Chemisches Zentralblatt.

1914 Band I. Nr. 10. 11. März.

Apparate.

John Johnston, *Die Verwendung von Diffusionsprozessen bei der Herstellung von reinen Substanzen.* Vf. beschreibt einen *Diffusionsapp.*, dessen Einrichtung aus der Fig. 16 ersichtlich ist. *T* ist ein Dampfbad, das Mischgefäß *M* ist mit Paraffin geschlossen, um Verdunstungen zu vermeiden. *A B* und *C D* sind zwei Rundkolben, die die zu mischenden Lsgg. enthalten. $Ca(OH)_2$ kann aus $CaCl_2$ und NaOH leicht hergestellt werden. Schöne hexagonale Prismen von ca. 1 mm Stärke und 2—3 mm Länge. Mittels der Diffusionsmethode dürften wahrscheinlich von anderen wl. Substanzen, die nur pulverförmige Ndd. ergeben, Krystalle erhalten werden. Die auf diesem Wege langsam gebildeten Krystalle sind praktisch frei von Unreinigkeiten und eignen sich daher sehr gut für physikalisch-chemische Unterss. Es gelang dem Vf. trotz zahlreicher Versuchsäuderungen nicht, krystallinisches $Mg(OH)_2$ herzustellen. Die Verss. mit Silicaten sind noch nicht abgeschlossen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 16—19. Januar 1914. [27/10. 1913.] CARNEGIE Inst. of Washington. Geophys. Lab.) STEINHORST.

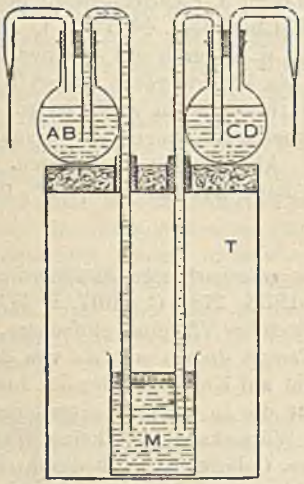


Fig. 16.

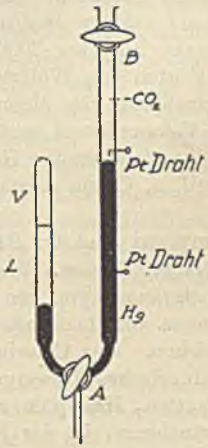


Fig. 17.

Alex. L. Feild, *Ein elektrischer Kontaktdampfdruckthermoregulator.* Wie Fig. 17 zeigt, besteht der Thermoregulator aus einer U-Röhre mit Regulierhähnen *A* u. *B*. Die eine Seite der Röhre enthält eine flüchtige Fl. *L*, deren Kp. nahe bei der gewünschten Temperatur des Thermostaten liegt. Über der Fl. ist in *V* gesättigter Dampf mit oder ohne eine Zumischung von Luft oder einem anderen Gas. Der

Druck des Dampfes trägt eine Hg-Säule im anderen Röhrenschenkel, welche mittels Pt-Drähten einen elektrischen Kontakt öffnet oder schließt. Der Kontakt liegt in einer Atmosphäre von CO_2. Die Einzelheiten der Füllung u. Verwendung müssen im Original nachgelesen werden. Die Empfindlichkeit beträgt 0,01—0,005°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 72—76. Jan. RALEIGH. North Carolina Agricultural Experiment Station.) LEIMBACH.

M. H. Stillman, *Bemerkung über die Einstellung einer Quecksilberoberfläche auf eine erforderliche Höhe.* Will man in einer Glasröhre das Quecksilber heben bis zu einem nach unten gerichteten Elfenbeinzeiger, so stellt man hinter der Glasröhre ein Rohr mit 0,5 mm breiten abwechselnd schwarzen u. weißen Streifen auf. Bei der geringsten Störung der Hg-Oberfläche durch den Zeiger wird auch das Bild der Skalastreifen sofort gestört. Bei fünf Ablesungen war unter diesen Umständen die größte Abweichung vom Mittelwert 0,0007 mm, die mittlere Abweichung 0,0003 mm. (Journ. Franklin Inst. **177**. 89—90. Januar. U. S. Bureau of Standards.) LEIMBACH.

H. Thar, *Über einen neuen Heißextraktionsapparat.* Der neue App. dessen Einrichtung aus der Figur ersichtlich ist, gestattet eine schnelle und exakte Extraktion mit heißen Lösungsmitteln. Durch Austausch des Extraktionszylinders mit einem Destillationszylinder wird ein bequemes Abdestillieren des Lösungsmittels aus dem Extraktionskolben selbst ermöglicht. (Biochem. Ztschr. **58**. 503—5. 13/1. 1914. [25/11. 1913.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Kais. Inst. f. exper. Medizin.) RIESSER.

Fr. Fichter und **G. Oesterheld**, *Ein elektrischer Wolframrohrvakuumofen.* Die Vff. haben einen *Widerstandsofen* konstruiert, der unter Zugrundelegung der ursprünglichen Anordnung v. WARTENBERGs (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 866; C. **1910**. I. 86; vgl. auch FISCHER, TIEDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1717; C. **1911**. II. 413) eine bedeutend größere *Wolframröhre* enthält u. dadurch das Arbeiten in präparativem Maßstabe bis über 2000° gestattet. Die Wolframröhre, deren Herst. durch Formen u. Fritten von Wolframpulver genau beschrieben wird, ist zur Verminderung der Strahlung von einem weiten Magnesiarohr umgeben; Fassungen, Elektroden und Vakuumkessel bestehen aus Cu. Abbildungen im Original. (Verhandlungen d. Naturforschenden Gesellschaft in Basel **24**. 124—35. [8/1.*] 1913. Basel. Anorg. Abteil. d. Chem. Anstalt.) HÖHN.

E. Bompiani und **G. Rümelin**, *Eine calorimetrische Meßanordnung.* (Vgl. E. BOSE, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1906**. 278; C. **1907**. I. 233.) Anstatt der Calorimeteranordnung von E. BOSE verwenden Vff. eine einfachere, die ebenfalls zu Unterss. von Reaktionswärmen bei Tempp. dienen soll, die von der Zimmertemp. abweichen. Das Calorimetergefäß ruht auf Korkschneiden im Inneren eines großen, zylindrischen Dewargefäßes. Damit die in dasselbe eintauchenden Teile (Rührer, Pipetten, Heizspule zur Best. der Wärmekapazität) keine Wärme durch Leitung fortnehmen, ist der Raum über dem Calorimetergefäß durch einen in die Öffnung des Dewargefäßes eingepaßten Heizkork verschlossen, nämlich einen von W. durchströmten Messingkasten. Zur Temperaturmessung wird ein Widerstandsthermometer verwandt. (Physikal. Ztschr. **15**. 152—54. 1/2. 1914. [Dez. 1913.] Göttingen.) BYK.

R. Lucion, *Der Zeißsche Interferometer für Gase.* Der *Zeißsche Interferometer* eignet sich vorzüglich *zur Best. kleiner Gasmengen*, z. B. von Luft in technischem

Wasserstoff. Die Arbeit enthält eine genaue Beschreibung des App. und mehrere Abbildungen desselben. (Bull. Soc. Chim. Belgique 27. 343—46. Dezember 1913.) SCHÖNFELD.

M. C. Dekhuyzen, *Beschreibung des Kryoskops, nebst einigen Gefrierpunktsbestimmungen derselben Vollmilchprobe bei verschiedener Unterkühlung.* Der App. entspricht im allgemeinen dem BECKMANNschen *Kryoskop* und ist an der Hand einer Zeichnung erläutert. (Chemisch Weekblad 11. 126—31. 24/1.) SCHÖNFELD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Nilratan Dhar, *Über den Molekularzustand einiger Stoffe in Lösung.* Bei Anwendung der VAN'T HOFFschen Gleichung, nach welcher man aus den Löslichkeiten eines Stoffes in einer Fl. bei zwei verschiedenen Tempp. die Lösungswärme berechnen kann, läßt sich das Mol.-Gew. eines Stoffes in gel. Zustand ermitteln oder, wenn die Lösungswärme einer Grammolekel aus den Unterss. von THOMSEN und BERTHELOT bekannt ist, lassen sich die berechneten und beobachteten Werte miteinander vergleichen und daraus Schlüsse über den Molekularzustand der Substanz ziehen. Diese Methode wurde benutzt zur Ermittlung des Molekularzustandes von Gasen, die in W. gel. sind. *Kohlendioxyd* ist zum größten Teil als CO_2 in der Lsg. vorhanden und nur zum Teil in Form von $H^{\cdot}$, HCO_3 und H_2CO_3. *Schwefeldioxyd* ist offenbar in merklicher Menge in Ionen dissoziiert. *Schwefelwasserstoff* existiert als Gas in Lsg. Bei *Chlor* findet bei niedrigen Tempp. offenbar einige Polymerisation statt unter B. komplizierter Molekeln. Bei höheren Tempp. tritt wahrscheinlich teilweise Zers. ein, indem HCl u. HClO sich bilden. Ebenso verhält sich *Brom.* Bei *Ammoniak* tritt im gel. Zustande Komplexbildung auf. Bei *Mercuricyanid* findet statt einer Dissoziation eine geringe Assoziation statt. Verss. mit *Mercurichlorid* lassen eine neuere Best. der Löslichkeit des Salzes wünschenswert erscheinen. Wenn das Temperaturintervall groß wird, so nähert sich der berechnete Wert der Zahl von THOMSEN. *Cadmiumjodid* ist in gesättigter Lsg. etwas ionisiert und in wss. Lsg. findet keine Assoziation statt. *Thalliumchlorid* ist ziemlich stark ionisiert, selbst in gesättigter Lsg., da es nur wl. ist. Bei *Arsentrioxyd* sind Säuren mit einem Atom As in Lsg. anzunehmen. Wässerige Lsg. von *Borsäure* zeigt keine Komplexität. In *Essigsäurelsgg.* findet Assoziation der Einzelmolekel unter B. von Doppelmolekeln statt. Bei *Oxalsäure* findet Dissoziation in Lsg. statt. *Bariumhydroxyd* ist stark ionisiert, und *Calciumhydroxyd* ist in gesättigter Lsg. noch stärker ionisiert. Die VAN'T HOFFsche Gleichung läßt sich demnach zur Best. des Molekularzustandes gasförmiger Stoffe in Lsg. mit Sicherheit anwenden und gibt auch in anderen Fällen ziemlich zuverlässige Angaben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 85. 206—13. 20/1. 1914. [7/11. 1913.] Chem. Lab. Presidency Coll. Calcutta.) JUNG.

Charles A. Kraus, *Über die Beziehung zwischen der Leitfähigkeit und der Viscosität elektrolytischer Lösungen und ihre Bedeutung für die Theorie dieser Lösungen.* Es werden die Bedingungen untersucht, unter denen an den Leitfähigkeitswerten Korrekturen angebracht werden müssen für den Einfluß der Viscosität, u. es werden die Ergebnisse der Unterss. im Lichte der Ionentheorie erklärt. In wss. Lsgg., welche negative Viscosität entwickeln, muß die Leitfähigkeit für die Viscosität in direktem Verhältnis zu der Fluiditätsänderung korrigiert werden. Und dasselbe gilt wahrscheinlich auch für die Viscositätsänderung infolge des äußeren Druckes. In wss. Lsgg., welche positive Viscosität entwickeln, kann eine Korrektur für Viscosität im allgemeinen nicht gemacht werden. Die Änderung, welche die wahren

Überführungszahlen von Elektrolyten mit der Konzentration erfahren, kommt von der verschiedenen Wrkg. der Viscosität auf die Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen. In nichtwss. Lsgg. ist die Viscositätsänderung infolge Konzentrationsänderung positiv u. viel größer als in wss. Lsgg. anorganischer Elektrolyte. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in nichtwss. Lsgg. ändert sich weit weniger als die Fluidität der Lsgg., obwohl bei hohen Konzentrationen ein deutlicher Einfluß zu erkennen ist. Eine Korrektur für Viscosität ist in diesen Fällen nicht möglich und meist auch unnötig. Der Einfluß der Viscosität auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist abhängig von den relativen Dimensionen der vorhandenen Ionen und Moleküle. Bei höheren Temperaturen nähern sich die Geschwindigkeiten verschiedener Ionen in wss. Lsg. so ziemlich einem gemeinsamen Grenzwert, was darauf hindeutet, daß die Ionen unter diesen Bedingungen von fast gleicher Größe sind. Diese Gleichheit kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß die kleineren Ionen infolge zunehmender Hydratation mit wachsender Temperatur an Größe zunehmen. Dieses Anwachsen in den Dimensionen rührt wahrscheinlich her von der Abnahme der DE. und der Abnahme der Komplexität der Wassermoleküle. Es wird gezeigt, daß die allgemein anerkannte Theorie falsch ist, wonach die hohe Wanderungsgeschwindigkeit der H- und OH-Ionen sich damit erklärt, daß diese Ionen Ionen des Lösungsmittel sind.

Die hier erörterten Tatsachen sind Stützen für die fundamentale *Hypothese von Arrhenius*, wonach der Grad der Ionisation der Elektrolyte genau gemessen wird durch das Verhältnis der Leitfähigkeiten Λ / Λ_0. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 35—65. Jan. 1914 [11/10. 1913]. Boston. Mass. Research Lab. of physik. Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.) LEIMBACH.

M. Le Blanc, *Über Krystallisation und Auflösung in wässeriger Lösung. II.* Anders als bei der ersten Untersuchung (Ztschr. f. physik. Ch. **77**. 614; C. 1911. II. 1195) wurde in vorliegender Arbeit, die das Verhalten von *Kaliumdichromat* prüfen sollte, nur eine einzige Fläche des Salzkrystalles in Betracht gezogen; mit seinen anderen Flächen war der Krystall in Paraffin gebettet. Die Vers.-Temp. lag bei 35,03°. Die Berechnung der Konstanten geschah nach der bekannten Gleichung: $\frac{dx}{dt} = K \cdot O \cdot (C - c)$, wo O die unbedeckte freie Fläche ist. Die Auflösung ergab eine gute Konstante und ist demgemäß als Diffusionsvorgang anzusprechen. Die Wachstumskonstante dagegen zeigt einen starken Gang. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 334—36. 20/1. 1914. [18/11. 1913.] Leipzig. Physikal.-chem. Inst. der Univ.) LEIMBACH.

Paul Gaubert, *Die Brechungsindices der flüssigen Krystalle.* Hier werden die angewendeten Methoden (vgl. S. 443 und die dort zitierten Publikationen) genau beschrieben und die ausgeführten Messungen einzeln angeführt. Die sich ergebenden Resultate werden in folgenden Sätzen zusammengefaßt: 1. Die Doppelbrechung der optisch-negativen Phase der Äthersalze des Cholesterins ist ungefähr noch einmal so groß wie diejenige des Quarzes. — 2. Die Doppelbrechung nimmt sehr rasch ab in dem Maße, wie die Temp. steigt. — 3. Der größere Index nimmt viel rascher ab als der kleinere. — 4. Bei den im Gemisch stark doppelbrechenden Substanzen ist die Abnahme der Doppelbrechung noch dadurch gekennzeichnet, daß der kleinere Index mit der Temp. steigt anstatt abzunehmen. — 5. Die Dispersion ist normal u. steigt im allgemeinen mit der Temp. — 6. In den Mischungen der Äthersalze des Cholesterins mit optisch-positiven Substanzen wächst die Dispersion mit der mittleren Doppelbrechung des Gemisches. — 7. Die Mischungen optisch-negativer Substanzen scheinen in jedem Verhältnis zu erfolgen, und ihre

optischen Eigenschaften scheinen sich zu verhalten wie diejenigen isomorpher Mischungen. Indessen verhält sich das Cholesterincaprinat, zugefügt zu einem anderen Cholesterinsalze, bei Tempp., wo es allein isotrop sein würde, wie ein doppel- und nicht wie ein einfachbrechender Körper. — 8. Durch Zufügung einer optisch-positive fl. Krystalle liefernden Substanz zu Äthersalzen des Cholesterins wächst die Doppelbrechung der negativen Phase. — 9. Das Drehungsvermögen wächst, wie beigefügt sei, gleichfalls mit der Doppelbrechung und kann bei stark doppelbrechenden Mischungen mit wenig Propionat sehr hohe Beträge erreichen. — Die Erklärungsverss. der geschilderten Erscheinungen sind bereits S. 443 gegeben worden. (Bull. Soc. franç. Minéral. **36**. 174—210. Nov. 1913.) ETZOLD.

D. Vorländer, *Die optische Anisotropie der flüssigen Krystalle.* (Vgl. S. 620.) Gegenüber O. LEHMANN, der die Zweiachsigkeit von Krystalltropfen des *p-Azoxyphenetols* behauptet, vertritt Vf. die Ansicht, daß es sich hier um optisch einachsige Krystalle handelt, u. daß die von O. LEHMANN beobachteten Erscheinungen (Ann. der Physik [4] **2**. 671 [1900]) sich großenteils durch zirkular polarisierende Zusätze von Kolophonium und Zucker erklären. Auch die Beobachtungen von F. WALLERANT (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1291; C. **1909**. II. 694) über die Zweiachsigkeit von fl. Krystallplatten will Vf. nicht als zutreffend anerkennen. Da eine und dieselbe chemische Verb. inaktive einachsige Krystalle sowohl von positivem wie von negativem Charakter zu bilden vermag, so muß die verschiedene Anordnung der chemischen Moleküle im Krystallelementarteil den Wechsel des optischen Charakters hervorbringen. Die optische Aktivität der fl. Krystalle ist zwar eine Folge der Asymmetrie der Moleküle, aber nicht mit dieser identisch, da sie unter Umständen außerordentlich viel größer als diese wird. (Physikal. Ztschr. **15**. 141 bis 145. 1/2. 1914. [30/12. 1913.] Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

G. Bakker, *Die Dicke und Struktur der Capillarschicht.* Die Beantwortung der Frage nach der Dicke der Trennungsschicht Flüssigkeit-Dampf, der sogenannten Capillarschicht, ist für die Theorie der Kohäsionskräfte von großer Wichtigkeit. Vf. findet für diese Dicke $\zeta = \frac{14\,H}{K}$, wenn H die Capillaritätskonstante, und K der Molekulardruck ist. Für *Wasser* ergibt dieser Ausdruck als Dicke der Capillarschicht 1—2 Millimikron. Weiter wird für W. gefunden:

$$\zeta = 4{,}066 \cdot 10^{-9}\, e^{-1{,}05\left(1-\frac{T}{T_K}\right)} \cdot \frac{H}{(\varrho_1 - \varrho_2)^2}.$$

Diese Formel für W. scheint von der Temp. unabhängig zu sein. Zwischen 0 und 200° gibt sie immer 1,6 Millimikron als Dicke der Krystallschicht. Als Dicke der Capillarschicht von *Äther* bei 0° wird 2,6, bezw. 2,1 Millimikron gefunden. Es ergibt sich, daß zur Erklärung der Kohäsion einer Fl. BOLTZMANNsche oder BOLTZMANN-VAN DER WAALSsche Kräfte nicht genügen, daß vielmehr zwischen den Molekeln LAPLACEsche Kräfte anzunehmen sind. Radius der Wirkungssphäre dieser Molekularkräfte ist das 6—7-fache eines Molekulardiameters.

