Teil IV. *Vergleichende Studien über die amyloklastischen und saccharogenen (zuckerbildenden) Kräfte*. (Teil V.: Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1617; C. 1913. II. 1883.) Zuweilen ist der Betrag des bei der Einw. von *Amylase* auf Stärke gebildeten reduzierenden Zuckers nicht immer der umgewandelten Stärke proportional, woraus verschiedentlich der Schluß gezogen ist, daß *Amylase* nicht immer in den gleichen Verhältnissen Maltose und Dextrin bildet. Einige Autoren erklären sich dies Verhalten dadurch, daß in der *Amylase* zwei Enzyme vorhanden sind, deren Wirkungsoptima von ver-

schiedenen Bedingungen abhängig sind. Die erwähnte reichhaltige Literatur ist im Original nachzulesen. Bei allen Verss. haben die Vff. nach LINTNER hergestellte 1. Stärke verwendet (vgl. SHERMANN, KENDALL, CLARK, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1073; C. 1910. II. 1410). Verss. mit verschiedenen reinen Pankreas-amylosepräparaten ergaben, daß die Menge der umgewandelten Stärke (amyloklastische Kraft) etwa doppelt so groß ist als die Menge der gebildeten Maltose (zuckerbildende Kraft). Es ist nicht von Betracht, ob ein Handelsprod. vorliegt oder ein sehr gut gereinigtes Amylosepräparat, z. B.:

Diastatische Kraft (Neue Skala)	WOHLGEMUTHsche Zahl	Amyloklastische Kraft	Zuckerbildende Kraft
150	76 000	760	380
3570	1 609 000	16 000	8940

Vergleichende Bestst. der amyloklastischen und zuckerbildenden Kräfte von Malzextrakten u. Amylosepräparaten aus Malz ergaben keine der Wrkg. der Pankreaspräparate entsprechenden Resultate. Die Malzpräparate ließen Vff. auf 1. Stärke in Ggw. von $\frac{M}{250}$ Mononatriumphosphat einwirken. Bei Verwendung von einfachen oder dialysierten Malzextrakten, schwankt der Gehalt an gebildeter Maltose von $\frac{2}{3}$ — $\frac{0}{10}$ des Gehalts an wahrscheinlich verwandelter Stärke. Werden ausgefällte Malzpräparate verwendet, so ist die Menge der gebildeten Maltose größer als die der wahrscheinlich umgewandelten Stärke, woraus ersichtlich ist, daß das Verschwinden der Stärkejodfärbung nicht als Kriterium der Stärke umwandelnden Kraft der Enzyme anzusehen ist.

Der Grund für die Verschiedenheit des Verhaltens der genannten Präparate liegt darin, daß die „zuckerbildende Kraft“ ein Ausdruck ist für die Menge der Maltose, die gebildet wird durch Einw. des Enzyms auf einen freien Überschuß an Stärke, während die „amyloklastische Kraft“ die Stärkemenge ausdrückt, welche bis zu einem bestimmten Grade innerhalb einer bestimmten Zeit umgewandelt wird. Aus den angestellten Verss. ergibt sich, daß die Verschiedenheit der zuckerbildenden und wahrscheinlichen amyloklastischen Kraft der Malzpräparate, wahrscheinlich von der Verschiedenheit der Optima der Bedingungen dieser zwei Phasen der diastatischen Kraft der Malzamylose abhängig ist. Verss., die Vff. mit A. Gross angestellt haben, ergaben, daß bei Pankreatin das Optimum der NaCl-Konzentration für die amyloklastischen und die zuckerbildenden Kräfte das gleiche ist, während bei Takadiastase die amyloklastische Wrkg. sich erhöht bei Konzentrationen weit jenseits des Optimums für die zuckerbildende Wrkg. Ähnlich verhält sich Takadiastase bei Ggw. von neutralem Phosphat. Die Ggw. von NaCl + neutralem Phosphat wirkt wie NaCl. Ein Gemisch von NaCl u. Dinatriumphosphat aktiviert die amyloklastische Wrkg. der Takadiastase und verzögert gleichzeitig die zuckerbildende Kraft.

Aus den Unterss. geht hervor, daß die Beobachtungen über die Jodfarbreaktion von Digestionsgemischen als Merkmal der amyloklastischen Kraft, sehr verschiedene Interpretationen benötigen, wenn verschiedene Amylasen zur Verwendung gelangen. In bezug auf die Einzelheiten des experimentellen Teils sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1784—90. November. [1/9.] 1913. Columbia. Univ. New York. City. Lab. of Food Chem.) STEINHORST.

H. C. Sherman und A. O. Gettler, *Studien über Amylasen*. Teil VII. *Die Stickstoffarten in Amylosepräparaten aus der Bauchspeicheldrüse und Malz, nach der van Slykeschen Methode bestimmt*. (Teil VI. siehe vorstehendes Referat.) Es

sind 2 *Pankreas*- (A und B) und 3 *Malz*präparate (C—E) in bezug auf ihren Stickstoffgehalt nach der VAN SLYKESchen Methode untersucht:

Präparat A: Ein Amylasepräparat der Bauchspeicheldrüse, welches bei 40° in 30 Min. das 7500—9000-fache ihres Gewichts an Maltose bildet. Die diastatische Kraft beträgt 3000—3600 (neue Skala).

Präparat B: Ein Präparat der gleichen Quelle, welches bei gleicher Temp. u. in gleicher Zeit die 5000—7000-fache Menge Maltose bildet. Die diastatische Kraft beträgt 1950—2450 (neue Skala).

Präparat C: Stellt ein Gemisch von „50% Ndd.“ (vgl. SHERMAN, SCHLESINGER, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1617; C. 1913. II. 1883) dar, die bei der Reinigung der Malzamyase erhalten sind. Es wird die die Amylase enthaltende Lsg. (nach der Dialyse und Filtration) mit der gleichen Menge absol. A. ausgefällt. Die diastatische Kraft ist eine ziemlich geringe.

Präparat D: Gemisch von „65% Ndd.“, besitzt eine diastatische Kraft von 350 der neuen Skala.

Präparat E: Ein Präparat, welches die diastatische Kraft von 906 (neue Skala) besitzt = 1350 der LINTNERSchen Skala. In 30 Min. wird bei 40° die 2200-fache Maltosemenge gebildet.

Die Analysen der 5 Präparate ergaben nach der Methode von VAN SLYKE folgende Resultate:

	A	B	C	D	E
NH ₃ -Stickstoff	8,1%	9,1%	7,8%	7,3%	7,9%
Melaninstickstoff	5,3 „	6,1 „	4,1 „	3,9 „	5,6 „
Argininstickstoff	14,6 „	14,7 „	14,5 „	13,1 „	14,2 „
Histidinstickstoff	6,0 „	6,9 „	4,6 „	6,5 „	5,4 „
Lysinstickstoff	7,4 „	7,0 „	7,5 „	6,7 „	5,5 „
Cystinstickstoff	2,5 „	2,2 „	4,0 „	4,0 „	4,9 „
Aminostickstoff des Filtrats .	50,4 „	49,1 „	55,3 „	53,9 „	52,4 „
Nichtstickstoff des Filtrats .	4,6 „	4,1 „	3,5 „	4,3 „	4,5 „
	98,9 „	99,2 „	101,3 „	99,7 „	100,4 „

In bezug auf die Einzelheiten der Abhandlung sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1790—94. November. [1/9.] 1913. Columbia Univ. New York. City. Lab. of Food Chem.)

STEINHORST.

F. Traetta Mosca, *Die Fermente in der Pflanze des in Italien angebauten Kentuckytabaks*. An der Hand einer ausführlichen Literaturübersicht weist Vf. nach, daß die Ansichten über die Fermentation des Tabaks sehr verschiedene sind. Aus seinen eigenen Verss. geht hervor, daß zwar die grünen Blätter zahlreiche Fermente enthalten, welche die zur Ernährung der Zelle und zur Entw. der Pflanze notwendige Umwandlung der Materie bewirken, daß dagegen die getrockneten Blätter vor der Gärung keinerlei Fermente enthalten. Im Glycerin-extrakt der frischen Blätter hat Vf. *Oxydasen, Peroxydasen, Katalasen, Invertin, Amylasen, Lipasen, Emulsin* und *proteolytische Fermente* nachgewiesen. Den *Prozeß der Fermentation* führt Vf. auf die in der Umgebung vorhandenen Keime zurück, aus denen sich im gärenden Tabak die verschiedensten Mikroorganismen entwickeln, welche durch ihre Lebenstätigkeit selbst oder durch die von ihnen abgesonderten Fermente die Gärungsvorgänge im Tabak hervorrufen. Durch Innehalten derjenigen Bedingungen — wie Temp. und Feuchtigkeit —, welche für die nützlichen Mikroorganismen die besten sind, läßt sich eine gewisse Selektion der Gärungserreger erreichen. Unter Verwendung geeigneten Materials wird es viel-

leicht gelingen, die notwendigen Gärungserreger, bezw. Fermente in reinem Zustande zu erhalten und so eine erhebliche Verbesserung der Qualität der Prodd. der Gärung zu erzielen, wie dies schon jetzt beim Käse und beim Wein der Fall ist. (Gazz. chim. ital. 43. II. 431—37. 30/10. 1913. Rom. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

F. Traetta Mosca. *Titan und die seltenen Metalle in den Aschen der Blätter des in Italien kultivierten Kentuckytabaks.* Vf. hat außer den von anderen Autoren bereits früher gefundenen Metallen *Lithium*, *Caesium* und *Titan* in den Aschen der Tabaksblätter angetroffen. Das Titan hält er für einen wesentlichen Bestandteil und nimmt an, daß es, ebenso wie das Ba (vgl. HARGUE, Journ. Amer. Chem. Soc. 35. 826; C. 1913. II. 788), am Stoffwechsel der Zelle beteiligt sei, da es befähigt sei, als Katalysator im Chemismus der Zellfunktionen zu wirken. In bezug auf die Einzelheiten, sowie auf die Ausführungen der analytischen Bestat. muß aufs Original verwiesen werden. (Gazz. chim. ital. 43. II. 437—40. 30/10. 1913. Rom. Chem. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

F. Traetta Mosca. *Einige Untersuchungen über den Ätherextrakt der Blätter des in Italien kultivierten Kentuckytabaks.* Ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Güte der Tabaksblätter ist ihr Gehalt an Wachs, Fetten und Harzen, sowie ein möglichst angenehmer Geruch. Der größte Teil dieser Substanzen geht in den Ä.-Extrakt über, den Vf. deshalb einer genaueren Unters. unterzogen hat. 20 kg Tabaksblätter wurden wiederholt mit Ä. ausgezogen. Nach Verdampfen des Ä. hinterblieb ca. 1 kg Extrakt. Dieser wurde mit k. A. aufgenommen, wobei ein Teil in Lsg. ging. Die Lsg. wurde mit alkoh. Kali behandelt, das Filtrat davon angesäuert und mit Ä. extrahiert. Der in Ä. l. Teil wurde nach Verdampfen des Ä. über H_2SO_4 getrocknet und dann mit PAe. behandelt. Der in PAe. l. Teil wurde mit Ä. aufgenommen, die Ä.-Lsg. mit Natronlauge, dann mit verd. HCl gewaschen, der nach Verdampfen des Ä. hinterbleibende Rückstand in alkoh. Lsg. mit Tierkohle gereinigt und bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. — *Harz aus den Tabaksblättern.* Aus dem in A. unl. Teil wurde eine weiße, schuppige Substanz vom F. 62—63° isoliert, welche die LIEBERMANN-BURCHARDT'sche Rk. auf Phytosterinester gab. Es ist ein Harz, welches, wie Vf. im Gegensatz zu den Anschauungen von FRÄNKEL und WOGRINS (vgl. Chem.-Ztg. 26. 164) annimmt, der Träger des Tabakaromas ist. Dieses Harz (C = 77,88%, H = 10,70%, O = 11,42%) mit ziemlich hohem Mol.-Gew. lieferte ein O-freies Bromderivat und ein Oxydationsprod. vom Typus der Hexahydrophthalsäuren, welches ein kolloidales Ammoniumsalz lieferte. (Gazz. chim. ital. 43. II. 440—45. 30/10. 1913. Rom. Chem. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

F. Traetta Mosca. *Proteolyse der Sprößlinge des Kentuckytabaks.* In den Sprößlingen der Tabakspflanze sind neben anderen Fermenten, über die vom Vf. in einer anderen Arbeit berichtet werden soll, auch *proteolytische Fermente* enthalten, welche das Eiweißmolekül zu einfacheren Substanzen abbauen, von denen Vf. Lysin, Histidin, Arginin, Glutamin, Leucin und Asparaginsäure konstatieren konnte. Außerdem wurde noch Cholin gefunden, welches durch Einw. der oben erwähnten Fermente auf das *Lecithinmolekül* entsteht. (Gazz. chim. ital. 43. II. 445—52. 30/10. 1913. Rom. Chem. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

W. Iljin. *Vergleichende Untersuchung der Verdampfungsfähigkeit des Wassers durch die Pflanzen.* An der Hand von 159 vergleichenden Messungen der Verdampfungsfähigkeit des W. durch verschiedene Pflanzen versucht Vf., zu zeigen, daß durch die alleinige Best. der Verdampfungsfähigkeit man keine Anhaltspunkte

für die Widerstandsfähigkeit der verschiedenen biologischen Pflanzentypen erhalten kann, und ist bemüht, diejenigen Wege zu zeigen, auf welchen man experimentell vorgehen muß, um die Widerstandsfähigkeit der Pflanzen gegenüber dem Wasserverlust zu untersuchen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. 937—64. 15/11. [2/10.] 1913. St. Petersburg. Univ. Botan. Kabinett.) FISCHER.

W. Iljin, *Regulierung der Atmungsöffnungen der Pflanzen im Zusammenhang mit der Veränderung des osmotischen Druckes*. Auf Grund zahlreicher vom Vf. ausgeführter Messungen des osmotischen Druckes in Pflanzenzellen bei Verwendung verschieden konz. KNO_3 -Lsgg. und der Bestst. des Stärkegehaltes der Pflanzen gelangt derselbe zu folgenden Schlußfolgerungen. Die *Regulierung der Atmungsöffnungen* geschieht im Zusammenhang mit den Verdampfungsbedingungen, sowie der *Veränderung des Stärkegehaltes* als auch mit den *Schwankungen des osmotischen Druckes in der Pflanze*. Die Veränderung des Wassergehaltes der Pflanze ist als Ursache der beginnenden Enzymwrkg. in den sich schließenden Zellen anzusehen. Diese Enzyme bewirken die Umwandlung der unl. in l. Stärke und umgekehrt. Als Resultat dieser Arbeit erweist sich ein anderer osmotischer Druck der Zellen, welcher eine verschiedene Stärke des Turgors bewirkt. Der Turgor der Zellen bewirkt dann ein Öffnen oder Schließen der Atmungsöffnungen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. 855—74. 1/11. 1913. St. Petersburg. Univ. Botan. Kabinett.) FISCHER.

A. Vivien, *Die Rübe in Europa und die Bildung des Rohrzuckers*. Vf. vergleicht nach den im Jahre 1913 in Frankreich, Deutschland, Österreich u. Ungarn gemachten Feststellungen, betreffend das Wachstum der Zuckerrüben, für die Zeit von Juli bis September die Zunahme des Gewichtes der einzelnen Rübe und der Blätter, das Verhältnis der Blätter zu der Wurzel u. des jeweils vorhandenen Rohrzuckers zur ganzen Rübe und zur Wurzel, sowie die Zunahme des Gewichtes der Wurzel für den Tag, und des Gewichtes des Zuckers für den Tag u. die Wurzel. Aus den erhaltenen Werten zieht Vf. den Schluß, daß es nicht feststehe, daß der Zucker in den Blättern gebildet werde, wie zurzeit allgemein angenommen wird. Er weist darauf hin, daß nach seiner Überzeugung auch die Möglichkeit vorliege, daß der Zucker oder ein solchen bildender Körper in der Wurzel entstehe, mit dem Saft in die Blätter steige, wo er eine Umbildung erfahre, u. dann wieder in die Wurzel zurückwandere. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 31. 164—76. Okt. [6/10.*] 1913.) RÜHLE.

A. Vivien, *Wachstum der Zuckerrübe in Frankreich während des Oktobers 1913*. In Ergänzung seiner früheren Mitteilungen (vgl. vorstehendes Ref.) gibt Vf. noch Zahlen betr. die Zunahme des Blatt- und Wurzelgewichtes der Rüben und die Zunahme des Zuckers, die, da kein Frost eintrat, von Anfang bis Ende Oktober anbielt und auf den Hektar bezogen etwa 6—7000 kg betrug. Im einzelnen werden die Zahlen noch mit denen der beiden vorhergehenden Jahre verglichen, von denen 1912 ein sehr günstiges, 1911 ein sehr ungünstiges für die Entw. der Rübe war. Des weiteren geht Vf. noch auf seine Verss. über die B. des Rohrzuckers in der Rübe ein und berichtet dazu über neu aufgenommene Unterss. über den Kreislauf des Saftes in der Rübe mittels wss. Eosinlsg. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 31. 292—96. Nov. [10/11.*] 1913.) RÜHLE.

M. Javillier und H. Tschernorutzky, *Vergleichsweiser Einfluß des Zinks, Cadmiums und Berylliums auf das Wachstum einiger Hyphomyceten*. (Vgl. M. JAVILLIER, Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 321; C. 1913. II. 603.) Studiert wurde der Einfluß des Zn, Cd und Be auf das Wachstum von *Poecilomyces varioti*, *Penicillium glaucum*. XVIII. 1.

cum und *Penicillium caseicolum*. Die Resultate waren folgende. Bei der Kultur des erwähnten *Poecilomyces* übt das Zn bereits in einer Menge von 1/100000000 einen günstigen Einfluß auf das Pilzwachstum aus. Das Optimum der Zinkwrkg. liegt zwischen 1/1000000 und 5/1000; das Myceliumgewicht steigt hierbei um das 5-, 8- und selbst das 10-fache. Das Cd wirkt weniger rasch als das Zn, erzielt aber bei genügend langer Einw. nahezu die gleiche Ausbeute an Myceliumgewicht. Das Be ist dagegen ohne merklichen Einfluß auf die Kultur des genannten Pilzes. Der günstige Einfluß des Zn auf das Myceliumwachstum macht sich bei den beiden *Penicillium*arten bereits unterhalb 1:100000000 bemerkbar. Auch diesen beiden Pilzen gegenüber ist das Zn wenig giftig. Auf das Wachstum des *Penicillium caseicolum* wirkt das Cd gleichfalls bereits in äußerst starker Verdünnung günstig ein. Das Optimum seiner Wrkg. liegt bei etwa 1:100000000. Dagegen ist das Cd hier ein weit stärkeres Gift, als Zn; es hemmt die Entw. des Pilzes bereits in einer Verdünnung von 1:10000 und hebt sie in einer solchen von 1:1000 völlig auf. Das Be ist ohne merklichen Einfluß auf die Entw. der beiden *Penicillium*arten. In einer Verdünnung von 1:100000000 äußert das Cd noch keinerlei Wrkg. auf die Entw. des *Penicillium glaucum*, um bei stärkerer Konzentration bereits giftig zu wirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1173—76. 8/12.* 1913.) DÜSTERB.

J. Stoklasa und V. Zdobnický, *Einfluß der radioaktiven Emanationen auf die Vegetation*. (Vgl. S. 54.) Die Pflanzen wurden entweder in einer Nährlsg. kultiviert, welche unter Verwendung von künstlichem oder natürlichem radioaktiven W. hergestellt worden war, oder sie wurden in Erde gezogen, die mit radioaktivem W. begossen wurde, oder sie wurden in großen Gefäßen von 85 l Rauminhalt (sog. Emanationsgefäßen) kultiviert und dort dem Einfluß radioaktiver Emanationen ausgesetzt. Es ergab sich, daß die radioaktiven Emanationen in geringer Stärke einen günstigen Einfluß auf die Entw. der Pflanzen, den Gasaustausch derselben, die Blüten- und Fruchtbildung und das Ernteergebnis überhaupt ausüben, während zu starke Emanationen die Entw. der Pflanzen hemmen und Chlorophyllgifte hervorzubringen scheinen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1082—84. 1/12.* 1913.)

DÜSTERBEHN.

E. Verschaffelt, *Die Giftigkeit verschiedener pflanzlicher Stoffe in bezug auf die Pflanzen selbst*. Vf. beschäftigt sich mit der Frage, woher es kommt, daß zahlreiche Pflanzen giftige Stoffe enthalten, ohne daß diese einen schädlichen Einfluß auf die Pflanzen selbst hervorrufen. Er führt aus, daß die Form, in welcher die giftigen Stoffe in der Pflanze enthalten seien, meistens einen an sich ungiftigen Körper und zwar vornehmlich ein Glucosid vorstellt. Bei der Unters. über den Einfluß der Glucoside und ihrer Spaltungsprodd. auf die Keimung der Pflanzensamen hat sich bisher immer herausgestellt, daß die in Form eines Glucosids vorhandene giftige Substanz ziemlich unschädlich ist. Starke Lsgg. von *Cocain* und *Atropin* z. B. besitzen einen wenig hinderlichen Einfluß auf das Keimen der Samen, während andererseits *Chinin* weit ungünstiger wirkt. Dabei ist auffallend, daß der Chinabaum selbst darunter nicht zu leiden hat. (Apoth.-Ztg. 28. 1035. 17/12. 1913. Vortr. a. d. XI. Intern. Kongr. f. Pharmazie.)

DÜSTERBEHN.

Eugène Charabot, *Bildung und Verteilung der Riechstoffe in den Pflanzen*. Eine Zusammenstellung der bis jetzt erforschten Tatsachen. (Amer. Journ. Pharm. 85. 550—54. Dez. 1913.)

GRIMME.

W. Meyerstein und E. Allenbach, *Über den Einfluß der Leukocyten auf hämolytische Substanzen*. Die Ergebnisse der Arbeit werden von den Vf. in folgenden Sätzen zusammengefaßt. Das Blut bei Leukämie ist gegen die Wrkg. hämolytischer

Agenzien (Natr. olein. usw.) auffallend resistent, während die Resistenz der Erythrocyten gegen hypotonische NaCl-Lsg. nicht wesentlich von der Norm abweicht. Jene Resistenzvermehrung ist nicht eine Eigenschaft der Erythrocyten selbst, sondern sie ist bedingt durch den Gehalt des Blutes an Leukocyten. Die Leukocyten verschiedenartigster Herkunft sind überhaupt ganz allgemein imstande, antibäolytisch zu wirken. Es bestehen dabei quantitative Unterschiede insofern, als z. B. die Saponinhämolyse weniger stark gehemmt wird als die Oleathämolyse. Die hemmende Wrkg. der Leukocyten beruht auf einer Adsorption der hämolytischen Agenzien, die dadurch von den Erythrocyten abgelenkt werden. Diese Adsorption erfolgt auch durch zertrümmerte Leukocyten und ist wohl vorwiegend durch ihren Gehalt an lipoiden Substanzen bedingt. (Biochem. Ztschr. 58. 92—105. 11/12 [26/10.] 1913. Straßburg i. E. Med. Univ.-Klinik.)
RIESSER.

L. Hirschfeld und R. Klinger, *Immunitätsprobleme und Gerinnungsvorgänge*. Mitt. I. Die durch gewöhnliche Gerinnung erhaltenen Sera enthalten in der Regel eine gewisse Menge Cytozym, welches mit den Globulinen gefällt wird. Diese wirken nach ihrer Lsg. in der Regel stärker als Cytozym, wie die entsprechende Menge ungespaltenen Serums. In der Albuminfraktion lassen sich meistens keine größeren Mengen Cytozym nachweisen. Die Globuline der Oxalatsera sind mit Hammelserozym geprüft, an Cytozym ärmer als die Globuline, welche von gewöhnlichem Serum des gleichen Blutes stammen. Die Globuline der Oxalatsera haben die Eigenschaft, aus sich selbst Thrombin zu bilden, während die Albumine kein oder nur wenig Thrombin bilden. Zu den Globulinen zugesetzt, wirken sie bald beschleunigend, bald hemmend, und zwar je nachdem man sie in verschiedenen Mengenverhältnissen zusetzt. Das in dem Globulin nachweisbare Thrombin wird neu gebildet. Sera, deren Globuline aus sich selbst Thrombin produzieren, enthalten somit alle Bestandteile, welche zur Thrombinbildung notwendig sind. Die Albumine haben oft eine stärkere Serozymwrkg. als das ungespaltene Serum. Da die Globuline aus sich selbst Thrombin bilden, müssen sie ebenfalls Serozym enthalten. Man muß somit annehmen, daß sowohl in den Albuminen, als auch in den Globulinen Serozym vorhanden sein kann. Man findet somit keine Trennbarkeit des Serozyms in Mittel- und Endstück, sondern nur eine Abhängigkeit seiner Funktion von dem gegenseitigen Mischungsverhältnisse der Albumine u. Globuline.

Das Serum verliert bei der Inaktivierung seinen Cytozymcharakter. Die aus inaktivem Serum gewonnenen Globuline wirken in der Regel schwächer als die aus aktivem Serum dargestellten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 20. 51—80. 24/11. [11/9.] 1913. Zürich. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

L. Hirschfeld und R. Klinger, *Immunitätsprobleme und Gerinnungsvorgänge*. Mitt. II. Werden gewisse Suspensionen, wie Bakterien, Kaolin etc., in cytozymhaltigen Seren digeriert und abzentrifugiert, so haben sie Cytozymcharakter erworben, während der Cytozymgehalt des betreffenden Serums in der Regel abnimmt. Der Cytozymcharakter der betreffenden Suspensionen ergibt sich daraus, daß sie nur in Ggw. von Ca-Ionen mit einem serozymhaltigen Serum Thrombin bilden. Vf. nennen die Funktion des Serums, die Suspensionen in dieser Weise zu beeinflussen, die „cytozymierende Funktion“ und eine so behandelte Suspension cytozymiert. Der Begriff der thromboplastischen Substanzen wird für zellfreie Plasmen mit demjenigen der cytozymierbaren Substanzen identifiziert. Inaktives Serum cytozymiert Bakterien nicht oder schlechter als aktives 2%ig. NaCl. Physiologische n. Ba-Lsgg. setzen die Cytozymierung der Bakterien herab oder heben sie ganz auf. Die Cytozymierung des Kaolins wird durch hypotonische NaCl-Lsg. und durch Ba-Salze wenig beeinflußt. Die Cytozymierung der Bakterien ist ein

Vorgang, welcher denselben Regeln unterliegt wie die anderen an den aktiven Zustand gebundenen Funktionen des Serums. Die thermolabilen Substanzen des Serums sind dadurch gekennzeichnet, daß sie durch hypertonische physiologische NaCl- und durch physiologische Lsg. von Erdalkalisalzen in ihrer Wirksamkeit mehr oder weniger gehemmt werden. Die *Giftentstehung* kann nicht auf Komplementfunktion beruhen, da die Notwendigkeit eines Amboceptors nicht erwiesen ist. Vff. vermuten vielmehr, daß die Giftlsgg. auf einer durch die Bakterien bewirkten Störung im Lipoidbestand des Serums beruhen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 20. 81—131. 24/11. [11/9.] 1913. Zürich. Hygien. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Emil Prašek, *Über die Wärmeresistenz von normalen und Immunagglutininen*. Die Tatsache der verschiedenen Hitzeresistenz von Normal- und Immunhämagglutininen wird unter allen Kautelen neuerdings festgestellt. Die Differenz ist auch dann regelmäßig nachweisbar, wenn man das Serum derselben Tiere vor und nach der Immunisierung untersucht, wodurch alle Einwände von anderer Seite wegfallen. Bei fortschreitender Immunisierung durch wiederholte Blutinjektion ist öfters ein graduelles Steigen der Resistenz bemerkbar. Die Ergebnisse stützen die Theorie LANDSTEINERS, daß beim Immunisierungsvorgang eine qualitative Neubildung stattfindet. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 20. 146—59. 24/11. [19/9.] 1913. Wien. Prosekt. d. Wilhelminen-Hospit.) PROSKAUER.