Stellt q das Verhältnis zwischen den Energieumwandlungen Flüssigkeit-Capillarschicht und Capillarschicht-Dampf dar, also: $q = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_1}$, so hat man allgemein für die Dicke ζ der Capillarschicht:

$$\zeta = \frac{1+q}{\varrho_1 - q\,\varrho_2} \cdot \frac{2\left(H - T\frac{dH}{dt}\right)}{r_i},$$

wo r_i die innere Verdampfungswärme darstellt. Für tiefe Tempp., wo ϱ_2, die Dichte des Dampfes, vernachlässigt werden kann, ist:

$$q = \frac{7\left(1 + \frac{T}{T_K}\right)}{1 - \frac{T}{H}\frac{dH}{dt}} - 1.$$

Für Wasser von 46° ist danach $q = 5{,}2$, für *Quecksilber* von 0° $q = 5{,}3$. Stellt man den Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung: $-\frac{1}{H}\frac{dH}{dt}$ durch γ dar und den Ausdehnungskoeffizienten der Fll. durch k, so ist für alle Körper, über die experimentelle Daten vorliegen, *Stickstoff*, *Kohlenoxyd*, *Benzol*, *Essigsäure*, *Phenol*, *Argon*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *Acetylacetat*, *Phosphortrichlorid*, *Siliciumtetrachlorid*, *Äther*, *Sauerstoff*, *Anilin*, *Aceton*, *Thymol*, *Nitrobenzol*, ausgenommen *Wasser* und *Allylalkohol*, bei dem Schmelzpunkt $\gamma : k = 3{,}6$ bis $3{,}7$.

Bedeutet a den Koeffizienten des LAPLACEschen Ausdrucks für den Molekulardruck, so finden wir für die Dicke ζ der Capillarschicht: $\zeta = \frac{14\,H}{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2}$. Setzt man für a statt der VAN DER WAALSschen Formel mehr allgemein:

$$a = \text{Konstante} \times e^{\nu\left(1 - \frac{T}{T_K}\right)},$$

so ergibt sich die Beziehung: $\gamma = 2k + \frac{\nu}{T_K}$. Als Wert der Konstanten ν wird in der Tat für viele Körper 1,15 gefunden. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 129 bis 176. 7/1. 1914. [3/10. 1913.].) LEIMBACH.

Paul Hein, *Untersuchungen über den kritischen Zustand.* Die herrschende Theorie des kritischen Zustandes von TH. ANDREWS nimmt an, daß die D. von Fl. und Dampf sich mit steigender Temp. mehr und mehr nähert, bis bei der kritischen Temp. die D.D. beider Phasen gleich groß werden. Mit dieser Theorie nicht im Einklang steht die Beobachtung, daß sich bei und auch etwas oberhalb der kritischen Temp. bei verschiedenen Fll. Nebel zeigen, die nur durch das Auftreten zweier Phasen zu erklären sind. DONNAN nimmt an, daß auch oberhalb der kritischen Temp. noch tropfenförmige Flüssigkeitsaggregate bestehen können, weil die Oberflächenspannung für kleinere Krümmungsradien bei der kritischen Temp. nicht gleich Null ist. M. VON SMOLUCHOWSKI andererseits nimmt an, daß die Nebel in der Nähe der kritischen Temp. nicht durch Flüssigkeitsaggregate erzeugt werden, sondern dadurch, daß sich vorübergehend diffuse Anhäufungen von Molekülen bilden. Diese und ähnliche Beobachtungen, wie die von DE HEEN, von O. LEHMANN und von JUL. MEYER über den negativen Druck in Fll., erlauben, an der Richtigkeit der Kontinuitätstheorie zu zweifeln, und geben Veranlassung, diese Einphasentheorie durch eine Zweiphasentheorie zu ersetzen, wie sie von DE HEEN und dann von J. TRAUBE in der Gasonen-Fluidonentheorie vorgeschlagen worden ist.

Um die Zweiphasentheorie TRAUBEs noch weiter zu stützen, werden die Verss. TEICHNERS (Ann. der Physik [4] **13**. 595; C. **1904**. I. 977) wiederholt, nach denen die D.D. von Gas und Fl. beim kritischen Punkte nicht identisch werden. In eine starkwandige Glascapillare wird sehr reines *Kohlendioxyd* mit einer Anzahl stecknadelkopfgroßer Glaskügelchen als Schwimmer zur Best. der D. eingeschmolzen und dann auf die kritische Temp. erhitzt. Die verwendete CO_2 enthielt nicht mehr

als 1 Teil Luft auf 30—40000 Teile CO_2. Bei einem vorschriftsmäßig gefüllten Röhrchen verschwand der Meniscus bei völliger Nebelfreiheit. Es zeigte sich ferner, daß die relativen Mengen der fl. und gasförmigen Phase bei gleicher Temp. von der Geschwindigkeit der Verdampfung abhängen. Bei Röhrchen mit großen Füllungen werden die kritischen Erscheinungen nur dann beobachtet, wenn man schnell erhitzt und dadurch eine größere Verdampfung herbeiführt. Bei geringen Füllungen dagegen werden die kritischen Erscheinungen nur beobachtet bei langsamem Erhitzen, da in diesem Falle die Verdampfung geringer ist als bei schnellem Erhitzen. Die Geschwindigkeit des Erhitzens bestimmt also die relativen D.D. der Phasen bei der kritischen Temp.

Aus diesen Verss. und aus den mit *Schwefeldioxyd* in gleicher Weise angestellten ergibt sich nun, daß auch bei den reinen Stoffen noch oberhalb der Temp., bei der der Meniscus verschwindet, Dichteverschiedenheiten vorhanden sind. Die früheren Ergebnisse TEICHNERS sind aber durch Verunreinigungen erheblich beeinflußt. Die TEICHNERschen Verss. sind demnach nur mit Vorsicht zur Entscheidung zwischen der Ein- und Zweiphasentheorie heranzuziehen. Die hier ausgeführten Verss. sprechen aber zugunsten der TRAUBEschen Theorie, nach der die Temp., bei der der Meniscus verschwindet, eine Temp. vollständiger gegenseitiger Mischbarkeit zweier Molekülgattungen, der Gasonen und der Fluidonen, ist.

Anmerkung von J. Traube. Während TRAUBE früher die Verschiedenheiten der Gasonen und der Fluidonen nicht auf eine verschiedene M. der Molekeln, sondern auf Unterschiede der Volumina zurückführen wollte, nimmt er jetzt auf Grund der Parallelität der Assoziationsfaktoren und der Binnendrucke an, daß die sogenannte Assoziation durch Verschiedenheiten der Binnendrucke zu erklären sei. Andererseits kann man auch die Annahme machen, daß sämtliche mehratomige Fll. assoziiert sind und sich nur durch die verschiedene Festigkeit der Bindungen der Einzelmoleküle unterscheiden. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 385—426. 3/2. 1914. [11/8. 1913.] Hannover. Berlin-Charlottenburg. Techn. Hochschule.) MEYER.

L. H. Adams, *Eichungstafeln für Kupfer-Konstantan- und Platin-Platinrhodiumthermoelemente*, welche die Tempp. und Temperaturdifferenzen für je 100 Mikrovolt wiedergeben, sind vom Vf. berechnet worden, und zwar für Cu-Konstantanelemente nach der Gleichung:

$$E = 74{,}672\,t - 13{,}892\,(1 - e^{-0{,}00261\,t}),$$

worin E die EMK. in Mikrovolt u. t die Temp. in Zentigraden bedeutet, während e die Basis der natürlichen Logarithmen ist. Für das Pt-PtRh-Element wurde im Temperaturintervall 0—400 eine Gleichung: $E = A\,t + B\,(1 - e^{Ct})$ benutzt, im Intervall 300—1200° die Gleichung:

$$E = -308 + 8{,}2294\,t + 0{,}001\,649\,t^2;$$

im Intervall 1100—1755 aber wurde die Tafel von SOSMAN (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **30**. 1; C. **1910**. II. 1109) benutzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 65—72. Jan. 1914. [1/11. 1913.] Washington, D. C. CARNEGIE Institution of Washington. Geophysical Lab.) LEIMBACH.

D. Reichinstein, *Übersicht und Deutung einiger neuer Versuche, welche sich auf die Erweiterung und Erklärung des Gebietes der Passivität von Metallen beziehen.* (Chem. News **109**. 1—4. 2/1. und 15—18. 9/1. Vortrag vor der FARADAY Soc. [12/11.* 1913]. — C. **1913**. II. 739. 1276.) SACKUR.

Hjalmar Westling, *Passivität der Metalle.* In der Abhandlung von SENTER (S. 326) ist die Wertigkeitstheorie der Passivität nur wenig berücksichtigt. Folgende

Tatsache scheint nach Ansicht des Vfs. als Stütze für diese Theorie zu dienen. Nimmt man an, daß das gewöhnliche *α-Eisen* eine einfache Verb. von zwei- und dreiwertigem Eisen ist, so besteht dasselbe aus 60% Ferroeisen. Der Magnetit dagegen besteht zu 24,138% aus Ferroeisen. Nun verhalten sich die Permeabilitäten von α-Eisen und Magnetit genau wie 1 : 0,4023, d. h. wie 60 : 24,138, ein Beweis, daß die magnetischen Eigenschaften beider Stoffe auf ihrem Gehalt an Ferroeisen beruhen. (Chem. News **109**. 24. 9/1. 1914. [5/12. 1913.] San Francisco.) SACKUR.

Max Le Blanc, *Die Erscheinungen der Passivität.* Der Vf. gibt einen Überblick über die wichtigsten Theorien, die zur Erklärung der Passivität aufgestellt wurden. Er entscheidet sich selbst für die Theorie, nach welcher die Passivierung auf einer Langsamkeit der Anodenrk. beruht. Wahrscheinlich ist die Geschwindigkeit, mit der sich die Metallionen hydratisieren, für den Vorgang maßgebend. (Chem. News **109**. 63. 6/2. 1914. [12/11.* 1913.] Vortrag vor der FARADAY Soc.) SACKUR.

H. Deslandres und **A. Perot**, *Beitrag zur Verwirklichung hoher Magnetfelder. Konzentration der Ampèretouren in einem kleinen Volumen.* Es gelang den Vff., durch Erhöhung der angewandten Stromstärken und durch Verwendung von abgekühltem Petroleum als Isolator und Kühlmittel eine erhebliche Steigerung des Prod. aus Ampère- und Tourenzahl in einem kleinen Volumen zu verwirklichen und *Magnetfelder* (zwischen Fe-Elektroden) von 51500 Gauß zu erzeugen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 226—35. [26/1.*].) BUGGE.

Eugène Darmois und **Maurice Leblanc jun.**, *Über die Möglichkeit eines Wechselstrombogens im Quecksilberdampf.* Vff. beschreiben eine Versuchsanordnung, die es gestattet, bei niedrigen Frequenzen und einer mäßigen Voltzahl in *Quecksilberdampf* einen Wechselstrombogen zu erhalten. In bezug auf Ökonomie und Leuchtkraft ist dieser Bogen mit den besten Gleichstrombogen zu vergleichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 258—60. [26/1.*].) BUGGE.

Adolf Hallermann, *Über den Einfluß der Temperatur und der Okklusion von Gasen auf das lichtelektrische Verhalten von Metallen, Metalloxyden und Metallsulfiden.* Die Temp. hat keinen Einfluß auf den lichtelektrischen Effekt der Metalle oder der Metalloxyde. Daß bei hohen Tempp. die Elektroden keine Ermüdung zeigen, spricht zugunsten der Auffassung, daß die Ermüdung in manchen Fällen von einer Adsorption von Gasen herrührt. Das Funkenpotential, d. h. das Potential, bei dem der Funken ohne Belichtung übergeht, wird durch Temperatursteigerung stark herabgesetzt. Der Verlauf der Kurven, welche die Beziehung zwischen lichtelektrischem Strom u. Potential darstellen, ist bei hohen Tempp. sowohl bei Metallen wie bei Metalloxyden identisch mit dem bei gewöhnlicher Temp.; d. h. anfangs nimmt die Stromstärke mit wachsendem Potential geradlinig zu, darauf tritt Sättigung ein, u. schließlich vergrößert sich der Strom durch Stoßionisation sehr stark. Ist das zu untersuchende Metall Anode eines Glimmstroms gewesen, so wird seine lichtelektrische Empfindlichkeit verkleinert, ist es Kathode gewesen, so wird sie vergrößert. Je höher die Temp., desto kleiner ist dieser Effekt, u. er verschwindet bei etwa 400° ganz. Dieser Befund spricht für die Auffassung, daß die Okklusion von Gasen die lichtelektrische Empfindlichkeit verkleinert. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **13**. 186—207. Januar. Münster. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

H. Rubens und **H. v. Wartenberg**, *Beitrag zur Kenntnis der langwelligen Reststrahlen.* In dem oberhalb 50 μ gelegenen Spektralgebiet wurden sieben neue

Reststrahlengruppen, nämlich die von *NH_4Cl*, *NH_4Br*, *TlCl*, *TlBr*, *TlJ*, *AgCN* und *$HgCl_2$* beobachtet. Für NH_4Cl wurde als mittlere Wellenlänge 51,4 μ, nahezu diejenige von NaCl, erhalten. Die Reststrahlen von NH_4Br sind denjenigen vom Sylvin sehr ähnlich und zeigen auch die bei diesem bekannte Zweiteilung durch einen Absorptionsstreifen des Wasserdampfes bei 58,5 μ. Für TlCl, wo die relativ große Intensität der Reststrahlen bemerkenswert ist, war die mittlere Wellenlänge 91,6 μ, bei TlBr 117,0 μ, TlJ 151,8 μ. Aus den Durchlässigkeitsverhältnissen von Quarzplatten folgt für HgCN 93 μ, für $HgCl_2$ etwa 95 μ. Die Formeln von LINDEMANN u. MADELUNG zur Berechnung molekularer Eigenfrequenzen aus den elastischen Konstanten, bezw. dem F. ergeben eine rohe Übereinstimmung mit den gefundenen Werten, die man angesichts der Vernachlässigungen bei der Ableitung dieser Formeln als ausreichend ansehen kann. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1914.** 169—90. 5/2. Berlin.) BYK.

Antonino Lo Surdo, *Über das elektrische Analogon des Zeemaneffektes.* (Vgl. J. STARK, S. 214.) Vf. beobachtete eine Aufspaltung der H_γ-Wasserstofflinie in 5 polarisierte Komponenten bei transversaler Beobachtung. Die zur Entstehung des Phänomens günstigen Bedingungen wurden dadurch erfüllt, daß in dünnen Röhren der Potentialabfall in einem engen Raume, dicht an der Kathode, vor sich ging. — Als Ergänzung zu diesem transversalen Effekt beobachtete Vf. auch den longitudinalen Effekt an der Linie H_γ, der von den 5 Linien der ersteren entsprechend der Theorie nur 3 enthält. Der Dopplereffekt stört die Erscheinung nicht merklich. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22.** II. 664—66. 21/12. 1913; **23.** I. 82—84. 18/1. 1914. [21/12. 1913.]; Physikal. Ztschr. **15.** 122. 1/2. [4/1.] Florenz. Physikal. Inst. d. K. Hochschule.) BYK.

Antonio Garbasso, *Theoretisches über das elektrische Analogon des Zeemanphänomens.* Aus dem Atommodell von N. BOHR (Philos. Magazine [6] **26.** 1; C. **1913.** II. 1006) berechnet sich für die Linie H_β u. ein Feld von 13000 Volt/cm die Breite des dem Feld parallel schwingenden Dubletts zu etwa 2 Ångströmeinheiten, während STARK experimentell 3,6 Ångströmeinheiten fand. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22.** II. 635—39. 21/12. 1913; Physikal. Ztschr. **15.** 123. 1/2. [4/1.] 1914. Florenz. Physikal. Inst. d. K. Hochschule.) BYK.

W. H. Bragg, *Der Einfluß des Bestandteile des Krystalles auf die Form des Spektrums im X-Strahlenspektrometer.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. **88.** 428; C. **1913.** II. 2082.) Die relativen Intensitäten der verschiedenen Teile eines Spektrums können je nach nach dem Krystall, der im Spektrometer verwendet wird, sich stark ändern. Vf. berichtet über Verss., die zur Erklärung dieser Erscheinung angestellt wurden. Danach spielt das Gewicht der Atome, aus denen der Krystall besteht, eine wesentliche Rolle hinsichtlich der Form des resultierenden Spektrums. Bei At.-Geww. oberhalb 40 treten Diskontinuitäten in den Beziehungen zwischen At.-Gew. und Absorptionsvermögen für X-Strahlen von bestimmter Eigenschaft auf, die für die Änderung der Spektren verantwortlich zu machen sind. Bei Atomgewichten <40 kommt noch die sehr beträchtliche Änderung hinzu, welche die Absorptionskoeffizienten der Atome für alle X-Strahlen erfahren, die in Betracht kommen, wenn man von C- und O-Atomen etc. zu Al- oder Cl-Atomen übergeht. Für den *Zusammenhang zwischen dem At.-Gew. und dem Betrag der Streuung* ergab sich ein Gesetz einfacher Proportionalität: die Amplitude der gestreuten Welle ist proportional dem Gewicht des streuenden Atoms. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **89.** 430—38. 1/1. 1914. [27/11.* 1913.] Leeds. Univ.) BUGGE.

M. de Broglie, *Über die Spektroskopie der Röntgenstrahlen.* (Vgl. S. 748.) Vf. gibt, an Hand von Photographien, eine genaue Beschreibung der *X-Strahlenspektren von Platin und Wolfram.* Um diese Spektren zu erhalten, läßt man einen Krystall langsam rotieren, derart, daß die Rotationsachse durch die als Reflexionsebene dienende Fläche geht; das durch einen engen Spalt abgeblendete X-Strahlenbündel trifft auf die reflektierende Krystallfläche in demselben Punkt wie die Rotationsachse u. erfährt die Reflexion unter einem sich kontinuierlich ändernden Einfallswinkel. Die mit Pt, Wo, Cu etc. erhaltenen Spektren zeigen im Anfang, nach der Seite der kleinsten Wellenlängen hin, zwei anscheinend kontinuierliche Banden, die bei Verwendung der verschiedensten Antikathoden nur sehr wenig verschieden sind. Außerdem zeigten die Spektren zahlreiche Linien, die charakteristisch für die benutzte Antikathode sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 177—80. [19/1.*].) BUGGE.

M. de Broglie und **F.-A. Lindemann**, *Geradsichtige fluoroskopische Beobachtung von Röntgenstrahlenspektren.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Energie der durch Krystalle gestreuten *X-Strahlen* ist hinreichend, um auf einem Fluorescenzschirm einen leuchtenden Fleck zu erzeugen. Vff. konstruierten ein *Fluorescenzspektroskop*, indem sie den Schirm auf einem Halter befestigten, der sich mit doppelter Winkelgeschwindigkeit bewegt wie die gleichachsige, den Krystall tragende Platte. Durch weitere Vervollkommnung des App. wird es möglich sein, gleichzeitig alle Linien des Spektrums zu sehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 180—81. [19/1.*].) BUGGE.

Georges Friedel, *Über die Brechung der Röntgenstrahlen durch Krystalle.* Vf. entwickelt, daß die durch Krystalle gebrochenen Röntgenstrahlen folgenden Gesetzen unterliegen: 1. Jeder Strahl folgt dem Gesetz der Brechung auf einem der parallelen Netzebenensysteme des Krystalles. — 2. Die Wellenlängen, welche in die Konstitution eines gebrochenen Strahles eintreten können, sind harmonisch zu der fundamentalen Wellenlänge, welche das Doppelte der Projektion des gleichen Abstandes korrespondierender Netzebenen auf dem einfallenden Strahl ist. Im übrigen muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Soc. franç. Minéral. **36**. 211—52. November 1913.) ETZOLD.