Axel Bisgaard, *Untersuchungen über die Eiweiß- und Stickstoffverhältnisse der Cerebrospinalflüssigkeit, sowie über die Wasserstoffionenkonzentration derselben*. Mit Hilfe der HELLERSchen Probe mit HNO_3 läßt sich der Eiweißgehalt der Cerebrospinalfl. nach dem Verf. von ROBERTS und von BRANDBERG recht genau bestimmen, wenn das Verf. in einer vom Vf. angegebenen Weise modifiziert wird. Der mittlere Fehler beträgt 2,7%. Die Methode kann in kurzer Zeit (10—15 Min.) und mit wenig Material (ca. 0,5 ccm) ausgeführt werden. Auch die Fällung mit Ammoniumsulfat läßt sich in gleicher Weise verwenden. Das Verhältnis des mit Ammoniumsulfat fällbaren zum nicht fällbaren Eiweiß wird unter normalen u. pathologischen Bedingungen studiert. Formolzusatz ändert die Reaktionswerte des Ammoniumsulfats und der HNO_3 ; der Prozeß läßt keinen genau bestimmbaren Zeitverlauf erkennen. Für die klinische Verwertbarkeit kommt er nicht in Betracht. Zur Best. der minimalen N-Mengen der Cerebrospinalfl. diente eine Kombination der Methoden von KJELDAHL und NESSLER. Der Eiweiß-N (aus dem durch HNO_3 nachweisbaren Eiweißanteil berechnet) beträgt 10—20% des Gesamt-N. Selbst nach Fällung mit Trichloressigsäure findet man eine beträchtliche Menge Rest-N. Die Menge des Gesamt-N beträgt normaler Weise 0,01—0,025%, die des Rest-N selten weniger als 0,009%. Bei organischen Leiden des Zentralnervensystems steigt sowohl die Eiweißmenge der Cerebrospinalfl. als das Verhältnis Eiweiß-N:Gesamt-N. Der Rest-N übersteigt in diesen Fällen selten 0,03%. Die Agonie bewirkt eine starke Vermehrung des Gesamt-N ohne Vermehrung des Eiweiß. Die Wasserstoffionenkonzentration der Spinalfl. scheint, nach vorläufigen Verss., höher zu liegen als dem Werte $p_{\text{H}}=8,10$ entspricht. (Biochem. Ztschr. 58. 1—64. 11/12. [16/10.] 1913. Kopenhagen. Carlsberg-Lab. und Kopenhagener Irrenanstalt St. Hans-Hospital.) RIESSER.

J. Klimont und E. Meisl, *Über die Bestandteile tierischer Fette. Das Fett von Cervus elaphus*. (Vgl. KLIMONT, Monatshefte f. Chemie 33. 441; C. 1912. II. 272.) Der unters. Hirschtalg hatte $D_{20}^{20} 0,9066$, SZ. 20,5, VZ. 203,5, JZ. 19,3, F. nach POHL 48,0°, E. 47,5°. Aus dem aus Aceton krystallisierenden Anteil ließ sich β -Palmitodistearin, $\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)$, isolieren; Nadeln, F. 62,5—63,5°, gibt

bei Verseifung mit alkoh. KOH ein Gemisch von ca. 70% Stearinsäure und 30% Palmitinsäure, F. 63°. — Wahrscheinlich enthält der Hirschtalg auch ähnliche Verbb. wie die im Rindertalg aufgefundenen gemischten Ölsäureglyceride, aber zweifellos in weit geringerer Menge. (Monatshefte f. Chemie 34. 1489—92. 3/11. [12/6.*] 1913.)

HÖHN.

Marie Phisalix, *Über die Unabhängigkeit der toxischen und vaccinierenden Eigenschaften der Hautsekretion der Batracier und einiger Fische*. Unter den Prodd. der Hautsekretion der Batracier u. der Fische ist nur das Mucin ein stets vorhandener Bestandteil. Unabhängig von ihm treten die toxische u. die immunisierende Eigenschaft auf, und zwar manchmal beide gleichzeitig (bei Discoglossus, Alytes, Rana esculenta, Megalobatrachus, Salamander, Seredon), manchmal die immunisierende allein (bei Anguilla, Siren lacertina, Pelobates, Protopterus). Die Giftwirkung tritt oft sprunghaft von einer Art zur andern auf, sie fehlt z. B. bei Rana temporaria, während sie bei R. esculenta ausgesprochen ist. Die Gift- u. Vaccinwrkg. des Hautsekrets scheinen danach erst sekundär erworbene Eigenschaften des Sekretionsproduktes zu sein. Ähnliche Verhältnisse existieren bei einigen Schlangen der Gruppe der Colubridae aglyphes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1160—63. [8/12.*] 1913.)

GUGGENHEIM.

J. R. Murlin, Leo Edelmann und B. Kramer, *Der Kohlendioxyd- und Sauerstoffgehalt des Blutes nach Unterbindung der Aorta abdominalis und der Vena cava inferior unterhalb des Zwerchfells*. (Vgl. C. 1913. II. 1417.) Die Wechsel in der Blutgaszusammensetzung stehen im Einklang mit der Veränderung des respiratorischen Quotienten nach Abbindung der beiden Gefäße. Bei steigendem respiratorischen Quotienten und steigendem O₂-Gehalt fällt der CO₂-Gehalt, während bei fallendem Quotienten und fallendem O₂-Gehalt der CO₂-Gehalt zunimmt. Die Abbindung des Blutes von den Abdominalorganen ändert also nicht den Stoffwechselcharakter, und die Folgerungen, die PORGES und PORGES und SALOMON (Biochem. Ztschr. 27. 131 u. 141) aus ihren Verss. über den externen Respirationsquotienten nach Abbindung der Aorta abdominalis und Vena cava inferior zogen, haben nichts mit dem Problem der Zuckerverbrennung zu tun. (Journ. of Biol. Chem. 16. 79—93. Okt. [22/8.*] 1913. CORNELL Univ. Medic. College. New York.)

FRANCK.

S. Goy, *Über die Verdaulichkeit der Stickstoffsubstanzen in Kakao und Kakao-schalen*. Die Verdaulichkeit der gerösteten Kakaosorten, in vitro mittels salzsaurer Pepsinlg. geprüft, ist eine ganz verschiedene, und zwar wird sie in erheblichem Maße beeinflusst durch Dauer und Intensität des Röstprozesses. Das gilt für die Bohnen wie für die Schalen und auch für die sogen. Silberhäutchen. Es ist daher nicht angängig, die Verwertbarkeit der Schalen als Futtermittel einfach nach dem Gehalt an Gesamtprotein zu beurteilen. (Biochem. Ztschr. 58. 137—47. 11/12. [30/10.] 1913. Königsberg. Agrikulturchem. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

Henry Poentiss Armsby, *Ein Vergleich der beobachteten und der berechneten Wärmeproduktion des Rindviehs*. Vf. hat die seit 1902 angestellten Tierversuche zusammengefaßt. Bei den Verss. wird der Eintritt und der Austritt von C, H, N u. der Energie bestimmt, die Resultate gestatten einen Vergleich der beobachteten u. berechneten Wärmeproduktion. Die Verss. sind mit einem AVATER-ROSASCHEN u. RESPIRATIONSCALORIMETER älterer Konstruktion (vgl. LANGWORTHY, Journ. Americ. Chem. Soc. 20. 681; C. 98. II. 891) angestellt, die Genauigkeit der Resultate wurde durch Verbrennen von A. geprüft und ergab Fehler von 0,5% für die CO₂-Best. u. 1% für die Wärmemessung. Die Zus. von Körperprotein ergab C = 52,54%,

H = 7,14%, N = 16,67%, S = 0,52% u. O = 23,12%, die von Körperfett C = 76,5%, H = 12,0% und O = 11,5%. Aus dem Gleichgewicht von N und C wird die Zunahme, bezw. der Verlust an Protein und Fett auf übliche Weise berechnet. Die der Zunahme, bezw. dem Verlust äquivalente Energie wird aus den Faktoren, nämlich 5,7 cal. für das Gramm Protein und 9,5 cal. für das Gramm Fett, berechnet. Die Wärmeproduktion erhält man durch Subtraktion der Energiezunahme des Körpers (bezw. durch Addition des Energieverlustes) von der Differenz zwischen Eintritt und Austritt der chemischen Energie. Nahrung, Harn und Faeces sind analysiert und deren Verbrennungswärme bestimmt. Die Berechnung ist aus folgender Zusammenstellung zu ersehen:

	Cal.	Cal.
Energie der Nahrung		22 486
Energie der Faeces	7359	
Energie des Harns	1217	
Energie von CH ₄	1848	
Energie des Zerfalls	123	
Gesamte Energie der Exkremente		10 547
		<hr/>
		11 939
Energiezunahme		1 699
		<hr/>
Berechnete Wärmeproduktion . .		10 240
Beobachtete Wärmeproduktion . .		10 174

In bezug auf die praktischen Ausführungen der Bestst. sei auf das Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1794—1800. November. [18/9.] 1913. Philadelphia. State College.)
STEINHORST.

Rudolf Roubitschek, *Zur Frage der Zuckerbildung aus Fett*. Suprarenin erzeugt bei vollkommen glykogenfreien Hunden keine Glykosurie. Dieselbe tritt prompt ein, sobald die Leber aus Öl (Glycerinkomponente) Glykogen bilden kann. Notwendig hierzu ist, daß das Öl den Darm passiert, um die Glycerinkomponente abgeben zu können. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 155. 68—76. 1/12. 1913. Frankfurt a. M. Biol. Inst.)
RONA.

Hermann Wieland, *Warum wirken aromatische Arsenverbindungen stärker auf Protozoen ein als aliphatische und anorganische?* Vf. prüfte einige Benzolpräparate und fand, daß die Trypanosomen im Tierkörper von ihnen nicht abgetötet werden. Ob sie imstande sind, die Wrkkg. anorganischer Arsenverbb. zu fördern, bleibt weiteren Unterss. vorbehalten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 20. 131—36. 24/11. [15/9.] 1913. Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriol. an d. Univ.)
PROSKAUER.

Fritz Sembdner, *Über die Wirkung des Chloralhydrats auf den isolierten Kaninchendünndarm*. In kleinen Dosen (unter 0,05 g auf 100 cem Tyrodelsg.) hat Chloralhydrat stets eine rein erregende Wrkg. auf die Bewegung des isolierten Kaninchendünndarms, in größeren Dosen (0,05 g und mehr) übt es entweder eine rein lähmende Wrkg. aus, oder es geht der lähmenden eine stark reizende Wrkg. voraus. Es kommen bei den sonst lähmenden Dosen jedoch auch hohe, träge und seltene Kontraktionen vor. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 155. 19—41. 1/12. 1913. Leipzig. Physiol. Inst. d. Univ.)
RONA.

N. Werschinin, *Über die Herzwirkung des Pituitrins*. Die Herzwirkg. des Pituitrins ist peripheren Ursprungs und äußert sich in einer Verlangsamung des

Rhythmus u. einer Verstärkung der einzelnen Kontraktionen des Herzens. Bei mehr oder weniger anhaltender Wrkg. des Pituitrins auf das isolierte Herz in Konzentrationen von 1:300 bis 1:10000 folgt auf die erste Phase die zweite, die durch eine allmähliche Schwächung der Herzkontraktionen oder durch das Auftreten sich nach u. nach verlängernder Pausen charakterisiert wird. (Näheres vgl. Original.) (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 155. 1—18. 1/12. 1913. Tomsk. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Auguste Lumière und Jean Chevrotier, *Über ein neues Kulturmedium, welches sich außerordentlich gut zur Entwicklung des Gonokokkus eignet.* Ein ausgezeichnetes Medium für die Kultur von Gonokokken ist Bierwürze. Man erhitzt eine Lsg. von 6 g Eiweiß in 1000 ccm Bierwürze im Autoklaven auf 115°, filtriert h., macht alkal. und sterilisiert von neuem 10 Minuten lang bei 110°. Es empfiehlt sich, der Fl. pro 15 ccm 1,5 ccm Pferde- oder Eselserum zuzusetzen, doch ist dieser Zusatz nicht unbedingt nötig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1097—99. 1/12.* 1913.)

DÜSTERBEHN.

C. Neuberg und Joh. Kerb, *Zur Frage der Aldehydbildung bei der Gärung von Hexosen, sowie bei der sogenannten Selbstgärung.* XIII. (XII. Mitteilung Biochem. Ztschr. 53. 406; C. 1913. II. 890.) Die Verss., die in erster Linie einer Nachprüfung der Angaben von KOSTYTSCHEW (Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 93; C. 1913. I. 1124) über die B. und den Ursprung von Acetaldehyd bei der Hefegärung des Zuckers, sowie bei der Selbstgärung dienen, führten zu folgenden Resultaten. Die Mengen Aldehyd, die bei der normalen alkoh. Gärung entstehen, u. ihre Verstärkung durch Chlorzink sind so minimal (0,5—2‰ des zur Gärung angesetzten Zuckers), daß sie an sich nicht zu der Annahme berechtigen, daß aller A. durch Hydrierung fertig gebildeten Aldehyds entsteht. Es ist kein Beweis dafür erbracht, daß dieser Aldehyd lediglich umgesetztem Zucker entstammt. Es widerspricht dem der Befund der Vff., daß auch bei der Autolyse des nicht selbstgärenden Macerationssaftes nach v. LEBDEW Acetaldehyd auftritt, dessen Menge durch Chlorzinkzusatz ebenfalls zunimmt. Auch die Aldehydb. bei der Autolyse der Hefe hat schwerlich etwas mit der Zuckervergärung zu tun, denn, wie Vff. beweisen, kann man nach 5—8tägiger Digestion von frischer Hefe und von Hefepräparaten regelmäßig nicht vergorene Dextrose finden.

Die bisherigen Angaben von KOSTYTSCHEW über die Reduktion von Acetaldehyd zu A. sind wegen methodischer Mängel ungenau. Insbesondere ist die von KOSTYTSCHEW und HUBBENET (Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 363; C. 1912. II. 1044) angegebene Methode für die quantitative Best. des A. neben Aldehyd unbrauchbar. Eigene Verss. über die Einw. von Hefe auf Acetaldehyd, unter Benutzung der Best.-Methoden von RIPPER und NICLOUX, ergeben eine geringe Zunahme des A., die nicht 50% des verschwundenen Aldehyds entsprach; es entstehen also neben A. noch andere Substanzen aus dem Aldehyd. (Biochem. Ztschr. 58. 158—70. 11/12. 1913.)

RIESSER.

Rudolf Brandt, *Beitrag zur Kenntnis der Morphologie oxydierender Bakterienfermente.* Vf. ließ das Gemisch der Komponenten α -Naphthol und Dimethyl-p-phenyldiamin in Dampfform auf die im hängenden Tropfen aufgeschwemmte Bakterienkultur einwirken, um störende Niederschlagsbildung bei Anwendung der Indophenolreaktion zu verhindern. Es gelang auf diese Weise, eine einwandfreie Indophenolblaufreaktion der Granula zu erzielen. Es wurden Verss. angestellt, die

Bakterien an eine Farbstoffkomponente (α -Naphthol) durch Beimischung derselben zu dem Nährboden zu gewöhnen. Auf diese Weise war es möglich, durch Überimpfung von Bakterien, die an geringe Naphtholkonzentrationen des Nährbodens gewöhnt waren, auch auf Böden mit höheren Konzentrationen die Individuen zum Wachstum zu bringen. Die Kulturen der Böden verschiedenen Naphtholgehaltes ergaben bei Zusatz der anderen Komponente, Dimethyl-p-phenylendiamin, eine quantitative Steigerung der Granulabläuerung. Es wurde der Nachweis geführt, daß die beschriebenen Granula der Ort sind, von welchem die Oxydationswrkkg. ausgehen. Die Granula bestehen nicht aus einer einheitlichen Substanz in chemischem Sinne, sind also weder reine Fette und Lipoide, noch reine Fermente. Ob die Granula vollständig von Oxydaseferment durchsetzt sind, oder ob dasselbe nur an der Peripherie des Körnchens vorkommt, ist für den in dieser Arbeit geführten Beweis belanglos. Der Nachweis wurde mit Rongalitweiß UNNAS geführt; gleichfalls wurde dabei die Indophenolblausynthese nochmals durchgeführt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 72. 1—22. 26/11. 1913. Karlsruhe.) PROSKAUER.

F. Ducháček, *Über eine angebliche biochemische Abart der bulgarischen Milchsäuremikrobe*. Die aus dem Yoghurt isolierte bulgarische Mikrobe löst höchstens 10% des in der Milch enthaltenen Caseins auf, während der Rest infolge der Acidität der Fl. koaguliert, aber auch bei längerer Einw. der Mikrobe nicht verflüssigt wird. Nach EFFRONT besitzt die bulgarische Mikrobe dagegen proteolytische Eigenschaften und verwandelt die Milch in eine gelbe Fl. Um die Frage, ob die EFFRONTsche Mikrobe, welche aus käuflichen Präparaten isoliert worden ist, in der Tat eine biochemische Abart der bulgarischen Mikrobe ist, zu entscheiden, hat Vf. eine ihm von METCHNIKOW gelieferte bulgarische Mikrobe und eine EFFRONTsche vergleichsweise untersucht und dabei folgendes festgestellt. Die EFFRONTsche Mikrobe ist keine Abart der bulgarischen Mikrobe. Die Beobachtungen EFFRONTs finden dadurch ihre Erklärung, daß die fraglichen käuflichen Präparate die bulgarische Mikrobe überhaupt nicht oder in bereits abgeschwächter Form enthielten, so daß sich in den Nährlsgg. proteolytische, entweder in den fraglichen Präparaten bereits enthalten gewesene Mikroben oder solche, welche in den ungenügend sterilisierten Nährlsgg. erhalten geblieben waren, entwickelten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1095—97. 1/12.* 1913.) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. Wehmer, *Wirkung einiger Gifte auf das Wachstum des echten Hausschwammes (Merulius lacrymans)*. I. „Raco“ und Sublimat. „Raco“ heißt eine von der Firma R. AVENARIUS, Hamburg, in den Handel gebrachte Paste, deren wirksamer Bestandteil ein Salz des Dinitrokresols (Dinitro-o-kresolkalium?) ist. Auf Grund seiner an zahlreichen Tabellen illustrierten Verss. kommt Vf. zu dem Resultat, daß die Giftigkeit von Raco für Pilze die aller anorganischen (Sublimat als Vergleich) beträchtlich übersteigt. Die letale Dosis betrug 0,003% gegenüber 0,05—0,1% bei Sublimat. (Apoth.-Ztg. 28. 1008—10. 6/12. 1913. Hannover. Bakt. Lab. d. techn. chem. Inst. d. techn. Hochschule.) GRIMME.

M. Neisser, *Über die Bleivergiftung eines Dorfes durch Leitungswasser*. Verschiedene Fälle von Bleivergiftung in einem Dorfe durch Leitungswasser leichter und schwerer Art veranlaßten den Vf., den Ursachen der Vergiftung nachzugehen. Aus den Hausleitungen des Dorfes entnommenes W. wurde untersucht und ergab neben 0,64° Carbonathärte 18,6 mg freie CO₂, davon kalkaggressive CO₂, 18 mg im

Liter. Es handelt sich in dem betreffenden Falle um ein W., das als Typus eines bleilösenden W. anzusehen ist. Es wird sich besonders für Leitungswasser empfehlen, den preußischen Erlaß vom 23. April 1907, betreffend die Gesichtspunkte zur Beschaffung eines brauchbaren hygienisch einwandfreien W., anzuwenden. Dieser Erlaß schließt Bleiröhren von der Verwendung aus, sobald das W. die Eigenschaft besitzt, aus den Röhren Blei aufzunehmen. Die neueren Unters. haben nun ergeben, daß freie Kohlensäure in sehr vielen Wassern vorhanden ist. Hat das W. eine Carbonathärte von etwa 7° und mehr, so wird im allgemeinen kaum Bleiaggressivität zu befürchten sein; hat das W. nur etwa 3° Carbonathärte und weniger, und finden sich neben reichlichem O auch noch etwa 10 mg freie CO₂, daneben auch Nitrate, so wird man starke und dauernde Bleislg. voraussetzen können, da die Fähigkeit des W., eine Schutzschicht zu bilden mit in Rechnung zu ziehen ist. In wichtigen Fällen kann man daran denken, bei der primären Begutachtung einen Pumpversuch durch Einschaltung eines etwa 10—20 m langen Bleirobes zu machen. Unter Umständen kann in Erwägung gezogen werden, den kalkaggressiven Kohlensäureüberschuß zu entfernen, um auf diese Weise den Nd. der Schutzschicht hervorzurufen.

Ob neben dem kolloidal gel. in jedem Falle auch noch wirklich gel. Blei vorhanden ist, kann durch Filterung (Arch. f. Hyg. 80. 62; C. 1913. II. 1258) entschieden werden. (Gesundheitsingenieur 36. 920—22. 20/12. 1913. Frankfurt a. M. Städt. Hygien. Inst.)

PROSKAUER.

Otakar Laza, unter Mitwirkung von Alfred Konecny, *Die Lipide des Zentrifugenschlammes und ihre Bedeutung für die Bildung des Milchfettes*. Die hierüber vorliegende Literatur wird zunächst kurz besprochen. Die Unters. der Vf. hat den Zweck, die Eigenschaften der einzelnen Bestandteile des Zentrifugenschlammes zu studieren bei Anwendung der neuen Untersuchungsverf. Der verwendete Schlamm stammte in der Hauptsache aus bei 85° pasteurisierter Milch. Die Analyse des Schlammes ergab (%):

	Mittel aus 8 Proben pasteurisierter Milch	rohe Milch
Wasser	56,52 (53,32—60,78)	75,32 71,86
Eiweißstoffe	32,12 (28,56—55,12)	16,73 21,91
Fett	2,32 (0,61— 4,25)	2,85 3,07
andere organische Stoffe aus der Differenz	3,81 (2,30— 5,66)	2,97 —
Asche	5,23 (4,40— 6,08)	2,13 —

Wasser wurde bestimmt durch Vermischen von 3—5 g Schlamm mit Seesand und Trocknen im Trockenschranke bei 96°; der Fettgehalt durch Ausziehen der getrockneten u. gepulverten Substanz mit Ä. im SOXHLETschen App.; die Eiweißstoffe nach KJELDAHL; Asche wie üblich.

1. Fett. Aus 2 kg Schlamm gewonnenes Fett ergab: VZ. 192,2, 192,9; REICHERT-MEISZLSche Zahl 12,8; POLENSKESche Zahl 4,3; Refraktion bei 40° 47; Jodzahl 40,8, 43,6; SZ. 119. Es gelang, größere Mengen des Fettes aus 10 kg Schlamm in einen größeren Teil flüssigen und einen kleineren Teil festen Fettes zu trennen. Der flüssige Teil (dunkelbraun) besaß: E. +6° (undeutlich); F. 18—28°; VZ. 191,9, 192,8; REICHERT-MEISZLSche Zahl 17,6, 17,3, 17,2; POLENSKESche Zahl 3,2; Jodzahl 45,5, 45,9; HEHNERsche Zahl 88,2, 88,8; Mol.-Gew. der unl. Fettsäuren 315; SZ. 69,3. Die Fettsäuren bestanden aus (%): Erucasäure 49,56, Ölsäure 21,24, Palmitin-, Stearin-, Myristin-, Laurinsäure 17,70, flüchtige, l. Fettsäuren 4,90, flüchtige, unl. Fettsäuren nicht bestimmt. Der feste Teil (hellbraun) besaß: E. 28,3°; F. 38—39°; VZ. 180,3, 180,1; REICHERT-MEISZLSche Zahl 12,7; POLENSKESche Zahl 3,6; Refrak-

tion bei 40° 46,5; Jodzahl 35,2, 34,6; HEHNERsche Zahl 91,5; Mol.-Gew. der unl. Fettsäuren 309. Es ist zu vermuten, daß die Fettsäuren Arachinsäure enthielten. Beide Teile haben eine ganz andere Zus. als Milchfett. Durch Nachfrage bei der Molkerei, von der der Schlamm stammte, wurde festgestellt, daß in der Zeit der Unters. des Schlammes die Milchlieferanten Raps- und Erdnußkuchen verfütterten. Von den in die Milch u. damit in den Schlamm gelangten Teilchen beiderlei Kuchen dürfte die Zus. des Fettes beeinflusst worden sein. Durch Ausziehen des mit Ä. erschöpften getrockneten Schlammes mit A. wurde noch eine weitere Menge hellgrünen Fettes gewonnen, das reich an Chlorophyll war, es zeigte: VZ. 210,8, 210; Jodzahl 38,6, 38,1; REICHERT-MEISZLSche Zahl 8,5; POLENSKESche Zahl 1,8; Mol.-Gew. der unl. Fettsäuren 291. Dieses Fett besitzt von den drei dargestellten Fettanteilen des Schlammes den geringsten Gehalt an flüchtigen Fettsäuren.

Durch Betrachtung u. Mk. zeigen sich in dem Schlamm viele Zellen, die den Milchdrüsenzellen ähneln; es muß also in dem Schlammfett auch Zellenfett enthalten sein. Um einen Vergleich mit solchem zu haben, wurde Milchdrüsensubstanz mit Ä. behandelt; das schließlich erhaltene ungereinigte Fett ergab: VZ. 211; REICHERT-MEISZLSche Zahl 5,4; POLENSKESche Zahl 1,2; Jodzahl 42,0; Mol.-Gew. der unl. Fettsäuren 298,6; seine Zus. ähnelt also am meisten dem hellgrünen Fettanteil des Schlammes. Aus weiteren Erwägungen schließen Vff., daß sowohl der feste als auch der grüne Anteil des Schlammfettes als bei der Milchfettbildung in den Milchdrüsenzellen intermediär gebildete Glyceride anzusprechen sein dürften.

2. Phosphatide. Es wurden gefunden % alkohollösliche P_2O_5 in Schlamm aus

	in feuchtem Schlamm	in der Trockensubstanz
pasteurisierter Milch	—	0,103
„ „	0,045	0,107
frischer Milch	0,053	0,157

Da die Phosphatide des Schlammes nur aus den im Schlamm zahlreich vorhandenen Drüsenzellen herkommen konnten, wurden die Unterss. auf die Milchdrüse ausgedehnt. Das aus diesen gewonnene ungereinigte Fett enthielt 0,902, nach dem Waschen mit w. W. 0,608% P_2O_5 ; durch Ausziehen lufttrockener Milchdrüsensubstanz mit A. wurden 0,417% P_2O_5 gefunden. Aus weiteren Unterss. u. Erörterungen schließen Vff., daß der Reichtum der Milchdrüse an Phosphatiden, die, als Lecithin berechnet, 4,4% (davon fast 3% in Ä. l.) betragen, zu der Annahme berechtigen, daß diese Stoffe bei der Milchbildung eine hervorragende Rolle spielen. Im Gegensatze hierzu steht die Armut der Milch an Phosphatiden (als Lecithin berechnet 0,06%).

3. Cholesterin. Schlamm enthielt in der Trockensubstanz 0,21%, Milchdrüsensubstanz, getrocknet, 6% Cholesterin. — 4. Andere Lipide. Weitere orientierende Verss. führten zu dem Schlusse, daß sowohl in der Milchdrüse, als auch im Schlamm ein kleiner Teil des Fettes durch gewisse Substanzen gebunden ist; ob diese zu den Cerebrosiden oder anderen Lipoiden zu rechnen sind, muß vorderhand unentschieden bleiben. Es müssen sich dann solche fettbindende Stoffe auch in der Milch finden; hierdurch wäre zu erklären, warum bei der Milchfettbestimmung die Lösungsverf. (z. B. nach SCHMIDT-BONDZYNSKI) höhere Werte liefern als die Extraktionsverf. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 663—71. Nov. 691—97. Dez. 1913. Prag. Bakteriolog. Anst. der K. K. böhm. techn. Hochschule.)

RÜHLE.

Heinrich Fincke, Welche Anforderungen sind an den Fettgehalt von Käse zu stellen? Nach den „Entwürfen zu Festsetzungen über Lebensmittel“, herausgegeben vom kaiserl. Gesundheitsamte, Heft 4, Käse, Berlin 1913, beziehen sich

die Festsetzungen über den Fettgehalt auf den Fettgehalt der Trockenmasse des Käses, nicht auf den Fettgehalt der Käsemasse selbst. Beide Werte gehen aber einander nicht parallel, denn der Fettgehalt des Käses ist außer vom Fettgehalte der Trockenmasse auch vom Wassergehalte des Käses abhängig. Es steht z. B. im Belieben des Herstellers, aus der gleichen Milchmenge gleiche Mengen folgender Käse, die sämtlich 16% Fett enthalten, herzustellen:

Halbfettkäse mit	43%	Wasser und	28%	Fett in der Trockenmasse			
Fettkäse	60%	„	40%	„	„	„	„
Rahmkäse	68%	„	50%	„	„	„	„

Die Möglichkeit der Irreführung der Käufer, die hiermit gegeben ist, läßt somit vom Standpunkte der Verbraucher aus die Bezeichnung der Käse nach dem wirklichen Fettgehalte der nach dem Fettgehalte der Trockenmasse vorziehen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 430—33. 30/11. [16/10.] 1913. Cöln.) RÜHLE.

P. Carles, Das Fluor, die Nahrungsmittel und der Wein. Nach Besprechung des V. des Fluors in den Nahrungsmitteln geht Vf. zur Beurteilung eines Zusatzes von Fluoriden zu Weinf u. Nahrungsmitteln überhaupt über; er erblickt in jedem solchen Zusatze eine Verfälschung und weist darauf hin, daß das Fluor in den meisten Weinen vorkommt, der Nachweis eines Zusatzes nur durch Best. seiner Menge erbracht werden kann. Die Abscheidung des Fluors nimmt Vf. als BaF₂ vor, den Nachweis durch Ätzung in üblicher Weise. Ist der Wein mit einem Fluorid versetzt worden, so ist die Ätzung mit bloßem Auge sichtbar. Zur Best. vergleicht man die erhaltene Ätzung mit Ätzungen, die durch bekannte Mengen Fluors erhalten wurden. Vf. hält nur dann einen Zusatz für erwiesen, wenn die Menge Fluors gleich oder höher ist als 0,01 mg in 1 l. Die verwendeten Reagenzien sind zuvor auf einen etwaigen Gehalt an Fluor zu prüfen (vgl. Vf. Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 553; C. 1913. II. 414). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 240—46. Okt.; Ann. des Falsifications 5. 645—48. Dez. 1913.) RÜHLE.

G. Cornalba, Wein und Bier und ihr Nährwert gegenüber den antialkoholischen Übertreibungen. Vf. führt eingehend den Beweis, daß Wein und besonders Bier infolge ihres Extraktgehaltes sehr gut auf die Ernährung des Menschen einwirken. (Boll. Chim. Farm. 52. 748—50. 31/10. 1913.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

Evelyn Ashley Cooper, Die Darstellung einer Substanz aus tierischem Gewebe, die bei Vögeln durch Fütterung von geschältem Reis hervorgerufene Polyneuritis zu heilen vermag. Vf. setzte die Verss. von FUNK (Journ. of Physiol. 43. 395; C. 1912. II. 1239; Journ. of Physiol. 45. 75; C. 1912. II. 1669), EDIE, EVANS, MOORE, SIMPSON und WEBSTER (Biochem. Journ. 6. 234), sowie von SUZUKI, SHIMAMURA u. ODAKI (Biochem. Ztschr. 43. 89; C. 1912. II. 1675) aus Nahrungsmitteln eine gut charakterisierte *antineuritische Substanz* zu isolieren fort. Sie konnte aus den alkoholischen Extrakten der Fette und Lipoide aus Pferdefleisch, Ochsenherz, Pferdeniere und Ochsengehirn und -leber durch Fällung mit Ä. eine Substanz erhalten, die bei Tauben in einer Dosis von 0,06 g die Symptome der Polyneuritis in wenigen Stunden zum Schwinden brachte. Sie krystallisierte aus 50%igem Alkohol langsam in weißen Krystallen, die unl. in abs. A., zl. in W., unl. in Chloroform, Essigester und Bzl. waren. Durch Tierkohle wurde sie ziemlich stark absorbiert u. durch Alkali leicht zerstört. Schwefelwasserstoff ist ohne

Einfluß auf ihre Wrkg., doch verschwindet sie zum größten Teil bei Isolierungsoperationen, die zur B. von kolloiden Metallsulfiden führen.

Chinin u. *Cinchonin* haben vorübergehend eine heilende Wrkg. auf an Polyneuritis erkrankte Vögel. Erhitzt man jedoch diese Alkaloide 6 Stdn. auf 125°, so schwindet jede Heilwirkung, so daß Vf. diese einer Verunreinigung, die die Alkaloide in der Rinde begleitet, und die durch Hitze zerstörbar ist, zuschreibt. Die Verabreichung von Alkohol an mit geschältem Reiß gefütterte Vögel hat keinen Einfluß auf die Latenzzeit der Polyneuritis, woraus zu folgen scheint, daß die alkoholische Neuritis nicht in der herabgesetzten Fähigkeit des Organismus, die anti-neuritischen Substanzen seiner Gewebe zu verwerten, ihre Ursache hat. (Biochem. Journ. 7. 268—74. Mai. [8/4.] 1913. LISTER Inst.)

FRANCK.

Ivar Bang, *Über psychische Hyperglykämie beim Kaninchen*. Übereinstimmend mit HIRSCH und REINBACH (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 122; C. 1913. II. 1697) hat Vf. bei Kaninchen, die direkt zu Verss. verwendet werden, recht regelmäßig psychische Hyperglykämie festgestellt. Nach Gewöhnung an die Versuche trat die Hyperglykämie nicht mehr auf. Psychische Hyperglykämie ist auch bei Hund, Katze und Vögeln zu beobachten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 88. 44—46. 14/10. [4/9]. 1913.)

FÖRSTER.

Gunnar Boë, *Untersuchungen über alimentäre Hyperglykämie*. Bei hungernden Kaninchen bewirkt Eingabe von Traubenzucker per os schon von 1 g an Hyperglykämie, bei ernährten Tieren liegt die Grenze bei 2 g. Die absolute Höhe der Blutzuckermenge ist von der Menge des zugeführten Zuckers (zwischen 1 u. 10 g) sehr wenig abhängig. Durchschnittlich beobachtet man bei 1 g Zucker Zunahme um 0,05%, bei 2 g um 0,07%, bei 10 g um 0,09%. Das läßt sich auch im Vers. an einem u. demselben Tiere nachweisen. Die Steigerung der Blutzuckermenge setzt sofort ein, erreicht nach einer Stde. das Maximum und sinkt dann langsam ab. Bei stündlicher Zufuhr kleiner Zuckermengen tritt jedesmal Erhöhung der Blutzuckermenge ein, und erst nach vielen Stdn. bleibt sie aus; aber schon nach kurzer Pause tritt auf neue Zufuhr wiederum Erhöhung ein. Es ist also die vorläufig nicht näher zu erklärende Tatsache festzustellen, daß dieselbe Dosis, die, auf einmal zugeführt, nur eine kurzdauernde, geringe Erhöhung der Blutzuckermenge bewirkt, bei fraktionierter Zufuhr eine langdauernde Hyperglykämie herbeiführt. Auch die Konzentration der eingeführten Zuckerlsg. spielt eine Rolle. Eine verd. Zuckerlsg. bedingt geringe oder gar keine Hyperglykämie, während dieselbe Menge, in höherer Konzentration eingeführt, wirksam ist. Eine Verdünnung des Blutes tritt nach der Zuckerzufuhr nicht ein. (Biochem. Ztschr. 58. 106—18. 11/12. [29/10.] 1913. Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

Marcus Rabinowitsch, *Beitrag zur Frage über das Wesen der Syphilisreaktion*. Die WASSERMANNsche Reakt. ist eine fermentative Rk., die dadurch bedingt wird, daß im Luesserum ein dem antitryptischen ähnlicher fermentativer Bestandteil, der in jedem Normalserum vorhanden ist und die Komplementbindung oder -vernichtung verhindert, inaktiv wird. Diese Inaktivierung des Antifermentes ermöglicht die fermentative Wechselwirkung zwischen dem Komplement, dem Organextrakte u. dem inaktiv gewordenen Serum, durch die das Komplement gebunden oder vernichtet wird. Derselbe Prozeß kann auch bei einigen anderen Erkrankungen, während der Narkose, in den Leichenseres, wie auch in den n. Seres, die längere Zeit aufbewahrt werden, Platz haben, u. deshalb müssen diese sämtlichen Umstände bei der Syphilisrk., die keine spezifische Immunitätsrk. ist, berücksichtigt werden. Da aber die bekannten anderweitigen Fälle, bei denen die Rk. eintritt,

nur sehr spärlich sind, u. bei der Syphilis sie meistens zum Vorschein kommt, so hat sie trotzdem einen großen praktischen Wert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 72. 102—7. 26/11. 1913. Charkow. Chem. Bakt. Abt. d. Gouvern. Semstwo-Krankenh.)
PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

H. Winterhoff, *Tropfgläser*. Unter Bezugnahme auf die Mitteilungen von ROBERT und TRAUBE (Pharmaz. Ztg. 58. 777; C. 1913. II. 1698) zeigt Vf. unter Bekanntgabe eines Gutachtens der Kaiserl. Normaleichungskommission, daß auch die TRAUBESCHEN Vigintatropfgläser große Schwankungen in der Tropfenzahl zeigen, je nachdem wie weit sie gefüllt sind, und in welcher Lage sie sich bei der Tropfenabgabe befinden. (Pharmaz. Ztg. 58. 950. 26/11. 1913. Berlin-Steglitz.) DÜSTERB.

I. Traube, *Über das Vigintatropfglas*. Vf. wendet sich gegen die Ausführungen von WINTERHOFF (s. vorst. Ref.) und zeigt, daß das erwähnte Gutachten der Kaiserl. Normaleichungskommission eine Bestätigung seiner eigenen Angaben sei, insofern als das Vigintatropfglas bei richtiger Tropfenbildung 20 Tropfen W. im Gewicht von 0,95—1,13 g liefert. Wenn das Glas jedoch derart schief gehalten würde, daß sich der Tropfen nicht an der Abtropffläche selbst bilden könne, so sei es klar, daß der Tropfen anders ausfallen müsse. (Pharmaz. Ztg. 58. 999—1000. 13/12. 1913. Berlin.)
DÜSTERBEHN.

C. Mannich und S. Kroll, *Rammadton*. Dieses Hautcosmeticum der „International Druggists and Chemists Laboratories“ besteht aus einer mit etwas Campher-spiritus versetzten Anreibung eines unreinen, Fe, Ca, Mg und wohl auch Humus-substanzen enthaltenden Tons mit der doppelten Menge W. (Apoth.-Ztg. 28. 995 bis 996. 3/12. 1913. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

C. Mannich und S. Kroll, *Adolan*. Das von der Concordia medica, Erfurt, in den Handel gebrachte Präparat soll je 5% Methylsalicylat, Salicylsäure und Campher, 1% Menthol, ferner Chlf., Eucalyptusöl, Terpentin und Fette enthalten. Die Unters. ergab, daß das Adolan aus einer hauptsächlich Mineralfette (Vaseline) enthaltenden Grundlage besteht, der die angegebenen Bestandteile beigemischt sind. Der Gehalt an Chlf. ist jedenfalls sehr gering, derjenige an freier Salicylsäure beträgt nicht 5%, sondern höchstens 3,7%, dagegen ist derjenige an gebundener Salicylsäure höher, als 5% Methylsalicylat entspricht. (Apoth.-Ztg. 28. 1018. 10/12. 1913. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

C. Mannich und W. Dühr, *Über konzentrierte Ipecacuanhainfuse*. Vf. haben vergleichsweise trockne konz. Infuse des Handels u. selbst hergestellte konz. (1:20) u. einfache wss. Ipecacuanhainfuse auf ihren Alkaloidgehalt untersucht u. folgendes gefunden. In ein einfaches, vorschriftsmäßig bereitetes Ipecacuanhainfus gehen etwa $\frac{3}{4}$ der in der verwendeten Wurzel enthaltenen Alkaloide über. Ein mit Hilfe eines nach der Vorschrift von DIETERICH dargestellten konz. Infuses 1:20 bereitetes Infus enthält nur etwa $\frac{2}{3}$ soviel Alkaloid, als ein vorschriftsmäßig bereitetes, einfaches Infus. Unter keinen Umständen dürfen einem konz. Infus zur Erzielung einer dunkleren Farbe Alkalien zugesetzt werden. Die untersuchten trocknen Infusa des Handels waren sämtlich sehr minderwertig und eignen sich daher durchaus nicht zur Herst. von Ipecacuanhainfusen. — Das *Riopan*, ein neues konz. Ipecacuanhapräparat, welches neben anderen Inhaltsstoffen 50% salzsaure Ipecacuanha-

basen enthalten soll, ergab bei der Unters. im Durchschnitt einen Alkaloidgehalt von 43,7%, so daß der angegebene Gehalt von 50% salzsauren Ipecacuanbasen sicher erreicht wird. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 596—601. [2/11. 1913.] Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

A. M. Clover, *Die Konservierung von Wasserstoffsperoxyd mit Acetanilid*. Die an zahlreichen Tabellen erläuterten Verss. des Vf. ergaben, daß H_2O_2 sowohl chemisch rein, als auch nach Zusatz von minimalen Spuren von SS. oder Salzen stetig im Gehalte bei der Aufbewahrung zurückgeht. Zusätze von Acetanilid im Verhältnis 1 : 2000 bewirkten, daß trotz obiger Zusätze der Gehalt monatelang fast konstant blieb. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Amer. Journ. Pharm. 85. 538—45. Dez. [27/10.] 1913. Detroit. Mich. wissenschaftl. Lab. von PARKE, DAVIS & Co.)
GRIMME.

J. Mindes, *Über Linolimente*. Linolimente bilden Ersatzprodd. für Vasogene, unterscheiden sich jedoch von diesen, daß die Grundsubstanz nicht durch Zusatz von alkoh. NH_3 partiell verseift ist, sondern nur aus einer Mischung von absol. A., Leinöl und redestilliertem Olein besteht. Vf. gibt Rezepte für die verschiedensten arzneilichen Zubereitungen daraus. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 51. 638—39. 6/12. 1913.)
GRIMME.

Agrikulturchemie.

R. Gans, *Über die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilicate*. Die Arbeit ist ein Auszug aus einer ausführlicheren, welche demnächst im Jahrb. d. K. preuß. Geol. Landesanstalt erscheinen wird. Bei seinen Studien über die *Zus. der Tonerdesilicate im Ackerboden und die Art der durch sie erfolgenden Bindung von Nährstoffbasen* gelangte Vf. zu Ergebnissen, welche ihn zwingen, sich mit den von WIEGNER, Graf ROSTWOROWSKI u. WIEGNER (Journ. f. Landw. 60. 111—50. 197—222. 223—35; C. 1912. II. 1306) und KISSINK (Landw. Vers.-Stat. 81. 377—432; C. 1913. II. 536) geäußerten Ansichten auseinanderzusetzen. Seine Schlußfolgerungen faßt Vf. in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die aus alkal. Lsgg., resp. durch Hydratation alkal. Schmelzen hergestellten kolloidalen W.-haltigen Aluminatsilicate, ebenso wie die zeolithischen Silicate des Bodens, welche wohl durch Dissoziation mit W. oder bei der Berührung mit SS. (selbst CO_2) der Zers. anheimfallen, sind als chemische Verbb. zu betrachten, weil sie a) selbst nach den verschiedensten Methoden hergestellt, die gleichen konstanten Äquivalentverhältnisse führen, b) sich nach den Versuchsergebnissen von HISSINK u. WIEGNER bei der Dissoziation mit W. und bei dem Austausch gegen neutrale Salzlsgg. wie chemische Verbb. verhalten. — 2. Das gleiche Verhalten spricht dafür, daß die zeolithischen Silicate des Bodens ebenfalls im allgemeinen aus Aluminatsilicaten bestehen, welche bei einem in guter Kultur befindlichen, sachgemäß gedüngten Ackerboden nur im geringen Grade in mechanische Gemenge der Gele von SiO_2 und Al_2O_3 zerfallen sein können. — 3. Die von HISSINK, resp. von WIEGNER festgestellte Anpassung ihrer Versuchsergebnisse an die FREUNDLICHSCHE Gleichung besagt durchaus nicht, daß die kolloidalen Aluminatsilicate Absorptionsverbb. sind, weil nach G. C. SCHMIDT (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 716; C. 1911. I. 111) diese Gleichung sich nicht immer mit den Versuchsergebnissen im Einklang befindet, weil nach ARRHENIUS sich die Fassung der Gleichung im schärfsten Widerspruch mit dem von SCHMIDT festgestellten Absorptionsmaximum befindet, und weil bei den vorliegenden Austauschprozessen WIEGNERs die für die

Gleichgewichtskonzentration der Lsg. eingesetzten Werte nicht Rücksicht auf die außer der nichtabsorbierten Substanz noch in Lsg. befindlichen ausgetauschten Stoffe des Silicats nehmen, wie es die genaue rechnerische Wiedergabe der Gleichgewichtslage erfordert. — 4. Berücksichtigt man aber diese ausgetauschten Stoffe

auch bei der Formel: $F_K = \frac{C''}{C} = \frac{x}{m} : \frac{a}{g}$ (F unbekannte Funktion, K Absorptionsfaktor, C'' Konzentration des absorbierenden Körpers an absorbierter Substanz $\left[= \frac{x}{m}$ bei WIEGNER $\right]$, C Konzentration des Gases [Dampfes] oder der Fl.

an gelöster Substanz, a Anzahl der Millimol NH_4 in der Lsg. nach der Absorption, g gesamte Anzahl der Millimol Salz in der Lsg.), welche Formel nur bei Absorptionsverb. keine Konstante liefert, so erhält man eine Konstante, ebenfalls ein Beweis dafür, daß keine Absorptionsverb. in den künstlichen Aluminatsilicaten und den natürlichen zeolithischen Silicaten des Bodens vorliegen, u. daß bei ihnen die Absorption (Austausch) nicht auf physikalischer Oberflächenverdichtung beruht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 699—712. 15/11. 728—41. 1/12. 1913. Berlin.)

ETZOLD.

S. L. Jodidi, *Die Chemie des Humus, mit besonderer Berücksichtigung der Beziehung von Humus zum Boden und zu den Pflanzen.* Schilderung über den gegenwärtigen Stand der Chemie des Humus, mit besonderer Berücksichtigung der in den letzten Jahren vom Vf. in den Michigan und Iowa Agricultural Experiment Stations durchgeführten Arbeiten, enthaltend Angaben über die für die B. von Humus vermutlich in Betracht zu ziehenden pflanzlichen und tierischen Stammsubstanzen, über die mögliche Natur der durch Verwesung organischen Materiales im Boden sich bildenden Stoffe, über die elementare und komplexe Zus. von Humus u. über die Rolle der Humusbildung in der Natur für das Pflanzenleben. (Journ. Franklin Inst. 176. 565—73. November 1913. Bureau of Plant Industry U.S. Dep. of Agric.) BLOCH.

Paul Ehrenberg und Fritz Bahr, *Beiträge zum Beweis der Existenz von Humussäuren und zur Erklärung ihrer Wirkungen vom Standpunkt der allgemeinen und theoretischen Chemie.* (Vgl. auch ODÉN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 651; C. 1912. I. 1496.) Es sind in letzter Zeit verschiedentlich Zweifel erhoben worden, ob eine Humussäure existiert oder nicht (vgl. BAUMANN, GULLY, Mitteil. der kgl. bayr. Moorkulturanstalt 1911. Heft 4; C. 1910. II. 1495). Nach der vorliegenden Arbeit sind im Moostorf zweifellos SS. enthalten, und die sogen. Humuskolloide bestehen zum größten Teil aus einer Substanz, welche sich elektrolytisch wie eine drei- oder vierbasische S. verhält. Doch vermag dieselbe keine dementsprechend gebauten Salze zu bilden. Der Grund hierfür liegt in ihrem amorphen Zustand, demzufolge die S. mit ihren Salzen in allen Verhältnissen feste Lsgg. zu bilden vermag. Die Affinität der S. zu einer bestimmten Base ist daher eine mit dem Grade der Sättigung sich stetig ändernde Größe, die für vollkommene Sättigung sehr klein ist, bei Abspaltung der Base aber rasch wächst und schließlich sehr hohe Werte annimmt. Aus diesem Grunde erklärt sich vermutlich die Fähigkeit der Humussäure, starke SS., wie Salzsäure, Schwefelsäure usw., in Freiheit zu setzen.

Daß die Humussäure eine echte S. ist, geht aus folgendem durch die Verss. der Vf. gewonnenem Material hervor: 1. Die speziellen Beobachtungen über die Art der Gleichgewichtseinstellung bei der *thermischen Abspaltung von NH_3 aus Humussubstanz* haben gezeigt, daß sich nicht nur die Oberfläche, sondern auch das Innere der festen Humussubstanz an der Ammoniakaufnahme beteiligt. 2. Die Unterss. über die *Adsorption von Ammoniak und Schwefeldioxyd durch Humus-*

substanz haben bewiesen, daß der Punkt der Kriterien der Adsorptionsrkk., welcher vornehmlich wichtig ist für Oberflächenrkk. (Zusammenhang von Absorption und Verdichtbarkeit des Gases), für Humussäure nicht erfüllt ist. Ammoniak wird unvergleichlich viel stärker adsorbiert als Schwefeldioxyd, weil ein großer Teil davon chemisch gebunden wird. 3. Es ist anzunehmen, daß die Bindung des Ammoniaks durch Humussäure eine wirkliche Säurebindung und keine phenolartige ist. Dies lehrt der Vergleich mit der Guajaconsäure, deren Ammoniakverb. eine Phenolbindung ist u. daher viel leichter zerfällt. 4. Die Humussäure vermag mit *Ammoniak* in wss. Lsg. ein *Salz* zu bilden, welches in Ammonium- und Humationen gespalten ist. 5. Die Humussäure neutralisiert Natronlauge. Der Neutralisationspunkt ist durch Leitfähigkeitsmessungen scharf zu bestimmen. 6. Das Natriumsalz der Humussäure verhält sich bei der Verdünnung, als ob es das Salz einer drei- oder vierbasischen S. wäre.

Der experimentelle Teil enthält außer den Versuchsdaten über die oben erwähnten Tatsachen auch Angaben über den Vergleich der Ammoniaktionen fester Humussubstanz mit den Zersetzungsisothermen der Ammoniaksalze organischer SS. (Best. des *Dissoziationsdruckes von stearinsäurem und arachinsäurem Ammoniak* bei 64,9, bezw. 77,4°), über einen App. zur Best. der durch Absorption aufgenommenen Gasmenge, über ein Verf. zur Gewinnung der „reinen“ Humussäure, über die unl. Modifikation der Humussäure, über Calciumhumat, über das Verhalten der Humussäuresuspension gegen eine Suspension von Calciumtriphosphat, über das Verhalten einer Humussuspension, welche aus dem durch Behandeln von Zucker mit Schwefelsäure entstehenden braunen Prod. hergestellt war, sowie über die Änderung der Leitfähigkeit einer gut gereinigten Peptonlsg. bei Zufügung von Ammoniak. — Bezüglich sämtlicher Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. f. Landw. 61. 427—85. 11/11. [Juli.] 1913. Agrikulturchem. Inst. Univ. Göttingen.)

BLOCH.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Über einige neue Färbungsversuche durch Radiumstrahlung*. Die neuen Verss. zielten auf den *Nachweis hin, ob die bei Mineralien durch Radiumstrahlen hervorgerufenen Färbungen durch Beimengungen erzeugt werden oder in der Natur der Verbb. selbst gelegen sind*. Da ganz reine Stoffe kaum zu erlangen sind, ist der Schluß gerechtfertigt, daß Verunreinigungen die Färbung hervorrufen, wenn dieselbe bei unreineren Präparaten stärker ist als bei reineren. Ungel. bleibt dann noch immer die Frage nach der Natur der Stoffe, welche infolge der Radiumbestrahlung die Färbung erzeugen. Durch die Verss. wird wahrscheinlich gemacht, daß beim Zirkon und Steinsalz die Färbung durch die Substanz, beim Korund und Fluorcalcium aber durch Beimengungen hervorgebracht wird. Natürlicher Spodumen und farbloser, geschmolzener und glasig erstarrter Kunzit nahmen durch Radiumbestrahlung einen Stich ins Grünliche an, künstlicher, lila gefärbter, optisch einachsiger Spodumen aber wurde nicht grün. Durch eine Quecksilberlampe von HERAEUS mit ultravioletten Strahlen behandelt, wurde Rosenquarz etwas getrübt ohne Farbenänderung, rosaer Flußspat von Derbyshire intensiver gefärbt, dunkelvioletter Flußspat von Schlaggenwald hell, blieb gelber Topas aus Brasilien und gelber Baryt unverändert und wurden hellgelber Beryll und himmelblauer Sapphir blasser. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 121. 891—96; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 358—60. 6/12. 1913. Ref. BRAUNS.)

ETZOLD.

C. Doelter und E. Dittler, *Über einige Mineralsynthesen*. 1. *Steatit* von Mautern. F. zwischen 1400 und 1500°. Bei nicht zu schneller Abkühlung wird

nur Enstatit kein Glas erhalten. Verss., Steatit durch Zusammenschmelzen der Bestandteile u. Hydratation zu erhalten, gelangen nicht recht, ebenso wenig gelang die Hydratation eines Gemenges der Zus. $3\text{MgSiO}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Auch bei rascher Abkühlung resultierte kein leichter durch W. angreifbares Glas als der auskrystallisierte Olivin u. Enstatit. Durch Einw. von Natriumsilicat auf MgCO_3 wurde ein Gemenge eines steatitähnlichen Silicats mit H_2O -freiem Magnesit erzielt. Durch Einw. von Chlormagnesium auf Kieselsäurehydrat wurde teilweise Hydratation des Prod. erreicht. — Das Silicat $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$ ist im Schmelzfluß nicht beständig u. ergibt bei sehr hoher Temp. nur Spinell u. Glas. Bei 1400° krystallisiert neben Spinell noch ein Silicat (vielleicht $\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) in feinen, zwillingslamellierten Nadeln mit gerader Auslöschung. Das Silicat $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$ selbst ist nur durch Sinterung, Erhitzung auf 1200° darstellbar und bildet rhombische Prismen mit $n_r = 1,649$. Das Silicat $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ krystallisiert aus dem Schmelzfluß nicht homogen, sondern zerfällt bei hoher Temp. in Kalkspinell, Sillimanit und Glas (SHEPHERD und RANKIN). — Um zu untersuchen, wie viel SiO_2 das Metacalciumsilicat aufzunehmen vermag, ohne daß sich beide Komponenten gesondert ausscheiden, wurde eine Mischung von CaSiO_3 und SiO_2 durch Zusammenschmelzen hergestellt und die krystallisierte M. mit Normalnatronlauge behandelt, um das Glas auszuziehen. Hierbei zeigte sich, daß CaSiO_3 imstande ist, bis zu 13% SiO_2 in fester Lsg. aufzunehmen. — Feste Lsgg. von MgSiO_3 und $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgSiO}_3 + \text{SiO}_2$ wurden im Kohleofen bei 1800° geschmolzen u. rasch abgekühlt, wobei sich homogene Sphärolithe ohne Glas ergaben. Durch Natronlauge wurden 22—57% ausgezogen, der Rest war Enstatit. Die Verss. müssen zur Feststellung von Gesetzmäßigkeiten fortgesetzt werden. — Chloritoid von Zermatt schmilzt bei 1400° zu einer sehr zähen M. u. erstarrt nach einstündigem Erhitzen nur zu Glas, nach 12stündiger Erhitzung zu Glas mit rhombischem Pyroxen. Eisenarmer Chlorit vom Zillertal schmilzt leicht und aus dem Schmelzfluß krystallisiert eisenarmer Enstatit. — Nach Verss. Zirkone mit verschiedenem SiO_2 -Gehalt darzustellen, kann man annehmen, daß die Verb. $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ sowohl SiO_2 , wie auch ZrO_2 noch weiter aufzunehmen imstande ist. Das würde darauf hinweisen, daß, falls Zirkon die isomorphe Mischung von $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ ist, auch Mischungen in anderen Verhältnissen als 1:1 möglich sind. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 121. 899—914; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 361—62. 6/12. 1913. Ref. BRAUNS.)

ETZOLD.

Fr. Tučan, Dolomit (Miemit) aus der Fruška gora in Kroatien. Die pisolithischen Dolomite bilden bei Rakovac kleine Gänge in Serpentin und Trachyt. Gewöhnlich sind ihre bis 5 cm messenden Körner polyedrisch und enthalten im Inneren einen meist ockergelben, selten grauen Kern von zers. Dacit oder (in einem Falle) Magnesitsubstanz. Die Entstehung dieser Dolomitpisolithe, deren Zus. unten angegeben ist, bringt Vf. in Zusammenhang mit den Serpentin und beschreibt eine Dolomitpseudomorphose nach einem Serpentinabest.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	NiO	MnO	CaO	MgO	CO_2	Summe
0,28	0,18	3,17	0,23	0,12	30,01	17,63	47,58	99,20.

(Soc. scient. nat. croat. 25. 194; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 377—78. 6/12. 1913. Ref. TUČAN.)

ETZOLD.

Arthur C. Spencer, Bildung des Kupferglanzes (Chalcocits). Vf. gibt 16 Rkk. an, welche wahrscheinlich für die B. des Kupferglanzes in der Natur wichtig sind. Die systematische Anordnung der Rkk. soll zu Experimenten über die B. des Kupferglanzes anregen. (Journ. of the Wash. Acad. of Sc. 3. 70—75; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 368—69. 6/12. 1913. Ref. KRAUS.)

ETZOLD.

B. Doht und C. Hlawatsch, *Über einen ägirinähnlichen Pyroxen und den Krokydolith vom Moosack bei Golling, Salzburg*. Der ägirinähnliche Pyroxen bildet blau- bis gelbgrüne, meist aber grasgrüne, radialstrahlige Aggregate, mitunter auch schilfige gras- oder gelblichgrüne Krystalle oder gebogene Fasern. $D. > 3,3$. Optische Eigenschaften s. im Original. Aus der Analyse 1 wird gefolgert, daß ein Ägirin mit merklichen Mengen von Jadeit vorliegt, während der Gehalt an diopsidischem, bzw. hedenbergitischem Pyroxenmolekül sehr gering ist. Die Vff. schlagen die Bezeichnung *Jadeitägirin* vor. — Der *Krokydolith* mit $D. 3,2$ wird nach Analyse 2 zum *Abriachanit* gestellt. Die optischen Eigenschaften des blauen, faserigen Minerals sind im Original nachzulesen. Der Krokydolith scheint stellenweise aus dem sekundären Jadeitägirin hervorzugehen und sich in Speckstein umzuwandeln.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	52,61	8,51	22,22	1,47	Sp.	0,08	1,38	13,60	0,46	0,37	100,70
2.	56,71	2,38	14,70	7,60	—	9,62	—	5,42	0,57	3,69	100,69.