J. Laub, *Über einige Erscheinungen beim Durchgang von harten Röntgenstrahlen durch Körper.* (Vgl. S. 104.) Ein schmales Bündel harter Röntgenstrahlen, das eine Kohleschicht durchsetzt hat, erzeugt auf einer photographischen Platte in gerader Richtung einen dunklen, von einem Hofe umgebenen Fleck u. einen weiteren Fleck dieser Art seitwärts. Nach Durchsetzung von S-Platten waren außer dem Durchstoßungspunkte noch drei Flecke seitwärts zu sehen. Ähnliche Erscheinungen wurden bei Zn, Cu und Al als Schirmen beobachtet. Vf. möchte sie auf Ablenkungen und Beugungen zurückführen, die die ausgelösten Eigenstrahlen der Zwischenmedien durch die Atome erleiden. (Physikal. Ztschr. **15**. 140—41. 1/2. 1914. [1/10. 1913.] Buenos-Aires. Departemento de Fiscica del Instituto Nacional del Profesorado Secundario.) BYK.

Charles G. Barkla, *Charakteristische Röntgenstrahlungen.* Die eine der drei Arten von Sekundärstrahlung, die durch Röntgenstrahlungen hervorgerufen werden, ist eine homogene Strahlung, deren Absorbierbarkeit für das besondere sie emittierende Element charakteristisch ist. Eine chemische Verb. des ausstrahlenden Elementes mit anderen Elementen scheint die Qualität dieser charakteristischen Strahlung nicht zu beeinflussen; sie wird also nicht von Valenzelektronen ausgesandt. Ihre Durchdringungsfähigkeit wächst mit dem At.-Gew. des strahlenden

Elementes; je höher das At.-Gew., desto kürzer die Wellenlänge. Sie wird nur erregt, wenn die Substanz einer Strahlung kürzerer Wellenlänge ausgesetzt wird, entsprechend der STOKESschen Regel in der Optik. Alle beobachteten charakteristischen Strahlungen zerfallen in zwei Reihen, die Vf. als *K*- und *L*-Reihe bezeichnet. Die Strahlung wird gleichmäßig nach allen Richtungen um die strahlende Substanz ausgesandt, unabhängig von der Fortpflanzungs- u. Polarisationsrichtung der erregenden primären Strahlung. Die Intensität der von einer primären Strahlung gegebener Intensität hervorgerufenen charakteristischen Strahlung variiert mit der Absorbierbarkeit der primären Strahlung nach einem bestimmten Gesetz. Die Emission der charakteristischen Strahlung wird von einer besonderen Absorption der erregenden primären Strahlung begleitet. Vf. benutzt die Quantentheorie zur Ermittlung der Wellenlänge der charakteristischen Strahlungen u. findet sie in der *K*-Reihe von $5{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm bei Al, bis zu $0{,}22 \cdot 10^{-8}$ cm bei Ce. Die Erscheinung scheint eine Art von Fluorescenz darzustellen, wobei die charakteristische Strahlung wahrscheinlich ebenso homogen ist wie das Licht einer gewöhnlichen Spektrallinie. Die charakteristische Strahlung wird auch von β-Strahlen erregt, wenn deren Geschwindigkeit größer ist als die der durch X-Strahlen aus der Substanz ausgelösten β-Strahlen. Nach der Interferenzmethode fand Vf. für die Wellenlänge der Rh-Strahlung $0{,}6 \cdot 10^{-8}$ cm, während die Quantentheorie $0{,}41 \cdot 10^{-8}$ cm ergibt. Die vollkommene Ähnlichkeit der Absorptionsgesetze für alle Elemente läßt auf eine weitgehende Übereinstimmung der die Strahlen hervorbringenden Bewegungen schließen. Die fundamentale Identität von Röntgenstrahlung und Licht ist nach diesen Resultaten der Röntgenspektroskopie nicht mehr zu bezweifeln. (Physikal. Ztschr. **15**. 160—62. 1/2. [5/1.] Edinburgh, Wien. Naturforscherversamml.)

BYK.

A. Thiel und **E. Caspar**, *Über die Temperatur von Kältebädern mit festem Kohlendioxyd.* Es wurde die Gleichgewichtstemp. von Kältebädern aus Kohlensäureschnee in Mischung mit Äther, Alkohol und mit Aceton in ihrer Beziehung zum Sublimationspunkt des Kohlendioxyds untersucht. Dabei fand ein Dampfdruckthermometer Verwendung, das die feste CO_2 selbst als Füllmaterial benutzt. Feste Phase ist in diesen Kältebädern reines CO_2. Demgemäß ist die Temp. so lange konstant, als eine gesättigte, fl. Lsg. fester CO_2 vorhanden ist. Wenn bei einigen Kältebädern mit CO_2-Schnee, vor allem beim Acetonbad, nach Mitteilungen in der Literatur erheblich tiefere Tempp. als mit reinem CO_2-Schnee erhalten wurden, so handelt es sich hierbei nicht um Gleichgewichtstempp., sondern um zufällige Tempp., die unter Mitwrkg. der Lösungswärme erreicht wurden. Da im Ätherbad der Partialdruck des Ä. praktisch zu vernachlässigen ist, mußte hier die Gleichgewichtstemp. mit der des reinen CO_2-Schnees zusammenfallen. Daß in Wirklichkeit die im Badinneren gemessene Gleichgewichtstemp. der Bäder mit Ä., A. und Aceton etwas höher als die des reinen CO_2-Schnees liegt, beruht darauf, daß außer dem Luftdruck noch der hydrostatische Druck der Fl., die sich über dem aus reinem CO_2 bestehenden Bodenkörper befindet, zu überwinden ist. Es sind dann noch für das ϑ—c-Diagramm des Systemes Kohlendioxyd-Äther die das Dreiphasensystem begrenzenden Punkte festgestellt worden.

Gelegentlich wird auch im Laufe dieser Arbeit ein Stromwender beschrieben, der aus zwei um eine gemeinsame Achse drehbaren Hohlkugeln aus Glas besteht. Die Hohlkugeln sind luftleer, aber zu etwa $^1/_4$ mit Hg gefüllt. Symmetrisch angeordnet sind 3 Pt-Drähte in jede Kugel eingeschmolzen und stehen nun mit der Stromquelle, bezw. dem Betriebsapp. in Verbindung.

In einer Nachschrift weisen Vff. die Kritik zurück, welche v. SIEMENS (S. 216) an der Dissertation von CASPAR geübt hat. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 257—93. 20/1. 1914. [28/10. 1913.] Marburg.)

LEIMBACH.

G. Moreau, *Über Ketten von chlorhaltigen Flammen.* (Vgl. S. 329.) *Chlor* und *Brom* haben, wenn sie den Flammengasen beigemischt werden, in hohem Grade die Fähigkeit, die EMK. einer *Flammenkette* zu verändern. Die Kette:

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{Flamme}_1 \mid \mathrm{Flamme}_2 \mid \mathrm{Pt}_{\mathrm{Erdalkalioxyd}}$$

besitzt, wenn das reine Pt positiv ist, und die Elektrodentemp. 1400° beträgt, eine EMK. von 0,55—0,70 Volt; zerstäubt man in der Flamme$_1$ bei gleichbleibender Temp. Bromwasser, so nimmt die EMK. mit steigender Bromkonzentration in der Flamme zu, bis sie einen Grenzwert erreicht, der etwa 0,55 Volt höher liegt als der ursprüngliche Wert. Wird die Flamme wieder rein, so fällt die EMK. wieder auf ihren Anfangswert zurück. Ähnlich wie Brom wirken Chlor, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. Auch bei den Ketten:

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{Flamme}_{\mathrm{Salz}} \mid \mathrm{Flamme}_{\mathrm{rein}} \mid \mathrm{Pt}_{\mathrm{Oxyd}}$$

wird durch Verstäubung von Chloroform etc. in der salzhaltigen Flamme eine Steigerung der EMK. bewirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 260—62. [26/1.*].)
BUGGE.

O. Dommer, *Über die Entzündungstemperatur von Gasgemischen.* Es werden sämtliche bisherigen Verss. und Ergebnisse bei der Best. der Entzündungstempp. von Gasgemischen nochmals zusammengefaßt unter Berücksichtigung der neuesten Verss. zur exakten Best. der Entzündungstemp. (Journ. f. Gasbeleuchtung **57.** 63 bis 64. 17/1. Karlsruhe.) BLOCH.

Hans Thirring, *Raumgitterschwingungen und spezifische Wärmen mehratomiger fester Körper.* Die Theorie der Raumgitterschwingungen von BORN und KARMAN (Physikal. Ztschr. **14.** 15; C. **1913.** I. 592) wird auf Gitter mit alternierend verschiedenen Massenpunkten ausgedehnt, wodurch sich die Möglichkeit ergibt, die *spezifischen Wärmen* mehratomiger negativer Krystalle für tiefe Tempp. aus den Elastizitätskonstanten zu berechnen. Die Rechnung wird durchgeführt für *NaCl*, *KCl*, CaF_2 und FeS_2. Die Resultate stehen bei einer mittleren Abweichung von 2,3 und einer maximalen von 4% in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Werten. (Physikal. Ztschr. **15.** 127—33. 1/2. 180—84. 15/2. 1914. [16/12. 1913.] Wien. Univ.-Inst. f. theoretische Physik.) BYK.

Ernst Beckmann und **Otto Liesche**, *Ebullioskopische Konstanten.* Es werden einfache Ableitungen der nachstehenden ebullioskopischen Formeln gegeben u. die Formeln diskutiert:

$$\text{I.}\quad K = \frac{M}{100} \cdot p \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right) \qquad \text{III.}\quad K = \frac{R\,T^2}{w}$$

$$\text{II.}\quad K = \frac{m \cdot G \cdot \Delta}{100\,g} \qquad \text{IV.}\quad K = 0{,}0096\,M\,T$$

$$\text{IIa.}\quad m = \frac{100\,K\,g}{\Delta \cdot G}\,(1 - \alpha) \qquad \text{V.}\quad K = 0{,}001\,1089\,\frac{T^2}{a^2}$$

$$\text{VI.}\quad K = \frac{0{,}004\,343 \cdot M \cdot T\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right)}{\log \frac{\pi}{p}}.$$

Gleichung IIa. wird notwendig, wenn der gel. Stoff einen merklichen Dampfdruck besitzt u. infolgedessen an der Zus. der Dampfphase teilnimmt. Formel VI. entspricht der Formel IV., welche ebenso wie Formel V. unsicher u. nur beschränkt

anwendbar ist. Formel VI. ist ein allgemeinerer Ausdruck; sie gilt für beliebige Tempp. und Drucke und ist auch für Lösungsmittel anwendbar, welche im fl. Zustande assoziiert sind. Sie verlangt zwar die Kenntnis der kritischen Daten, sowie des Mol.-Gew. des Lösungsmittels im Dampfzustand, unterliegt aber nicht den übrigen Beschränkungen der TROUTONschen, sowie der WALDENschen Formel. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 337—48. 20/1. 1914. [21/11. 1913.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.) LEIMBACH.

Ernst Beckmann und **Otto Liesche**, *Ebullioskopie des Schwefels.* Zur Verwendung kam ein Siedeapp. mit elektrischer Heizspirale aus Platindraht (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 187; C. **1908**. II. 1909). — Die Verss., welche in ihren Einzelheiten nicht wiedergegeben werden können, hatten folgende Resultate:

Die *ebullioskopische Konstante des Schwefels* wurde zu $K = 157{,}6$ angenommen. Dieser Wert folgte als obere Grenze aus den bekannten Dampfdichtebeststs., sowie aus den direkten Beststs. der amorphen Modifikation, wenn man derselben die Molekulargröße S_6 zuschreibt. Mit Hilfe des so ermittelten Mol.-Gew. von $S_{7,21}$ erhält man nach der TROUTON-SCHIFFschen Gleichung und nach der Dampfdruckkurve annähernd gleiche Werte. Andererseits wiesen die ebullioskopischen Verss. mit Arsen als gelöster Substanz darauf hin, daß der Wert der ebullioskopischen Konstante $K = 157{,}6$ einem Minimalwert entspricht, da ein noch kleinerer Wert unter die Größe des einfachen Atoms As_1 führen würde. — Thermodynamisch folgt aus dem Wert 157,6 der ebullioskopischen Konstanten der Wert 64,8 für die *g-Verdampfungswärme des Schwefels.* Dieser Wert ist als viel wahrscheinlicher an Stelle des jedenfalls ganz falschen Wertes von PERSON aus dem Jahre 1847, $w = 362$, zu setzen.

Die ebullioskopischen Beststs. ergaben eine weitgehende Dissoziation der untersuchten Molekülarten, nämlich für:

1.	*Selen* . .	die Molekülgröße $Se_{2,43}$	3.	*Arsen* . .	die Molekülgröße $As_{1,0}$
2.	*Tellur* . .	„ „ $Te_{1,32}$	4.	*Antimon* .	„ „ $Sb_{1,17}$

Diese Ergebnisse bieten eine Ergänzung und Bestätigung zu Beobachtungen, die kürzlich von E. BECKMANN (Sitzungsber. Kgl. P. Akad. Wiss. Berlin **1913**. 886; Ztschr. f. anorg. Ch. **84**. 112; C. **1913**. II. 1363 u. S. 739) veröffentlicht worden sind, daß für die *dissoziierende Kraft eines Lösungsmittels* gegenüber gewissen gelösten Stoffen noch andere Eigenschaften maßgebend sein müssen, als das dielektrische Verhalten. Denn die DE. des fl. Schwefels in der Nähe des Kp. hat nur den Wert 3,4, während derselbe z. B. für Äthylalkohol bei 50° 20,5, für W. bei 18° 81,1 beträgt. Auf Grund analoger Beobachtungen an fl. Gemischen von Brom ($DE = 3{,}18$) u. Jod ($DE = 4{,}0$), welche elektrolytische Leitfähigkeit aufweisen, meinen PLOTNIKOW u. ROKOTJAN, die Hypothese über den Zusammenhang mit der DE. sei hinfällig. Solange aber keine Beziehung zwischen dissoziierender Kraft u. anderen Eigenschaften des Lösungsmittels gefunden worden ist, dürften keine allgemeinen Schlüsse über den Wert oder Unwert jener Hypothese zu ziehen sein. (Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 31—43. 20/1. 1914. [12/11. 1913.] Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chem. Berlin-Dahlem.) BLOCH.

J. Joly, *Die Sublimationstemperatur.* (Fortsetzung von Chem. News **107**. 241; Philos. Magazine [6] **25**. 856; C. **1913**. II. 411. 569.) Die früheren Verss. werden wiederholt und neue Mineralien geprüft. — Von neuen *Antimonmineralien* werden untersucht: Andorit, $Ag_2S, 2PbS, 3Sb_2S_3$, Kermesit, Sb_2O_3, Sb_2S_3, Livingstonit, $HgS, 2Sb_2S_3$, Nagyagit, $Au_2Pb_{14}Sb_3Te_7S_{17}$, Kilbrickenit, $6PbS, Sb_2S_3$. Alle diese Körper geben das Antimon bei einer nicht viel von 480° entfernten Temp. ab. Die

beiden Oxyde Sb_2O_4 und Sb_4O_6 entstehen in kleiner Menge zuerst für sich allein oder beide zusammen. — *Arsenmineralien.* Die Teilung in 3 Gruppen, je nach der Temp., bei welcher sich Arsenik bildet, wird durch neue Unterss. an Breithauptit, NiSbAs, Ullmannit, NiS_2, $Ni(Sb, As)_2$, Alloclasit, Co(AsBi)S, Algodonit, Cu_6As, Whitneyit, Cu_9As, Enargit, $3Cu_2S, As_2S_5$, u. Allemontit, $SbAs_3$, bestätigt. Das Sublimat von As_2S_3 ist immer wolkig, niemals rein weiß. Eine *Smalte* von Schneeberg erwies sich nach der Sublimationstemp. als in Gruppe III. gehörig, daher im wesentlichen nach Formel $(Ni, Co, Fe)As_2$ zusammengesetzt. Das Freiwerden von As unterhalb dieser Temp. zeigt die Ggw. einer untergeordneten Menge von As_2S_3 an. — Ein *Chloanthit* erwies sich nach der Formel $As_2S_3, 5(Ni_3As)_4$, ein *Rammelsbergit* nach Ni_3As_4 zusammengesetzt.

Schwefelmineralien. Die Unterss. an Kilbrickenit, Argentit, Ag_2S, Zinkenit, PbS, Sb_2S_3, Nagyagit, Galenobismutit, PbS, Bi_2S_3, Alloclasit, Emplectit, Cu_2S, Bi_2S_3, Aikinit, $3(PbCu_2)S, Bi_2S_3$, Bismuthenit, Bi_2S_3, und Schwefelblumen zeigen, daß Schwefel aus Metallsulfiden im allgemeinen zwischen 440 u. 480° freigemacht wird in der charakteristischen Form wirbelnder Wolken. — *Tellurmineralien.* Sie teilen sich in 2 Gruppen, die beständigeren Telluride zeigen die Struktur RTe, die weniger beständigen die Struktur RTe_2 oder RTe_3. Neu untersucht wurden Sylvanit, $AuAgTe_4$, und Coloradoit, HgTe. — *Wismutmineralien.* Es wurden 4 Oxyde bemerkt: 1. Wismutoxyd, Bi_2O_3, bei hohen Tempp. oder bei niedriger Temp. bei plötzlicher Zers. des Minerales; kanarien- bis hellgelbes, nebelförmiges, trübes Sublimat; schm. bei etwa 900° und verflüchtigt sich bei etwa 1010°; 2. ein weißlich bis ledergelbes Sublimat von kleinen regulären Oktaedern eines Wismutoxyds bildet sich bei niedrigeren Tempp. als Bi_2O_3; bei allmählicher Steigerung der Temp. war die B. dieses Oxyds vermeidlich. 3. Das Bismutinoxyd, Bi_2O_5 (?); rötliches, rosafarbenes, nichtflüchtiges, in HCl unl. Begleitoxyd zu Bi_2O_3; 4. Unterwismutoxyd (Dibismutyl), Bi_2O_2; das schwarze in HCl und in KOH unl., nichtflüchtige Oxyd wird aus kolloidem Wismut beim Abbrennen gebildet. Geprüft wurden: Gediegenes Wismut, Bismuthenit, Bi_2S_3, Galenobismutit, PbS, Bi_2S_3, Cosalit, $2PbS, Bi_2S_3$, Lillianit, $3PbS, Bi_2S_3$, Aikinit, $3(Pb \cdot Cu_2)S, Bi_2S_3$, Emplectit, $Cu_2S \cdot Bi_2S_3$, Tetradymit, Bi_2Te_3, u. Alloclasit, Co(As, Bi)S. Die mittleren Substanzen enthalten sämtlich das Molekül Bi_2S_3; dieses scheint bei Tempp. um 600° herum sich wegzuspalten. — *Selenmineralien.* Es bildet sich entweder ein weißes Sublimat von SeO_2 (bei etwa 440°), oder bei lose gebundenem Selen ein rotes Sublimat von Selen bei niedrigerer Temp. (300°); in einer O-Atmosphäre kann *Selen* vollständig in Form des roten Sublimats ohne merkliche Gewichtszunahme verflüchtigt werden. Untersucht wurden: Berzelianit, Cu_2Se, Eucairit, Cu_2S, Ag_2Se, und Clausthalit, PbSe. — *Bleiverbb.*; das in der Luft gebildete gelbliche, an den Rändern blauweiße, schwere und leicht abfallende Sublimat ist Bleioxyd; es bildet sich erst bei höherer Temp., als der Aufspaltung der Mineralien entspricht. (Philos. Magazine [6] **27**. 1—14. Januar. Iveagh Geolog. Lab.) BLOCH.