(Verh. geol. Reichsanst. Wien 1913. 79—95; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 379 bis 381. 6/12. 1913. Ref. HENGLEIN.) ETZOLD.

Giovanni D'Achiardi, *Anthophyllit von S. Piero in Campo (Elba)*. In der Magnesitgrube von Grotta d'oggi wurden größere, zur Analyse ausreichende Mengen gefunden. Das Mineral ist radialfaserig, seidenglänzend, hell lachsfarbig und hat alle Eigenschaften rhombischen Pyroxens. Zus. unten, danach die Formel (Mg, Fe) SiO₃, worin etwas Mg und Fe durch H, Na u. Al vertreten wird. $D. 2,95$, Härte 4,5—5. Nur an den Kanten schmelzbar. U. Mk. farblos, radialfaserig mit Spaltungswinkel 125°. Gerade Auslöschung. Weitere optische Eigenschaften im Original.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	Na ₂ O	H ₂ O (bei 160°)	H ₂ O (bei Glühhitze)	Summe
58,75	1,27	5,60	31,53	0,51	0,25	1,70	99,61.

(Proc. verb. Soc. Tosc. Sc. Nat. 1912. 5 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 381. 6/12. 1913. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Piero Aloisi, *Tremolit vom Monte Perone (Elba)*. Faseriger bis strahliger, stark licht- und doppelbrechender, monokliner, nicht sehr vollkommen spaltbarer Amphibol erfüllt Spalten im Peridotit und besteht unter der Annahme, daß Al₂O₃ und die Alkalien zu einer Verb. (Na, K)₂Al₂Si₄O₁₃ vereinigt sind, fast nur aus Tremolit, resp. Strahlstein. Ob das W. dem Mineral ursprünglich zugehörte oder auf die beginnende Zers. zurückzuführen ist, war nicht zu ermitteln.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe
54,21	0,74	2,22	13,56	24,86	1,10	0,35	2,54	99,58.

(Proc. verb. Soc. Tosc. di Sc. Nat. 1912. 4 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 382. 6/12. 1913. Ref. BAUER.) ETZOLD.

V. M. Goldschmidt, *Die Gesetze der Gesteinsmetamorphose, mit Beispielen aus der Geologie des südlichen Norwegen*. Eine allgemeine Darlegung der Druck- und Temperaturverhältnisse bei der Gesteinsmetamorphose. Nimmt man Druck- und Temperatur als Koordinatenachsen, so entspricht jeder Art der Gesteinsmetamorphose ein bestimmtes Feld im Diagramm. Die genaue Lage der einzelnen Felder, z. B. des Feldes für Kontaktmetamorphose, läßt sich teils aus geologischen Daten, teils aus den entstandenen Mineralien u. Mineralkombinationen bestimmen. Das Gesamtgebiet der Gesteinsmetamorphose ist in der Richtung hoher Temp.

durch das Gebiet der Schmelzung begrenzt, in dem Gebiet tiefer Temp. durch die niedrigste Temp., bei der eine Umbildung der Gesteine in der Erdkruste tatsächlich stattfindet. Das Drucktemperaturgebiet der Gesteinsmetamorphose weist Trennungslinien für die Stabilitätsgebiete bestimmter Mineralien und Mineralkombinationen auf. Die wichtigste derselben bezieht sich auf die Rk. Kalkspat + Quarz = Wollastonit + CO_2 . In gewöhnlichen Sedimenten ist Ca nur als Carbonat vorhanden, zur B. von Ca-Silicaten muß CO_2 durch SiO_2 verdrängt werden. Wenn CO_2 nicht entweichen kann, begünstigt im allgemeinen Temperaturerhöhung die Silicatbildung, während Druckerhöhung sie hindert. Wäre der Gleichgewichtsdruck für die einzelnen Temp. bekannt, so wäre die B. des Kalksilicats als geologisches Thermometer benutzbar. Mit Hilfe von NERNST'S Wärmetheorem ist eine angenäherte Berechnung durchführbar, indem die Wärmetönung der Rk. bekannt ist ($Q = 25000 \text{ Cal.}$), und auch für die chemische Konstante der CO_2 der Zahlenwert bekannt ist ($C = 3,2$). Die CO_2 -Tension, p , ausgedrückt in Atmosphären, ist mit der absoluten Temp. durch folgende Näherungsgleichung verknüpft:

$$\log p = - \frac{Q}{4,571 T} + 1,75 \log T + C.$$

Auf diese Weise erhält man im Diagramm eine Trennungskurve, zu deren Seiten die Temperaturdruckwerte für Quarz neben Kalkspat, und andererseits diejenigen für die Bildungsbedingungen von Wollastonit stehen. Ähnliche Grenzkurven lassen sich ganz allgemein für die Gesteinsmetamorphose auffinden, man erhält nach dem Fehlen oder Auftreten Ca-haltiger Silicate überall einen quarzcalcitischen u. wollastonitischen Typus. Wo primäres Kalksilicat vorhanden ist, läßt sich diese Trennung natürlich nicht durchführen. Andere Grenzkurven können für das Auftreten W.-haltiger u. W.-freier Verbb. berechnet werden, sobald man die Wärmetönung der Entwässerung kennt. (Vid. Selsk. Skr. mat.-naturv. Kl. 1912. 16 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 421—22. 6/12. 1913. Ref. GOLDSCHMIDT.) ETZOLD.

P. Krusch, *Primäre und sekundäre Erze unter besonderer Berücksichtigung der „Gel“- und der schwermetallreichen Erze*. In dem Vortrag (Internationaler Geologenkongreß in Toronto) wird ausgeführt, daß die Gelerze, auf welche zuerst CORNU (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 81; C. 1909. I. 1777) hinwies, nicht nur sekundärer, sondern auch primärer Entstehung sind u. häufig schon durch Temperaturerhöhung sowie Erschütterung durchaus krystallin werden. Infolge der adsorbierenden Wirkung der Gele auf Schwermetall- u. andere Lsgg. kommen Erze zustande, bei denen eine „Gelgrundmasse“ und eine „adsorbierte Durchträngungssubstanz“ — oft nur schwer — zu unterscheiden sind und gleichzeitig weitgehende metasomatische Prozesse vor sich gehen. Da die Gelerze hauptsächlich durch Verwitterung entstehen, diese aber in verschiedenen Breiten recht verschieden ist, dürfte die Charakterisierung der Erze nach der Breitenlage die Kenntnis der Gelerzbildung sehr fördern. Deszendierende Lsgg. können je nach der Schwere in beträchtliche Tiefen sinken, demnach treten die Gelerze zwar am häufigsten nahe der Erdoberfläche auf, können aber auch in beträchtlicher Tiefe unter dem Grundwasserspiegel in der primären Zone der Lagerstätten erscheinen. Wenn auch die Bedingungen für die Gebildung in der Tiefe ungünstig sind, so läßt sich doch die Möglichkeit der B. von Gelen durch Aszensionslsgg. nicht bestreiten, jedenfalls ist aber zurzeit kein einziges einwandfreies Beispiel einer solchen bekannt. In den Rasenerzen, gewissen lateritischen BB. und auch bei gewissen Nickelerzen (Frankenstein) liegen zweifellos primäre Erze vor, primäre Gelerze können demnach nutzbare Lagerstätten bildend auftreten.

Was die schwermetallreichen Sulfide u. Erze anlangt, so ist für deren Studium

die Unters. von Dünnschliffen höchst wichtig, daß dieselbe die metasomatischen Vorgänge zu verfolgen gestattet. Der Grundwasserspiegel stellt die untere Grenze für die Zone der raschen Umwandlung dar, letztere reicht aber noch tiefer, so daß die Bedingungen für die Erzbildung durch Deszension, durch Aszension u. durch beide auseinanderhalten u. studiert werden müssen. Bei allen Buntkupfererz- u. Kupferglanzvorkommnissen konnte Vf. bis jetzt nur sekundäre Entstehung nachweisen. Die niedrige Temp., der gewöhnliche Druck und der stärkere Konzentrationsgrad deszendierender Lsgg. scheinen der Entstehung schwermetallreicher Sulfide besonders günstig zu sein. (Ztschr. f. prakt. Geologie 21. 506—13. Nov. 1913. Berlin.)

ETZOLD.

P. Teilhard de Chardin, *Über eine Bildung von Calciumcarbonophosphat der Steinzeit*. Die fraglichen Ablagerungen stammen aus der Grotte von Castillo bei Santander; sie gehören zur gleichen mineralogischen Gruppe wie die von A. LACROIX (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1213; C. 1910. II. 106) beschriebenen Phosphorite von Quercy. Die von PISANI ausgeführte Analyse ergab folgende Werte. P_2O_5 : 30,65%, CaO: 41,10%, Fe_2O_3 : 1,40%, Al_2O_3 : 0,30%, CO_2 : 6,00%, H_2O : 17,20%, unl. Rückstand: 1,96%. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1077—79. [1/12.* 1913].)

DÜSTERBEHN.

E. A. Martel, *Über die Versuche mit Fluorescein auf große Entfernungen*. Vf. legt dar, daß die zum Wiederaufsuchen von im Boden verschwundenen Wasserläufen und zu ähnlichen Verss. bisher verwendete Fluoresceinmenge viel zu gering war. Nach seinen Erfahrungen müsse die Menge (in kg) in der Weise berechnet werden, daß die Entfernung zwischen der Ein- und Austrittsstelle des W. in Kilometern mit der Wassermenge in Kubikmetern multipliziert würde, welche an der Austrittsstelle in einer Sekunde dem Boden, Brunnen etc. entströmt. Das Fluorescein braucht, wenn es sich um fließendes W. handelt, nicht vorher gel. zu werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1102—4. [1/12.* 1913].)

DÜSTERBEHN.

Giacomo Bertoni, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Ferromanganarsenmineralwassers von Tartavalle in Valsassina*. Das Mineralwasser von Tartavalle entströmt mit einer Menge von ca. 1000 l pro Stunde der Quelle. Zunächst klar, trübt es sich allmählich an der Luft und scheidet nach einigen Tagen ockergelbe Flocken aus. Es schmeckt leicht metallisch, ist geruchlos, reagiert schwach sauer infolge eines Gehaltes an freier CO_2 . Mittlere Temp. 11,8°, D.¹⁵ 1,0021. Die chemische Analyse ergab nachstehende Bestandteile in Ionen in 100 l:

Abdampfrückstand (100°)		desgl. (180°)		Glührückstand		CO_2 (Gesamt)	
278,800		234,100		227,000		68,743	
CO_2 (frei)	CO_2 (gebunden)	Cl	Fl	SO_4	K	Na	
40,571	28,173	1,630	Spuren	131,399	2,004	2,561	
Ca	Mg	$Fe^{II} + Fe^{III}$	Mn	HA_3O_4	Sr	Li	Ba
54,042	10,110	0,698	0,066	0,088	0,016	10,00	Spuren
	Al_2O_3	SiO_2	N	O	Organ. Subst.		
	0,674	0,986	6,2 ccm	6,7 ccm	= 0,00200		
in 1 l W.							

Die Analyse des beim Stehen sich absetzenden gelben Nd. ergab nach dem Trocknen (100°) in 1000 Tln. einen Gehalt von 2,156 g As und 1,304 g Mn. Vf. macht nähere Angaben über den therapeutischen Wert des Mineralwassers. (Boll.

Chim. Farm. 52. 783—91. 15/11. 1913. [Sept. 1912.] Livorno Mare. Allgemein chem. u. technolog. Lab. der Accad. Navale.) GRIMME.

Analytische Chemie.

D. Sidersky, *Die neue Saccharometerskala für das Normalgewicht von 20 g.* Vf. bespricht die optische Grundlage dieser Skala, sowie die Art ihrer Ausführung und Justierung. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 176—80. Okt. [6/10.*] 1913.) RÜHLE.

H. Haupt, *Die Beseitigung der Industrieabwässer und die Untersuchung der Kläranlagenabflüsse.* (Vortrag auf der 12. Hauptversammlung des Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Breslau am 6. und 7. Juni 1913.) Es werden zunächst die bei der Reinigung der Industrieabwässer zu berücksichtigenden Verhältnisse und die bei Beurteilung der erfolgten Reinigung maßgebenden Gesichtspunkte zusammenfassend besprochen. Es schließt sich an die Erörterung der Grundsätze, nach denen die Prüfung der Wirksamkeit der Kläranlagen zu geschehen hat; insbesondere soll sich diese Prüfung auf diejenigen Stoffe erstrecken, deren vollständige oder teilweise Entfernung aus den Abwässern durch deren Reinigung erstrebt wird. Weiterhin geht Vf. auf die Anforderungen ein, die an den Reinheitsgrad der geklärten Abwässer zu stellen sind, und auf die Einzelheiten in der Reinigung der verschiedenen industriellen Abwässer (vgl. auch Vf. Chem.-Ztg. 37. 553; C. 1913. II. 2). (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 26. 618—38. 15/11. 1913. Bautzen.) RÜHLE.

A. Thiel, *Über die Grundlagen der Acidimetrie und Alkalimetrie.* Vf. beschäftigt sich mit der Abhandlung von E. CRATO: „Säure und Base als Äußerungen der Elektronenintensitäten“ (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 331; C. 1913. II. 454) und zeigt zunächst, daß die Grundlagen, auf denen CRATO bei seinem Angriff auf das herrschende System fußt, unhaltbar sind, u. daß mit ihnen auch die Berechtigung des CRATOSchen Systems schwindet, worauf er in kurzen Umrissen die Grundlage der Acidimetrie und Alkalimetrie mit Hilfe von Indicatoren skizziert, wie sie sich bei folgerichtiger Anwendung der Ionentheorie ergibt. Wegen der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 578—96. [2/10. 1913]. Marburg.) DÜSTERBEHN.

George Stanley Walpole, *Der Gebrauch von Lackmuspapier als ein quantitativer Reaktionsindicator.* Physikalisch-chemische Unterss. über die Möglichkeit, aus dem Verhalten von Lsgg. gegen Lackmuspapier unter Berücksichtigung der Einwirkungszeit, der Mengenverhältnisse, der Papierstärke, der Glattheit usw. Schlüsse auf die H-Ionenkonzentration der zu untersuchenden Fl. zu ziehen. (Biochem. Journ. 7. 260—67. Mai [7/4.] 1913. WELLCOME Lab. Herne Hill.) FRANCK.

Georg Berg, *Graphische Berechnung von Gesteinsanalysen.* Vf. macht den Vers., die Gesteinsanalysergebnisse durch graphische Darst. auszuwerten. Er trägt die Molekularprocente (oder mit Hilfe eines besonderen Maßstabes die Gewichtsprocente) der Hauptbasen als Grundlinie des Diagramms in der Reihenfolge K_2O , Na_2O , CaO , MgO , FeO , Fe_2O_3 , auf einer horizontalen Geraden auf. In den Endpunkten der einzelnen Strecken u. im Nullpunkte werden Senkrechte errichtet. In einiger Entfernung über jener Grundlinie werden auf einer Parallelen die Molekularprocente von Al_2O_3 aufgetragen, auf einer weiteren diejenigen von SiO_2 ,

letztere jedoch so, daß sie über K_2O und Na_2O 6fach, über dem Rest von Al_2O_3 (d. h. dem über K_2O und Na_2O hinausragenden Teil) doppelt gerechnet sind. Man kann dann in dem Diagramm das Verhältnis der Mengen der Feldspäte untereinander u. zu den gefärbten Gemengteilen, sowie viele andere Tatsachen bequem übersehen. Ebenso lassen sich leicht u. bequem die GRUBENMANN'schen u. OSANN'schen Konstanten u. a. m. konstruieren. Wegen weiterer Einzelheiten der graphischen Analysendarstellung, besonders der Darst. des Gehaltes an Zirkon, Eisenerzen, Spinell, Granat, Nephelin, Leucit, Sodalith, Nosean usw. muß auf das Original verwiesen werden. Auch die kleinsten Analysenergebnisse lassen sich, wie Verf. zeigt, graphisch zur Darst. bringen. Der Hauptvorteil der Methode liegt darin, daß man die Umrechnung der Molekularprozentage sich ersparen kann, indem man die den Gewichtsprozentage entsprechenden Molekularprozentage an einem Transversalmaßstab abliest, dessen Konstruktion angegeben wird. (N. Jahrb. f. Mineral. 1913. II. 155 bis 182. 6/12. 1913. Berlin.)

ETZOLD.

J. Barlot und Ed. Chauvenet, *Einwirkung des Kohlenstoffoxychlorids auf die natürlichen Phosphate und Silicate*. (Vgl. CHAUVENET, C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1250; C. 1911. II. 70). Das Phosgen leistet gute Dienste bei der Analyse der natürlichen Phosphate und Silicate, sowie bei der Darst. gewisser Metallchloride aus diesen Verbb. 1. Phosphate. Studiert wurden: Vivianit, Pyromorphit, Uranit, Monazit. Die beiden ersteren Mineralien werden bereits bei 350° vom $COCl_2$ angegriffen; bei 500° ist die B. des Eisen- u. Bleichlorids eine augenblickliche. Die Rk. verläuft in folgendem Sinne: $P_2O_5 \cdot 3MO + 6COCl_2 = 2POCl_3 + 6CO + 3MCl_2$. Bei der Analyse des *Vivianits* verflüchtigt sich nur das $FeCl_3$, welches leicht abgetrennt werden kann, beim *Pyromorphit* ist die Trennung des Pb weniger einfach, da sich das $PbCl_2$ nur teilweise verflüchtigt. Der *Uranit* wird bei 800° im Sinne der Gleichung: $P_2O_5 \cdot 2UO_2 \cdot CaO + 8COCl_2 = 2POCl_3 + 8CO_2 + 2UCl_4 + CaCl_2$ zers. Das UCl_4 ist flüchtig, das $CaCl_2$ nicht, die Trennung der beiden Verbb. daher leicht. Die Rk. kann auch zur Darst. des *Uraniumtetrachlorids* dienen. Zur Best. des Th im *Monazitsand* eignet sich das $COCl_2$ ganz besonders.

2. Silicate: Studiert wurden: Thorit, Gadolinit, Cerit, Zirkon und Smaragd. Die Rk. ist hier die folgende: $SiO_3M + COCl_2 = SiO_2 + CO_2 + MCl_2$. *Thorit*, *Gadolinit* und *Cerit* beginnen sich unter dem Einfluß von $COCl_2$ bei 1000° zu zers.; bei 1150° ist die Rk. sehr lebhaft. Das *Zirkon* ist bis nahezu 1250° beständig, läßt aber weit unterhalb dieser Temp. das vorhandene Fe überdestillieren. Nach Abtrennung des $FeCl_3$ wird der Rückstand bei 1300° von neuem der Einw. des $COCl_2$ unterworfen und das zusammen mit geringen Mengen von $MgCl_2$ und $CaCl_2$ übergehende $ZrCl_4$ bei 500° rektifiziert, wo die Beimengungen zurückbleiben. Der *Smaragd* ist selbst bei 1400° gegen $COCl_2$ beständig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1153—55. [8/12.* 1913].)

DÜSTERBEHN.

H. Rogée und C. Fritsch, *Zur Chlorbestimmung im Blute*. BANGS Kritik (vgl. Biochem. Ztschr. 56. 158; C. 1913. II. 2008) an der von den Vff. angegebenen (Biochem. Ztschr. 54. 53; C. 1913. II. 993) Methode der *Cl-Best. im Blute* ist unberechtigt. Die Methode ist als genau erwiesen u. hinsichtlich der kurzdauernden Ausführung der von BANG als besser empfohlenen, von LARSSON (Biochem. Ztschr. 49. 479; C. 1913. I. 1724) angegebenen Methode überlegen. (Biochem. Ztschr. 58. 175. 11/12. [1/11.] 1913.)

RIESSER.

Emm. Pozzi-Escot, *Allgemeines Verfahren zur schnellen Bestimmung der Fettsäuren in pflanzlichen Stoffen*. Das Verf. umfaßt die Best. der Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure, Citronensäure, Apfelsäure und Bernsteinsäure und ist eine Zu-

sammenfassung der Verf., die Vf. verschiedentlich zur Best. der Weinsäure, Bernsteinsäure und Apfelsäure im Wein angegeben hat. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 31. 225—30. Okt. 1913. Lima [Peru.] RÜHLE.

Moriz Weiß und Nikolaus Ssobolew, *Über ein colorimetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Histidins*. Ein Verf. zur colorimetrischen Best. des Histidins ist auf Grund der von PAULY angegebenen Farbrk. mit Diazobenzolsulfosäure ausgearbeitet worden. Zur Ausführung muß zunächst das Histidin nach dem von KOSSEL angegebenen Verf. tunlichst isoliert werden. Als Reagens dient ein frisch bereitete Gemenge einer salzsauren, 1%ig. Sulfanilsäurelsg. mit $\frac{1}{2}$ %ig. Natriumnitritlsg. (1:2). $\frac{1}{2}$ ccm davon werden mit 10 ccm der zu prüfenden entsprechend verd. Fl. gemengt, dann 3 ccm 10%ig. Na_2CO_3 -Lsg. hinzugefügt. Die entstehende Rotfärbung wird mit einer entsprechend behandelten Standardlsg. von salzsaurem Histidin 1:10000 (1,5 ccm Reagens + 10 ccm Histidinlsg. + 3 ccm Na_2CO_3 -Lsg.) colorimetrisch verglichen, indem derjenige Verdünnungsgrad ermittelt wird, bei dem Probe u. Testfl. die gleiche Farbintensität aufweisen. — Sind hemmende Substanzen anwesend, wie z. B. im Harn, so muß nicht nur die zu prüfende Lsg., sondern auch die Menge des angewandten Reagens durch Serienvers. variiert werden, um für jeden Fall die optimale Rk. festzustellen. Die Beleganalysen ergaben befriedigende Resultate. (Biochem. Ztschr. 58. 119—29. 11/12. [29/10.] 1913. Wien. Physiol. Inst. d. Univ. Lab. Prof. v. FÜRTH.) RIESSER.

Vernon Henry Mottram, *Notiz über die Hopkins- und Colesche Modifikation des Adamkiewiczischen Nachweises von Proteinen*. Vf. untersuchte gelegentlich eines Versagens der Prüfung auf Proteine mit „reduzierter“ Oxalsäure und konz. H_2SO_4 die Abhängigkeit dieser Rk. von der Ggw. kleiner Verunreinigungen und der Temp. Er fand, daß die Rk. in Ggw. kleiner Mengen oxydierender Agenzien wie H_2O_2 versagte, während im Gegensatz hierzu die Anwesenheit von Spuren dieser Verunreinigungen beim Arbeiten mit chemisch reiner H_2SO_4 die Rk. verbesserte. Daber rühren wohl die positiven Resultate käuflicher H_2SO_4 von diesen Verunreinigungen her. Die resultierende Färbung hängt von der Verbindung eines Chromogens mit O ab, der Verlauf dieser Rk. ist schneller bei höherer Temp. und bei größeren Konzentrationen der oxydierenden Agenzien. Vf. gibt folgende Vorschrift: 1 ccm einer konz. Lsg. von „reduzierter“ Oxalsäure wird mit 1 ccm einer 1%ig. WITTESchen Peptonlsg. versetzt und mit 2 ccm konz. H_2SO_4 gut durchgeschüttelt. Vorsichtiges Zugeben eines Tropfens einer 1%ig. FeCl_3 -Lsg. verstärkt die Tiefe und Bläue der Färbung. (Biochem. Journ. 7. 249—59. Mai [19/3.] 1913. Univ. Liverpool.) FRANCK.

H. Pellet, *Neues Verfahren zur Bestimmung geringer Mengen reduzierender Zucker in Gegenwart großer Mengen Rohrzuckers*. Vf. bespricht eingehend das neue Verf. und seine Anwendung auf die Best. reduzierender Zucker in der Rübe, den Rohsäften, Dünnsäften, Sirupen, Rohzuckern und Raffinaden. Das bisherige Verf. der Best. der reduzierenden Zucker leidet an der Unsicherheit, daß auch reiner Rohrzucker alkal. Cu-Lsg. etwas reduziert, eine Tatsache, die um so mehr ins Gewicht fällt, je größer die Menge des Rohrzuckers im Verhältnis zu den reduzierenden Zuckern ist und das Ergebnis vollkommen unsicher macht, wenn es sich um Mengen des letzteren von etwa 0,03—0,05 g auf 100 g des ersteren handelt. Die Wrkg. des Rohrzuckers auf alkal. Cu-Lsg. hängt ab von der Konzentration der Fl., der Dauer des Kochens, der Menge des vorhandenen Rohrzuckers u. dem Gehalte an Alkali. Die Meinung STROHMERS, daß eine Menge von 50 mg Cu, die bei einem Vers. festgestellt werden konnte, zu vernachlässigen sei, wie dies in

Deutschland und Österreich bei Handelsanalysen geschehe, und keinen Schluß auf Ggw. reduzierenden Zuckers zulasse, kann Vf. nicht teilen. Denn es kann vorkommen, daß Zucker, die 40 mg Cu liefern, tatsächlich reduzierenden Zucker enthalten. Dies kann allerdings nach dem bisherigen Verf. nicht bewiesen werden, wohl aber gestattet des Vfs. neues Verf. die Entscheidung der Frage, ob ein Rohrzucker reduzierende Zucker enthält oder nicht.

Von der Tatsache ausgehend, daß die reduzierende Wrkg. des Rohrzuckers auf alkal. Cu-Lsg. auf der Einw. der kaustischen Alkalien auf den Rohrzucker in der Hitze beruht, hat Vf. die Reaktionstemp. ermäßigt u. festgestellt, daß bei 60 bis 65°, selbst bei einer Dauer des Erwärmens bis zu 10 Min., reiner Rohrzucker in einer Menge von 10 g keinerlei reduzierende Wrkg. ausübt, während unter den gleichen Bedingungen Invertzucker, gleichgültig in welchen Mengen er vorhanden ist, seine reduzierende Wrkg. entfaltet. Auf diesem Unterschiede zwischen Rohrzucker und Invertzucker baut sich das neue Verf. auf. Es wird dabei derart verfahren, daß man in einem Becherglase von 100—125 ccm Inhalt die Fl. (z. B. 20 ccm alkal. Cu-Lsg. nach VIOLETTE, 20 ccm Zuckerlsg. [25^o/_{ig.}] u. 10 ccm W.) auf 60—62° erhitzt, dann 50 ccm k. W. zufügt, mischt und sofort durch ein Filter filtriert. Das Filter samt Nd. wird mit h. W. gewaschen und verascht. Von dem gefundenen Gewichte CuO wird das bei einem blinden Vers. mit reiner Rohrzuckerlsg. auf gleiche Weise erhaltene Gewicht des Glührückstandes in Abzug gebracht und der Unterschied durch Multiplikation mit 0,453 auf reduzierenden Zucker umgerechnet. Selbstverständlich ist die Menge des Cu-Nd. auch nach anderen Verff. zu bestimmen, z. B. durch Titration; wenn es sich dagegen um die Best. kleiner Mengen reduzierenden Zuckers handelt (z. B. 0,001 oder 0,002 g in 60 g Rohrzucker), zieht Vf. die angegebene Art u. Weise durch Wägung vor.

Für besondere Bestst. kann das Verf. colorimetrisch gestaltet werden, indem man die durch das gefällte Cu₂O auf einer Filterfläche bestimmter Größe erzeugte Färbung mit einer Farbenskala vergleicht u. daraus in bekannter Weise die jeweils vorliegenden Mengen reduzierender Substanz ableitet.

Wegen aller Einzelheiten und der Anwendungen auf die eingangs genannten Prodd. ist das Original einzusehen. (Vgl. auch Vf. Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 42. 522; C. 1913. II. 904.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 183—205. Oktober 1913.) RÜHLE.

H. Pellet, *Einfluß der reduzierenden Zucker auf die Bestimmung des Rohrzuckers mittels der warmen und kalten wässerigen Digestionsverfahren des Verfassers.* Nach eingehender Erörterung seiner eigenen Arbeiten u. derjenigen anderer hierüber gelangt Vf. zu folgenden Schlußfolgerungen: In der Mehrzahl der Fälle geben die beiden Verff. der k. und w. wss. Digestion dieselben Ergebnisse bei Best. der Polarisation. Wenn dagegen reduzierender Zucker in erheblicher Menge vorhanden ist, gibt die w. Digestion, wenn dabei das basische Bleiacetat vor dem Erhitzen zugesetzt wird, höhere Ergebnisse als die k. Digestion; geschieht dieser Zusatz dagegen nach dem Erhitzen, so sind die Ergebnisse beider Verff. einander fast gleich. Enthält die Rübe reduzierenden Zucker, so kann selbst die k. wss. Digestion eine höhere Polarisation geben, als der Menge des vorhandenen Rohrzuckers entspricht. Setzt man dagegen das basische Bleiacetat erst nach Beendigung der w. wss. Digestion zu, so ergibt sich, selbst bei Ggw. erheblicher Mengen reduzierenden Zuckers, die gleiche Polarisation wie bei der k. wss. Digestion. Das neutrale Bleiacetat gibt in allen Fällen, also auch dann, wenn stark veränderte Rüben vorliegen, bei der w. wss. Digestion, vor dem Erwärmen zugesetzt, Polarisationen, die denen der k. wss. Digestion entsprechen, sobald die Temp. bei der Digestion 80—85° nicht übersteigt; bei dem Zusatze des neutralen Bleiacetats nach der w.

wss. Digestion konnte Vf. bei vielen Verss. eine merkbare Zunahme der Rechtsdrehung feststellen.