Anorganische Chemie.

M. Raffo und G. Rossi, *Beiträge zur physikalischen Chemie des kolloiden Schwefels.* (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **11**. 121; Gazz. chim. ital. **42**. II. 326; C. **1912**. II. 2019.) Es wurde das Verhalten der Lsgg. des *kolloiden Schwefels bei Einw. von Elektrolyten, welche die Fähigkeit haben, den Schwefel zu fällen,* untersucht. 10 ccm einer kolloiden Schwefellsg., welche in 100 ccm 2,7180 g Schwefel, 3,9260 g Natriumsulfat u. 7,0070 g Schwefelsäure enthielt, wurden mit 5 ccm von $^1/_1$-n. Lsgg. von KCl, KBr, KJ, KNO_3, K_2SO_4, 5 ccm

von $^2/_1$- u. $^4/_1$-n. Lsgg. von NaCl, NaBr, NaJ, $NaNO_3$, $MgCl_2$, $MgBr_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $AlCl_3$ u. $Cr(NO_3)_3$ versetzt. Die Ndd. bei Kaliumsalzen sind bedeutender u. nehmen mit dem Molekulargew. des Anions zu, die Nitrate bilden hiervon eine Ausnahme. Die Lsgg. [außer $Cr(NO_3)_3$ u. $AlCl_3$] fällen den Schwefel in dialysierten Lsgg. bedeutend stärker als in nichtdialysierten. Die Krystalloide H_2SO_4 und Na_2SO_4 haben demnach großen Einfluß auf die B. der Ndd. Die in den krystalloidreichen Lsgg. gebildeten Ndd. sind durch Erwärmen vollkommen reversibel. Auch bezüglich der Tempp., bei welchen die Wiederlsg. erfolgte, zeigte das Kaliumnitrat eine Ausnahme. Bei Lsgg., welche nur wenig Krystalloide enthielten, waren die gebildeten Ndd. beim Erwärmen nicht vollkommen reversibel; die Wiederlsg. erfolgte hier nur nach Zusatz einer bestimmten Menge von Schwefelsäure.

Die Vff. wollten nun die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der beiden in der kolloiden Schwefellsg. enthaltenen Elektrolyten, des Natriumsulfates u. der Schwefelsäure, bei Zusatz eines neuen Elektrolyten untersuchen, der eine teilweise Fällung des Schwefels zu bewirken vermag. Der Zusatz eines fällenden Elektrolyten zu einer nur wenige Krystalloide enthaltenden Schwefellsg. bei entsprechender Temp. bewirkt keine Störung des elektrischen Gleichgewichtes zwischen Kolloid u. Krystalloid, indem auf Kosten des fällenden Krystalloids ebensoviel Ladungen gebunden werden, als das ausgefällte Kolloid an die von vornherein in der Lsg. vorhandenen Krystalloide abgegeben hatte.

Der Zusatz eines fällenden Krystalloides zu der nicht dialysierten, und daher im Verhältnis zum Schwefel an Natriumsulfat u. Schwefelsäure sehr reichen kolloiden Schwefellsg. verursacht eine riesige Änderung des bestehenden elektrischen Gleichgewichtes, da dadurch ein weiterer Übergang von elektrischen Ladungen von den anwesenden Krystalloiden an den dispersen Schwefel begünstigt wird. Der kolloide Schwefel übt danach eine mächtige Wrkg. auf die anwesenden Krystalloide aus, insbesondere, was den speziellen elektrischen Zustand anbetrifft, in welchem sich dieselben bei Ggw. des Dispersoidschwefel befinden. Die Fällung ist tatsächlich ein elektrisches Phänomen. Wenn sie in Lsgg. erfolgt, die wenig Schwefelsäure u. Natriumsulfat enthalten, gehorcht sie einer einfachen Beziehung, die leichten Änderungen unterworfen, bei einer bestimmten Temp. aber genau erfüllt ist. Ebensoviel Ladungen, wie von dem aus dem gelösten in den ungelösten Zustand übergegangenen Schwefel abgegeben wurden, ebensoviel wurden von dem Schwefel auf Kosten des fällenden Krystalloides gebunden. Wenn sich der Nd. in Lsgg. bildet, welche viel Schwefelsäure u. Natriumsulfat enthalten, gilt folgender Satz: Fügt man zu einer kolloiden Schwefellsg. ein fällendes Krystalloid hinzu, so gibt dieses Ladungen an den dispersen Schwefel ab u. begünstigt gleichzeitig den Übergang von Ladungen der Krystalloide (H_2SO_4 und Na_2SO_4) an den nämlichen Schwefel. (Gazz. chim. ital. **44**. I. 76—91. 18/1.; Kolloid-Zeitschrift **13**. 289—97. Dez. [7/8.] 1913. Inst. f. pharmaz. Chem. Univ. Bologna.) BLOCH.

A. M. Tyndall und **G. W. White**, *Die Eigenschaften von Selenblöcken.* Vff. schließen aus ihren Verss., daß bei allen Se-Zellen die Wrkg. des Lichts zum Teile, aber nicht ganz und gar, darin besteht, eine Widerstandsänderung an den Berührungsstellen der Elektroden mit dem Selen herbeizuführen. (Physikal. Ztschr. **15**. 154—55. 1/2. Univ. Bristol.) BYK.

C. Porlezza, *Das Linienspektrum des Stickstoffs im Geißlerrohr.* Die Beobachtungen wurden bei ziemlich hohem Druck gemacht, der das Linienspektrum in Funken hervortreten läßt. Die Messungen übertreffen die früheren erheblich an Genauigkeit. (Gazz. chim. ital. **43**. II. 699—708. 18/12. 1913. Pisa. Univ.-Lab. f. allgemeine Chemie.) BYK.

H. Deslandres und **L. d'Azambuja**, *Genaue Untersuchung der zweiten Gruppe der Banden des Stickstoffs im Magnetfeld. Erkennung der Natur der Verschiebungen.* (Vgl. 102.) Die Unters. der ultravioletten Bande des Wasserdampfes hatte zu dem Gesetz geführt, daß die Linien einer und derselben arithmetischen Serie im Magnetfeld alle im gleichen Sinne verschoben oder auf dieselbe Weise zerlegt werden. Vff. zeigen, daß dasselbe Gesetz auch auf die zweite Gruppe der *Stickstoff*banden angewendet werden kann u. wahrscheinlich allgemeinere Gültigkeit hat. Die Verschiebungen treten unter Zerlegung u. Polarisation ein u. lassen sich auf gewöhnliche Zeemanzerlegungen zurückführen. Charakteristisch für diese Zerlegungen ist bei einigen Serien der geringe Abstand der Komponenten, der beweglichen elektrischen Ladungen zu entsprechen scheint, die positiv oder negativ sind und eine größere Masse besitzen als das Elektron. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 153 bis 159. [19/1.*].) BUGGE.

Thomas Ralph Merton, *Über ein zweites Spektrum des Neons.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **103**. 124; C. **1913**. I. 1567.) Vf. untersuchte die Spektren, welche mit reinem *Neon* gefüllte Vakuumröhren geben, sowohl bei gewöhnlicher Entladung als auch mit Einschaltung einer kleinen Leydener Flasche. Im letzteren Fall erschienen die Linien des gewöhnlichen Neonspektrums im Rot und Orange viel schwächer; neue Linien traten hier nicht auf. Im brechbareren Teil des Spektrums wurde eine große Anzahl neuer Linien beobachtet, die im gewöhnlichen Neonspektrum nicht vorhanden waren, während die stärksten der gewöhnlichen Neonlinien hier kaum noch zu erkennen waren. Die Wellenlängen der Neonlinien wurden mittels Gitterspektrographen gemessen u. sind im Original tabellarisch angegeben. Neon gibt also, ebenso wie Argon, Krypton u. Xenon, zwei verschiedene Spektren je nach der Art seiner elektrischen Erregung. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **89**. 447—51. 1/1. 1914 [11/12. 1913.*].) BUGGE.

A. Komarowsky, *Über die Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf das Kieselsäuregel.* Wird kieselsaures Natron (Wasserglas) mit H_2O_2 vermischt, so verwandelt sich nach einigen Minuten alles in eine durchscheinende Gallerte. Beim Eindampfen des Kieselsäuregels mit einem kleinen Überschuß von 30%ig. H_2O_2 (Perhydrol) auf dem Wasserbad bildet sich eine glasartige amorphe M., welche beim Zerreiben ein weißes Pulver darstellt. Die Substanz entwickelt Cl aus HCl, Jod aus KJ-Lsg., entfärbt $KMnO_4$-Lsg., gibt die Rk. auf Überchromsäure u. entwickelt mit konz. H_2SO_4 Ozon; sie spaltet allmählich und fortwährend ozonisierten Sauerstoff ab. Nach der Analyse kann das Prod. entweder als Perkieselsäure oder als *Perhydrogel* der Kieselsäure, in welcher ein Teil des H_2O durch H_2O_2 ersetzt ist, betrachtet werden; im ersteren Fall wäre die Formel $H_2SiO_4 + 1^1/_2 H_2O$, im zweiten $H_2SiO_3 + H_2O_2 + {}^1/_2 H_2O$. Die 24 Stdn. nach ihrer Darst. analysierte Substanz hat W. verloren und weist einen Mehrgehalt an SiO_2 auf. Denselben Körper erhielt der Vf. bei langsamer Verdunstung des Hydrogels der Kieselsäure mit H_2O_2 im Exsiccator über konz. H_2SO_4. — Auch das Hydrosol der Kieselsäure reagiert mit H_2O_2; es gerinnt; die im Exsiccator zurückbleibenden glasartigen Schuppen zeigen alle Rkk. der Peroxyde. (Chem.-Ztg. **38**. 121—22. 27/1. Chem. Lab. Neuruss. Univ. Odessa.) BLOCH.

C. Auer v. Welsbach, *Die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **32**. 89; C. **1911**. I. 968 und früher.) Aus den nach dem Ammoniumoxalatprozeß gewonnenen Reinfraktionen wurden schließlich ca. 50 g Cassiopeiumoxyd (aus ca. 500 g Ytterbiumoxyd) gewonnen. Die nach diesem Verf. dargestellten Erden sind namentlich durch Kieselsäure verunreinigt. Ein zweck-

mäßiges Reinigungsverf. wird dadurch ermöglicht, daß die schön u. mutterlaugenfrei krystallisierenden Erdsulfate in k., verd. Salpetersäure-Schwefelsäure swl. sind, während die Verunreinigungen, wie Kalk, Kieselsäure, Platinmetalle etc., darin mehr oder weniger ll. sind. Man löst das Oxyd in HNO_3, filtriert, versetzt allmählich mit H_2SO_4, erhitzt, wäscht und entwässert das ausgeschiedene Sulfat, löst in W. u. engt langsam ein. — Verschiedene, unaufgeklärte Momente, so eine sprunghafte Trennungstendenz von Ad und Cp, das sonderbare, spektroskopisch nicht aufzuklärende Verhalten der Mittelfraktionen, ferner starke, in gewissem Sinne an eine Veränderlichkeit der Spektren gemahnende Diskrepanzen der spektroskopischen Prüfung selbst ließen ein zwischen Ad und Cp stehendes, unbekanntes Element mutmaßen, doch konnten dafür keine bestimmten Anhaltspunkte gewonnen werden.

Bei den Atomgewichtsbestst. störten die geringe Widerstandsfähigkeit des Cassiopeiumsulfats bei der Entwässerung, ferner Verunreinigungen, welche die rein weißen Oxyde bei wiederholtem, heftigem Glühen durch Aufnahme von aus dem *Platintiegel* stammenden Substanzen unter Gelbfärbung erleiden; der Gewichtsverlust betrug 0,2—0,5 mg. In Gefäßen aus chemisch reinem Pt verfärben sich weiße Erden beim Glühen kaum merklich. Schließlich wurde festgestellt, daß von den bekannten Platinmetallen hauptsächlich das *Ruthenium* die Gelbfärbung der Erden bedingt. — Zur Best. der Atomgewichte wurden die mit $8H_2O$ gut krystallisierenden, in trockener Luft völlig beständigen Sulfate nach gutem Zerkleinern durch vorsichtiges Erhitzen entwässert, mit überschüss. Oxalsäure gemischt, durch Erwärmen mit wenig W. umgesetzt, die Ndd. gewaschen, getrocknet und verglüht. Die Laugen sind erdfrei, da die Ammoniumoxalate der Ytterbiumelemente in einer gesättigten Lsg. von saurem Ammoniumoxalat unl. sind. Als Mittelwerte ergaben sich für die Atomgewichte: *Cassiopeium* = 175,00 und *Aldebaranium* = 173,00. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1713—28. 1/12. [9/1.*] 1913; Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 58—70. 27/2. 1914. [1/12. 1913.] Rastenfeld, Kärnten.) HÖHN.

L. Janicki, *Wellenlängennormalen der dritten Ordnung aus dem Bogenspektrum des Eisens von λ 4282 bis 4903.* Beschreibung des verwendeten ROWLANDschen Gitters, des Aufnahmeverfahrens der Photographien und ihrer Ausmessung. Vf. stellt die Linien zusammen, die er als Normalen der dritten Ordnung für geeignet hält, sowie diejenigen, die ihm aus verschiedenen Gründen hierfür ungeeignet erscheinen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **13**. 173—85. Januar. Charlottenburg. Physikalisch-techn. Reichsanstalt.) BYK.

Theodore Cohen, *Eine neue Methode zur Darstellung von kolloidalem Ferrihydroxyd* beruht auf der Hydrolyse von Ferrinitrat in salpetersaurer Lsg. in Ggw. von freiem metallischen Kupfer. Die sich dabei abspielende Rk. läßt sich durch nachstehende Gleichungen ausdrücken:

$$Fe(NO_3)_3 \rightleftharpoons Fe^{+++} + 3NO_3^-; \qquad \begin{array}{ccc} 3HOH & \rightleftharpoons & 3OH^- + 3H^+ \\ & & \Downarrow \qquad \Downarrow \\ & & Fe(OH)_3 \quad 3HNO_3 \end{array}$$

Weitere Verss. zeigen aber, daß die Ggw. der freien HNO_3 nur ungünstig wirken kann, daß dagegen die Ggw. des Metalls nötig ist zur Bindung der bei der Hydrolyse frei werdenden S., u. daß es um so günstiger wirkt, je feiner verteilt es ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 19—23. Januar 1914. [3/11. 1913.] Brooklyn, N. Y. Commercial High School. Chem. Lab.) LEIMBACH.

I. Bellucci, *Über die Darstellung des Kaliumfluormanganits.* Einen Beitrag zur Kenntnis von der 4-Wertigkeit des Mangans liefern die *Fluormanganite*,

Me_2MnF_6. Bei seinen Verss., Mischkrystalle des Kaliumfluorsilicats mit Kaliumfluormanganit zu erhalten, hatte Vf. Schwierigkeiten bei der Bereitung dieses letzteren Salzes. Vf. beschreibt daher eine *neue Methode zur Darst.* des K_2MnF_6. In analoger Weise, wie WEINLAND und DINKELACKER (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **60**. 173; C. **1909**. I. 11) das $KMnCl_6$ durch Einw. von konz. HCl auf $Ca(MnO_4)_2$-Lsg. bei tiefer Temp. in Ggw. von KCl gewonnen hatten, ließ sich das Fluormanganit nicht darstellen, da HF das Permanganat nicht reduziert. Zufügung eines Manganosalzes war wegen der Neigung des Mn, ein Fluorsalz K_2MnF_5 zu bilden, das sich vom 3-wertigen Mn ableitet, nicht statthaft. Dagegen erwies sich *Äther* als brauchbares Reduktionsmittel. Man löst 2 g $KMnO_4$ und ebensoviel KF in 20 ccm 40%ig. HF auf, kühlt durch Einstellen in k. W. und gibt unter Rühren tropfenweise Ä. hinzu, bis die Fl. beinahe entfärbt ist. Dabei scheidet sich in guter Ausbeute das gesuchte Salz als gelber, mikrokrystalliner Nd. ab von der Zus. K_2MnF_6, Krystalle aus 40%ig. HF, wl. in HF. Wendet man statt Ä., A., Essigsäure, Aceton oder Ameisensäure als Reduktionsmittel an, so erhält man das oben erwähnte rosafarbene *Salz* K_2MnF_5. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **22**. II. 579—82. 7/12. 1913. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Rudolf Ruer und **Kiosuke Kaneko**, *Das System Eisen-Kobalt.* (Vgl. GUERTLER und TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. **45**. 205; C. **1905**. II. 108.) Vff. schmolzen Eisen (mit 99,8% Fe) und reines Co in Porzellanröhren unter N_2 in Mengen von 25 g behufs genauer Aufnahme des Zustandsdiagrammes zusammen. Fe (F. 1524°) und Co (F. 1491°) bilden Mischkrystalle mit einem Minimum in der Schmelzkurve bei 35% und 1477°. Das Eisen zeigt eine *δ,γ-Umwandlung* bei 1420°; die Temp. und die Wärmetönung derselben wird durch Co-Zusatz erhöht. Die Umwandlungskurve schneidet die Schmelzkurve derart, daß Legierungen von 15,5—22% Co zunächst δ-Eisenmischkrystalle ausscheiden, welche sich bei 1493° noch vor beendeter Erstarrung in γ-Mischkrystalle umwandeln. Die γ,β- und die β,α-Umwandlung des Eisens (875, bezw. 767°) wird durch Co-Zusatz ebenfalls erhöht, und zwar die β,α-Umwandlung stärker als die andere, so daß beide schließlich bei 85% Fe und 920° zusammenfallen. Die γ,α-Umwandlungskurve zeigt ein Maximum bei 55% Fe u. 983°. Besonders eingehend wurde die diskontinuierliche Änderung der Magnetisierbarkeit untersucht und gezeigt, daß die magnetische und die thermische β,α-, resp. γ,α-Umwandlung völlig gleichzeitig erfolgt. Besonders deutlich ist dies für Legierungen mit 40—60% Fe; die Theorie von WEISS (Physikal. Ztschr. **9**. 358; C. **1908**. II. 6) ist deshalb hier nicht anwendbar. Der Umwandlungspunkt des Co wird durch Fe-Zusatz erniedrigt; diese Umwandlungskurve müßte die γ,α-Umwandlungskurve unterhalb 870° zwischen 30 und 25% Fe schneiden. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" **11**. 33—39. 8/11. 1913. Aachen. Inst. f. theor. Hüttenkunde u. physik. Chem. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Rudolf Ruer und **Kiosuke Kaneko**, *Über eine bei konstanter Temperatur verlaufende, mit starker Wärmetönung und starker Änderung der Magnetisierbarkeit verknüpfte polymorphe Umwandlung.* Vff. teilen aus der vorstehend referierten Arbeit einige magnetische Verss. gesondert mit. (Physikal. Ztschr. **15**. 17—18. 1/1. 1914. [23/11. 1913.] Aachen. Inst. f. theor. Hüttenkunde u. physik. Chem. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Rudolf Ruer und **Karl Fick**, *Das System Eisen-Kupfer.* Zur Aufklärung von Widersprüchen in der Literatur haben Vff. Elektrolytkupfer und reines Eisen von KRUPP (0,08% C) unter N_2 zusammengeschmolzen und die Legierungen thermisch, magnetisch, mikrographisch und elektrisch untersucht. Auf Grund ihrer