Aus den angegebenen Gründen empfiehlt Vf. die alleinige Verwendung des neutralen Bleiacetats zur Reinigung der Fil., die bei Anwendung des Verf. der w. wss. Digestion auf die Unters. von Rüben, oder von Diffusionsäften usw., entfallen. Das Reagens soll durch Lösen von 300 g neutralen Bleiacetats in 1 l W. dargestellt werden; die Lsg. muß durch Zusatz einiger Tropfen verd. Essigsäure gegenüber empfindlichem Lackmuspapier neutralisiert werden. Diese Lsg. soll stets vor Ausführung der w. wss. Digestion zugesetzt werden. In gleicher Weise wird sich auch das neutrale Bleiacetat verwenden lassen zur Klärung der saturierten Säfte und der Sirupe bei Verfolgung ihrer Polarisationen und bei Feststellung von Verlusten durch Veränderung des Drehungsvermögens gewisser Stoffe unter dem Einflusse der Wärme u. des Alkalis. In allen Fällen werden bei Verwendung des neutralen Bleiacetats die Fehler viel geringer sein, auch bei Anwendung im Überschusse, als bei Gebrauch des basischen Bleiacetats, da ersteres das Drehungsvermögen gewisser Stoffe nur sehr wenig beeinflußt, während letzteres darauf von großer Einw. ist.

Vf. weist noch darauf hin, daß man bei Unterss. über die Best. reduzierenden Zuckers in den hier in Frage kommenden Lsgg. nicht die Ergebnisse vergleichen kann, die man erhält einerseits bei Unters. der Pülpe unveränderter, frischer Rüben, die mit Invertzucker versetzt wurde, und andererseits der Pülpe veränderter Rüben. Es beruht dies darauf, daß letztere bei Verwendung basischen Bleiacetats wechselnde Mengen des Reagenses neutralisiert, und daß somit jeweils wechselnde Mengen des ursprünglichen Reagenses auf die reduzierenden Zucker zur Anwendung gelangen. Wegen aller Einzelheiten der Erörterungen und der gegebenen Beispiele ist das Original einzusehen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 205—19. Oktober. 330—44. November 1913.)

RÜHLE.

H. Pellet, *Über die Bestimmung reduzierender Zucker im Diffusionsafte*. Es wird das Verf. nach VIOLETTE empfohlen. Danach werden 150 ccm Diffusionsaft mit 15 ccm einer Lsg. von 300 g neutralen Bleiacetats in 1 Liter versetzt u. filtriert; 100 ccm Filtrat werden dann mit 10 ccm einer k. gesättigten Na_2CO_3 -Lsg. gefällt und filtriert. Mit dieser Lsg. versetzt man tropfenweise aus einer Bürette 2 ccm einer im Sieden erhaltenen alkal. (KOH)Cu-Lsg. bis zur Entfärbung. Die 2 ccm der Cu-Lsg. entsprechen 0,010 g reduzierenden Zuckers. Hieraus und aus den verbrauchten ccm des geklärten Diffusionsaftes ist der Gehalt dieses an reduzierendem Zucker zu berechnen. Soll das gebildete Cu_2O gewogen werden, so muß man die Cu-Lsg. (25 ccm) und den geklärten Saft (50 ccm) zunächst mischen, nach einiger Zeit von dem entstandenen flockigen Nd. abfiltrieren und einen gemessenen Teil des Filtrates (60 ccm) nach dem Verf. des Vfs. (S. 295) während 10 Minuten auf 60—63° erhitzen. In gleicher Weise sind auch andere noch ungereinigte Säfte der Rübenfabrikation zu analysieren. Mitunter läßt sich dieses Verf. auch auf unreine Zuckerfabrikatsprodd. anwenden. (Vgl. Vf. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 886 u. Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 42. 522; C. 1913. II. 724 u. 904.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 344—45. Nov. 1913.)

RÜHLE.

Charles H. La Wall und Leroy Forman, *Der Nachweis von Zichorien in Abkochungen von Zichorien und Kaffee*. Verss. ergaben, daß natürlicher Kaffee im Mittel 1,79% Extrakt bei Abkochungen liefert, von dem 2,29% reduzierenden Zucker darstellt. Zichorien dagegen enthält 4,7—6,1% Extrakt mit 25,20—27,67% reduzierendem Zucker. Während eine Kaffeeverfälschung mit reichlichen Mengen Zichorien auf Grund der Extraktzahl kaum nachzuweisen ist, liefert die Best. des reduzierenden

Zuckers im Extrakt sehr gute Resultate. So gaben Zusätze von 5% Zichorie 4,62% reduzierenden Zucker im Extrakt, 10% ergaben 5,26% usw. Die Vff. kommen zu dem Schlusse, daß ein Gehalt von 3% reduzierendem Zucker im Extrakt die Ware dringend verdächtig der Verfälschung mit Zichorien macht. (Amer. Journ. Pharm. 85. 535—38. Dezember 1913.) GRIMME.

Loock, *Über quantitativen Blutnachweis*. Die bisherigen Verff. zur Entscheidung der bei einer Mordsache meist auftauchenden Frage nach der Größe der vergossenen Blutmenge sind mit mehr oder weniger großen Mängeln behaftet. Sie suchen diese Feststellung zu bringen teils aus der Gewichts-differenz der blutgetränkten und blutfreien Teile der Asservate, teils aus dem Unterschiede der Gewichte der mit Blut getränkten Teile vor und nach dem Auswaschen des Blutes. Bei beiden Verff. werden Stoffe als Blut angesprochen, die durch irgendwelche Begleitumstände mit dem Blute zusammen auf die Asservate gelangten oder sich in diesen bereits vor der Besudelung mit Blut befanden. Das dabei anzunehmende Verhältnis der Trockensubstanz des Blutes zu dessen Gesamtmenge von 1:5 kommt den tatsächlichen Verhältnissen nahe, kann sich aber, je nachdem es sich um Blut eines Mannes oder Weibes handelt, auf 1:4,7 bzgl. 1:5,7 verschieben.

Ein anderes Verf. beruht auf der colorimetrischen Best. des Blutfarbstoffs; es werden dabei die blutbefleckten Asservate mit W. oder Lsgg. von Borax, Soda u. a. ausgezogen. Abgesehen von anderen Mängeln haftet diesem Verf. noch der Mangel an, daß der Hämoglobingehalt des Blutes erheblich schwankt, bei anämischen Zuständen z. B. auf 40% vermindert werden kann. Das Verf. von MARX (Praktikum d. gerichtl. Medizin 1907) ist auf frisches Blut beschränkt; nach ihm werden die Asservate 24—28 Stdn. mit W. ausgelaugt u. dann die D. der Fl. bestimmt. Aus dieser, der Menge des zum Auslaugen benutzten W. und der D. des Blutes (1,055) soll die vorhandene Menge Blut berechnet werden. Auch die Best. des Hämatins (SCHULZ, Vrtljchr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 29. 1; C. 1905. I. 774) u. die Verwendung des biologischen Verf. (SCHULZ l. c.) kann nicht als zuverlässig bezeichnet werden; letzteres könnte auch nur bei frischem Blute Anwendung finden.

Vf. empfiehlt von der in dem jeweils vorhandenen Blute enthaltenen Menge Eiweiß auszugehen, die genau zu bestimmen ist. Außerdem schwankt der Gehalt des Blutes an Eiweiß nur innerhalb enger Grenzen (15—18%) u. beträgt im Mittel 16,5%. Es wurden die mit Blut getränkten Gegenstände (Baumwolle, Leinwand, Flanell, Wolle) zunächst mit 0,8%ig. NaCl-Lsg. ausgezogen, bis kein koagulierbares Eiweiß mehr in Lsg. ging, und darauf mit W. das Ausziehen beendet. Bei 5 Verff. konnten durch erstere 85,4—95,3% des angewandten Blutes ausgezogen werden, durch W. noch 1,8—3,7%, im ganzen 88,7—97,1% und im Mittel 94,26%. Die Menge des Eiweiß wird aus dem N-Gehalte der Auszüge (nach KJELDAHL bestimmt) berechnet und daraus die Blutmenge unter Benutzung der angegebenen Zahlen für die vorliegenden Zwecke genügend genau berechnet. Die bei der angegebenen Behandlung aus den Stoffen selbst (Baumwolle, Leinwand, Wolle) in Lsg. gehenden Mengen N sind gering u. nicht geeignet, die Zuverlässigkeit des Verf. in Frage zu stellen. Nach den Feststellungen des Vfs. bietet die quantitative Blutbest. nach dem angegebenen Verf. keine Schwierigkeiten, sofern es sich um verhältnismäßig frisches Blut handelt. Die Leichtigkeit der Löslichkeit des Blutes in 0,8%ig. NaCl-Lsg. u. W. nimmt mit steigendem Alter ab. Bei mehrere Jahre altem Blute empfiehlt sich bei nichtwollenen Stoffen Ausziehen mit 5%ig. KOH. Dies ist bei Wolle nicht möglich, da diese sich in 5%ig. KOH völlig löst u. in 1%ig. teilweise. Bei Feststellung der auf Wollstoffen vorhandenen Blutmengen ist der Gesamt-N des blutbefleckten sowie eines blutfreien Stoffteils gleicher Größe nach KJELDAHL zu bestimmen und der Unterschied des N-Gehaltes der Rechnung zu-

grunde zu legen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 423—30. 30/11. [29/10.] 1913. Düsseldorf.) RÜHLE.

A. Bömer, *Beiträge zur Kenntnis der Glyceride der Fette und Öle. VII. Ein neues Verfahren zum Nachweise von Talg in Schweinefett.* Nach in Gemeinschaft mit R. Limpricht (I. und II. Teil), sowie R. Krönig und J. Kuhlmann (III. Teil) ausgeführten Unterss. (Vortrag auf der 12. Hauptversammlung des Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Breslau am 6. und 7/6. 1913.) Nach einer Besprechung der bisherigen Untersuchungsverf. geht Vf. auf Grund seiner Arbeiten (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs. u. Genußmittel 25. 321; C. 1913. I. 1620) näher auf die Glyceride der gesättigten Fettsäuren des Schweinefettes u. der Talge ein (I. Teil); es wird auf die „Schmelzpunktdifferenzen“ des α - und β -Palmitodistearins u. der aus ihnen abgeschiedenen Fettsäuren verwiesen, die bei ersteren $5,2^\circ$, bei letzteren nur $0,1^\circ$ betragen, und die Löslichkeit der Glyceride in Ä. bestimmt zu: 100 ccm der bei 15° gesättigten Ätherlsg. der Glyceride enthielten:

Glyceride der Talge (Hammel)		Glyceride des Schweinefettes	
Tristearin	0,0205 g	—	—
β -Palmitodistearin	0,2386 g	α -Palmitodistearin	0,0662 g
Stearodipalmitin	1,3847 g	Stearodipalmitin	1,0216 g

Der Nachweis von Talg in Schweinefett auf Grund des Tristearin-gehaltes (II. Teil) ist zu wenig empfindlich, da sich danach nur Gemische mit 20% Talg u. mehr erkennen ließen, dagegen konnten die eingangs erwähnten „Schmelzpunktdifferenzen“ mit Erfolg zur Grundlage eines neuen Verf. für den Nachweis von Talg in Schweinefett genommen werden. Diese Schmelzpunktdifferenzen wurden für die bei den früheren Arbeiten des Vfs. (l. c.) hergestellten Glyceride u. deren Fettsäuren gefunden zu (III. Teil):

F. (korr.) der				
	Glyceride	Fettsäuren	Differenzen	
	(Sg)	(Sf)	(d = Sg — Sf)	
Glyceride des Schweinefettes	α -Palmitodistearin	$63,5^\circ$	$63,3^\circ$	$5,2^\circ$
	Stearodipalmitin	$58,2^\circ$	$55,2^\circ$	$3,0^\circ$
Glyceride der Talge	Tristearin	$73,0^\circ$	$70,5^\circ$	$2,5^\circ$
	β -Palmitodistearin	$63,3^\circ$	$63,2^\circ$	$0,1^\circ$
	Stearodipalmitin	$57,5^\circ$	$55,7^\circ$	$1,8^\circ$

Auf die Unterschiede in den Schmelzpunktdifferenzen der beiden Palmitodistearine sind offenbar im wesentlichen die Unterschiede zurückzuführen, die bei den natürlichen Glyceriden, bzgl. Glyceridgemischen des Schweinefettes und der Talge beobachtet werden und die Grundlage für das neue Verf. bilden. Insbesondere kommen für den Nachweis von Talg in Schweinefett die zwischen 61 u. 65° schmelzenden Glyceride in Frage.

a) Zur Darstellung der Glyceride wird wie folgt verfahren: 50 g des geschmolzenen und klar filtrierten Fettes werden in einem Becherglase von 150 ccm Inhalt in 50 ccm Ä. gel. u. die Lsg. bei 15° unter häufigem Rühren der Krystallisation überlassen. Der nach etwa 1 Stde. abgeschiedene Krystallbrei wird auf Wittscher Saugplatte scharf abgesaugt u. nochmals in gleicher Weise aus 50 ccm Ä. umkrystallisiert. Bei reinen Schweinefetten erhält man so meist bei 63 — 64° schmelzende Glyceride, während talghaltige Schweinefette in der Regel hierbei niedrigere Schmelzpunkte zeigen. Liegt F. unter 61° , so ist das Umkrystallisieren so lange zu wiederholen, bis ein über 61° liegender Glycerid-F. erhalten wird.

Bei sehr oleinreichen, weichen Fetten, die aus Ä. unter den angegebenen Bedingungen nur wenig Glyceride oder keine geben, läßt man entweder noch $\frac{1}{2}$ bis 1 Stde. bei 5–10° stehen, oder krystallisiert von vornherein aus einem Gemische von 3–4 Tln. Ä. + 1 Tl. A. oder besser aus möglichst wasserfreiem Aceton um. Bei letzterem empfiehlt sich eine zweite Krystallisation am besten aus Ä. zur sicheren Entfernung der oleinhaltigen Glyceride.

b) Zur Darstellung der Fettsäuren werden 0,1–0,2 g der nach a) gewonnenen Glyceride gleichmäßig verrieben und etwa die Hälfte davon mit 10 ccm farbloser, alkoh., etwa $\frac{1}{2}$ -n. KOH 5–10 Min. lang zum Sieden erhitzt. Die freien SS. werden wie üblich aus der angesäuerten Seifenlsg. mit Ä. ausgeschüttelt, die äth. Lsg. mit W. gewaschen, durch ein trockenes Filter filtriert und die SS. etwa $\frac{1}{2}$ –1 Stde. im Trockenschranke bei etwa 100° getrocknet. Die so erhaltenen Fettsäuren werden gleichmäßig verrieben und ihr F. gleichzeitig mit dem der anderen Hälfte der Glyceride, die nicht verseift wurde, bestimmt.

Ein Schweinefett ist als mit Talg (Rinds-, Hammel-, Preßtalg) oder anderen Fetten mit ähnlichen Schmelzpunktdifferenzen (gehärtete Öle [Pflanzenöle und Trane]) vermischt zu bezeichnen, wenn die „Schmelzpunktdifferenz“ (d) zwischen dem Schmelzpunkt des Glycerids (Sg) und dem der daraus dargestellten Fettsäuren (Sf) unterhalb folgender Grenzwerte liegt (die Tabelle des Originals steigt für Sg um 0,1° von 61–65° und fällt für je eine Steigung von Sg um 0,1 für d um 0,05 von 5,0–3,0):

Sg	61°	61,5°	62°	62,5°	63°	63,5°	64°	64,5°	65°
d	5,0	4,75	4,5	4,25	4,0	3,75	3,5	3,25	3,0

(im Auszuge wiedergegeben). Statt dieser Grenzzahlen kann bei allen zwischen 61 und 65° schmelzenden Glyceriden der Ausdruck Sg + 2d benutzt werden, der nach vorstehender Tabelle 71 beträgt. Wird ein Wert unter 71 gefunden, auch bei wiederholtem Umkrystallisieren der Glyceride aus Ä., so ist ein Zusatz von Talg oder eines sich ähnlich verhaltenden Fettes anzunehmen. Da in einem solchen Falle auch gehärtete Öle vorliegen können, so muß man zur Gewinnung eines zuverlässigen Urteiles über die Art des in dem Schweinefette vorhandenen Fremdfettes stets die Phytosterinacetatprobe mit dem neuen Verf. verbinden (vgl. BÖMER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 104; C. 1912. II. 945).

Alles nähere, insbesondere die theoretische Begründung des neuen Verf. ist im Originale einzusehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 559–618. 15/11. 1913. Münster i/W.) RÜHLE.

K. v. Buchka, *Die Untersuchung der Trinkbranntweine*. (Vortrag auf der 12. Hauptversammlung des Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Breslau am 6. und 7/6. 1913.) Kurze zusammenfassende kritische Besprechung der Untersuchungsverfahren für Branntweine. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 557–59. 15/11. 1913. Berlin.) RÜHLE.

L. Grünhut, *Die Begutachtung der Dessertweine*. (Vortrag auf der 12. Hauptversammlung des Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Breslau am 6. und 7/6. 1913.) Vf. gibt zunächst als Berichterstatteer des dazu eingesetzten Ausschusses Leitsätze, betr. die Begriffsbest. und die Grundsätze für die Beurteilung der Dessertweine, sowie betr. die Deutung der Ergebnisse der chemischen Analyse, und einige Abänderungsvorschläge des Ausschusses dazu und schließt eingehende Erläuterungen an. Der Vortrag entzieht sich im einzelnen der Wiedergabe in einem kurzen Referate. Auf die sich anschließende Aussprache und die durch sie

gewonnene Fassung der Leitsätze sei verwiesen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 498—535. 546—56. 15/11. 1913. Wiesbaden.) RÜHLE.

S. Rothenfußer, Über Glycerinbestimmung im Wein mit besonderer Berücksichtigung eines neuen einfachen Verfahrens. (Vortrag auf der 12. Hauptversammlung des Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Breslau am 6. und 7/6. 1913.) I. Best. von Glycerin in Weiß- und Rotwein mit bis zu 1%₀ Zuckergehalt. 50 ccm Wein werden mit 30 ccm Na₂CO₃-Lsg. (1:5) versetzt und 5 g reinstes krystallisiertes SnCl₂ zugegeben, nach einigen Minuten wird auf 250 ccm mit W. aufgefüllt und filtriert. 200 ccm (= 40 ccm Wein) Filtrat werden mit einer frisch hergestellten Mischung von 40 ccm Bleiessig und 20 ccm etwa 10%₀ig. NH₃ ohne zu schütteln vermengt, mit 10%₀ig. NH₃ auf 300 ccm gebracht und filtriert. 200 ccm Filtrat (= 26,66 ccm Wein) werden nach Zusatz von 5 ccm 10%₀ig. Na₂HPO₄-Lsg. und 6 g reinstem, entwässertem Na₂CO₃ in einer halbkugelförmigen Ni-Schale von 15 cm Durchmesser auf 50—60 ccm eingeengt, was in etwa 3/4 Stdn. erreicht ist. Ein geringer weißer Nd. ist ohne Bedeutung, die Lsg. soll aber nicht gelb gefärbt sein, was auf Ggw. von Zucker deuten würde, die vermieden werden soll. Die erhaltenen 50—60 ccm der Lsg. werden auf 100 ccm mit W. gebracht, auf etwa 25° abgekühlt und mit 10 g reinstem K₂CO₃ und nach erfolgter Lsg. mit 2 g KMnO₄-Pulver (D.A.B. 5) versetzt und ohne Erwärmen unter öfterem Umschütteln 3/4 Stdn. beiseite gestellt. Darauf wird überschüssiges KMnO₄ durch Zusatz 3%₀ig. H₂O₂ zerstört, auf 250 ccm mit W. aufgefüllt und filtriert. 220 ccm Filtrat (= 23,46 ccm Wein) werden mit 50 ccm 30%₀ig. Essigsäure zum Sieden erhitzt, 3 ccm CaCl₂-Lsg. (D. 1,1375 oder einer etwa 30%₀ig. Lsg.) zugesetzt und 5 Min. weiter gekocht. Das erhaltene Ca-Oxalat wird auf einem NEUBAUERSCHEN Pt-Tiegel mit Pt-Füllung (vgl. Original) gesammelt, in H₂SO₄ gel. und wie üblich mit KMnO₄ titriert. Aus den verbrauchten ccm KMnO₄-Lsg. läßt sich das Glycerin unmittelbar berechnen (1 Mol. Glycerin = 1 Mol. Oxalsäure).

II. Best. von Glycerin in Weinen mit einem Zuckergehalte bis etwa 6%₀. (Sherry, Portwein, Marsala usw.) 50 ccm Wein werden mit 15 ccm Na₂CO₃-Lsg. (1:5) und 2,5 g reinstem krystallisiertem SnCl₂ versetzt, nach etwa 5 Min. auf 250 ccm mit W. gebracht und filtriert. 220 ccm des Filtrats (= 44 ccm Wein) werden mit 5%₀ig. NH₃ auf 250 ccm gebracht und mit einem Gemische aus 100 ccm Bleiessig und 100 ccm etwa 10%₀ig. NH₃ in einem Mischzylinder versetzt. Es muß ein Überschuß an Pb-Salz vorhanden sein, wovon man sich durch Vornahme eines Probefiltrats (etwa 1 ccm) zu überzeugen hat. Es muß im Probefiltrate durch (NH₄)₂S ein schwarzer Nd. entstehen. Dann setzt man das kleine zum Probefiltrat benutzte Trichterchen samt Filter auf den Mischzylinder, gibt das Probefiltrat auf das Filter zurück, stößt dieses durch und spült mit 20 ccm kalt hergestellter 10%₀ig. (NH₄)₂CO₃-Lsg. nach. Der Inhalt des Mischzylinders wird dann mit 10%₀ig. NH₃ auf 500 ccm (= 44 ccm Wein) gebracht und filtriert. Das klare farblose Filtrat darf keine Reduktion gegen FEHLINGSche Lsg. zeigen. 250 ccm davon werden mit 5 ccm 10%₀ig. Na₂HPO₄-Lsg. und 6 g entwässertem Na₂CO₃ versetzt und wie unter I. angegeben weiter behandelt.

III. Best. von Glycerin in sehr zuckerreichen Weinen mit bis etwa 20%₀ Zuckergehalt. (Samos u. dgl.) Die Best. ist im wesentlichen dieselbe wie bei I. und II. angegeben. Zum Oxydieren genügt meist 1 g KMnO₄-Pulver. Bei außergewöhnlich zuckerreichen Weinen nehme man nur 40 oder 30 ccm Wein oder verdünne sie so weit, daß sie etwa 20%₀ Zucker enthalten. Saccharosehaltige Süßweine sind zuvor zu invertieren. — Bei Angabe des %₀-Gehalts der Gebrauchslsgg. sind stets g in 100 ccm gemeint. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 535—44. 15/11. 1913. München. Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrsg.- u. Genußmittel.) RÜHLE

B. Seibriger, *Analysengang der Bitterstoffbestimmung durch Kalteextraktion mit Tetrachlorkohlenstoff*. (Vgl. SEIBRIGER, Wehschr. f. Brauerei 30. 177; C. 1913. I. 2005.) Die genaue Analyse der Hopfenbitterstoffe wird folgendermaßen ausgeführt: 40 g der von Steinchen befreiten Durchschnittsprobe werden in einer Mühle zerkleinert. Die ersten Anteile (3—4 g) dienen zur Wasserbest., indem sie während 3 Stdn. auf 105° erhitzt werden. Außerdem wird noch eine Hilfswasserbest. ausgeführt, die zur Umrechnung des Bitterstoffs auf Hopfentrockensubstanz dient. Zur Bitterstoffbest. werden 10 g des Feinmehles in einem Zylinder von 400 bis 450 ccm und 25 cm Höhe mit kurzem Halse mit 200 ccm CCl_4 übergossen und 2 $\frac{1}{2}$ Std. geschüttelt. 100 ccm des klaren Filtrats werden mit 50 ccm neutralem A. gemischt und mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH gegen Phenolphthalein titriert. Die Ausrechnung erfolgt nach den Angaben LINTNERS. (Wehschr. f. Brauerei 30. 610. 6/12. 1913. Berlin. Rohstoff- u. Stickstoffabt. der Vers.- u. Lehranstalt f. Brauerei.)

SCHÖNFELD.

William Ringrose Gelston Atkins und Thomas Arthur Wallace, *Der kritische Lösungspunkt des Harns*. Nach einer kurzen Darlegung der Theorie der kritischen Lösungstemp. besprechen Vff. die Anwendung dieser Methode zur Harnunters. Die Prüfung einer großen Zahl von Harnen ergab, daß die Steigerung der kritischen Lösungstemp. R_c bei Gemischen von Harn-Phenol ungefähr 8 mal größer ist als die entsprechende Gefrierpunktserniedrigung Δ . Dies gilt in guter Übereinstimmung für Harn von normaler Konzentration, während in sehr verd. Harnen die kritische Lösungstemp. höher steigt und infolgedessen $R_c/\Delta > 8$. Dies gilt ebenso für außergewöhnlich starken Salzgehalt. Dagegen bedingt ein ungewöhnlich großer Gehalt an Harnstoff ein geringeres Ansteigen der Lösungstemp. Traubenzucker im Diabetikerharn hat in großer Menge denselben Effekt, doch ist derselbe nicht so auffallend. Da nach VON KORANYI (Ztschr. f. klin. Med. 1897 und Berl. klin. Wehschr. 1899) die Gefrierpunktserniedrigung eines normalen, aus einer gesunden Niere stammenden Urins $\Delta = 1,3—2,3^\circ$ ist, so ergibt sich für eine normale durchschnittliche Steigerung der kritischen Lösungstemp. $R_c = 11—16^\circ$. (Biochem. Journ. 7. 219—30. Mai [26/1.] 1913. Trinity College. Dublin.) FRANCK.

Gertrud Woker und Elisabeth Belencki, *Über die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit bei den Reduktionsproben des Traubenzuckers durch die Gegenwart von Metallen im Harn*. Als die wesentlichsten Ergebnisse der Unters. seien die folgenden hervorgehoben. Die BECHHOLDsche Angabe einer Beeinflussung der NYLANDERSchen Zuckerprobe durch Hg besteht wahrscheinlich zu Recht; doch handelt es sich wenigstens für Zuckerkonzentrationen von 0,37—0,75% dabei meist nicht um eine so weitgehende Hemmung, daß Zucker übersehen wird, sondern nur um eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Verzögerung der Rk. Auch andere Reduktionsproben des Traubenzuckers (Methylenblau, TROMMER usw.) scheinen einer Beeinflussung durch Hg zugänglich zu sein, teils in verzögerndem, teils in beschleunigendem Sinne. Nach den experimentellen Befunden müssen in jedem Harn entweder 2 Stoffe (oder Stoffgruppen) vorhanden sein, deren einer spezifisch beschleunigend auf die Rkk. der Glucose mit Methylenblau, Bism. subnit. und HgCl_2 einwirkt, während der andere die Reduktion des alkalischen CuSO_4 u. AgNO_3 spezifisch verzögert, oder es existiert ein einziger Stoff, der gegenüber den ersteren als spezifischer Beschleuniger, gegenüber den letzteren als spezifischer Verzögerer fungiert. — Die Reduktionsgeschwindigkeit der Glucose ist in beiden Fällen eine Funktion der Konzentration des Harns; auch die Farbe des Nd. bei der TROMMERschen Probe hängt von der Konzentration des Harns ab. Alkali beschleunigt nicht nur nach Maßgabe einer Konzentration den Verlauf der Reduktionen, sondern es können auch Änderungen im Alkalescenzgrad eine Umkehrung im Verhalten zweier

Proben bewirken. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 155. 45—67. 1/12. 1913. Bern. Inst. f. physik.-chem. Biol. d. Univ.) RONA.

J. F. Muster und Gertrud Woker, *Über die Geschwindigkeit der Reduktion des Methylenblaus durch Glucose und Fructose und ihre Verwendung in der Harnanalyse.* Fruchtzucker hat ein 6—7mal größeres Reduktionsvermögen gegenüber einer $\frac{1}{2}\%$ ig. Methylenblaulsg. als Glucose. Konzentriertere Methylenblaulsgg. als $0,5\%$ lassen sich ebensowenig wie verdünntere für die vergleichende Prüfung des Harns auf Glucose und Fructose heranziehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 155. 92—96. 1/12. 1913. Bern. Lab. f. physik.-chem. Biol. d. Univ.) RONA.

Harold B. Jensen, *Morphinbestimmung in Opiumpräparaten.* Auf Grund zahlreicher, an Tabellen erläuteter Verss. gibt Vf. nachstehende Methode zur Best. von Morphin: 100 ccm der Tinktur werden auf dem Wasserbade auf 25 ccm abgedampft in einer Porzellanschale, nach dem Erkalten vermischt man mit 3 g Ca(OH)_2 , spült in einen 102 ccm-Kolben über, fällt zur Marke auf und läßt $\frac{1}{2}$ Stde. stehen, wobei man in dieser Zeit 7—8 mal umschüttelt. Filtrieren, 50 ccm Filtrat mit 30 ccm Ä. u. 5 ccm A. (90% ig.) und 2 g NH_4Cl 30 Min. schütteln, über Nacht stehen lassen, äth. Fl. abfiltrieren, wss. Lsg. nochmals mit 15 ccm ausschütteln, erhaltene Lsg. durch dasselbe Filter filtrieren, mit 5 ccm Ä. nachwaschen, Filter an der Luft trocknen, wss. Lsg. durchgießen u. Filtrückstand mit 100 ccm morphingesättigtem W. auswaschen. Filter nebst Inhalt mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 schütteln, Lsg. mit W. verd. und mit $\frac{1}{20}$ -n. NaOH zurücktitrieren. Indicator Methylorange. (Pharmaceutical Journ. [4] 37. 876—77. 13/12. 1913. Lab. von EVANS, SONS, LESCHER and WEBB, Ltd.) GRIMME.

G. Fromme, *Über Bestimmung der Chinaalkaloide in Chinarinde.* Durch die Mitteilung von GAZE (Apoth.-Ztg. 28. 742; C. 1913. II. 1621) veranlaßt, hat Vf. die Methode von GAZE nochmals teils selbst nachgeprüft, teils von anderer Seite nachprüfen lassen. Es ergab sich, daß nur bei feinem Rindenpulver nach der GAZESchen und des Vfs. Methode gut übereinstimmende Resultate erzielt werden, daß aber bei Verwendung von größerem Pulver die Resultate des GAZESchen Verf. wenig befriedigten. (Apoth.-Ztg. 28. 1018—19. 10/12. 1913. Halle a. d. S.) DÜSTERBEHN.

Pontio, *Über eine direkte Methode zur Bestimmung des reinen Gummis im rohen Kautschuk.* Vf. befürchtet, daß das Verf. von MARQUIS u. HEIM (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 862; C. 1913. II. 1621) bei gewissen Kautschuksorten, in erster Linie den Parakautschuks, wegen ihrer teilweisen Unlöslichkeit in Chlf. nicht anwendbar sei. Es wird empfohlen, den Rohkautschuk in einem geeigneten Benzolhomologen h. zu lösen, die Lsg. h. zu filtrieren, das Filtrat, event. im Vakuum, zur Sirupkonsistenz einzudampfen u. den Sirup langsam in absol. A. oder Aceton einzugießen und so das Gummi auszufällen. — Die Methode von BUDE könnte wegen ihrer einfachen und bequemen Handhabung eine Zukunft haben. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 400—1. 14/12. 1913.) DÜSTERBEHN.

Droste, *Über die Bestimmung von Jodwasserstoff in der Jodtinktur und ein einfaches Mittel, den gebildeten HJ wieder in Jod überzuführen.* Zur Best. des freien HJ in der Jodtinktur diene das Verf. von BUDE (C. 1912. I. 1856) u. dasjenige von CARLES (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 75; C. 1913. II. 804). Die Methode von BUDE besteht darin, das freie Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. zu titrieren und dann in derselben Fl. die HJ durch $\frac{1}{10}$ -n. Lauge in Ggw. von Phenolphthalein zu bestimmen. Beide Verf. geben etwas zu hohe Werte. Bei dem Verf. von CARLES

dürfte der Grund hierfür in der geringen Wasserlöslichkeit des BaCO_3 u. in einer geringen Umsetzung des freien Jods mit diesem Ba-Salz zu suchen sein. Die letztere Fehlerquelle wird durch vorheriges Ausschütteln der Fl. mit Chlf. beseitigt. — Ein einfaches Mittel, den gebildeten HJ quantitativ zu zers. u. wahrscheinlich auch seiner B. vorzubeugen, ist das *Wasserstoffperoxyd*, welches im Sinne der Gleichung: $2\text{HJ} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{J}$ reagiert. In dieser Zers. des HJ durch H_2O_2 ist auch ein einfaches Verf. zur Best. des HJ in der Jodtinktur gegeben. (Pharmaz. Ztg. 58. 978—79. 6/12. 1913. Hannover.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

P. Rohland, *Die Endlaugen der Kaliwerke*. II. (Vgl. Chem. Ztg. 36. 1169; C. 1912. II. 1703.) Der Vf. bespricht die Verf. zur Reinigung der Endlaugen, welche auf Ersatz des Magnesiums durch Kalk beruhen, und kommt zu dem Resultat, daß bei Vergebung von Konzessionen zu neuen Kaliumsalzabbauten gefordert werden muß, daß Gelegenheit vorhanden ist, die Endlaugen in genügend verd. Weise in einen größeren Fluß zu leiten. (Chem. Ztg. 37. 1448. 25/11. 1913. Stuttgart.) JUNG.

Hugo Ditz, *Die Korrosion des Bleis im Kalkmörtel und das vermeintliche Peroxyd in dem der Luft ausgesetzten Kalkhydrat*. (Vgl. auch DITZ, Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 443; C. 13. II. 2009 und DITZ und KANHÄUSER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 456; C. 13. II. 2009.) Die Mitteilung von VAUBEL (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 423; C. 13. II. 724) wird einer kritischen Besprechung unterworfen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 596—98. 10/10. [25/8.] 1913. Anorg. Technolog. Lab. der Dtsch. techn. Hochsch. Prag.) JUNG.

W. Windisch, *Beiträge zur Brauwasserfrage*. In einer Reihe von Arbeiten erörtert Vf. die Bedeutung der Carbonate im Brauwasser und die Methoden, sie unschädlich zu machen, wobei eigene und fremde Unterss. herangezogen werden. (Wchschr. f. Brauerei 30. 209—11. 5/4. 225—29. 12/4. 239—41. 19/4. 310—13. 31/5. 378—81. 28/6. 513—16. 27/9. 1913.) KEMPE.

F. Schönfeld und S. Sokolowski, *Die diesjährigen Gersten und ihr Gehalt an Mineralstoffen*. Die Gersten des Jahres 1913 sind durch einen hohen Gehalt an Alkali gebundener Phosphorsäure charakterisiert (s. Tabellen im Original). Der Mineralstoffgehalt ist ausreichend, die Gersten sind stärkereich und eiweißarm. (Wchschr. f. Brauerei 30. 605—7. 29/11. 1913.) SCHÖNFELD.

F. Schönfeld, *Die Mineralbestandteile der diesjährigen Gersten*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Die Gersten des Jahres 1913 sind durch hohen Kalk- u. Kieselsäuregehalt gekennzeichnet. Zwischen CaO und MgO stellt sich dieselbe Beziehung ein, wie in früheren Jahren, indem der MgO -Gehalt doppelt so hoch ist, wie der Gehalt an CaO . (Wchschr. f. Brauerei 30. 609—10. 6/12. 1913.) SCHÖNFELD.

J. Leimdörfer, *Hydrierte Fette*. Um die Ursache des abweichenden Verhaltens der *hydrierten Fette* zu erforschen, hat der Vf. Verss. ausgeführt mit reinen, vom Katalysator gänzlich befreiten Fetten. Die Ergebnisse waren folgende: Der Chemismus der Stearinsäure ist in natürlichen und hydrierten Fetten gleich. Verschieden ist das *Stearin* in bezug auf Krystallisation, Licht- und Wärmewirkung und sonstige physikalische Eigenschaften. Im Vacuum aufbewahrt, ändern die

hydrierten Fette mit der Zeit ihren Geruch und Farbton. Bei Seife tritt nach der Verseifung ein herber Geruch auf, die Schaumfähigkeit ist gering usw. Beim Lagern der mit gehärtetem Fett zubereiteten Speisefette, bezw. beim Erhitzen, tritt ein unangenehmer Geruch auf. Es zeigt sich auch eine deutliche Schattierung von Farben, die sich vom Rande her nach der Mitte zu abwechseln. Das hydrierte Stearin muß demnach eine *allotrope Modifikation des Stearins* sein, die sich vom natürlichen durch ihren verschiedenen Energiegehalt unterscheidet. Das Gleiche gilt für die gehärteten Fette, und zwar können je nach dem Hydrierungsverfahren verschiedene allotrope Formen erhalten werden. Ähnliche Unterschiede werden wohl im physiologischen Verhalten auftreten. — Die Geschwindigkeit der Verseifungsreaktion ist beim hydrierten Fette, welches unter den gleichen Bedingungen, wie ein ähnliches natürliches Fett (Talg) verseift wird, bedeutend größer, als bei dem natürlichen Fette. Die Energien müssen also bei den beiden Fetten entweder formverschieden, oder auch verschieden an Intensität sein. — Die hydrierten Fette gehören der aktionsfähigeren Modifikation der Stearinsäure an, und es ist somit ein modifizierter Verlauf der Resorptions- und Ablaufreaktion im menschlichen Körper zu erwarten und eine gesundheitsschädliche Wrkg. der hydrierten Fette nicht ausgeschlossen. (Seifensieder-Ztg. 40. 1317—18. 3/12. 1913.)

SCHÖNFELD.

Sydney Herbert Higgins, *Die Dynamik des Bleichens*. Wenn das Bleichen darin besteht, daß der Sauerstoff des Hypochlorits auf den Farbstoff übertragen wird (Journ. Chem. Soc. London 101. 222; C. 1912. I. 1429), so müßte der Prozeß eine Rk. zweiter oder, bei einem großen Überschuß des Farbstoffs, erster Ordnung sein. Tatsächlich folgt nun die Abnahme des Gehaltes einer sehr verd. Chloralkalig. an Hypochlorit, gemessen durch Titration des aus KJ freigemachten Jods mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, nach dem Einbringen ungebleichter Leinwand oder mit Indigo gefärbter Baumwolle der Gleichung der monomolekularen Rk. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1816—21. Okt. 1913. Nr. Perth. Luncarty Bleachfield.) FRANZ.

C. Offerhaus, *Copperhill-Praxis im Verschmelzen von Kupfererzen nach dem Pyritverfahren*. Schilderung des Wesens des Pyritverfahrens (*Gleichzeitige Gewinnung von Kupfer und Schwefelsäure*) und seiner Durchführung in der Praxis (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 863—74. 8/11. 1913. Cöln-Kalk.) BLOCH.

A. v. d. Ropp, *Die Verschmelzung der gold- und silberhaltigen Kupfererze auf den Blagodatnywerken*. Bemerkung zur Mitteilung von ORTIN (vgl. Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 543. 586. 612. 799. 835; C. 13. II. 1780. 2178.) (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 874—76. 8/11. 1913.) BLOCH.

M. Ortin, *Die Verschmelzung der gold- und silberhaltigen Kupfererze auf den Blagodatnywerken*. Bemerkungen zu den Angaben von v. d. ROPP (vgl. vorstehendes Referat.) (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 876—78. 8/11. 1913.) BLOCH.

Hugo Mastbaum, *Über die Mistellweine*. Der Vf. bespricht die verschiedenen Ansichten über die Einfuhrfähigkeit von *Mistellweinen*, die Herst. derselben und die auf solche Weine bezüglichen Gesetze. (Chem.-Ztg. 37. 1557—59. 18/12. 1913. Lissabon.) JUNG.

Patente.

Kl. 6a. Nr. 268091 vom 14/12. 1911. [8/12. 1913].

Diamalt-Akt.-Ges., München, Verfahren zur Veredelung und Konservierung von Hefe mit Hilfe von Persalzen neutraler oder alkal. Rk., z. B. Natriumpercarbonat.

Kl. 8m. Nr. 268098 vom 16/3. 1911. [8/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 246288; frühere Zus.-Patt. 255253. 267473; C. 1913. I. 243.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung ätzbarer Färbungen auf Baumwolle, darin bestehend, daß man in den verwandten Monoazofarbstoffen zwischen die Diazotierungskomponente und die Kuppelungskomponente eine nach ihrer Ankuppelung noch weiterdiazotierbare Komponente einfügt.

Kl. 8m. Nr. 268398 vom 25/4. 1911. [15/12. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von festen haltbaren Schwefelfarbstoffleukoalkalipräparaten, darin bestehend, daß man Schwefelfarbstoffe mit Reduktionsmitteln, wie Glucose oder deren Ersatzmitteln, oder mit Hydrosulfiten bei Ggw. von Alkali, und zwar ohne oder mit Überschuß an Glucose oder deren Ersatzprodd., zur Trockne verdampft.

Kl. 8m. Nr. 268542 vom 11/3. 1913. [23/12. 1913].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Erzeugung von Eisfarben auf Baumwollgarn, Copsen, Kreuzspulen oder loser Baumwolle, darin bestehend, daß man das mit der Lsg. eines 2,3-Oxynaphthoesäurearylids imprägnierte Baumwollgut ohne zu trocknen mit nicht sulfierten Diazoverbb., mit Ausnahme derjenigen aus Diaminodiphenyldialkyläthern, behandelt.

Kl. 12h. Nr. 268061 vom 22/8. 1912. [8/12. 1913].

Schott & Gen., Glaswerk, Jena, Verfahren zur Herstellung von Elektroden, deren metallische Zuleitung durch einen Glasmantel vor der Einwirkung des Elektrolyten geschützt ist. Der Mantel wird von einem Glaskörper gebildet, der in weichem Zustande in eine sich allmählich oder sprungweise erweiternde Aussparung der Elektrode eingepreßt wird, derart, daß beide Körper unlösbar miteinander verbunden werden.

Kl. 12b. Nr. 268410 vom 3/3. 1910. [15/12. 1913].

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Berlin, Verfahren zur Ausführung endothermischer Gasreaktionen, dadurch gekennzeichnet, daß der zwischen zwei oder mehreren gegenüberstehenden, in einem zylinderförmigen Ofen peripher angebrachten, in einer Ebene liegenden Elektroden gebildete Flammenbogen durch heftige wirbelförmige Bewegung der zu behandelnden Gase in der Weise seitlich zerblasen wird, daß die Lichtbogen sich zu einer geschlossenen, von den Gasen durchströmten scheibenförmigen Flamme ausbreiten. In der Patentschrift ist die Darst. von Stickoxyden aus Luft angeführt.

Kl. 12i. Nr. 268062 vom 3/11. 1912. [6/12. 1913].

Anton Messerschmitt, Stolberg, Rhld., Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff durch abwechselnde Oxydation und Reduktion von Eisen, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsgefäße von außen und innen, direkt und indirekt be-

beizbar sind. Durch die Innenbeheizung werden auch den sonst kalt bleibenden, von den Eisenwandungen der Kammer entfernten Partien die zur Durchführung der Reaktion nötigen Wärmemengen zugeführt, so daß ein sehr großer Kammerquerschnitt gewählt werden und somit in einer einzigen Kammer eine sehr große Wasserstoffausbeute erzielt wird. Durch die kombinierte Innen- und Außenbeheizung ist ferner ein sehr rasches Aufheizen des Reaktionsmaterials möglich.

Kl. 12i. Nr. 268339 vom 18/10. 1912. [12/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 267594; C. 1914. I. 197.)

Anton Messerschmitt, Stolberg, Rhld. *Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff durch abwechselnde Oxydation und Reduktion von Eisen.* Der ringförmige Zersetzerraum wird von außen durch die Schachtmauer begrenzt und steht mit dem von ihm eingeschlossenen Heizraum unmittelbar in Verbindung.

Kl. 12k. Nr. 268185 vom 7/5. 1911. [9/12. 1913].

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Ammoniumsulfat durch Zersetzung von Kalkstickstoff mittels Wasserdampfes* und unter steter Zuführung des mit Wasser angerührten Kalkstickstoffs. Das Abtreiben des Ammoniaks und dessen Bindung werden bei derartigen Druck- u. Temperaturverhältnissen vorgenommen, daß der angewendete Ammoniakträger (Dampf, Gas) nach Verlassen des Sättigungsbades unter entsprechender Wärmezufuhr immer wieder durch die Abtreibevorrichtung geleitet werden kann.

Kl. 12k. Nr. 268277 vom 1/7. 1911. [11/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263692; C. 1913. II. 1261.)

Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung von cyan-, bezw. cyanwasserstoffhaltigen Gasen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthaltenden Gasmischungen im elektrischen Lichtbogen.* Es hat sich gezeigt, daß gewisse Metalle oder Metallverb., wenn sie in dem Lichtbogen zur Verdampfung kommen, die Eigenschaft besitzen, die B. von *Blausäure* günstig zu beeinflussen, so daß die Ausbeute ganz erheblich gesteigert werden kann. Als solche Metalle haben sich Kupfer, Eisen und die Verb. dieser Metalle erwiesen.

Kl. 12k. Nr. 268497 vom 19/2. 1911. [19/12. 1913].

Emil Collett und Moritz Eckardt, Kristiania, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsulfat,* dadurch gekennzeichnet, daß zunächst durch direkte Vereinigung von Ammoniak und schwefliger S. bei Ggw. von W. eine Lsg. von neutralem Ammoniumsulfat hergestellt wird, welche sodann für sich (in einem anderen Apparatsystem), gegebenenfalls unter Erwärmung, mit Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen unter gleichzeitiger Zufuhr von Ammoniak entsprechend der fortschreitenden Oxydation des Sulfits behandelt wird.

Kl. 12i. Nr. 268282 vom 7/3. 1912. [12/12. 1913].

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, und Anton Messerschmitt, Stolberg, Rhld., *Verfahren zur Verarbeitung sulfathaltiger, aus natürlichen Gesteinen gewonnener Ätzalkalilauge* auf reine Kali- oder Natronsalze, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Konzentrieren und geeignetes Abkühlen der Lauge die Sulfate abscheidet und die Lauge dann in bekannter Weise auf reine Kali- und Natronsalze weiter verarbeitet.

Kl. 12i. Nr. 268450 vom 15/2. 1913. [17/12. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., An Ruhr-

vorrichtungen in Sulfatöfen angeordnete Kratzer und Schaber. Durch die Verwendung von feuer- und säurebeständigen Steinen als Kratzer, Schaber u. dgl. in Sulfatöfen mit Rührwerk wird die Betriebsdauer eines solchen Ofens um ein Vielfaches der bisherigen verlängert.

Kl. 12m. Nr. 268532 vom 6/6. 1909. [19/12. 1913].

Charles Rollin and The Hedworth Barium Co. Limited, Newcastle-on-Tyne, Engl., *Verfahren zur Herstellung von praktisch wasserfreiem, amorphem, reinem Bariumhydrat*, dadurch gekennzeichnet, daß technisch reines, krystallisiertes Bariumhydrat in verhältnismäßig dünnen (z. B. 5–8 cm) Schichten bei Temp. von ungefähr 160–200° in einem Vakuum von etwa 457–508 mm Quecksilbersäule erhitzt wird.

Kl. 12o. Nr. 268099 vom 3/11. 1912. [6/12. 1913].

Ludwig Claisen, Godesberg a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von C-Allylphenolen und ihren Analogen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3157–66; C. 1912. II. 2097–99.) Die aus den O-Allylphenolen, ihren Analogen und Kernsubstitutionsprodd. durch Erhitzen auf höhere Temp. dargestellten Isomeren sollen zur Herst. von Farbstoffen und für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 268100 vom 9/8. 1912. [8/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255519; C. 1913. I. 476.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Isopren.* Es wurde gefunden, daß sich auch die nach Patent 267553 (S. 199) erhältlichen *Methylbutenolester* vorteilhaft in *Isopren* überführen lassen, wenn man sie in Dampfform bei höherer Temp. mit Mitteln behandelt, welche katalytisch S. abzuspalten vermögen, nämlich vor allem Tonerde, dann auch Bariumchlorid, Nickelchlorid usw. Auch hier ist es zweckmäßig, unter vermindertem Druck zu arbeiten. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von *Methylbutenolacetat*.

Kl. 12o. Nr. 268101 vom 11/2. 1913. [9/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255519; früheres Zus.-Pat. 268100; s. vorst. Ref.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Isopren.* Es hat sich gezeigt, daß auch die *Methylbutenoläther*, wie solche bei der Einw. von alkoh. Kalium auf *2,4-Dibrom-2-methylbutan*, $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$, oder *3-Brom-2-methylbuten(2)*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CBr}\cdot\text{CH}_2$, entstehen, bei analoger Behandlung *Isopren* liefern. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung des aus *2,4-Dibrom-2-methylbutan* und alkoh. Kalium erhältlichen ungesättigten Äthers vom Kp. 120–125°, sowie des aus *3-Brom-2-methylbuten(2)* und alkoh. Kalium erhältlichen ungesättigten Äthers vom Kp. 110–115°.

Kl. 12o. Nr. 268102 vom 19/11. 1912. [8/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 251216; C. 1912. II. 1244.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Isopren*, darin bestehend, daß man an Stelle von *as-Dimethylallen* *Isopropylacetylen* bei höherer Temp. und zweckmäßig im Vakuum über Tonerden oder tonerdehaltige Materialien leitet.

Kl. 12o. Nr. 268172 vom 20/9. 1912. [9/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 250264; früheres Zus.-Pat. Nr. 254345; C. 1913. I. 196.)

Heinrich Bart, Bad Dürkheim, *Verfahren zur Darstellung von organischen Arsenverbindungen*, darin bestehend, daß man in alkal. Lsg. bei Ggw. von Kata-

lysatoren, z. B. Metallen, wie Kupfer, Silber, Nickel, Kobalt usw. oder deren Verbb., arsenige S. und ihre Salze oder Verbb., die eine Gruppe $\text{As}(\text{OK})_2$, bezw. —As:O enthalten, auf aromatische *Diazoverbb.* einwirken läßt. Der technische Fortschritt liegt darin, daß die Entw. des Stickstoffs schon bei niederer Temp. vor sich geht, so daß weniger Nebenprodd. gebildet und die *Arsinsäuren* oft in noch reinerer Form erhalten werden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Überführung des (aus *5-Nitro-2-oxyphenylamin* durch Acidylierung der Aminogruppe mit Chlorkohlensäureester und nachfolgendes Reduzieren dargestellten) *5-Amino-2-oxyphenylurethans*, F. 130°, in *p-Oxy-m-carboxäthylaminophenylarsinsäure*, Krystalle (aus W.), l. in Soda, unl. in SS., l. in Methyl- und Äthylalkohol, unl. in Ä. und Bzl. — *p-Aminophenol* liefert *p-Oxyphenylarsinsäure*.

Kl. 12o. Nr. 268308 vom 24/2. 1912. [11/12. 1913].

C. Ruder & Co., Hamburg-Wandsbeck, *Verfahren zur Darstellung eines Gemisches von Camphen und Isobornylacetat aus Pinenchlorhydrat oder pinenchlorhydrathaltigen Ölgemischen* durch Erhitzen mit einer Fettsäure und fettsaurem Zink, dadurch gekennzeichnet, daß man nach erfolgter Entchlorung ein zweites Salz der entsprechenden Fettsäure in solcher Menge zusetzt, daß dadurch alles bei der Rk. entstandene Chlorzink unter B. des betreffenden Metallchlorids zu fettsaurem Zink regeneriert wird. Man kann auch nach erfolgter Entchlorung ein Metalloxyd in solcher Menge zusetzen, daß dadurch alles bei der Rk. entstandene Chlorzink in ein solches Metallchlorid übergeführt wird, welches keine kondensierenden Eigenschaften besitzt. Das entchlorte Prod. besteht aus einem Gemisch von *Camphen* und *Fettsäureisobornylester*. Es ist völlig frei von Kondensationsprodd.

Kl. 12o. Nr. 268340 vom 14/12. 1912. [12/12. 1913].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Allylhaloiden*. Die für die Darst. anderer, technisch verwendbarer Allylverbb. wichtigen Haloidäther des Allylalkohols lassen sich leicht in der Weise gewinnen, daß man die Ester, wie Allylformiat, Allylacetat, Allyloxalat usw., event. unter Zusatz einer konz. Halogenwasserstoffsäure mit gasförmigem Halogenwasserstoff sättigt und erhitzt. Besonders gute Ausbeuten werden erzielt, wenn das Erhitzen im Autoklaven stattfindet, oder wenn man den Halogenwasserstoff unter Zusatz gewisser Katalysatoren, z. B. der Zinkhaloidsalze, auf die sd. oder mäßig erhitzten Allylester einwirken läßt. Eine Addition von Halogenwasserstoff an die doppelte Kohlenstoffbindung, die sonst leicht eintritt, findet unter den erwähnten Bedingungen nicht statt, so daß die Ausbeuten an den Allylhaloidäthern fast quantitativ sind. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Allylchlorid* und *Allylbromid* aus *Allylformiat* und aus *Allylacetat*.

Kl. 12o. Nr. 268451 vom 28/12. 1911. [16/12. 1913].

Chemische Fabrik von Heyden, Aktiengesellschaft, Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Stibinverbindungen, aromatischen Stibinoxyden und deren Derivaten*. Es wurde gefunden, daß man durch Einw. von Reduktionsmitteln auf aromatische *Stibinsäuren* Verbb. erhalten kann, welche den Rest der Antimonsäure in reduzierter Form enthalten, u. daß man durch passende Wahl der Reduktionsmittel, ihrer Menge u. der Reaktionsbedingungen die Reduktion bis zu verschiedenen Stufen treiben kann. Enthalten die zu reduzierenden Verbb. noch eine oder mehrere Nitrogruppen im arom. Kern, so können diese je nach Wahl des Reduktionsmittels erhalten bleiben oder gleichzeitig mit reduziert werden. — Das aus *Phenylstibinsäure* u. Hydrosulfit dargestellte *Stibinobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Sb}\cdot\text{Sb}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, ist ein hellgelbes Pulver, krystallisiert aus Chlf., unl. in W., ll. in Eg.; gibt mit

Wasserstoffsperoxyd in Eg.-Lsg. Phenylstibinsäure. — *m-Nitrophenylstibinsäure*, aus Phenylstibinsäure und Salpeterschwefelsäure, gibt mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure das salzsaure Salz des *m-Aminophenylstibinchlorürs*, $C_6H_4(NH_2 \cdot HCl) \cdot SbCl_2$, Krystalle (aus salzsäurehaltigem, wss. Methylalkohol), F. 215°, zll. in W. u. Methylalkohol, l. in A., unl. in Aceton. Die wss. Lsg. gibt mit Natronlauge *m-Aminophenylstibinoxyd*, dicke, gallertartige M., l. in SS.; aus der Lsg. in der äquivalenten Menge Schwefelsäure fällt A. krystallinisches Sulfat. Die Base besitzt intensive Reizwrgk. auf die Schleimhäute; sie wird durch Wasserstoffsperoxyd zur *m-Aminophenylstibinsäure* oxydiert, diese bildet ein weißes, in Alkalien u. in SS. l. Pulver; durch einen Überschuß von Salzsäure wird ein krystallinisches Chlorhydrat abgeschieden. — Das *m-Aminophenylstibinchlorür* gibt mit Natriumhydrosulfit, Magnesiumchlorid und Natronlauge *Di-m-aminostibinobenzol*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot Sb : Sb \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, ein hellgelbes Pulver; unl. in W. und Alkalien, es ist zunächst unverändert l. in Essigsäure, die klare Lsg. wird bald braun; Mineralsäuren bewirken tiefgreifende Veränderung. Trägt man die Verb. in verd. Salzsäure ein, so wird der gelbe Körper sofort braun und schließlich schwarz. Unter Abspaltung von elementarem Antimon wird das Molekül teilweise zerstört. Durch Auflösen in Weinsäure und Wiederausfällen mit Alkali kann die Verb. gereinigt werden. — *p-Oxy-m-nitrophenylstibinsäure* liefert mit Natronlauge und Natriumhydrosulfit *p,p'-Dioxy-m,m'-diaminostibinobenzol*, rotbrauner Nd., wird an der Luft weiß; ll. in wss. Alkalien und SS., diese wirken aber bald weiter ein. Die Hydroxylgruppe ist mit Eisenchlorid, die Aminogruppe durch Diazotieren u. Kuppeln nachweisbar. Auch läßt sich die Verb. acylieren, in Aldehydverb. überführen usw. Durch Wasserstoffsperoxyd wird die alkal. Lsg. sogleich entfärbt. — Salzsaures *m-Aminophenylstibinchlorür* wird auch durch unterphosphorigsaures Natron in wss. Lsg. in *Di-m-aminostibinobenzol* übergeführt.

Kl. 12o. Nr. 268452 vom 13/6. 1912. [17/12. 1913].