Verss. nehmen sie im Gegensatz zu SAHMEN (Ztschr. f. anorg. Ch. **57**. 9; C. **1908**. I. 805) an, daß Fe und Cu im fl. Zustand zwischen 74 u. 29% Fe nicht mischbar sind. Die beiden fl. Schichten setzen sich aber bei reinen Materialien (infolge B. von Emulsionen) nicht ab. Bei Zusatz von kohlehaltigem Eisen (schwedisches Holzkohleroheisen) findet dagegen, und zwar schon bei 0,08% C in Legierungen mit 50% Fe, deutliche Schichtenbildung statt. Die Wrkg. des zugesetzten Kohlenstoffs beruht wahrscheinlich in einer Verhinderung der Oxydation, wodurch eine das Entstehen der Emulsion fördernde B. von Oxydhäutchen vermieden wird. Der F. des Fe (1524°) wird durch Cu-Zusatz bis 1440° bei 74% Fe erniedrigt, während die δ,γ-Umwandlung des Fe bis 1475° bei 95% Fe (Schnittpunkt mit der Soliduskurve) steigt und bis etwa 1475° und 87% Fe, wo die Liquiduskurve geschnitten wird, konstant bleibt. Die β,γ-Umwandlung (875°) wird durch Cu-Zusatz auf 810° bei 4% Cu, die magnetische β,α-Umwandlung (767°) auf 758° bei ca. 1% Cu erniedrigt. Der F. des Cu (1084°) steigt durch Fe-Zusatz auf 1094° bei ca. 2,5% Fe. Die Mischungslücke im festen Zustand reicht bei 1094° von ca. 3—91% Fe, bei Zimmertemp. von etwa 1,5—99% Fe. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" **11**. 39—51. 8/11. 1913. Aachen. Inst. f. theor. Hüttenkunde u. physik. Chem. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

W. Herz und **W. Paul**, *Über Quecksilberpolyhaloide in Lösungen.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **82**. 431; C. **1913**. II. 1454.) Es wurden Löslichkeitsbestst. von Jod und Brom in Quecksilberhaloidlsgg. (*Jod in Quecksilberchloridlsg.*, *Brom in Quecksilberbromidlsg.* u. *Quecksilberbromid in Bromlsg.*) bei 25° ausgeführt. Mit steigendem Quecksilbergehalt steigt die gel. Menge Jod erheblich; durch das Jod wird auch die Löslichkeit des Quecksilberchlorids erhöht. Das analoge Verhalten ergeben auch die anderen Löslichkeitsverss. Die Löslichkeitssteigerungen können wohl im Sinne einer Polyhaloidbildung gedeutet werden. — Weiter wurde eine Reihe von Verteilungsverss. ausgeführt. Eine wss. Lsg. von Quecksilberbromid oder -chlorid wurde mit wechselnden Mengen Jod oder Brom versetzt u. mit Tetrachlorkohlenstoff bei 25° geschüttelt. Die in der wss. Schicht nach dem Verteilungssatz berechnete Menge des freien Halogens spricht für die B. von *Verbindungen* $HgBr_2J_2$, $HgBr_4$ u. $HgCl_2J_2$ in Lsg., wenigstens innerhalb eines engen Konzentrationsgebietes. Wahrscheinlich sind in den Lsgg. noch Polyhaloide von anderer Zus. vorhanden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 214—16. 20/1. 1914. [2/12. 1913.] Pharmaz. Inst. Univ. Breslau.) BLOCH.

Edwin F. Northrup, *Widerstand von Kupfer im Temperaturgebiet von 20 bis 1450°.* Vf. beschreibt genau die Versuchsanordnungen bei seinen elektrischen Widerstandsmessungen am Cu und teilt die Versuchsergebnisse tabellarisch und graphisch mit. Eine einheitliche Deutung kann den Verss. noch nicht gegeben werden. (Journ. Franklin Inst. **177**. 1—21. Januar. Princeton, N. J. PALMER Physical Lab.) LEIMBACH.

Friedrich Auerbach, *Bemerkungen zu den Abhandlungen von Herrn Spencer über Elektroden dritter Art.* Vf. berichtigt eine Reihe von begrifflichen und rechnerischen Irrtümern in der Abhandlung SPENCERS über *Cuprijodat* (Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 290; C. **1913**. II. 419; vgl. auch Ztschr. f. physik. Ch. **80**. 701; C. **1912**. II. 1958). Das Löslichkeitsprod. von Cuprijodat ist l. c. nicht aus 3 verschiedenen Gruppen von Beststt., sondern aus einer einzigen Messungsreihe erhalten worden. Auch ist es unstatthaft, aus dem Löslichkeitsprod. $L = [Cu^{\cdot\cdot}]\cdot[JO_3']^2$ die Gesamtlöslichkeit von $Cu(JO_3)_2$ einfach als $\sqrt[3]{{}^1/_4\, L}$ zu berechnen. Endlich sind

bei der Eichung der Elektrode für $Cu^{\cdot\cdot}$ wichtige Fehlerquellen bei Ansetzung der Cu-Ionenkonzentration übersehen worden. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 243—46. 7/1. 1914. [24/11. 1913.] Berlin-Halensee.) LEIMBACH.

Nilratan Dhar, *Physikochemische Untersuchungen über einige komplexe Cuprosalze.* Es wurde das molekulare Leitvermögen der Lsgg. von Cuprorhodanid in *Kalium- und Ammoniumrhodanid* bei 30° bestimmt. Der Wert desselben wird immer kleiner, je mehr Cuprorhodanid man auflöst. Durch Zusatz von Cuprorhodanid zur Lsg. eines l. Rhodanids nimmt das molekulare Leitvermögen offenbar nicht zu, sondern ab. Die Verminderung ist der Menge des zugesetzten Cuprorhodanids proportional. Die Erklärung für dieses Verhalten ist wohl die B. eines komplexen Ions, wahrscheinlich vom Typus $[Cu(CNS)_n]$. (Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 44—48. 20/1. 1914 [12/9. 1913]. Chem. Lab. Presidency Coll. Calcutta.) BLOCH.

Manuel Veres, *Untersuchungen über das Cadmium.* Werden 5 Tle. geschm. Ammoniumdisulfat mit 1 Tl. $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ erhitzt, bis das W. entfernt ist, so scheidet sich bei etwa 300° ein dichter, gelber, in der Kälte weißer Nd. von mkr. würfelförmigen Krystallen ab, die nach der Behandlung mit 85%ig. A. und dem Trocknen über H_2SO_4 der Zus. $2CdSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ entsprechen. Das Salz besitzt die $D.^{22}$ 3,11, es ist sehr hygroskopisch und geht beim langsamen Eindunsten der wss. Lsg. in das Salz $CdSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ über. Behandelt man das Salz $2CdSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ mit konz. H_2SO_4 bei 100°, entfernt sodann diese S. durch Eg. und letztere durch Ä., so gelangt man zum wasserfreien $CdSO_4$. Wird das Salz $2CdSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ in seiner Mutterlauge (s. o.) weiter erhitzt, so geht es nacheinander in $CdSO_4$ und CdO über. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 39—40. [5/1.*].) DÜSTERBEHN.

Arthur Rosenheim u. Eitel Dehn, *Cyanide des Wolframs. Eine Abweichung von der Valenzregel.* IX. Mitteilung über die Halogenverbindungen des Molybdäns und Wolframs (VIII. vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 95; C. **1910**. I. 1873). Die Vff. prüften, ob das Wolfram ein dem Molybdäncyanid, $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$ (vgl. ROSENHEIM, GARFUNKEL, KOHN, Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 166; C. **1910**. I. 1120) analoges Cyanid bildet, welches ebenso wie das des Molybdäns durch die acht dem Zentralatom des komplexen Anions koordinierten Cyangruppen eine Sonderstellung unter allen bisher bekannten Anionen einnahm. Um konz., reduzierbare Lsgg. von Wolframsäure zu erhalten, reduzierten sie die Lsgg. stark komplexer Heteropolysäuren des Wolframs in konz. HCl elektrolytisch; am besten eignete sich die 12-Wolframsäurekieselsäure MARIGNACS, $H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$; die darin enthaltene geringe Menge Kieselsäure (1,75%) bleibt entweder kolloidal gel. oder wird ausgeflockt u. ist in keinem Fall bei der weiteren Verarbeitung der Lsgg. hinderlich. 20 g der S., gel. in 100 ccm konz. HCl (D. 1,19), wurden an einer Hg-Kathode (Anode ein Graphitpol) elektrolytisch erschöpfend reduziert; Stromstärke 3—4 Amp., Stromdichte etwa 0,05 Amp. pro qcm Kathodenoberfläche. Die Lsg. nimmt sofort ultramarinblaue, dann hellgrüne, braune und schließlich gelbgrüne Färbung an. Vollständige Reduktion, welche bis zum dreiwertigen Wolfram fortschreitet, ist nach ca. zehnstündiger Elektrolyse eingetreten (Prüfung durch gewichtsanalytische Best. des Wolframs und gleichzeitige jodometrische Best. der Wertigkeit); es wird die Hauptmenge der S. durch starkes Alkali abgestumpft, dann die noch stark sauer reagierende Lauge mit einem großen Überschuß von gepulvertem Cyankalium versetzt, u. auf dem Wasserbad eingeengt. Dieselbe Lsg. erhält man, wenn man das K-Salz $K_3W_2Cl_9$ in konz. wss. Lsg. mit KCN behandelt. Diese stark alkal. Lauge von tiefbraungelber Färbung enthält niedrige Wertigkeitsstufen des Wolframs,

sie reduziert schwefelsaure Permanganat- u. ammoniakal. Silberlsgg., u. das Wolfram in stark komplexer Bindung; beim Versetzen mit konz. Cadmiumsulfatlsg., Ansäuern mit Essigsäure und Digerieren auf dem Wasserbad scheidet sich ein mikrokrystallinischer schmutziggelber Nd. ab. Dieser geht mit konz. NH_3 größtenteils in Lsg. u. das Filtrat scheidet bei Sättigung mit NH_3 unter Kühlung fast quantitativ goldgelbe Nadeln des *Cadmiumtriamminsalzes des Wolframcyanidanions*, $[Cd(NH_3)_3]_2 \cdot W(CN)_8] \cdot 2H_2O$, aus. Das Wolframcyanidanion, $[W(CN)_8]^{IV}$, hat hiernach eine ganz analoge Zus. wie das Molybdäncyanidanion; es ist mithin der zweite sehr beständige Komplex, welcher acht dem Zentralatom koordinierte Radikale enthält. Die oxydimetrische Titration mit Permanganat zeigt einwandsfrei, daß das *Wolfram hier entgegen den Forderungen der Formel als fünfwertiges Element reagiert.* Die Cadmiumtriamminlsg. gibt an der Luft oder beim Waschen mit k. W. einen Teil des Ammoniaks ab; es hinterbleibt das beständige, in den anderen Eigenschaften der Cadmiumtriamminverb. vollständig gleichende *Cadmiumdiammin*, $[Cd(NH_3)_2]_2 \cdot [W(CN)_8] \cdot 2H_2O$ zurück. Läßt man das Triammin oder das Diammin einige Stunden unter wiederholtem Umrühren unter 1—2%ig. H_2SO_4 stehen, so verwandeln sich die Nadeln in mkr. gelbe Prismen des ammoniakfreien *Cadmiumsalzes* $Cd_2[W(CN)_8] \cdot 8H_2O$, welches der früher beschriebenen Molybdänverb. vollständig analog ist. Mit Kaliumcarbonat gekocht, setzt es sich um zum hellgelben, in mkr. Prismen krystallisierenden Kaliumsalz, $K_4[W(CN)_8] \cdot 2H_2O$, welches ebenfalls der Molybdänverb. analog zusammengesetzt ist. Aus dem K-Salz lassen sich leicht andere *Salze* des Wolframcyanidkomplexes, sowie *die freie Wolframcyanwasserstoffsäure gewinnen.* Die Analyse u. der verschiedene Wassergehalt der Salze zeigen, daß ebenso wie bei den Molybdänverbb. der Wassergehalt der Salze auf die Struktur des komplexen Anions keinen Einfluß hat.

Da die früher bei den Molybdäncyaniden beobachtete *Abweichung von der Valenzregel* sich bei den Wolframcyaniden wiedergefunden hat, darf sie, da in diesem Falle gar keine analytischen Unregelmäßigkeiten beobachtet wurden, als erwiesen gelten. Es wird nun eine Erklärung für diese Abweichung gesucht. Die Fortentw. der Anschauungen von A. Werner führt logisch zu der Möglichkeit, daß unter gegebenen Verhältnissen die Affinitätsbeträge einer größeren Anzahl von Nebenvalenzen sich summieren und dieselbe Wrkg. ausüben können, wie eine Hauptvalenz. Dieser Fall wird nur dann eintreten können, wenn die Träger der Nebenvalenzen außerordentlich fest gebunden sind u. wenn weder durch Hydrolyse noch durch elektrolytische Dissoziation eine Abspaltung erfolgen kann, d. h. in außerordentlich stark komplexen Ionen. Solche ungewöhnlich beständigen Komplexe liegen sowohl im $[Mo(CN)_8]$-, wie im $[W(CN)_8]$-Ion vor; sie erscheinen ihrem chemischen Verhalten nach wesentlich stabiler als die Anionen der Blutlaugensalze u. demnach wäre die Annahme wohl berechtigt, daß in dem Salze $(CN)_4 \equiv W \equiv (NCK)_4$ die Summierung der Affinitätsbeträge der vier durch Nebenvalenzen gebundenen Cyanide die Anlagerung eines weiteren Elektrons am Zentralatom Molybdän, bezw. Wolfram außer den vier schon durch Hauptvalenzen geketteten bewirkte, so daß dieses statt vier- fünfwertig reagierte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 392—400. 7/2. [26/1.] Wissenschaftl.-chem. Lab. Berlin N.)
Bloch.

F. Böck und **L. Moser**, *Die Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Wasserstoff und Titantetrachloriddampf. II. Mitteilung: Über ein polymorphes Titantrichlorid.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **33**. 1407; C. **1913**. I. 1001.) Das bei Einw. der dunklen Entladung auf ein Gemisch von H und Titantetrachloriddampf sich kondensierende braune Prod. ist, wie aus Bestst. der Lösungswärme hervorgeht, eine *energiereichere Form des Titantrichlorids*, welche, da die Umwandlung nur im Sinne $TiCl_3$ braun $\longrightarrow$ $TiCl_3$ violett möglich ist, im

Verhältnis der Monotropie zum violetten, bekannten Trichlorid steht. — Die Apparatur zur Darst. des prim. $TiCl_3$ (Abbildung etc. im Original) wurde so gestaltet, daß sich sämtliche Operationen mit der außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanz, wie Darst., Zerkleinern, Mischen, Wägen u. calorimetrische Beststs., in einem einzigen Gefäß ausführen ließen. — Verss. zur Best. der Umwandlungswärme ergaben zu geringe Differenzen; dagegen zeigen die *Lösungswärmen* des praktisch nicht realisierbaren, reinen, *amorphen* $TiCl_3$ (Lösungswärme des okkludierten $TiCl_4$ in Abzug gebracht), u. jene des stabilen, violetten, *krystallinischen* $TiCl_3$ einen erheblichen Unterschied. Es wurden für ($TiCl_3$ braun, *aq*) . . . 48540, bezw. 49120 cal., für ($TiCl_3$ violett, *aq*) . . . . 45800, bezw. 44570 cal. gemessen. — Eine Neubestimmung der *Lösungswärme des Titantetrachlorids* ergab im Mittel 310,8 cal. pro 1 g $TiCl_4$, entspr. dem Wert ($TiCl_4$, *aq*) . . . 59030 cal., gegenüber dem THOMSONschen Wert 57870 cal. Unter Berücksichtigung dieses neuen Wertes erhält man für ($TiCl_3$ braun, *aq*) . . . 48150, bezw. 48837 cal., für ($TiCl_3$ violett, *aq*) . . . 45800, bezw. 44287 cal. — In Übereinstimmung mit den früheren Befunden ergab sich, daß die von dem braunen $TiCl_3$ okkludierten Mengen $TiCl_4$ ganz verschieden sein können, ein Umstand, der auch gegen das Vorliegen einer etwaigen Verb. von $TiCl_3$ mit $TiCl_4$ oder gegen eine definierte Zwischenstufe spricht. (Monatshefte f. Chemie **34**. 1825—49. 1/12. [26/6.*] 1913. Wien. Lab. f. anorg. u. f. analyt. Chemie d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

F. W. Clarke, *Columbium oder Niobium?* In einem Brief an W. CROOKES mit kurzer historischer Darlegung tritt der Vf. dem Beschluß der Internationalen Assoziation der chemischen Gesellschaften entgegen, welcher den Namen Niobium u. das Symbol Nb empfiehlt. Eine 40jährige Priorität hätte einen Beschluß zugunsten des Namens Columbium herbeiführen müssen. (Chem. News **109**. 5. 2/1.) BLOCH.

Franz Halla, *Bemerkungen zur Sorption von Wasserstoff durch Palladium.* Vf. diskutiert eine Arbeit von ANDREW u. HOLT (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **89**. 170; C. **1913**. II. 1202) und schließt sich, auch auf Grund eigener Verss., im wesentlichen der HOLTschen Sorptionsauffassung (vgl. hierzu auch Ztschr. f. physik. Ch. **82**. 513; **83**. 507; C. **1913**. I. 1400; II. 662) an. Ferner wurde gezeigt, daß das nach GRAHAM (Proc. Royal Soc. London **16**. 422; **17**. 212) bei der Zers. von Palladiumwasserstoff entstehende Palladiumschwarz nicht als inaktiv gegenüber Wasserstoff angesprochen werden kann, und daß die Okklusion von Wasserstoff durch aktives Pd sich bei gewöhnlicher Temp. durch Berührung desselben mit inaktivem Pd nicht verzögern läßt. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 496—505. 3/2. 1914. [4/12. 1913.] Wien. Lab. d. Gewerbeförderungsamtes.) LEIMBACH.

Marcel Delépine, *Über die Iridiumchloride.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **153**. 60; C. **1911**. II. 517.) Behandelt man eines der gelben Pulver, welches man bei der Einw. von H_2SO_4 auf die Chloroiridite erhält, und in denen Komplexe von $IrCl_3$ mit HCl, H_2SO_4 und W. vorliegen, mindestens 1 Stde. lang bei 200, 300, 400, 450 u. 500° mit HCl-Gas, so erhält man ohne wesentliche Farbenänderung Körper, deren Zus. sich dem Iridochlorid, $IrCl_3$, immer mehr nähert. Bei 600° beginnt eine Zers. unter B. von metallischem Ir, unl., wasserfreiem Iridiumchlorid und Chlor. Diese bis zu 500° entstehenden Chloride bestehen nicht aus $IrCl_3$, sondern stellen Grenzwerte von der Zus. $IrCl_3 \cdot m HCl \cdot n H_2O$, wo *m* und *n* kleine Bruchteile von 1 sind, oder kondensierte Chloride nach Art der kondensierten Oxyde des Fe, Zn, Ir etc., vor. Die bis zu 500° entstehenden Chloride unterscheiden sich von dem wasserfreien $IrCl_3$ durch ihre Hygroskopizität und ihre mangelhafte Löslichkeit in W.

Die wss. Lsgg. der bei 400, 450 und 500° dargestellten Chloride können eingedampft, und die Rückstände von neuem in W. gel. werden, ohne daß HCl verloren geht. Man erhält so eine schwarze, schwach hygroskopische M., deren Zus. bei 100° annähernd der Formel $IrCl_3 \cdot 1{,}5 H_2O$ entspricht. Dieses wasserhaltige Iridochlorid ist in W. und A. mit grünlichgelber Farbe l. und gibt mit $AgNO_3$ einen Nd. von der Zus. $IrCl_3 \cdot AgOH$ (bei 110°). Die Lsgg. färben sich mit Chlorwasser blaugrün; mit HCl oder einem Alkalichlorid gekocht, geben sie rasch die Rkk. der Chloroiridosäure oder ihrer Salze. In der Kälte scheint diese Umwandlung sehr viel Zeit zu erfordern.

Die obigen, bis zu 500° erhaltenen Chloride besitzen eine helle Farbe. Das von LEIDIÉ beschriebene schwärzlichgrüne, wasserfreie Iridochlorid (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1249; C. **1900**. I. 279) dürfte etwas $IrCl_4$ enthalten haben. Ein solches Chlorid macht in der Tat aus KJ Jod frei und entfärbt sich bei der Behandlung mit H bei 60—65° unter Entw. von HCl.

Die Angabe von LEIDIÉ und von WÄHLER und STREICHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1577; C. **1913**. II. 129), wonach das wasserfreie Iridochlorid gegen Alkalien beständig sei, ist dahin richtig zu stellen, daß es von nicht allzu konz. Alkalien nicht angegriffen, von sehr konz. Alkalien auf dem Wasserbade dagegen rasch in blaues, in HCl l. Iridiumoxyd verwandelt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 264—67. [26/1.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Sulo Kilpi, *Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Alkohol.* Es wurden die Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Einw. von Chlorwasserstoffsäure auf Alkohol in Wasser-Alkoholgemischen abgeleitet, wenn 1. nur undissoziierte Chlorwasserstoffsäure, 2. nur die Chlorionen und 3. sowohl undissoziierte HCl als auch Cl-Ionen an der Rk. teilnehmen. Auch wurde die Einw. von HCl auf A. bei ca. 97, 102 und 110° in einer W.-A.-Mischung bestimmt, welche 46,2% A. enthielt und $^1/_4$—$^1/_2$- oder $^1/_1$-n. salzsauer war, und die Wrkg. von $AlCl_3$ auf die Rk. untersucht. Die gemachten Beststt. entsprechen der Voraussetzung, daß nur undissoziierte HCl auf Alkohol einwirkt, während die Einw. von Cl-Ionen dabei zu vernachlässigen ist. Die Abhängigkeit der Rkk. von der Temp. ist ziemlich groß, u. die Geschwindigkeit der Einw. von HCl auf A. wächst schneller mit der Temp. als die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Rk. zwischen Äthylchlorid und W. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temp. kann innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls mittels der Gleichung von ARRHENIUS dargestellt werden:

$$\log K_1 - \log K_2 = a \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T},$$

wo K_1, bezw. K_2 die Reaktionsgeschwindigkeit bei der absoluten Temp. T_1, bezw. T_2 bedeuten. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 427—44. 3/2. 1914. [11/12. 1913.] Helsingfors [Finnland]. Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

Sarat Chandra Jana und **Jitendra Nath Sen Gupta**, *Die Beziehungen zwischen dem Siedepunkt und der Zusammensetzung einer Mischung von Äthyljodid und Äthylalkohol* sind in nachstehender Zusammenstellung enthalten; die erste Zahl stellt den Prozentgehalt an Äthyljodid dar, die in Klammer gesetzte Zahl den Kp. des Gemisches: 26,69 (70,2°), 35,69 (68,8°), 41,38 (67,0°), 52,86 (64,8°), 57,28 (64,0°), 62,70 (63,3°), 69,42 (62,2°), 78,36 (61,9°), 84,87 (61,4°), 88,35 (61,3°), 90,5 (61,5°), 94,50 (62°),

97,63 (64,0°). (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 115—18. Jan. 1914. [26/10. 1913.] Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) LEIMBACH.

Friedrich Auerbach und **Werner Plüddemann**, *Studien über Formaldehyd. Die Dämpfe von Formaldehyd und seinen Polymeren.* Wasserfreies, reines, nur mit N verd. Formaldehydgas läßt sich darstellen, indem man α-Polyoxymethylen in einem warmen N-Strome verdampft, die Dämpfe zur Aufspaltung auf 220—230° erhitzt u. sodann zur Abscheidung des Restes von Polymeren auf —25 bis —30° abkühlt. Verd., wasserfreies Formaldehydgas zeigt bei Tempp. bis mindestens 100° keine merkliche Neigung zur Polymerisation. α-Polyoxymethylen, im trocknen Luftstrom auf 40—100° verdampft, gibt keine merklichen Mengen von einfachem Formaldehyd, sondern nur Polyoxymethylendämpfe ab. β-Polyoxymethylen, im trocknen Luftstrom bei 40—60° verdampft, gibt keine merklichen Mengen von einfachem Formaldehyd, sondern nur Polyoxymethylendämpfe, die sich zum Teil in das beständige α-Trioxymethylen umwandeln. W. u. Wasserdampf bewirken eine Aufspaltung von Polyoxymethylen und Polyoxymethylendämpfen zu einfachem Formaldehyd, die aber nur allmählich und unvollkommen vor sich geht.

Bei der Vergasung von festen Formaldehydpolymeren zu Desinfektionszwecken entsteht der allein desinfektorisch wirksame einfache Formaldehyd erst durch die aufspaltende Wrkg. des W.; da diese nur allmählich und unvollkommen vor sich geht, ist eine größere Menge von Formaldehyd auf den zu desinfizierenden Luftraum anzuwenden, als bei der Verwendung von wss. Formaldehydlsg. — Bei der jodometrischen Analyse von Formaldehydlsgg. dürfen Jod- u. Alkalilauge nicht vor dem Formaldehydzusatz gemischt werden; bei der Best. von Formaldehyd in alkal. Lsgg. ist die Lsg. zunächst zu neutralisieren und erst nach der Jodzugabe wieder alkal. zu machen. Auch darf der Jodüberschuß nicht zu gering gewählt werden, sondern sollte mindestens 50% der verbrauchten Jodmenge betragen. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **47**. 116—32. Januar. Berlin.) PROSKAUER.

L. Rosenthaler, *Oxydative Entstehung von Formaldehyd und Acetaldehyd.* Der von TH. CURTIUS u. H. FRANZEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1715; C. **1912**. II. 523) geführte Nachweis der Ggw. von Formaldehyd in den Hainbuchenblättern ist nach Ansicht des Vfs. noch kein sicherer Beweis für die Richtigkeit der V. BAEYERschen Assimilationshypothese, da eine Reihe von Pflanzenkörpern durch Oxydation Formaldehyd zu bilden vermag. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß eine Lsg. oder Suspension von 0,2 g Substanz in 20 ccm verd. H_2SO_4 unter Vermeidung einer Temperatursteigerung mit 0,4 g $KMnO_4$ versetzt, ein zuletzt etwa noch vorhandener Überschuß an $KMnO_4$ mit Oxalsäure weggenommen und die Fl. sodann destilliert wurde. Das Destillat wurde mit 5 Rkk. auf die Ggw. von Formaldehyd und mit Hilfe der LEWINschen Rk. auf die Ggw. von Acetaldehyd untersucht. Es ergab sich, daß bei der Oxydation folgender Körper Formaldehyd auftritt: Glycerin, Erythrit, Mannit, Dulcit, Vanillin, Anisaldehyd, o-Methoxysalicylaldehyd, Anissäure, Veratrumsäure, Opiansäure, Arabinose, Glucose, Fructose, Galaktose, Saccharose, Lactose, Anisol, o-Kresolmethyläther, Kreosol, Guajacol, Eugenol, Safrol, Anethol, Cubebin, Asaron, Barbaloin, Salicin, Äsculin, Aconitin, Atropin, Berberin, Brucin, Chinin, Aristochin, Euchinin, Cocain, Kodein, Kaffein, Colchicin, Chinidin, Emetin, Morphin, Narkotin, Nicotin, Pilocarpin, Theobromin, Theophyllin, Veratrin, Methacetin, Dimethylanilin, Methylphenylhydrazin, Pyramidon, Guajasanol, Leukomalachitgrün, Thallin. — Acetaldehyd tritt bei der Oxydation folgender Körper auf: Milchsäure, Phenetol, Phenacetin, Citrophen, Phenokoll, Guajasanol, Rhamnose.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Formaldehyd

entsteht bei der geschilderten Oxydation durch $KMnO_4$ bei solchen Körpern, welche eine Methoxy-, Methylendioxy- oder Methylimidgruppe enthalten; er entsteht ferner bei der Oxydation höherer aliphatischer Alkohole und der meisten Kohlenhydrate. Das Auftreten von Spuren von Formaldehyd bei der Oxydation des Cinchonins u. Cinchonidins möchte Vf. auf die Ggw. methoxylhaltiger Verunreinigungen zurückführen. — Analog dem Formaldehyd entsteht der Acetaldehyd unter anderem bei der Oxydation von Körpern, welche eine Äthoxy- oder Äthylimidgruppe besitzen. Bei der Rhamnose ist es wohl in erster Linie die $CH_3 \cdot CHOH$-Gruppe, auf welche die B. von Acetaldehyd zurückzuführen ist. Formaldehyd scheint bei der Oxydation von Rhamnose nicht zu entstehen. — Die geschilderten Ergebnisse lassen sich vielleicht analytisch verwerten.

Oxydationsverss. mit größeren Mengen von Glycerin, Mannit, Glucose, Galaktose, Fructose, Saccharose und Rhamnose ermöglichten den Nachweis von Formaldehyd, bezw. Acetaldehyd durch die p-Nitrophenylhydrazone, bezw. die Rkk. von FRANZEN und CURTIUS. (Arch. der Pharm. **251**. 587—95. 28/1. 1914. [13/12. 1913.] Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

R. Ciusa und **A. Milani**, *Über die Reduktion der Aldehyde zu α-Glykolen.* Vff. haben die Darst. des *2,3-Butylenglykols* nach MEUNIER (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 472; C. **1902**. I. 743) durch Einw. von Magnesiumamalgam auf *Acetaldehyd* versucht und dabei das gesuchte Glykol nur in einer Ausbeute von höchstens 4% erhalten. Daneben waren als Hauptprod. *2,4-Butylenglykol*, sowie etwas *Alkohol* und *Aldol* entstanden. Das *α*-Glykol wurde durch Oxydation mit Br-Wasser im Licht zu *Diacetyl* nachgewiesen, dessen *Dioxim*, mit Nickelacetat einen charakteristischen, scharlachroten Nd. gab. Analog verlief die Reduktion von *Propionaldehyd*, auch hier wurde das *α*-Glykol nur in einer Ausbeute von 5—6% erhalten. *Benzaldehyd* lieferte *Hydrobenzoin* u. *Isohydrobenzoin.* Man kann annehmen, daß die *Aldehyde mit Magnesiumamalgam* in drei verschiedenen Arten reagieren können: a) Reduktion zum primären Alkohol, b) Reduktion zum bisekundären *α*-Glykol (Pinakonreduktion), c) Kondensation zum Aldol (soweit solche möglich ist) und darauf folgende Reduktion des Aldols zum *β*-Glykol. Z. B. für den Acetaldehyd:

$$\text{a) } CH_3 \cdot CHO + H_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH,$$
$$\text{b) } 2\,CH_3 \cdot CHO + H_2 = CH_3 \cdot CH(\cdot OH) \cdot CH(\cdot OH) \cdot CH_3,$$
$$\text{c) } 2\,CH_3 \cdot CHO + H_2 = CH_3 \cdot CH(\cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH.$$

Von der relativen Geschwindigkeit der einzelnen Prozesse wird das Verhältnis der Reaktionsprodd. zueinander abhängen, und es wird in der Fettreihe, wo die Aldolkondensation überwiegt, das aus dem Aldol entstandene *β*-Glykol das Hauptprod. der Rk. bilden. Die Möglichkeit durch Reduktion zu den o-Glykolen zu gelangen, ist also sowohl bei den Ketonen wie bei den Aldehyden vorhanden, nur wird bei diesen letzteren die Ausbeute immer eine sehr geringe sein.

2,3-Butylenglykol, Fl., Kp. 184—186°. — *3,4-Hexylenglykol*, $C_6H_{14}O_2$, farbloses Öl, sd. unzersetzt bei 233—234°, löslich in Wasser und in den organischen Lösungsmitteln. Liefert bei der Einw. von Br-Wasser im Licht *Dipropionyl*, dessen *Dioxim* weiße Krystalle aus Bzn. vom F. 183° bildet und mit Ni-Acetat einen scharlachroten, mit Kaliumplatinchlorid einen dunkelgrünen Nd. liefert. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 681—85. 21/12. 1913. Bologna. Allg. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Murat und **Amouroux**, *Synthesen, ausgehend vom Isobutyron.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] **5**. 473; C. **1912**. I. 1816.) Das durch Katalyse der Isobutter-

säure über Thorerde bei 410—420° dargestellte *Isobutyron*, etwas campherartig riechende Fl., Kp. 124—125°, $D.^{0}_{0}$ 0,8413, $D.^{17}_{0}$ 0,8250, n_D = 1,417, reagiert mit Isobutylmagnesiumchlorid, Isoamylmagnesiumbromid, Phenylmagnesiumbromid, Benzylmagnesiumchlorid u. Cyclohexylmagnesiumchlorid wie das Butyron, jedoch sind die Ausbeuten an tertiärem Alkohol etwas geringer. — *Isobutyldiisopropylcarbinol*, $(CH_3)_2CH \cdot C(OH)(C_4H_9) \cdot CH(CH_3)_2$, farblose, dickliche Fl. von schwachem Geruch, $Kp._{40}$ 102—105°, $D.^{16}_{0}$ 0,8737, n_D = 1,448, Ausbeute 15—20%. — *Isoamyldiisopropylcarbinol*, $(CH_3)_2CH \cdot C(OH)(C_5H_{11}) \cdot CH(CH_3)_2$, farblose, sirupöse Fl. von angenehmem, wenig charakteristischem Geruch, $Kp._{65}$ 137—140°, $D.^{0}_{0}$ 0,8718, $D.^{14}_{0}$ 0,8607, n_D = 1,455, Mol.-Refr. 58,7, ber. 58,8, Ausbeute ca. 60%. Liefert beim Überleiten über Thorerde bei 350° ein Gemisch von 2 isomeren *Äthylen-KW-stoffen*, $(CH_3)_2CH \cdot C(:C_5H_{10}) \cdot CH(CH_3)_2$ und $(CH_3)_2CH \cdot C(C_5H_{10}) : C(CH_3)_2$, $Kp._{77}$ 188—190°, $D.^{20}_{0}$ 0,7775, n_D = 1,444, Mol.-Refr. 57,3, ber. 56,9. Dieses KW-stoffgemisch wird durch H in Ggw. von Ni bei 200—250° zum *Dimethyl-2,4-isoamyl-3-pentan*, $(CH_3)_2CH \cdot CH(C_5H_{11}) \cdot CH(CH_3)_2$, farblose, bewegliche, schwach nach Thymian riechende Fl., Kp. 186—188°, $D.^{20}_{0}$ 0,7655, n_D = 1,432, Mol.-Refr. 57,7, ber. 57,3, reduziert.

Phenyldiisopropylcarbinol, $(CH_3)_2CH \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$, schwach gelbliche, dickliche Fl. von aromatischem Geruch, $Kp._{60}$ 155—158°, $D.^{0}_{0}$ 0,9755, $D.^{12}_{0}$ 0,9602, n_D = 1,531, Mol.-Refr. 59,0, ber. 59,5. Liefert beim Überleiten über Thorerde den *Äthylen-KW-stoff*, $(CH_3)_2CH \cdot C(C_6H_5) : C(CH_3)_2$, farblose Fl., $Kp._{760}$ 225—228°, $D.^{20}_{0}$ 0,9094, n_D = 1,532, Mol.-Refr. 59,0, ber. 59,3, addiert lebhaft Brom unter Verbreitung eines Geruches nach Orangen.. Letzterer KW-stoff wird durch H in Ggw. von Ni bei 250—300° zum *Phenyl-3-dimethyl-2,4-pentan*, $(CH_3)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$, farblose, nach Cymol riechende Fl., Kp. 220—225°, $D.^{10}_{0}$ 0,8822, n_D = 1,512 reduziert. — *Benzyldiisopropylcarbinol*, $(CH_3)_2CH \cdot C(OH)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$, etwas bräunlich gefärbte, dickliche Fl. von aromatischem, wenig charakteristischem Geruch, $Kp._{35}$ 161—164°, $D.^{15}_{0}$ 0,9811, n_D = 1,538, liefert beim Überleiten über Thorerde einen *Äthylen-KW-stoff*, Kp. 252—255°, $D.^{14}_{0}$ 0,9110, n_D = 1,542. — *Cyclohexyldiisopropylcarbinol*, farblose, fast geruchlose, dickliche Fl., $Kp._{12}$ 125°, $Kp._{35}$ 138°, $D.^{19}_{0}$ 0,9153, n_D = 1,474, Mol.-Refr. 60,8, ber. 61,3, Ausbeute nicht über 15%. Liefert durch Wasserabspaltung ein Gemisch von 2 isomeren *Äthylen-KW-stoffen*, $Kp._{760}$ 225—228°, $D.^{12}_{0}$ 0,8782, n_D = 1,482, Mol.-Refr. 59,0, ber. 59,4. — Die obigen Carbinole bilden wegen ihrer leichten Dehydratation keine Phenylurethane. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 114—18. 1/2.) DÜSTERBEHN.

J. D'Ans und **W. Frey**, *Untersuchungen über die Bildung von Persäuren aus organischen Säuren und Hydroperoxyd.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1845; DRP. 251802; C. **1912**. II. 418. 1413.) Nun wird von Verss. über die Geschwindigkeit der Persäurebildung und über die sich einstellenden Gleichgewichte bei der *B. von Peressigsäure, Perameisensäure, Perpropionsäure und Perbuttersäure* aus den entsprechenden SS. und H_2O_2 ohne und mit Katalysatoren berichtet. Es wurden H_2O_2 und die Persäure bestimmt; der Reaktionsverlauf wird graphisch dargestellt. Aus den Kurven ergibt sich bei der am eingehendsten untersuchten Peressigsäure folgendes: Essigsäure und Hydroperoxyd reagieren mit merklicher Geschwindigkeit unter B. von Peressigsäure. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Katalysatoren, insbesondere SS., beschleunigt; die katalytische Beschleunigung ist bei äquivalenten Konzentrationen bei der Phosphorsäure und Flußsäure kleiner als bei der Schwefelsäure und Salpetersäure; die Persäurebildung wird proportional der Konzentration des zugesetzten Katalysators beschleunigt; die Verhältnisse der katalytischen Beschleunigung sind anscheinend komplizierter Natur oder es macht sich bei fortschreitender Reaktion die Änderung des Mediums bemerkbar. Bei

manchen Verss. ist ein Gleichgewichtszustand erreicht worden, welcher unter sonst gleichen Verhältnissen bei gleicher Konzentration an Persäure liegt; er wird auch erreicht durch den umgekehrten Vorgang der Hydrolyse reiner Peressigsäure. Überschuß an S. begünstigt den Umsatz des Hydroperoxyds, ein Überschuß des letzteren den Umsatz an Essigsäure zu Persäure. Ausgehend vom Essigsäureanhydrid kommt man zu wesentlich höheren Persäureausbeuten infolge der geringeren Wasserkonzentration im Gleichgewichtsgemisch. Größere Mengen Schwefelsäure verschieben das Gleichgewicht zugunsten der Persäure.