Armin Hochstetter, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Kohlensäureestern* aus mehrwertigen Alkoholen, abgesehen von Glycerin, aus Oxyaldehyden u. Oxyketonen aus der Gruppe der *Kohlenhydrate*, dadurch gekennzeichnet, daß man die erwähnten Ausgangsstoffe mit Phenolcarbonaten auf eine Temp. von etwa 130° erhitzt, wobei als Lösungsmittel ein- oder mehrwertige Phenole zugesetzt werden können. *Resorcin* z. B. löst in hohem Prozentsatz *Mannit*, *Rohrzucker*, ja selbst *Stärke* und *Cellulose*. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der Carbonate von *Rohrzucker*, *Traubenzucker*, *Mannit* und von *Stärke*. Die dargestellten Kohlensäureester der mehrwertigen Alkohole, Oxyaldehyde u. Oxyketone sind relativ hochschmelzende oder überhaupt ohne Zers. nicht mehr schmelzbare Verb., in den gebräuchlichen Lösungsmitteln meistens wl. Eg., Methylalat, Formamid sind in der Hitze noch die besten Lösungsmittel. Traubenzuckercarbonat, das sich aus den genannten Lösungsmitteln gut krystallisieren läßt, ist auch in h. W. l. Von W. werden alle Carbonate beim längeren Kochen unter Abspaltung von Kohlensäure unter Rückbildung des ursprünglichen Körpers jedoch nur sehr schwierig verseift. Die beschriebenen Carbonate sollen technische und pharmazeutische Verwendung finden, die der genießbaren Zucker und Kohlenhydrate event. auch als diätetische Präparate u. in der Nahrungsmittelindustrie.

Kl. 12o. Nr. 268621 vom 14/11. 1912. [22/12. 1913].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Estern aromatischer Carbonsäuren*. Es hat sich gezeigt, daß die Umsetzung carbonsaurer Salze mit Alkoholhalogeniden meist glatter verläuft, wenn man sie in Ggw. organischer Basen ausführt. Als geeignete Basen sind beispiels-

weise genannt Trialkylamine, Pyridin, Chinolin, Piperidin, ferner Dimethylanilin, Anilin selbst usw. Es genügen schon sehr kleine Zusätze dieser Basen für die beschriebene Wrkg. Statt der Salze der Carbonsäuren können auch die freien Carbonsäuren oder innere Salze solcher (wie sie z. B. in manchen Phthaleinfarbstoffbasen vorliegen) unter Zusatz von basischen Mitteln benutzt werden. — Die erhaltenen Ester können zur Darstellung von Farbstoffen u. pharmazeutischen Präparaten verwendet werden. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Benzylbenzoat*, Kp. 316—317°, aus Kaliumbenzoat, Benzylchlorid und Trimethylamin bei 95—100°, von *Isoamylbenzoat* aus Isoamylbromid, Kaliumbenzoat und Pyridin bei 120—125°, von *Diäthylrhodaminbenzylester* aus Diäthylrhodamin, Kaliumcarbonat, Benzylchlorid u. Triäthylamin; durch Fällen der salzsauren Lsg. mit Kochsalz erhält man das Chlorhydrat des Diäthylrhodaminbenzylesters als metallisch glänzende M., ll. in W. u. A. mit blauroter Farbe und lebhafter grügelber Fluorescenz; die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist zitronengelb; aus der wss. Lsg. fallen Alkalien den freien Benzylester in ziegelroten Flocken. — Das Kaliumsalz der *Anthrachinon-2-carbonsäure* gibt mit Chloressigsäureäthylester und Triäthylamin bei 140—145° *2-Anthrachinonylcarbonylglykolsäureäthylester*, unl. in W., verd. SS. und Alkalien, ziemlich ll. in h. A., Eg. u. Bzl., aus denen er beim Abkühlen in feinen, schwach gelblichen Nadelchen, F. 139—140°, krystallisiert; seine Lsg. in konz. Schwefelsäure ist zitronengelb. — *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurebenzylester*, aus 1-chloranthrachinon-2-carbonsaurem Kali, Benzylchlorid u. Pyridin, bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln, F. 135—136°; unl. in W., verd. SS. u. Alkalien, wl. in k. A., Ä., Eg.; leicht in kochendem Eg. und höher sd. Lösungsmitteln; in konz. Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe unter Verseifung.

Kl. 12o. Nr. 268658 vom 14/9. 1912. [24/12. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines substituierten Diaminodiphenylharnstoffs*. Bei der Einw. von Phosgen auf p-Phenylendiamin erhält man komplizierte, für die Herstellung von Farbstoffen wertlose Prodd. Es wurde gefunden, daß bei Anwendung von *2.6-Dichlor-p-phenylendiamin* oder dessen Salzen die Umsetzung einfach und einheitlich verläuft. Es bildet sich *Tetrachlordiaminodiphenylharnstoff*, welcher ein wichtiges Zwischenprod. ist zur Gewinnung von Farbstoffen. Der Harnstoff ist in W. u. A. swl., ebenso in verd. SS. Mit Nitrit u. Salzsäure gibt er eine ziemlich wl. gelbe Diazoverb.

Kl. 12p. Nr. 268787 vom 1/9. 1912. [30/12. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Carbazolmonosulfosäure und deren Salzen*. Es wurde gefunden, daß man *Carbazolmonosulfosäure* leicht u. in guter Ausbeute erhält, wenn man Carbazol für sich mit der ungefähr 1 Mol. entsprechenden Menge Schwefelsäure in Form von Monohydrat oder gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure, am besten im Vakuum, auf Temperaturen zwischen 70 u. 170° erhitzt u. die filtrierte Lösung der Schmelze mit Mineralsäuren oder Salzlösungen fällt. Statt dergestalt die freie Monosulfosäure abzuschcheiden, kann man auch nach dem Neutralisieren ihre Alkali- oder Erdalkalisalze aussalzen. Durch diese Schwerlöslichkeit in Säuren und in Salzlösungen unterscheiden sich die freie Monosulfosäure und ihre Salze scharf von den höher sulfurierten Produkten. Die freie Säure ist ll. in W., Aceton, beim Erhitzen färbt sie sich gegen 200° dunkel ohne zu schmelzen. Unter Salzsäure erhitzt schmilzt sie, um beim Erkalten wieder krystallinisch zu erstarren. K-, Na- und NH₄-Salz sind in W. ll., aber durch anorganische Salze aussalzbar. Ba-Salz, swl. in W. u.

Essigsäure. Ca-Salz, ll. in W. Pb-Salz, wl. in W., l. in Essigsäure. Zn-Salz, wl. in W., l. in Essigsäure.

Kl. 12p. Nr. 268830 vom 30/3. 1913. [5/1. 1914].

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Chinolyketonen, darin bestehend, daß man Chinolincarbonsäureester und Ester der allgemeinen Formel $R_1 \cdot CH_2COOR_2$, ($R_1 =$ Wasserstoff oder Alkyl F; $R_2 =$ Alkyl) mit alkalischen Kondensationsmitteln, wie Natriumäthylat, behandelt und die so gebildeten β -Ketonsäureester nach den üblichen Methoden in Chinolyketonen überführt. 4-Chinolylessigsäureäthylester, durch Erhitzen von Chinolin-4-carbonsäureäthylester mit Essigsäureäthylester und Natriumäthylat in Bzl., gelbes Öl, das sich unter einem Druck von 9 mm nicht unzersetzt destillieren läßt. Das saure Sulfat ist wl. in A. u. verd. H_2SO_4 . Beim Erhitzen mit 25%iger H_2SO_4 liefert der Ester 4-Chinolylmethylketon, Kp. 153 bis 155°. 6-Methoxychinolyl-4-propionsäureäthylester, beim Erwärmen von 6-Methoxychinolin-4-carbonsäureäthylester (Chininsäureäthylester) mit Propionsäureäthylester u. Natriumäthylat in Bzl., bildet ein öliges Sulfat. Pikrat, feine gelbe Nadeln aus A., F. 137—138°. Pikronolat, verfilzte orangegefärbte Nadeln, zersetzt sich bei etwa 136°. Beim Erhitzen mit 25%iger H_2SO_4 liefert der Ester das 6-Methoxychinolyl-4-äthylketon, lichtgelbe Nadeln aus Lg., F. 57—58°, ll. in A., Ä. 6-Methoxychinolyl-4-essigsäureäthylester, aus 6-Methoxychinolin-4-carbonsäureäthylester und Essigsäureäthylester beim Erhitzen mit Natriumäthylat in Bzl., Krystalle aus verd. A. oder Lg., F. 79—80°. Beim Erwärmen des Esters mit 25%iger H_2SO_4 entsteht das 6-Methoxychinolyl-4-methylketon.

Kl. 12p. Nr. 268931 vom 26/3. 1913. [8/1. 1914].

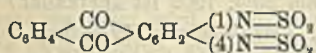
Adolf Kaufmann, Genf, Verfahren zur Darstellung von Aminoketonen der Chinolinreihe, dadurch gekennzeichnet, daß man diejenigen Chinolyl-4-ketone, welche der Carbonylgruppe benachbart eine Methyl- oder Methylengruppe enthalten, nacheinander mit Halogen oder halogenentwickelnden Mitteln mit primären oder sekundären aliphatischen Aminen behandelt. 6-Äthoxychinolyl-4-brommethylketon, aus 6-Äthoxychinolyl-4-methylketon in konz. HCl und Bromdampf, gelbe Würfel aus A., filzige Nadeln aus Lg., F. etwa 104—105° (zers.), Chlorhydrat, grobe schwefelgelbe Nadeln die sich bei etwa 190° zersetzen. Bromhydrat, gelbe Spieße, die sich bei 204° zersetzen. Bromhydrat des 4-Brommethylchinolyketon, aus Methylchinolyketon in Schwefelkohlenstoff und Brom, Krystalle, F. 200—210°. Chlorhydrat des 6-Äthoxychinolyl-4-chlormethylketon, weißes Krystallpulver. Bromhydrat des 6-Äthoxychinolyl-4-bromäthylketons, gelbe Krystalle, die sich bei etwa 208° zersetzen. 6-Äthoxychinolyl-4-piperidylmethylketon, aus 6-Äthoxychinolyl-4-brommethylketon in Bzl. u. Piperidin, gelbe Kryställchen aus verd. A., F. 156—157° (unkorr.), ll. in organischen Fl. und verd. SS., wl. in W. 6-Äthoxychinolyl-4-diäthylaminomethylketon, aus 6-Äthoxychinolyl-4-brommethylketon und Diäthylamin in A., gelbe Nadeln aus Lg., F. 130—131°; Bromhydrat, gelbe Nadeln, die sich bei ca. 187° zersetzen. 6-Äthoxychinolyl-4-monomethylaminomethylketon, aus dem Bromhydrat des 6-Äthoxychinolyl-4-brommethylketon und Methylamin in A., gelbe Nadeln, F. etwa 180°. Chlorhydrat des 6-Äthoxychinolyl-4-piperidyläthylketon, aus 6-Äthoxychinolyl-4-bromäthylketon und Piperidin in Ä. u. Versetzen des Filtrats vom bromwasserstoffsäuren Piperidin mit konz. alkoholischer Salzsäure, F. 162°. Die neuen Aminoketone besitzen neben hervorragenden antipyretischen Eigenschaften teilweise gefäßkontrahierende und blutdrucksteigernde und anaesthesierende Wrkg. Bei der Reduktion gehen sie in Alkoholbasen über, denen ebenfalls eine hervorragende physiologische Wrkg. zukommt.

Kl. 12 p. Nr. 268968 vom 22/6. 1909. [7/1. 1914].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, Verfahren zur Darstellung von alkalischen Albumosesilberverbindungen, darin bestehend, daß man Albumose oder Albumoselsg. mit Silberammoniakverbb. vereinigt, die Lsg. zur Trockne bringt oder aus ihr die neuen Silberverbb. durch geeignete Mittel ausfällt. Man kann auch so verfahren, daß man Albumose in Ammoniak, ein Silbersalz hinzusetzt und dann eindampft oder ausfällt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von *Silbernitrat-, Silbersulfat-, Silberphosphat-, Silberoxyd-, Silbercarbonat- und Silberchloridammoniakalbumose.*

Kl. 12 q. Nr. 268592 vom 3/10. 1912. [20/12. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln u. Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureverbindungen des 1,4-Diaminoanthrachinons und dessen Kernsubstitutionsprodukte. Es wurde gefunden, daß das 1,4-Diaminoanthrachinon beim Erwärmen mit Schwefelsäureanhydrid bis zur Wasserunlöslichkeit eine sehr beständige, wohlcharakterisierte, eigenartige Verb. liefert, welche weder ein Sulfat, noch eine Sulfosäure ist, sondern den Charakter eines Acylderivates besitzt. Die Analyse liefert auf die Formel $C_{14}H_8N_2S_2O_6$ stimmende



Zahlen, so daß der neuen Verb. wahrscheinlich die nebenstehende Formel zukommt. Sie kristallisiert aus Nitrobenzol oder Eg. in dunklen,

glänzenden Nadeln, F. über 300°, die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist rotviolett, beim längeren Erwärmen liefert sie 1,4-Diaminoanthrachinon. Beim längeren Kochen der alkal. Lsg. entsteht 4-Amino-1,2-dioxyanthrachinon. Beim Erhitzen von 1,4-Diamino-2-bromanthrachinon, erhältlich durch Reduktion von 1-Amino-2-brom-4-nitroanthrachinon, dunkelviolettes Krystallpulver, l. in Pyridin und in konz. H_2SO_4 bei Ggw. von Borsäure mit violetter Farbe, mit rauchender H_2SO_4 von 40% Anhydridgehalt entsteht eine Verb., die aus Nitrobenzol in dunklen, glänzenden Krystallen kristallisiert, F. über 500°, l. in H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe, die beim längeren Kochen mit Natronlauge 1,2-Dioxy-3-brom-4-aminoanthrachinon liefert. Die analoge Verb. aus 1,4-Diamino-2,3-dichloranthrachinon, erhältlich durch Chlorieren von 1,4-Diaminoanthrachinon mit Sulfurylchlorid in Nitrobenzol, metallglänzende Prismen, beim Pyridin mit violettblauer, in konz. H_2SO_4 unter Zusatz von Borsäure mit violetter Farbe, bildet rote Krystalle, l. in H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe. Beim längeren Kochen mit Natronlauge liefert sie 1,2-Dioxy-3-chlor-4-aminoanthrachinon.

Kl. 12 q. Nr. 268780 vom 24/12. 1911. [30/12. 1913].

Schülke & Mayr, Hamburg, Verfahren zur Trennung von m- und p-Kresol. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß bei längerem Behandeln des Gemisches aus m- und p-Kresol mit annähernd der gleichen Gewichtsmenge verdünnter 80–90%ig. Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temp., ausschließlich m-Kresol sulfiert wird, während das p-Kresol unter diesen Bedingungen unverändert bleibt u. neben unsulfiertem m-Kresol wiedergewonnen werden kann. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in W. geht die m-Kresolsulfosäure in Lsg. u. kann so von dem ungelöst zurückbleibenden p-Kresol und dem unsulfierten Anteil des m-Kresols leicht getrennt werden. Man kann auch das unangegriffene Kresol aus dem Sulfiergemisch durch Extraktion mit einem organ. Lösungsmittel, wie Ä. oder Bzn. entfernen. Alsdann bleibt die m-Kresolsulfosäure ungelöst zurück. Aus der m-Kresolsulfosäure wird das freie m-Kresol in bekannter Weise, z. B. durch Dest. mit überhitztem Wasserdampf, abgeschieden. Durch Wiederholung des obigen Verf. kann man fast das gesamte m-Kresol aus dem Kresolgemisch gewinnen.

Kl. 12_a. Nr. 268932 vom 23/8. 1912. [8/1. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von basisch gallo-carbonsaurem Wismut*, darin bestehend, daß man Gallo-carbonsäure auf saure Lsgg. von Wismutsalzen oder auf Wismuthydroxyd einwirken läßt. Das Salz ist ein hellgelbes Pulver, unl. in organ. Fl., l. in Ätzalkalien. Es ist ein wertvolles Antidiarrhöikum.

Kl. 12_r. Nr. 268063 vom 9/2. 1913. [6/12. 1913].

Gebr. Keller, Akt.-Ges., Luzern, Schweiz, *Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Teerdestillation*. Es wird der in abgemessener Höhe in einen Sieder eingebrachte, zu destillierende Teer durch eine Heißölzirkulationsheizung auf der fixierten Temp., bei der W., leichte u. schwere Öle sich verflüchtigen, automatisch konstant erhalten, u. dabei werden aus dem Teerrückstand — Weichpech — innerhalb bestimmter Zeiträume Bruchteile abgelassen, die durch Nachfüllen von Teer beständig wieder ersetzt werden, so daß die Destillation einen kontinuierlichen Betrieb darstellt.

Kl. 16. Nr. 268534 vom 23/4. 1910. [18/12. 1913].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 26/4. 1909 ist anerkannt.)

Leonard Roberts Coates, Baltimore, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung eines künstlichen Düngemittels*. Einer sterilisierten Bakteriennahrung wird Trümmergestein zugesetzt.

Kl. 18_a. Nr. 268093 vom 24/11. 1911. [8/12. 1913].

Jos. Savelsberg, Papenburg, Ems, *Verfahren zum Sintern von oxydischen Hüttenprodukten und nicht-sulfidischen Erzen*, insbesondere von Kiesabbränden und Hochofenflugstaub, dadurch gekennzeichnet, daß dem Rohgut Kohle, z. B. in Form von Koksgrus, beigemischt u. der in der Richtung von unten nach oben hindurchzublasenden Preßluft Wasserdampf zugefügt wird in dem Maße, daß eine zur Verhinderung der Entmischung genügende Anfeuchtung, bezw. Feuchthaltung der oberen Schichten des Sintergutes stattfindet, wobei vermöge des zugeführten Wasserdampfes das Sintergut durchdringendes Wassergas gebildet wird, durch dessen Verbrennung ein rasches Sintern des Gutes begünstigt wird.

Kl. 18_a. Nr. 268159 vom 13/11. 1910. [9/12. 1913].

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a. M. *Verfahren zur Erzeugung eines an metallischem Eisen reichen Sinterprodukts aus feinen Eisenerzen, Kiesabbränden o. dgl. durch Verblasen unter Verwendung von Kohle*, dadurch gekennzeichnet, daß das zweckmäßig mit einer gewissen Menge Reduktionskohle gemischte Erzgut in der Weise verblasen wird, daß die Verblaseluft zunächst eine glühende Kohleschicht durchstreicht, welche über oder unterhalb der Erzschiicht angeordnet ist, wobei die Kohleschicht so zu bemessen ist, daß vor der Sinterung der Erzschiicht nur möglichst kohlenoxydreiche Verbrennungsgase, nicht aber der Luftsauerstoff mit dem Erzgut in Berührung kommt.

Kl. 21_g. Nr. 268260 vom 3/10. 1912. [10/12. 1913].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Vornahme von Dauerbestrahlungen mit Röntgenröhren großer Härte*, dadurch gekennzeichnet, daß die Röhre periodisch eine Belastung abwechselnd großer und geringer Intensität erfährt, zu dem Zwecke, das während der Perioden hoher Belastung eintretende Weicherwerden der Röhre zu kompensieren.

Kl. 22a. Nr. 268067 vom 20/7. 1912. [6/12. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von roten Disazofarbstoffen für Wolle*. Es wurde gefunden, daß man durch Kuppeln von Tetrazoverbb. mit einem Molekül Monoalkyl-1·8-dioxy-naphthalin-3·6-disulfosäure einerseits und andererseits mit solchen Derivaten des β -Ketonaldehyds, bei welchen der Aldehydwasserstoff durch eine Alkyl-, Aryl-, Alkoxy- oder Arylaminogruppe ersetzt ist, Methylketol und dessen Sulfosäuren, Phenylmethylpyrazolon, dessen Sulfo-, Carboxyl-, Halogen- und Nitroderivate in beliebiger Reihenfolge zu Farbstoffen gelangt, welche die wertvolle Eigenschaft der Schwefelechtheit besitzen. Die Patentschrift enthält mehrere Beispiele für die Anwendung der *Äthyl-1,8-dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure*.

Kl. 22a. Nr. 268068 vom 21/9. 1912. [6/12. 1913].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung violett- bis grünblauer Baumwollfarbstoffe*. Es werden wertvolle blaue Baumwollfarbstoffe, welche wegen ihrer geringen Affinität zur Wolle in hervorragendem Maße zur Halbwoolfärberei geeignet sind, erhalten, wenn in Dis- oder Polyazofarbstoffe aus Paradiaminen das Molekül der Isophthaloyl-di-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure oder der Terephthaloyl-di-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure eingefügt wird. Die Herstellung dieser Farbstoffe erfolgt in der Weise, daß das Zwischenprod. aus einem Mol. Paradiamin u. einem Mol. einer der gebräuchlichen Kupplungskomponenten, z. B. Naphtholsulfosäuren, Dioxynaphthalinsulfosäuren, auf ein ganzes oder ein halbes Mol. der *Iso-* oder der *Terephthaloyl-di-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure* zur Einw. gebracht, oder in der Weise, daß umgekehrt das Zwischenprod. aus Paradiamin und *Iso-* oder *Terephthaloyl-di-2-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure* mit den oben genannten Kupplungskomponenten vereinigt wird. Die Farbstoffe aus dem *Iso-* und dem *Terephthaloylderivat* unterscheiden sich färberisch nicht merklich, so daß es möglich ist, eine technische Mischung derselben zur Anwendung zu bringen.

Kl. 22a. Nr. 268188 vom 26/5. 1912. [10/12. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Baumwollazofarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß man braune Farbstoffe erhält, wenn man *m-* oder *p*-*Diaminodiphenylharnstoff* tetrazotiert, mit einem Mol. einer weiterdiazotierbaren Monosulfosäure der Benzol- oder Naphthalinreihe kuppelt, nochmals diazotiert und nun mit 2 Mol. Resorcin, *m*-Diamin oder *m*-Aminophenol oder ihren Derivaten oder Gemischen aus diesen Komponenten vereinigt. Als weiterdiazotierbare Mittelkomponenten können die 1,6- oder 1,7-Naphthylaminsulfosäure, 2,8,6-, bzw. 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure, Acetyl-*m*-phenylendiaminsulfosäure usw. verwendet werden. Die erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle direkt rotbraun bis violettbraun an u. werden durch Nachbehandlung mit Formaldehyd waschecht.

Kl. 22a. Nr. 268318 vom 8/6. 1912. [11/12. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung wasserunlöslicher Monoazofarbstoffe für Farblacke*. Man gelangt zu wertvollen, zur Herstellung von Lacken geeigneten Farbstoffen von sehr klaren, grünstichig gelben Tönen u. guter Lichtechtheit dadurch, daß man diazotierte Halogensubstitutionsprodd. des Anilins u. seiner Homologen mit den Kondensationsprodd. aus Acetessigestern und den Alkyläthern der *p*-Aminophenole, wie *p*-Anisidin oder *p*-Phenetidin, mit oder ohne Ggw. eines Substrats kuppelt. Die neuen Lackfarbstoffe haben den Vorzug vor bekannten analogen Prodd., daß man

mit ihnen zu der wertvollen, grünstichigen Nuance des Zinkgelbs gelangen kann, die man bisher nur mit Hilfe von Mineralfarben herstellen konnte. — Das *Acetessig-p-anisidid*, F. 115—116°, und das *Acetessig-p-phenetidid*, F. 103—104°, bilden weiße Krystalle, ll. in A. u. w. Bzl., wl. in Ä.

Kl. 22a. Nr. 268488 vom 26/11. 1910. [18/12. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß man zu wertvollen Baumwollfarbstoffen, die sich auf der Faser mit p-Nitrodiazobzl. und anderen Diazoverbb. nachbehandeln lassen, gelangt, wenn man die Diazoverbb. von Acidyl-p-phenylendiaminen oder ihren Derivaten einwirken läßt auf eine Weiterdiazotierung gestattende Mittelkomponente, das erhaltene Zwischenprod. abermals diazotiert u. mit einer Naphtholsulfosäure kombiniert, den gewonnenen Disazofarbstoff verseift, darauf nochmals diazotiert u. mit 1,8-Dioxynaphthalin-4-sulfosäure kuppelt. Zu denselben Farbstoffen gelangt man, wenn man anstatt der Acidyl-p-diamine die entsprechenden p-Nitraniline verwendet und die so erhältlichen Disazofarbstoffe reduziert. Die neuen Farbstoffe färben Baumwolle in rot- bis grünblauen Tönen an; die Färbungen werden durch eine Nachbehandlung mit p-Nitrodiazobenzol waschecht und lassen sich mit Hydrosulfit vorzüglich weiß ätzen. Bemerkenswert ist, daß auch die nachbehandelten Färbungen sich durch die Klarheit ihrer blauen Nuancen auszeichnen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Monoazalyl-p-phenylendiamin*, von *Nitro-p-xylydin* und von *2-Oxalylamino-5-amino-p-xytol*.

Kl. 22a. Nr. 268599 vom 9/11. 1912. [20/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 251843; C. 1912. II. 1591.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung waschechter orangefarbiger Monoazofarbstoffe für Wolle*, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung waschechter orangefarbiger Monoazofarbstoffe für Wolle die Diazoverb. von *2,5-Dichloranilin-4-sulfosäure* mit unsulfierten Alkylaralkylarylaminen der Benzolreihe kombiniert.

Kl. 22b. Nr. 268646 vom 20/2. 1912. [23/12. 1913].

Kurt Brass, München, *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten*, darin bestehend, daß Aryl-1-aminoanthrachinone oder deren Homologe oder Substitutionsprodukte, bei welchen im Arylrest die p-Stellung zur Iminogruppe unbesetzt ist, während die o-Stellung zur Iminogruppe im Aryl- oder Anthrachinonrest durch eine Carboxylgruppe substituiert ist, mit oxydierend wirkenden Mitteln behandelt werden. Bei der Oxydation von *1-Anthraniloanthrachinon* mit Braunstein und H_2SO_4 erhält man eine Verb., l. in verd. Ammoniak mit rotvioletter, in konz. H_2SO_4 mit bläulichgrüner, in h. Anilin mit violetter Farbe, die beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 einen violettbraunen Küpenfarbstoff liefert. Das Oxydationsprod. aus *1-Anilidoanthrachinon-2-carbonsäure*, l. in Ammoniak mit rotvioletter, in H_2SO_4 mit schmutzig roter Farbe, u. liefert bei der Kondensation mit konz. H_2SO_4 einen rötlichbraunen Küpenfarbstoff. Das Oxydationsprod. aus *1-o-Toluidoanthrachinon-2-carbonsäure* ist l. in Ammoniak mit blauvioletter, in H_2SO_4 mit rötlichbrauner, in h. Anilin mit rotvioletter Farbe, und liefert mit konz. H_2SO_4 einen violettbraunen Küpenfarbstoff.

Kl. 22b. Nr. 268793 vom 27/7. 1912. [30/12. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrapyridonen*. Es wurde gefunden, daß bei

Einw. von Alkalien auf Chloranthrapyridone, welche das Chlor im Pyridonring enthalten, ein glatter Ersatz des Chlors durch die Hydroxylgruppe eintritt. *Oxy-N-methylantrapyridon*, aus *Chlor-N-methylantrapyridon* beim Kochen mit alkoholischem Kali, gelbe Nadeln aus Eg., F. 280°, l. in H_2SO_4 mit gelber Farbe, in verdünnter Natronlauge ebenfalls mit gelber Farbe, die eine prachtvolle hellgrüne Fluorescenz zeigt. Auf Tonerdebeizen färbt es in klaren gelben Tönen, auf Chrombeize bräunlichgelb, auf Eisenbeize rötlichbraun. Das *Oxy-4-brom-1-anthra-N-methylpyridon*, aus dem durch Chlorieren von 4-Brom-1-anthra-N-methylantrapyridon erhältlichen *Chlor-4-brom-1-anthra-N-methylantrapyridon* durch Kochen mit alkoholischen Kali besitzt ähnliche Eigenschaften wie das bromfreie Prod. *Oxy-1-N-p-tolylantrapyridon*, aus *Chlor-1-N-p-tolylantrapyridon*, derbe Prismen, aus Nitrobenzol, l. in Alkalien mit gelber Farbe mit grüner Fluorescenz, färbt bromgebeizte Wolle orange gelb. *Dioxy-di-N-methylantrapyridon*, aus *Dichlor-di-N-methylantrapyridon* beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, braune Nadeln aus Nitrobenzol, l. in H_2SO_4 mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz, färbt chromgebeizte Wolle gelbbraun. *Oxyanthrapyridon*, aus *Chloranthrapyridon* und alkoholischem Kali, kleine Nadelchen aus o-Nitrotoluol, l. in H_2SO_4 mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz, färbt chromgebeizte Wolle gelbbraun.

Kl. 22r. Nr. 268291 vom 14/7. 1911. [11/12. 1913].