Der Prozeß der Persäurebildung ist exotherm. Die Geschwindigkeitskonstanten der Persäurebildung fallen mit fortschreitender Rk. Der Temperaturkoeffizient beträgt im Mittel rund 2,4 für 10° Temperaturdifferenz. Die Bildungswärme der Peressigsäure aus Essigsäure und H_2O_2 berechnet sich zu 1,5 Cal. pro Mol. bei 0 und 14,6°, zu 1,6 Cal. bei 14,6 und 24,6°. Propionsäure und Buttersäure verhalten sich analog der Essigsäure; Ameisensäure verhält sich etwas abweichend, es werden hier relativ große Mengen Persäure schon ohne Katalysator gebildet; gestört wird die B. der Perameisensäure durch ihren Zerfall in CO_2 u. H_2O. — Buttersäure ist nicht genügend mischbar mit H_2O_2, dagegen löst sich H_2O_2 glatt in einem äquivalenten Gemisch von Perbuttersäure und Buttersäure. (Ztschr. f. anorg. Ch. **84**. 145—64. 5/12. [17/9.] 1913. Chem. Inst. Techn. Hochschule Darmstadt.) BLOCH.

Leonard Carpenter, *Notiz über die Zersetzung von Oxysäuren mittels Natronkalk.* Nach dem üblichen Verhalten von SS. beim Erhitzen mit Alkalien:

$$R \cdot CO_2Na + NaOH = R \cdot H + Na_2CO_3,$$

durfte man erwarten, daß bei Anwendung von Oxysäuren Alkohole entstehen müßten. Indessen lieferte das Na-Salz der *Milchsäure* beim Erhitzen bis unterhalb Rotglut mit Natronkalk im Eisenrohr unter vermindertem Druck ein Destillat, welches in zwei Schichten geteilt war; die obere, pfefferminzähnlich riechende Schicht bestand aus einem braunen Öl und enthielt anscheinend im wesentlichen *Mesityloxyd;* die untere Schicht war eine wss. und enthielt *Aceton.* Wenn sich, der Erwartung gemäß, tatsächlich Äthylalkohol gebildet hatte, so konnte dieser durch das oxydierend wirkende Alkali sofort in Essigsäure übergeführt worden sein, welche dann die Ursache zur B. des Acetons war; letzteres wurde infolge der starken wasserabspaltenden Wrkg. des Natronkalks zu Mesityloxyd kondensiert. Der Vers. mit *Citronensäure* gab die gleichen Verbb.; hier entsteht als erstes Prod. Isopropylalkohol, welcher durch Oxydation wieder Aceton liefert. — Bei diesen pyrogenen Rkk. werden die von der Theorie verlangten Anfangsprodd. offenbar nur erhalten, wenn sie ziemlich beständige Verbb. sind (wie gesättigte KW-stoffe); sonst tritt Oxydation und Wasserabspaltung ein. — Bemerkenswert ist, daß beim Erhitzen nur geringe Verkohlung eintritt. (Chem. News **109**. 5. 2/1. Univ.-Coll. Gower Street W. C. London.) BLOCH.

Victor Henri und **Marc Landau**, *Über die Anwendung der Spektroskopie auf die Untersuchung chemischer Gleichgewichte. Die Systeme von Oxalsäure und Uranylsalzen.* Die quantitative Unters. der *Absorption* im *Ultraviolett* kann in Fällen, in denen die sich bildenden Körper andere Absorptionsspektra haben wie die Ausgangsstoffe, zur Unters. chemischer *Gleichgewichte* und Reaktionsgeschwindigkeiten benutzt werden. Vff. wandten diese Methode auf Gemische von *Oxalsäure* u. verschiedenen *Uranylsalzen* in wss. Lsg. an. Eine Übersicht über die im Original tabellarisch angegebenen Werte der molekularen Absorptionskonstanten führt zu folgenden Schlüssen: Das Gemisch Oxalsäure + Uranylsalze gibt eine Absorption ultravioletter Strahlen, die viel stärker ist als die Summe der Komponenten. Die

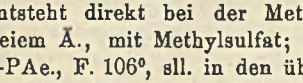
durch die Oxalsäure hervorgerufene Exaltation der Absorption ist am stärksten für Uranylsulfat und -nitrat, schwächer für das Chlorid und am schwächsten für das Acetat. Uranylacetat und -oxalat absorbieren ultraviolette Strahlen viel kräftiger als Chlorid, Nitrat und Sulfat. — Zwischen der Exaltation der Absorption, welche die Uranylsalze in bezug auf die Oxalsäure hervorrufen, und der *photokatalytischen Wirksamkeit* dieser Salze bestehen nahe Beziehungen. Da die Absorption der ultravioletten Strahlen eine Elektroneneigenschaft ist, muß die Theorie der Photokatalyse ihren Ausgangspunkt von Elektronenwrkgg. nehmen. Bei dem engen Zusammenhang der letzteren mit den Erscheinungen der Fluorescenz und Photoelektrizität wird es daher nötig sein, zunächst diese Eigenschaften für verschiedene Photokatalysatoren zu untersuchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 181—83. [19/1.*].) BUGGE.

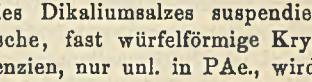
Richard Willstätter und **Charles Hugh Clarke**, *Über die Methylierung des Diacetbernsteinsäureesters.* Für den *Diacetbernsteinsäureester* sind die üblichen Bedingungen der Acetessigestermethylierung unbrauchbar; er liefert ein kompliziertes Gemisch. Die Methylierung und Äthylierung der trockenen Alkalisalze mit den Alphylsulfaten verläuft dagegen ziemlich glatt, es entsteht aber nur O-Dialphylderivat; weder C-Di- noch Monoalphylverbb. sind so zu gewinnen. Der *Isocarbopyrotritarsäureester* steht in seinem Verhalten zwischen Acetessigester und Diacetbernsteinsäureester und ermöglicht die indirekte B. von C-Homologen des Diacetbernsteinsäureesters. Es entsteht zu ungefähr gleichen Teilen C- u. O-Alphylderivat, welche beide durch Addition von Natriumäthylat zu C- und O-Methyl- oder Äthyldiacetbernsteinsäureestern aufgespalten werden. Außer den O-O- sind die O-C-dialphylierten, sowie die an O und an C monosubstituierten Homologen erhalten worden nur nicht die C-C-Dialphylderivate. Die Methylierung des *Diacetbuttersäureesters* verläuft wie beim Acetessigester, indem zunächst an C substituiert wird. Allein die Dimethylverb. ist so kondensationsfähig, daß schon bei der B. teilweise unter Austritt von einem Mol. W. *Trimethylcyclopentenoncarbonsäureester* entsteht. Das Homologe des Acetonylacetons entsteht bei der Ketonspaltung nur in Form zweier Anhydroprodd., eines *Trimethylcyclopentenons* und des *Tetramethylfurans.*

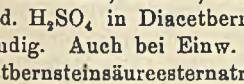
Bei der Methylierung des *Diacetbernsteinsäureesters* unter den üblichen Bedingungen der Alkylierung des Acetessigesters treten störende Zerss. des Esters auf. Es bilden sich Carbopyrotritarsäureester und Isocarbopyrotritarsäureester. Außerdem wird *O-O-Dimethyldiacetbernsteinsäureester* und reichlich *C-Monomethyldiacetbernsteinsäureester* gebildet. Der letztere wird aber unter den Entstehungsbedingungen nach drei Richtungen verändert. Durch alkoholytische Spaltung verliert er ein Carboxyl unter B. von *β-Methylacetbernsteinsäureester*, ein Teil wird weiter methyliert; durch Verseifung des Reaktionsprod. erhält man symm. Dimethylbernsteinsäure. Ferner erleidet der Monomethyldiacetbernsteinsäureester eine Kondensation zu einem Cyclopentenonderivat. Bei der Isolierung der Ester mit verd. Alkali wurde auch eine *Estersäure* $C_9H_{14}O_5$ (I.) erhalten, Prismen, F. 66—67°; sll. in allen Lösungsmitteln nur unl. in PAe., gibt beim Erhitzen einen Acetessigester. *β-Methylacetbernsteinsäureester*, $C_{11}H_{18}O_5$, farbloses, ziemlich dünnfl. Öl, $D.^{17,5}_4$ 1,0620, wurde aus den alkalil. Estern durch fraktionierte Dest. erhalten. Eine andere Fraktion bestand aus einem Gemisch von wenig *Methyldiacetbernsteinsäureester* und viel *Dimethylcyclopentenondicarbonsäureester.* Durch Verseifung und Abspaltung von CO_2 wurde daraus *3,4-Dimethyl-Δ^2-cyclopentenon*, $C_7H_{10}O$ isoliert, dünnfl. Öl von angenehmem Geruch, $Kp._9$ 67—68°. Aus dem alkaliunl. Prod. der Methylierung wurden durch Dest. erhalten *Mono-* und *Dimethylbernsteinsäureester* zusammen mit etwas 1,4-Diketon, die Hauptfraktion bestand aus *Carbopyrotritarsäureester*, *Dimethyl-*

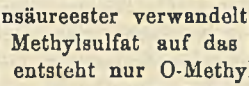
monoacetbernsteinsäureester und wenig *α-Methylacetbernsteinsäureester*, außerdem wurde *O-O-Dimethyldiacetbernsteinsäureester* nachgewiesen.

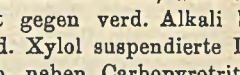
Der bei der Methylierung von *Natriumdiacetbernsteinsäureester* mit Methylsulfat entstehende Dimethyläther des Diacetbernsteinsäureesters tritt in zwei cis-trans-isomeren Formen auf, von denen eine ölig ist, während die zweite gut krystallisiert, beide werden sehr leicht zum Diacetbernsteinsäureester hydrolysiert. Mit Hilfe von Diazomethan lassen sich dieselben Dimethylverbb. erhalten. Der Dimethyläther, $C_{14}H_{22}O_6$, ist ein farbloses, dickes Öl, mit den meisten organischen Solvenzien mischbar, nur wl. in PAe.; $Kp._{0,2}$ 134,5—136,5°; $D.^{15}_4$ 1,1214; reagiert mit Hydroxylamin in essigsaurer Lsg. nicht, addiert in alkoh. Lsg. Brom, wird beim Kochen mit 2-n. H_2SO_4 fast vollständig verseift, zeigt beim Aufbewahren keine Veränderung, wird bei höheren Tempp. (200°) in das krystallisierende Isomere verwandelt. Diese Form entsteht direkt bei der Methylierung des Dikaliumsalzes suspendiert in wasserfreiem Ä., mit Methylsulfat; rhomboedrische, fast würfelförmige Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 106°, sll. in den üblichen Solvenzien, nur unl. in PAe., wird von verd. H_2SO_4 in Diacetbernsteinsäureester verwandelt, ist gegen verd. Alkali beständig. Auch bei Einw. von Methylsulfat auf das in sd. Xylol suspendierte Diacetbernsteinsäureesternatrium entsteht nur O-Methylverb. neben Carbopyrotritarsäureester. *Dipropionylbernsteinsäureester*, $C_{14}H_{22}O_6$ (II.), aus Propionylessigester

I. 

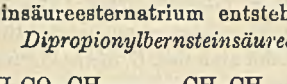
II. 

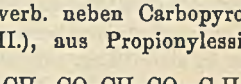
III. 

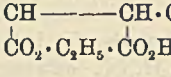
IV. 

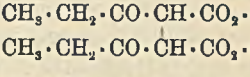


V.

VI. 

VII. 

VIII. 

IX. 

durch Einw. von Jod auf das Na-Salz in Ä. Der krystallisierende Ester ist ll. in Ä., sll in w. A., wl. in k. A., rhombenförmige Tafeln (aus A.), F. 87°; gibt keine Eisenchloridrk., läßt sich durch Auflösen in verd. NaOH und Ausfällen mit k. H_2SO_4 enolisieren; das ölige Isomere verwandelt sich bei der Dest. im Hochvakuum in die Ketoform. Der Ester gibt mit Hydroxylamin *1-Oxy-2,5-diäthylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester*, $C_{14}H_{21}O_5N$, dickliches Öl, $Kp._{0,05}$ 205—206°. Dipropionylbernsteinsäureester gibt mit Ammoniumacetat *2,5-Diäthylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester*, $C_{14}H_{21}O_4N$, ein Öl vom $Kp._{ca.\ 0,025}$ 170°. Bei Methylierung der Dinatriumverb. des Dipropionylbernsteinsäureesters mit Dimethylsulfat in Ä. entsteht, begleitet von etwas Furanderivat, nur der *O-Dimethyläther*, $C_{16}H_{28}O_6$, Öl, $Kp._{ca.\ 0,1}$ 130 bis 135°, wird beim Kochen mit verd. H_2SO_4 in Dipropionylbernsteinsäure zurückverwandelt.

Die bei der Alkylierung des Na-Salzes des *Isocarbopyrotritarsäureesters* mit Methylsulfat entstehenden zwei cis-trans-isomeren O-Methylverbb. lassen sich durch fraktionierte Dest. trennen. Die C-Methylverb. wird aus dem Gemisch mit verd. S. isoliert, wodurch die am O alphylierten Ester in alkalilösl. Isocarbopyrotritarsäureester zurückverwandelt werden. *C-Methylisocarbopyrotritarsäureester*, $C_{11}H_{14}O_5$ (III.),

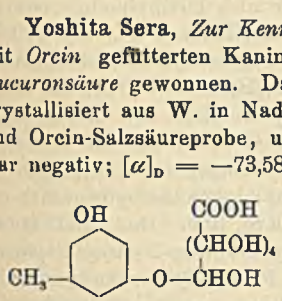
farbloses, ein wenig dickliches Öl Kp.$_9$ 142—143°, D.$^{20}_4$ 1,1468, gibt beim Erhitzen mit A. auf 180° *β-Methylacetbernsteinsäureester*. *O-Methyläther*, $C_{11}H_{14}O_5$ (IV.), aus den tiefer sd. Anteilen bei der Fraktionierung des Gemisches bei der Krystallisation aus Ä.-PAe., große, sechsseitige, domatisch begrenzte Prismen, F. 63°, ll. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, nur in PAe. unl., gibt beim Erhitzen mit A. auf 165° Carbopyrotritarsäure; die isomere Form, flache, quadratische Tafeln (aus Bzl.-PAe.), F. 95°, ist weniger l. in Ä., Bzl. und A. Bei Anwendung von Diäthylsulfat entstehen C-Äthylisocarbopyrotritarsäureester und O-Äthylderivat. Der C-Äthylester, $C_{12}H_{16}O_5$, ist ein farbloses, etwas dickes Öl, Kp.$_9$ 143—144°, D.$^{15}_4$ 1,1133. — *C-Monomethyldiacetbernsteinsäureester*, $C_{13}H_{20}O_6$, aus C-Methylisocarbopyrotritarsäureester in trockenem Ä. und Natriumäthylat; dünnflüssiger als das isomere O-Methylderivat; Kp.$_{11}$ 150—160°, der unscharfe Kp. läßt ein Gemisch von Desmotropen vermuten, D.$^{15}_4$ 1,1168; gibt in nicht zu verd. Lsg. eine rotviolette Eisenchloridreaktion, ll. in verd. NaOH, mit Ä. verd. löst er Natriummetall nur schwierig und wird von Natriumalkoholat nicht gefällt. Es tritt der Geruch von Essigester bei Einw. von Natriumäthylat auf. Die aus Methylisocarbopyrotritarsäureester gebildete äth.-alkoh. Lsg. des Na-Salzes gibt nach dem Abdampfen des Ä. mit Jodmethyl *Dimethylmonoacetbernsteinsäureester* u. *O-Methyläther*. Die Methylierung des Monomethyldiacetbernsteinsäureesters am O erfolgt ohne beträchtliche Alkoholyse in k. alkoh. Lsg. mit Methylsulfat, es bildet sich das *O-Methylderivat*, $C_{14}H_{22}O_6$, Kp.$_{10}$ 160—161°, D.$^{15}_4$ 1,1022. Wird bei der Methylierung Na durch K ersetzt oder das Na-Salz in sd. Xylolsuspension mit Methylsulfat behandelt, so entsteht gleichfalls der O-Methyläther. *O-Äthyläther*, $C_{15}H_{24}O_6$, entsteht bei Anwendung von Diäthylsulfat, ist ein ziemlich dickes Öl, Kp.$_{14}$ 163—164°; entsteht leichter durch eintägiges Stehenlassen des Monomethyldiacetbernsteinsäureesters in konz. alkoh. HCl. — *C-Äthyldiacetbernsteinsäureester*, $C_{14}H_{22}O_6$, aus C-Äthylisocarbopyrotritarsäureester in alkoh.-äth. Lsg. und Natriumäthylat, Kp.$_{10}$ 158—163°, wird von Methylsulfat am O substituiert. *Methyläther*, $C_{15}H_{24}O_6$, Kp.$_9$ 156—157°. — *O-Methyldiacetbernsteinsäureester*, $C_{13}H_{20}O_6$, aus O-Methylisocarbopyrotritarsäureester (F. 63°) bei der Alkoholyse mit Natriumäthylat, viscoses Öl, Kp.$_{13}$ 164—165°, l. in NaOH; gibt mit Eisenchlorid violette Färbung, beim Kochen mit verd. H_2SO_4 Diacetbernsteinsäureester. Bei der Methylierung des *α,β*-Diacetbuttersäureesters entsteht stets ein durch fraktionierte Dest. kaum zu trennendes Gemisch von Methyldiacetylbuttersäureester (V.) und Trimethylcyclopentenoncarbonsäureester (VI.).

Bei der Ketonspaltung in alkal. Lsg. entsteht aus dem Estergemenge das Cyclopentenderivat (VII.); das Dimethylacetonylaceton läßt sich nicht mehr isolieren. Auch bei der Ketonspaltung durch verd. H_2SO_4 oder HBr-Eg. geht das Diketon verloren, es verwandelt sich in Tetramethylfuran (VIII.). — *α,β-Diacetbuttersäureester*, $C_{10}H_{16}O_4$, aus Acetessigester und Methyl-*α*-chloräthylketon, Kp.$_{11}$ 121—124°, gibt kein krystallinisches Na-Salz, wird von Alkalien besonders leicht verseift. Bei der Alkylierung mußten die für Acetessigester üblichen Bedingungen etwas abgeändert werden. Es entsteht ein Gemisch der beiden Verbb. $C_{11}H_{18}O_4$ und $C_{11}H_{16}O_3$. Bei der Verseifung mit H_2SO_4 wurde aus dem Gemisch reines Tetramethylfuran, $C_8H_{12}O$, gewonnen, dünnfl. eigentümlich riechend, farblos, färbt sich beim Stehen gelblich, reduziert Permanganat sofort. Das Hauptprod. der Hydrolyse des Esters durch H_2SO_4 ist Trimethylcyclopentenon, daneben entsteht Dimethylacetonylaceton. Bei der Ketonspaltung durch Alkali entsteht viel mehr Cyclopentenderivat, als dem Estergemisch entspricht, auf Kosten des *γ*-Diketons.