Karl Bosch, Stuttgart, *Verfahren zur Herstellung von Ruß aus Kohlenwasserstoffen oder Gemischen solcher durch Spaltung*, dadurch gekennzeichnet, daß der zu spaltende Stoff durch einen Verteiler hindurch mittels eines Kompressors oder dergl. kontinuierlich Rohrleitungen zugeführt wird, die in einen oder mehrere Sammelbehälter münden und unmittelbar vor der Einmündung in diese Behälter unter Vorschaltung je eines Körpers aus poröser Masse zweckmäßig durch düsenartige Verengungen gebildete Spaltstellen besitzen, die sich nach dem Behälter zu wieder erweitern können.

Kl. 22g. Nr. 268626 vom 2/3. 1913. [23/12. 1913].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Reinigung und Erneuerung von Ölgemälden*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bildschicht in geeigneter Weise mit fl., in W. wl., hochsd. und schwer flüchtigen, beständigen und bei gewöhnlicher Temp. nicht erstarrenden, nicht trocknenden Alkoholen oder Estern behandelt, die die Schmutzschicht lösen, ohne die Farben anzugreifen.

Kl. 22h. Nr. 268627 vom 26/11. 1911. [23/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 256922; C. 1913. I. 1156.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln, *Verfahren zur Herstellung alkoholischer Acetylcelluloselösungen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die *Acetylcellulosen* anstatt mit Hilfe von Chlorzink oder Rhodansalzen hier in Ggw. von Zinntetrachlorid oder Antimontrichlorid in Alkoholen löst.

Kl. 22h. Nr. 268647 vom 1/11. 1912. [23/12. 1913].

Fr. Gruner, Eßlingen a. N., *Verfahren zum Bleichen und Eindicken von Ölen und Fetten*, dadurch gekennzeichnet, daß man durch die zu verarbeitenden Öle u. Fette den elektrischen Funken hindurchschlagen läßt.

Kl. 23b. Nr. 268176 vom 11/8. 1908. [10/12. 1913].

Auguste Testelin und Georges Renard, Brüssel, *Verfahren zur Behandlung von Petroleum zwecks Umwandlung in Produkte anderer Art*, gekennzeichnet durch

die gleichzeitige Anwendung von überhitztem Wasserdampf und Druck auf das *Petroleum*, zweckmäßig in der Weise, daß man das Gemenge über eine Schicht rotglühender Tonsubstanz oder dergl. leitet. Es werden im besonderen erhebliche Mengen von *Benzin* als Umwandlungsprod. des *Petroleum*s erhalten, während die B. von aromatischen KW-stoffen nur sehr gering ist.

Kl. 23c. Nr. 268189 vom 22/10. 1912. [10/12. 1913].

Fr. Carl Fresenius, Offenbach a. M., *Verfahren zur Herstellung eines Schmier- und Reinigungsmittels für Maschinen, bezw. Metallteile*. Es ergab sich, daß ein Anreiben von calciniertem, d. h. reinem, wasserfreiem Ruß mit Mineralölen ein ausgezeichnetes Schmiermittel liefert, durch das eine hohe Glätte der Metallteile erreicht wird.

Kl. 23a. Nr. 268648 vom 14/12. 1910. [23/12. 1913].

Franz Vogt, Glycerin- und Seifenfabrik, Oderberg, Österr.-Schles., *Verfahren zur quantitativen Entglycerinierung von wasserunlöslichen Seifen in der Filterpresse*. Die zu feinem Seifenmehl gemahlene Kalkseife oder dergl. wird in einem Rührgefäß mit W. oder mit von einer vorhergehenden Auswaschung herrührendem, schwachem Glycerinwasser zu einem Brei angerührt und dieser alsdann in einer Filterpresse mit entsprechend großen Eingängen und Kammern oder Rahmen ausgepreßt u. unter Druck mit W. ausgelaugt, wobei man das ablaufende, schwächere Glycerinwasser bis zur Erreichung einer höheren Konzentration zum Anrühren frischer gemahlener Kalkseife oder dergl. verwendet.

Kl. 26a. Nr. 268070 vom 4/10. 1912. [6/12. 1913].

Gustav Henrik Hultman, Stockholm, *Verfahren zur Reinigung von Kohlendgas*. Das Gas wird mit auf 0° oder eine niedrigere Temp. gekühltem Alkohol oder einer anderen Fl. gewaschen, welche einerseits bei solchen Temp. ein Gefrieren der aus dem Gas abgeschiedenen Feuchtigkeit hindert, andererseits die Verunreinigungen (z. B. Schwefelverbb., Benzol, Naphthalin) löst. Der Waschflüssigkeit können zweckmäßig Stoffe zugesetzt werden, welche mit ihr oder den auszuwaschenden Stoffen chemische Verbb. bilden, um eine bessere Absorption u. somit ein besseres Auswaschen zu bewirken oder die weitere Verarbeitung der Waschflüssigkeit zu erleichtern.

Kl. 28a. Nr. 268126 vom 6/10. 1911. [9/12. 1913].

Adolf Bracher, Oberaach, Schweiz, *Verfahren und Vorrichtung zum Gerben von Häuten und Fellen*. Die in einen langen Schacht eingehängten Blößen werden in ihrer Längsrichtung absatzweise vorwärts bewegt, wobei am anderen Ende des Schachtes frische, gerbstofffreie Brühe im Gegenstrome zugeführt und am anderen Ende des Troges verbrauchte Brühe abgeführt wird.

Kl. 29b. Nr. 268261 vom 3/9. 1912. [11/12. 1913].

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, Akt.-Ges., Elberfeld, und Emil Bronnert, Mülhausen-Dornach, *Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden oder Gebilde aus Kupfercelluloselösung*, darin bestehend, daß eine so schwache Natronlauge, z. B. von 2½%, verwendet wird, daß sie allein keine genügende Koagulation mehr bewirkt, daß aber die Koagulation des Fadens durch Mitbenutzung von warmen konz. Lsgg. von Salzen von Oxyssäuren unterstützt wird.

Kl. 30h. Nr. 268223 vom 6/12. 1910. [12/12. 1913].

Theodor Sames, Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung eiweißarmer Heilseren*, dadurch gekennzeichnet, daß frische oder von zugesetzten Konservierungsmitteln

wieder befreite, aus Pferdeblut gewonnene Heilseren nach Zusatz von Alkali unter Erwärmen vorsichtig mit nur solchen Mengen von unl. Hydroxyd- und Eiweißbadd. liefernden Metallsalzen, z. B. Aluminiumsalzen, versetzt werden, daß die entstehenden Ndd. im wesentlichen antitoxinfrei bleiben, worauf in den Lsgg. etwa vorhandene überschüssige Metallsalze durch Zusetzen geeigneter Alkalien, z. B. Alkali- und Ammoniumcarbonat, zwecks Abscheidung unl. Metallverb. zers. werden.

Kl. 30h. Nr. 268293 vom 14/11. 1911. [13/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 265207; C. 1913. II. 1443.)

Wilhelm Ponndorf, Weimar, *Verfahren zur Herstellung von Heilmitteln gegen Pocken, Tuberkulose und Maul- und Klauenseuche*. Es hat sich gezeigt, daß statt durch Austrocknung im Exsiccator der Schutzstoff mit Vorteil auch dadurch gewonnen werden kann, daß die Epithelmassen durch Anwendung hoher Kältegrade, wie z. B. durch fl. Luft, fl. oder feste Kohlensäure u. dgl. zum Gefrieren gebracht werden und hierauf in besonderen Apparaten fein zerrieben u. gleichzeitig keimfrei gemacht werden.

Kl. 30h. Nr. 268311 vom 9/1. 1912. [12/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 229306; C. 1911. I. 184.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung anorganische Kolloide enthaltender Salbenpräparate*, darin bestehend, daß Salze des zweiwertigen Platins oder Palladiums in Lsg. dem Wollfett oder den daraus durch Verseifung darstellbaren Wollfettalkoholen einverleibt, durch Zusatz von Alkalicarbonat- oder Seifenlsg. die Pallado- oder Platinosalze in die kolloidalen Hydroxyd- oder die kolloidalen Pallado- oder Platinoseifen übergeführt u. die so erhaltenen Prodd. von den entstandenen Nebenprodd. befreit werden. Es läßt sich der Gehalt an den kolloidalen Palladium- und Platinverb. dadurch in den Salbenkörpern anreichern, daß man Lsgg. der Prodd. mit einem bestimmten Gehalt an Palladium- oder Platin-kolloid, z. B. die petroläth. Lsgg., durch eine organische Fl., in der Wollfett oder die Wollfettalkohole wl. sind, partiell fällt. Es zeigt sich dann, daß die betreffenden kolloidalen Platinverb. quantitativ mit einem Teil des Wollfettes in den Nd. übergehen, wobei sie ihren kolloidalen Charakter völlig bewahren. Die erhaltenen kolloidalen Präparate, in denen das Wollfett oder die daraus durch Verseifung gewonnenen Wollfettalkohole die Rolle des Schutzkolloids spielen, besitzen die Eigenschaft, von allen Lösungsmitteln, die Wollfett oder Wollfettalkohole lösen, wie Ä., PAe., Lg., fl. Paraffin, Chlf., Schwefelkohlenstoff, Fette, äth. Öle usw., ebenfalls aufgenommen zu werden, u. zwar als Organosole, wobei ein Teil des bei der Darst. als Lösungsmittel verwendeten W. u. der bei der Umsetzung nebenher entstandenen Alkalisalze ungel. bleibt.

Kl. 30h. Nr. 268401 vom 28/2. 1911. [17/12. 1913].

Pearson & Co., G. m. b. H., Hamburg, *Verfahren zur Halbarmmachung von Mischungen aus trockenen Säuren oder sauren Salzen und krystallwasserhaltigen Perboraten*. Der aus krystallisiertem, 2—4 Mol. Krystallwasser enthaltendem Natriumperborat und SS. oder sauren Salzen bereiteten Mischung wird Natriumbicarbonat zugesetzt.

Kl. 30h. Nr. 268489 vom 24/11. 1911. [17/12. 1913].

Arthur Eichengrün, Berlin, *Verfahren zur Herstellung salbenartiger oder gelatinöser Massen zu medizinischen, kosmetischen oder Genußzwecken*, darin bestehend, daß man wss.-alkoh. Lsgg. von Cellulosehydroacetaten oder Cellulosesulfoacetaten zweckmäßig in der Wärme mit solchen therapeutisch wirksamen Substanzen, Riech-

stoffen, Süßstoffen oder Geschmackskorrigentien vermischt, welche entweder selbst Lösungsvermögen für die betreffende *Acetylcellulose* besitzen oder in indifferenten Lösungs-, bezw. Erweichungsmitteln gelöst sind, bezw. während des Herstellungsverfahrens mit solchen in Verbindung gebracht werden.

Kl. 30h. Nr. 268555 vom 13/8. 1911. [20/12. 1913].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung eines morphiumfreien, die Gesamtalkaloide des Opiums in wasserlöslicher Form enthaltenden Präparats*. Den Hauptbestandteil des Opiums, des bekanntesten Hypnotikums, Sedativums u. Anodynums, bildet das Morphium. Die Wrkg. des Opiums ist aber von derjenigen einer entsprechenden Morphiummenge verschieden. Es hat sich gezeigt, daß die von Morphium befreiten Nebenalkaloide in dem Mengenverhältnisse, wie sie sich im Opium befinden, ein außerordentlich gutes Schlafmittel darstellen. Als Ausgangsmaterial kann Opium oder auch das nach der Patentschrift 229905 (C. 1911. I. 364) hergestellte Prod., das die Gesamtalkaloide des Opiums in Form ihrer salzsauren Salze enthält, angewendet werden. Die neutrale Lsg. der Salze wird nach dem Versetzen mit Chlf. mit einem Alkalicarbonat oder besser Alkalibicarbonat, alkalisch gemacht, ausgeschüttelt, die Chlf.-Lsg. eventuell nach Ausschütteln mit verd. Natronlauge zur Trockene gebracht u. der Rückstand in wasserlösliche Salze übergeführt.

Kl. 30i. Nr. 268628 vom 3/12. 1911. [24/12. 1913].

Reinhold von Walther, Dresden, *Desinfektionsmittel, bezw. Desinfektionsmittellösungen*. Es wurde gefunden, daß man vorzügliche Desinfektionsmittel erhält, wenn man den desinfizierenden Stoffen *Saponin* zusetzt.

Kl. 34i. Nr. 268490 vom 2/2. 1911. [18/12. 1913].

Maryan Smolnochowski, Lemberg, *Wärmeisolierendes Gefäß mit luftleer gemachten Hohlwänden (Dewarsches Gefäß)*, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlwände mit Materialien, wie Metallstaub, Schmirgel, Quarzpulver, Lycopodium oder dgl., angefüllt sind, deren Teilchen miteinander möglichst kleine Berührungsflächen besitzen.

Kl. 39b. Nr. 268630 vom 30/7. 1912. [24/12. 1913].

Christian Edouard Anquetil, Marseille, Frankr., *Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Massen* aus den dem Milchsafte ähnlichen Ausscheidungen der Apocinaceen, Artocarpaceen, Euphorbiaceen, Sapoteen, Lobeliaceen, Asclepiadeen u. dgl., dadurch gekennzeichnet, daß man diese Ausscheidungen einem für die Überführung der Hemiterpene in Kautschuk gebräuchlichen Polymerisationsverfahren unterwirft.

Kl. 40a. Nr. 268142 vom 17/8. 1911. [10/12. 1913].

Nicolas Henri Marie Dekker, Paris, *Verfahren zum Aufschließen der sulfidischen, carbonathaltigen, oxydischen oder anderer Erze durch Behandeln mit Polysulfaten*. Es wird das Mineral in einem geschlossenen Behälter und ohne Hinzufügung von W. mit einem oder mehreren Polysulfaten der Metalle zwecks Gewinnung des frei werdenden Schwefels, Sauerstoffs oder der Kohlensäure behandelt u. nach Beendigung der Rk. mit W. gelaugt, worauf das Metall aus der Lsg. chemisch ausgefällt oder elektrolytisch ausgeschieden wird, während das Reagens durch Eindampfen der verbleibenden Lsg. regeneriert wird. Ein Gemisch aus 1 Molekül $ZnSO_4$ mit 1 Molekül $MgSO_4$ aufgelöst in 4 Molekülen H_2SO_4 wird in den meisten Fällen am besten als Reagens verwendet.

Kl. 40 a. Nr. 268427 vom 9/10. 1912. [16/12. 1913].

Friedrich C. W. Timm, Hamburg, *Verfahren zur Abscheidung von Zink durch Verblasen von zinkhaltigen, mit Brennstoffen und gegebenenfalls auch noch mit Reaktionsstoffen versetzten Rohstoffen*. Es wird die Beschickung in mehreren Verblaseperioden entzinkt und dabei zwischen je zwei Verblaseperioden von der gasdurchlässigen Unterlage (Rost) oder deren jeweils zum Verblasen beanspruchten Teile entfernt und auf dieselbe oder einen anderen Teil derselben oder eine andere gasdurchlässige Unterlage aufgetragen.

Kl. 40 b. Nr. 268515 vom 8/3. 1913. [17/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 265924; C. 1913. II. 1637.)

Wilhelmine de l'Or, Berlin, *Harte Aluminiumlegierung*. Die Eigenschaften der aus etwa 84% Aluminium, etwa 11% Blei u. etwa 5% Glas zusammengesetzten Legierungen werden durch einen etwa 2% betragenden Zusatz von Zinn verbessert.

Kl. 40 b. Nr. 268516 vom 12/6. 1913. [18/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 265328; C. 1913. II. 1534.)

Wilhelm Borchers und **Rolf Borchers**, Aachen, *Nickellegierung, welche hohe chemische Widerstandsfähigkeit mit mechanischer Bearbeitbarkeit verbindet*. Das Nickel wird teilweise durch Eisen ersetzt.

Kl. 40 c. Nr. 268280 vom 16/2. 1912. [12/12. 1913].

Elektrizitätswerk Lonza, Akt.-Ges., Basel, *Verfahren zur Gewinnung von Alkalimetall aus geschmolzenen Alkalihaloiden*, dadurch gekennzeichnet, daß eine vom übrigen Ofen und speziell von der Sammelkathode konstruktiv unabhängige Scheidewand aus Isoliermaterial gegen die Kathode gedrückt wird, so daß infolge der Ablenkung der den Elektrolyten flüssig erhaltenden Stromlinien eine eventuell durch Kühlung verstärkte Schicht erstarrten Salzes gebildet wird, durch die die Scheidewände an die Elektrode geklebt werden, und die durch Erhöhung der Stromstärke so weit aufgeweicht werden kann, daß die Scheidewand sich ohne Unterbrechung des Betriebes und ohne Eingriff in die übrige Ofenapparatur leicht auswechseln läßt.

Kl. 42 e. Nr. 268349 vom 23/4. 1913. [20/12. 1913].

Arno Haak, Jena, *Verfahren und Instrument zum Abheben bemessener Flüssigkeitsmengen* aus einer Vorratsmenge mittels einer in einem Vorratsbehälter luftdicht eingelassenen, beiderseits offenen Meßröhre von genau bestimmtem Rauminhalt, dadurch gekennzeichnet, daß durch Komprimieren der Luft in dem Behälter die Meßröhre bis zum Überlaufen mit der abzuhebenden Flüssigkeitsmenge, in welche das eine Ende der Meßröhre eintaucht, angefüllt und verschlossen wird, worauf durch Wenden des Behälters oder der zweckmäßig gekrümmten Meßröhre der Flüssigkeitsvorrat von der Röhre abgetrennt wird.

Kl. 42 i. Nr. 268352 vom 16/4. 1912. [12/12. 1913].

Franz E. Wolf, Blankenese b. Hamburg, *Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der Gasdichte*. Die Gasdichte wird durch den Druck oder die Arbeit gemessen, die notwendig sind, um das Gas mit einer Normalgeschwindigkeit durch eine Drosselstelle zu treiben. Hierbei kann entweder Aktions- oder Reaktionsdruck gemessen werden. Zur Messung des Aktionsdruckes kann z. B. die Zentrifugalwrkg. des bewegten Gases in einer gekrümmten Leitung, zur Messung des Reaktionsdruckes eine Düse benutzt werden. Die Messung kann so erfolgen, daß von den zu untersuchenden Gasen in gleichen Zeiten gleiche Mengen oder auch bei

gleichen Drucken in gleichen Zeiten verschiedene Mengen vorbewegt werden. Im ersten Falle verhalten sich die Drucke, im zweiten Falle die vorbewegten Mengen wie die Gasdichten.

Kl. 421. Nr. 268353 vom 12/5. 1912. [13/12. 1913].

Alfred Kalähne, Oliva b. Danzig, *Verfahren und Apparat zur Bestimmung der Dichte von Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern*, dadurch gekennzeichnet, daß die Veränderung der Frequenz (Schwingungszahl) der Eigenschwingungen oder auch durch Resonanz erzwungener Schwingungen eines festen, elastischen, schwingungsfähigen Körpers (Klangkörpers), welche durch Umhüllung (bei Hohlkörpern auch durch Füllung) des Klangkörpers mit dem zu untersuchenden Medium entsteht, unmittelbar als Maß für die Dichte dient.

Kl. 48a. Nr. 268264 vom 1/1. 1913. [11/12. 1913].

Hermann Koelsch, Cöln-Kalk, *Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Silber aus saurer Lösung in dichter Form und Trennung von anderen Metallen*. Es wurde festgestellt, daß durch Zusatz von sauerstoffentwickelnden Stoffen, wie Superoxyden und Persalzen, ein dichter Nd. auch bei einer Spannung, die 1,4 Volt übersteigt, erhalten wird. Zweckmäßig arbeitet man mit bewegtem Elektrolyten bei erhöhter Temp. und hält die Stromdichte in mäßigen Grenzen. Bei dieser Arbeitsweise scheidet sich das Silber vor etwa vorhandenen anderen Metallen ab, wodurch eine Trennung von diesen, namentlich von Kupfer, leicht erzielt wird. Die sauerstoffentwickelnden Stoffe können auf bekannte Weise im Bad selbst erzeugt werden.

Kl. 48a. Nr. 267567 vom 11/12. 1912. [22/11. 1913].

John Adam Hatfield und Charles Robert Jates, Newport, Monmouthshire, England, *Verfahren des Abbeizens von Metallgegenständen durch Behandlung mit Kieselsäure oder Silicat im heißen Zustande*, dadurch gekennzeichnet, daß der erzeugte Silicatüberzug gekühlt und danach entfernt wird.

Kl. 53c. Nr. 267972 vom 28/7. 1912. [5/12. 1913].

John Alfonzo Wesener, Chicago, *Verfahren zum Bleichen von Mehl* mittels einer Mischung von Nitrosylechloridgas und Chlor.

Kl. 53a. Nr. 267847 vom 14/5. 1912. [29/11. 1913].

Herminus Johannes van't Hoff, Rotterdam, *Verfahren zur Herstellung von Kaffee-Extrakt*. Es wird der geröstete und gemahlene Kaffee mit verd. Alkalilauge bis zur Verseifung des Fettes erwärmt, und nach dem Abkühlen das Extrakt ausgepreßt.

Kl. 53a. Nr. 268606 vom 12/5. 1912. [20/12. 1913].

Karl von Vietinghoff, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Kaffee-Extrakt in fester Form* aus dem eingedampften u. gerösteten wss. Auszug roher Kaffeebohnen, dadurch gekennzeichnet, daß man demselben den wss., eingedampften Extrakt des gerösteten beim Extrahieren der rohen Bohnen mit W. verbleibenden Rückstandes hinzufügt.

Kl. 53c. Nr. 268536 vom 5/12. 1911. [19/12. 1913].

Fritz Gössel, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Kuh- oder Muttermilch aus der Sojabohne oder ähnlichen Samen oder Samengemischen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die fein gemahlene Samen mit k. W. u. einem geringen Zusatz von Kalium- oder Natriumphosphat oder ähnlichen Substanzen an-

rührt, einige Zeit stehen läßt, dann bis zum Kochen erhitzt, kurz aufkocht, sofort wieder abkühlt, dann abpreßt und die erhaltene Fl. mit Kohlenhydraten, beispielsweise Milchzucker, Kochsalz, Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat o. dgl., und einem zur menschlichen Ernährung geeigneten Fett oder Fettgemisch emulgiert.

Kl. 57b. Nr. 268302 vom 17/4. 1913. [12/12. 1913].

Alfred Max Sandig, Chicago, *Verfahren zum Färben des Grundes von Photographien*, gekennzeichnet durch Durchtränkung der Emulsionsschicht der Bilder mit einer alkal., mit Hydrosulfit versetzten Lsg. eines durch Oxydation entwickelbaren Farbstoffes und nachheriges Entwickeln der Farbe durch oxydierende Behandlung, nachdem die Photographie in W. ausgewaschen wurde. Durch die Anwendung von Küpenfarben wird es ermöglicht, daß die Färbung des Bildes dauerhaft bleibt und sich selbst unter dem Einfluß des stärksten Sonnenlichtes nicht ändert.

Kl. 75c. Nr. 268527 vom 26/4. 1913. [17/12. 1913].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zum Färben grobkörniger oder feinpulverisierter pflanzlicher oder tierischer Stoffe*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Farbstofflösungen auf das durcheinander gewirbelte Material aufspritzt.

Kl. 80b. Nr. 267681 vom 23/10. 1912. [25/11. 1913].

Julius Joachim, Berlin, *Verfahren zur Aufschließung des Sandes für die Bereitung von Mörtel mittels einer Fluorverbindung*. Es wird der grubenfeuchte Sand mit Kieselfluorwasserstoffsäure übergossen und erwärmt, das entweichende Gas in W. geleitet und letzteres mit der rückgebildeten Kieselfluorwasserstoffsäure u. der ausgeschiedenen Kieselsäure weiterem aufzuschließenden Mörtel zugegeben.

Kl. 80b. Nr. 267963 vom 25/6. 1912. [4/12. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 267126; C. 1913. II. 2071.)

Ludwig Landsberg, Nürnberg, *Verfahren zur Weiterverarbeitung der nach Patent 267126 herstellbaren asphaltartigen Massen*. Behandelt man einen nach dem Verf. des Hauptpatents hergestellten, den Charakter einer Sulfosäure besitzenden wasserlöslichen Asphalt mit konz. Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure oder mit Eg. und Salpetersäure oder mit anderen ebenfalls nitrierend wirkenden sauren Körpern oder Verbb., so entstehen gelbe bis braunrote feste Stoffe. Die Prodd. können zu verschiedenen technischen Zwecken, u. a. auch im Gemisch mit sauerstoffabgebenden Körpern zu Zünd- und Sprengstoffen, verwendet werden.

Kl. 80b. Nr. 268369 vom 20/5. 1911. [12/12. 1913].

Joh. Billwiller, Goldach, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung raumbeständiger Kunststeinmasse aus Dolomit und Wasserglas oder Chlormagnesium*. Es wird unvollständig gebrannter Dolomit, in dem allein die Magnesia von Kohlensäure befreit ist, mit Chlormagnesium oder Wasserglas verarbeitet. Unvollständig gebrannter Dolomit, der infolge etwas schärferer Glut bereits Kalkerde enthält, wird einer Verlöschung mit W. unterworfen.

Kl. 85a. Nr. 268335 vom 27/5. 1911. [15/12. 1913].

(Die Priorität der englischen Anmeldung vom 27/5. 1910 ist anerkannt.)

Victor Henri, André Helbronner und Max von Recklinghausen, Paris, *Vorrichtung zum Sterilisieren von Wasser und anderen Flüssigkeiten mittels ultravioletter Strahlen*. Die Erfindung besteht darin, eine Abhängigkeit der durch die Vorrichtung fließenden Wassermenge von der von der Lampe verbrauchten Strom-

menge herzustellen und die Wassermenge dem Wirkungsgrade der Lampe entsprechend zu bemessen.

Kl. 85b. Nr. 267853 vom 25/4. 1913. [29/11. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 266512; C. 1913. II. 1784.)

Georg Buchner, München, *Mittel zum Enthärten des Wasch- und Badewassers*. Außer den in dem Hauptpatent als Zusatz zu den fallenden Alkaliphosphaten bezeichneten Stoffen: Alkalien, Erdalkalien, Erden, Alkalisalze der Borsäure, Kohlensäure oder organischer SS., wie Weinsäure usw., können auch die Carbonate und Phosphate der alkal. Erden und Erden verwendet werden, und zwar entweder je für sich oder in geeigneter Mischung miteinander oder mit einem oder mehreren der genannten Stoffe des Hauptpatents.

Kl. 85c. Nr. 268334 vom 3/8. 1912. [16/12. 1913].

Alfred Krieger, Rauxel i. Westf., *Verfahren zur Reinigung von Abwässern in Kokerei- oder ähnlichen Betrieben*. Die Abwässer werden durch die zwischen Kohlenwäsche und Ofen eingeschalteten Kohlentrockentürme geleitet und hierbei filtriert.

Kl. 85c. Nr. 268047 vom 14/11. 1912. [6/12. 1913].

Fritz Tiemann, Berlin, *Verfahren zur Reinigung und Entfärbung von Flüssigkeiten, insbesondere von Zuckerlösungen*, dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigenden Lsgg. mit porösen Stoffen, wie Kieselgur, Knochenkohle o. dgl., in Berührung gebracht werden, auf denen in der aus der Färberei bekannten Weise Beizen fixiert worden sind, durch welche die in den Lsgg. enthaltenen Verunreinigungen, wie z. B. Farbstoff, Pektine u. dgl., in unl. Form abgeschieden und gebunden werden.

Kl. 89c. Nr. 268530 vom 12/12. 1912. [19/12. 1913].

Max Lindner, Wolkramshausen, *Verfahren zur Vorbereitung von Zuckerrüben für die Saftgewinnung*. Die zu Schnitzeln oder Brei zerkleinerten Rüben werden vor der Entsaftung mit Tonerdehydrat behandelt, zum Zweck, reine helle Säfte zu erzeugen, die sich direkt auf Rohzucker mit geringem Salzgehalt, bezw. handelsfähigen Weißzucker verarbeiten lassen.

Bibliographie.

Dietz, Über die Nutzbarmachung der Kali-Endlaugen. Berlin 1913. gr. 8. IV. u. 83 SS. Mark 3.

Franke, E. J., Cyanamid: Manufacture, Chemistry and Uses. Easton, Pa., 1913. 8. VI and 112 pg. with figures. cloth.

Meyer, V., und **Jacobson, P.**, Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Auflage, herausgegeben von P. JACOBSON. (2 Bände.) Bd. I: Allgemeiner Teil: Verbindungen der Fettreihe. Neubearbeitet von P. Jacobson und R. Stelzner, Teil 2: Mehrwertige Abkömmlinge der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, Cyanverbindungen und Kohlensäurederivate. Abteilung 3. Leipzig 1913. gr. 8. SS. I—XXIV u. 801—1522.

Band I, jetzt vollständig in 2 Teilen, 1907—1913. 1076 u. 1546 SS. mit Fig. Mark 70. — Bd. II (Cyklische Verbindungen; Naturstoffe). (4 Teile.) 1. Aufl. Teil 1 u. 2. 1902—1903. Mark 44,50.