3,4,5-Trimethyl-Δ²-cyclopentenon, $C_8H_{12}O$ = (IX)., läßt sich vom Dimethylacetonylaceton durch Auswaschen mit W. trennen, Kp.$_{11}$ 78°; D.$^{21}_4$ 0,939, farblos, dünnflüssig, riecht suberonähnlich, reduziert Permanganat, absorbiert leicht H bei Ggw. von Pt. — *Semicarbazon*, $C_9H_{15}ON_3$, Nädelchen aus h. A., unl. in W., F. 209°.

— *Trimethylcyclopentanol*, $C_8H_{16}O$, durch Hydrierung des Ketons nach der Platinmethode, ist eine mentholartig riechende Fl., Kp.$_{12}$ 68—70°, unl. in W. — *Naphthylurethan des Alkohols*, $C_8H_{15}\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$, kleine Prismen aus wasserhaltigem A., F. 111—112°. Bei der Äthylierung des Diacetbuttersäureesters durch Jodäthyl und Natriumalkoholat wurde ein bei 12 mm und 138—144° sd. Estergemisch von $C_{12}H_{20}O_4$ und $C_{12}H_{18}O_3$ erhalten, das zu etwa zwei Dritteln aus cyclischem Kondensationsprod. bestand. Bei der Hydrolyse mit Bariumhydroxyd entsteht reines *3,5-Dimethyl-4-äthylcyclopentenon*, $C_9H_{14}O$, Kp.$_{12}$ 88—89°, Semicarbazon, $C_{10}H_{17}ON_3$, Blättchen aus wenig A., F. 158°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 291—310. 24/1. 1914. [22/12. 1913.] Kaiser Wilhelm-Inst. f. Chemie. Berlin-Dahlem.) JUNG.

Yoshita Sera, *Zur Kenntnis der gepaarten Glucuronsäure.* Aus dem Harn von mit *Orcin* gefütterten Kaninchen wurde eine gepaarte Glucuronsäure, die *Orcinglucuronsäure* gewonnen. Das erhaltene *orcinglucuronsaure Barium*, $(C_{13}H_{17}O_9)_2Ba$, krystallisiert aus W. in Nadeln, ll. in W., unl. in A., Ä.; zeigt MILLONsche Rk. und Orcin-Salzsäureprobe, und zwar ohne Zusatz von Orcin, die Reduktionsprobe war negativ; $[\alpha]_D = -73{,}58°$. Orcinglucuronsäure gibt bei der Spaltung mit H_2SO_4 *Orcin* und *Glucuronsäure.* Spaltungsverss. mit Emulsin verliefen negativ. Nach den Analysen- und Spaltungsergebnissen nimmt der Vf. für die Orcinglucuronsäure nebenstehende Konstitutionsformel an. Verss. über die Einw. von Emulsin auf *Glucuronvanillinsäure* haben ergeben, daß die S. nicht durch Emulsin (vgl. HILDEBRANDT, HOFMEISTERS Beitr. **7**. 438) gespalten wird, so daß kein Grund vorliegt, die Konstitution als glykosidisch anzusehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 460 bis 464. 23/12. [15/11.] 1913. Mediz.-chem. Abt. d. Med. Akademie. Osaka.) JUNG.



Felix Ehrlich und **Fritz Lange**, *Über die Einwirkung von Mikroorganismen auf Betain.* Der wesentliche Inhalt der Abhandlung ist bereits Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2746; C. **1913**. II. 1603 wiedergegeben. Die Darst. ist ausführlicher; es werden zahlreiche Verss. beschrieben und die mit einer großen Anzahl von Mikroorganismen erzielten Resultate in Tabellen zusammengestellt. — Bei der Assimilation durch Mikroorganismen findet eine Desamidierung und ein weitgehender Abbau des Betains, hauptsächlich zu SS. statt, unter denen besonders die *Glykolsäure* (beim Wachstum der Kahmhefe Willia anomala) bemerkenswert ist. — Aus dem Betain wird durch die Pilze zunächst Trimethylamin und daraus NH_3 abgespalten, doch waren beide Prodd. meist nicht nachweisbar, da sie weiter auf Eiweiß verarbeitet werden. Nur bei der Vegetation von Penicillium glaucum, Aspergillus niger und einigen verwandten Schimmelpilzen auf Betain ließ sich eine beträchtliche Menge des abgespaltenen NH_3 nachweisen. Die Spaltung des Betains durch Mikroorganismen beansprucht insofern allgemeines pflanzenphysiologisches Interesse, als sie ein Bild gibt, wie der Abbau und die Verarbeitung des Betains in höheren Pflanzen, besonders in der Zuckerrübe, erfolgen kann. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1914**. 158—71. Febr. Breslau. Landw.-techn. Inst. d. Univ.) JOST.

J. Houben und **K. Führer**, *Über ein Verfahren zur Darstellung von Hydraminäthern und Hydraminen und einen neuen Weg zur Cholinreihe.* Während das reaktive α-Chlor-At. des *Dichloräthers* sich leicht mittels Organomagnesiumhaloidätheraten gegen Alkyl-, bezw. Arylgruppen austauschen läßt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4990; C. **1908**. I. 447) geht das β-ständige Halogen erst beim Erhitzen der Reaktionsprodd., alkylierter Glykolchlorhydrinäther, mit Alkalien oder Aminbasen verloren. Die fixen Alkalien wirken chlorwasserstoffentziehend, unter B.

ungesättigter Äther. Die Umsetzung mit Ammoniak und Aminen ist weniger einheitlich und davon abhängig, ob alkoh. oder wss. Lsgg. der Basen einwirken. Bei Einw. von Dialkylaminen wird das Halogen durch den Dialkylaminrest ersetzt. Mit primären Aminen und mit Ammoniak entstehen auch tertiäre, bezw. sekundäre Basen. Es lassen sich auch hier kleine Mengen des ungesättigten Äthers nachweisen, der möglicherweise intermediär in reichlicherer Menge entsteht. Für die ausgeführten Synthesen kamen hauptsächlich N-Dialkylhydrameinäther in Betracht. Zur Verseifung der Äthoxygruppe erwies sich starke Bromwasserstoffsäure als geeignet.

Experimentelles. *N-Diäthyl-2-äthoxybutylamin*, $C_{10}H_{23}NO = C_2H_5O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, aus Äthylglykolchlorhydrinäther und Diäthylamin beim Erhitzen auf 135°; wasserklare, bewegliche, stark basisch riechende Fl., Kp. 179 bis 181°; ll. in organischen Solvenzien; Chlorhydrat ist hygroskopisch und ungemein wasserlöslich. — *N-Diäthyl-2-äthoxyisohexylamin*, $C_{12}H_{27}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, aus Isobutylglykolchlorhydrinäther und Diäthylamin, farblose, basische Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, unl. in W., ll. in organischen Fll., $Kp._9$ 86—89°. — *N-Diäthyl-2-äthoxyisoheptylamin*, $C_{13}H_{29}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, aus Amylglykolchlorhydrinäther und Diäthylamin. Die Ausbeute war nur sehr gering, $Kp._9$ 108°. Das Prod. konnte aber nicht völlig rein erhalten werden. — *N-Diäthyl-2-äthoxy-2-phenyläthylamin*, $C_{14}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, aus Phenylglykolchlorhydrinäther (1 Mol.) und Diäthylamin (2 Mol.). Beim Öffnen des Rohres macht sich starker Geruch von Acetophenon bemerkbar. Die Base ist eine wasserklare, basisch riechende Fl., unl. in W., wird von organischen Fll. reichlich aufgenommen, $Kp._{10}$ 124—125°. — Bei der Umsetzung von Phenylglykolchlorhydrinäther mit alkoh. Ammoniak wurden erhalten *β-Äthoxyphenäthylamin*, $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, $Kp._{760}$ 228—230°; $Kp._{20}$ 125°, besitzt eigentümlichen Geruch, zieht CO_2 aus der Luft an, ll. in organischen Lösungsmitteln, u. *Di-[β-äthoxyphenyläthyl]-amin*, $C_{20}H_{27}O_2N = [C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2]_2NH$, riecht nur schwach, $Kp._{10}$ 210—213°. Neben den Basen entstand eine kleine Menge *Acetophenon*, woraus man auf Anwesenheit von *α-Äthoxystyrol* schließen kann. Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf *Benzylglykolchlorhydrinäther* wurden erhalten *α-Phenyl-β-äthoxy-γ-aminopropan*, $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)CH_2 \cdot NH_2$, farblose Fl., welche CO_2 anzieht und basisch riecht. $Kp._{14}$ 139,5—140,5° und *Di-(β-benzyl-β-äthoxyäthyl-)amin*, $C_{22}H_{31}O_2N = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2]_2NH$, $Kp._{13}$ 235—236°. — *N-Diäthyl-2-oxybutylamin*, $C_8H_{19}ON = (C_2H_5)_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, aus N-Diäthyl-2-äthoxybutylamin u. HBr (D. 1,49) durch 5-stdg. Kochen, farblose Fl. von starkem Geruch, läßt sich arylieren, bildet kein Nitrosamin, die Salze sind sll. in W., das Hydrochlorid ist hygroskopisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 75—82. 24/1. 1914. [12/12. 1913.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) JUNG.

F. Knoop und **Georg Landmann**, *Synthese des Pseudoleucins.* Pinakolin wurde nach GLÜCKSMANN (Monatshefte f. Chemie **10**. 771) mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. zu *Trimethylbrenztraubensäure* oxydiert; das *Oxim* derselben, $C_6H_{11}O_3N$, bildet Krystalle (aus Chlf.) mit 1 Mol. Krystallwasser, mit welchem es bei 85—86° schm.; vakuumtrocken schm. es bei 121° unter Zers. Durch Kochen mit Zinkstaub und 50%-ig. Essigsäure oder mit Aluminiumamalgam in 50%-ig. A. geht das Oxim über in *Pseudoleucin* (*Pseudobutylaminoessigsäure*), $C_6H_{13}O_2N$; derbe, trapezförmige Blätter, vielfach von der Form halber regulärer Sechsecke oder dichter, manschettförmiger Krystallbündel (aus W. + Aceton); hat keinen F.; beginnt bei 250° unzers. zu sublimieren; ll. in W., wl. in A., unl. in Ä.; neigt zur B. übersättigter Lsgg. — Nitrat; Nadeln (aus A. + Ä.); zers. sich bei etwa 151°; sll. in W. — Naphthalin-

sulfoverb., $C_{16}H_{19}O_4NS$; nadelförmige Prismen (aus A. + h. W.); ist bei 203° geschmolzen. — p-Toluolsulfoverb., $C_{13}H_{19}O_4NS$; kurze Rechtecke (aus A. + W.); F. 226°; ll. in Ä. u. Aceton. — *p-Toluolsulfochlorid*; zur Reinigung läßt man das käufliche, gel. in 1 Tl. Aceton, unter Rühren in Eiswasser, tropfen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 157—59. 26/1. 1914. [23/12. 1913.] Med. Abt. Chem. Lab. Freiburg i. B.) BLOCH.

W. Alberda van Ekenstein und **J. J. Blanksma**, *Über die Pentose der Nucleinsäuren, d-Ribose.* Die aus verschiedenen Nucleinsäuren gewonnene Pentose war identisch mit der von den Vff. vor kurzem dargestellten *d-Ribose* (vgl. Chemisch Weekblad **10**. 664; C. **1913**. II. 1562). So gibt z. B. die Guanylsäure der Pankreasdrüse und der Leber, die Triticonucleinsäure durch neutrale Hydrolyse Phosphorsäure und *Guanosin* (*Vernin*), das durch weitere Hydrolyse in Guanin u. d-Ribose zerfällt. Damit ist bewiesen, daß die d-Ribose ein Bestandteil der Nucleinsäuren ist. *Inaktive Ribose* wird erhalten durch Vermischen gleicher Teile d- u. l-Ribose, Eindampfen zur Sirupdicke u. Krystallisieren über H_2SO_4; F. 83—84°. (Chemisch Weekblad **11**. 182—84. 11/2. Amsterdam. Lab. des Departements der Finanzen.) SCHÖNFELD.

W. Alberda van Ekenstein und **J. J. Blanksma**, *Über l-Lyxose.* Durch Oxydation von Dulcit mit H_2O_2 entsteht i-Galaktose. Diese wird teilweise vergoren, wobei l-Galaktose zurückbleibt, welche mit Br-Wasser zu l-Galaktonsäure oxydiert wird. Das Ca-Salz der S. gibt mit H_2O_2 nach RUFF behandelt die *l-Lyxose.* Aus gleichen Teilen d- und l-Lyxose erhält man *i-Lyxose.* — Die Bereitung von l-Galaktose geschieht nach NEUBERG u. WOHLGEMUTH (Ztschr. f. physiol. Ch. **36**. 226; C. **1902**. II. 1099); die Darst. von *l-Lyxose* aus l-Galaktonsäure gelingt nach dem Verf. von RUFF u. OLLENDORFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 1799; C. **1900**. II. 242). Die l-Lyxose bildet süße hygroskopische Krystalle, F. 105°; sie zeigt Multarotation: α_D der frischen Lsg. = +5,8°; die Enddrehung beträgt: α_D = +13,5°; das Reduktionsvermögen gegen $CuSO_4$ beträgt 98% desjenigen des Invertzuckers. — Durch Zugabe der berechneten Menge p-Bromphenylhydrazin zur alkoh. Lsg. der l-Lyxose entsteht das *p-Bromphenylhydrazon der l-Lyxose;* Krystalle, wl. in k., ll. in sd. W.; F. (aus W.) 157°; l. in k., ll. in h. A. — *p-Bromphenylhydrazon der d-Lyxose*, F. 157° und ist der Antipode vollkommen gleich. Ein Gemisch gleicher Teile der beiden Verbb. besitzt den F. 145°. — *Nitrophenylhydrazon der l-Lyxose*, F. 172°; wl. in k., l. in h. W., zl. in k., ll. in h. A. F. der Mischung gleicher Teile der beiden Antipoden: 160°. — *Inaktive Lyxose*, F. 95°. (Chemisch Weekblad **11**. 189—91. 14/2. Amsterdam. Lab. des Departments der Finanzen.) SCHÖNFELD.

R. Rosemann, *Über den Einfluß des Ammoniumsulfats auf die spezifische Drehung des Milchzuckers.* Die Angaben der Literatur über Erhöhung oder Erniedrigung des $[\alpha]_D$ des Milchzuckers nach Behandlung mit $(NH_4)_2SO_4$ differieren sehr. Die Unterss. des Vfs. ergeben mit absoluter Sicherheit, daß $[\alpha]_D$ des Milchzuckers durch Ggw. von $(NH_4)_2SO_4$ herabgesetzt wird, u. zwar nimmt die Wrkg. mit dem Gehalt an Ammoniumsulfat zu. Bei Sättigung mit letzterem fällt $[\alpha]_D$ von 52,53 auf 50,47, also um 2,06° = fast 4% der Drehung in reiner Lsg. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 133—40. 15/1. 1914. [10/12. 1913.] Münster i. W. Physiol. Inst. d. Westfäl. Wilhelms-Univ.) GRIMME.

Nilratan Dhar, *Die Hydrolyse von Salzen.* Die Hydrolyse von *Harnstoffnitrat* und *Harnstoffoxalat* wurde aus dem elektrischen Leitvermögen ermittelt. In der Lsg. eines Salzes, wie Harnstoffnitrat, ist die beobachtete Leitfähigkeit zum Teil auf das nichthydrolysierte Salz und zum Teil auf die freie Säure, die bei der Hydrolyse abgespalten wird, zurückzuführen, der freie Harnstoff, der eine sehr

schwache Basis ist, liefert keinen merklichen Beitrag zum Leitvermögen. Es ist nun der Grad der Hydrolyse von Harnstoffnitrat in verschiedenen Verdünnungen festgestellt worden. Ferner ist gezeigt worden, daß man übereinstimmende Werte erhalten kann, indem man das Leitvermögen durch Zusatz von Harnstoff vermindert. In einer Tabelle sind die Werte für das molekulare Leitvermögen einer $^1/_{10}$-n. Harnstoffnitratlsg. in Ggw. verschiedener Mengen von $^1/_{10}$-n. HNO_3 bei 30° zusammengestellt. Es ergibt sich daraus, daß Harnstoffnitrat auch in Ggw. von HNO_3 stark hydrolysiert ist. Eine Lsg. von Harnstoffnitrat ist bei einer Verdünnung von 15,16 l demnach zu 92% hydrolysiert. Die gleichen Beststs. in *Harnstoffoxalatlsgg.* ergeben, daß $^1/_{20,2}$-molare Lsg. zu 95% hydrolysiert ist. Das Salz ist in erheblichem Umfange auch in Ggw. von Oxalsäure hydrolysiert.

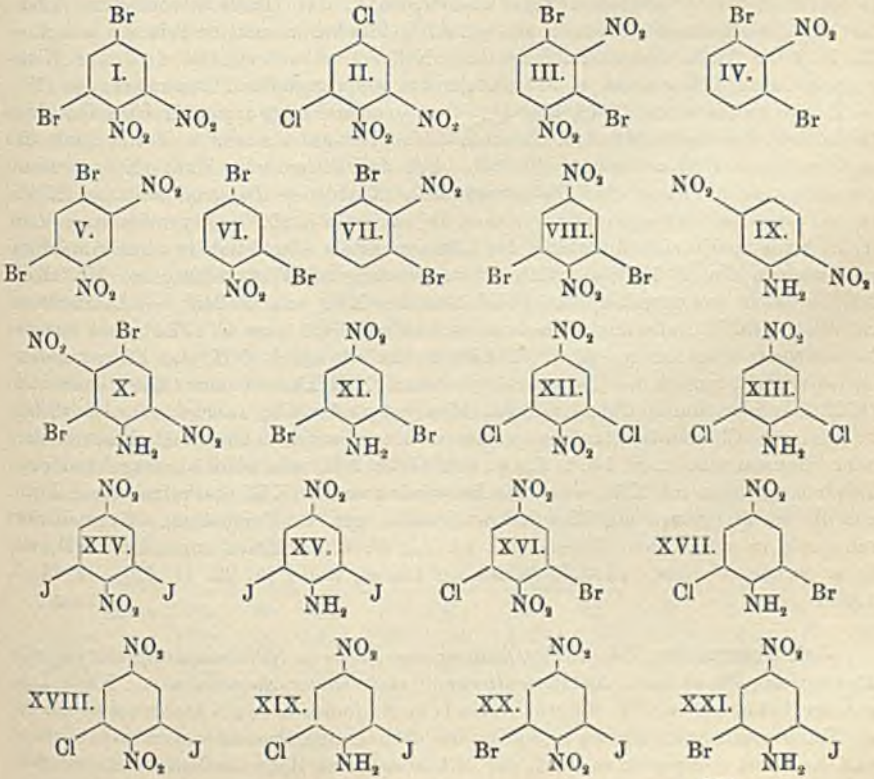
Bei schwach hydrolysierten Salzen wird das Leitvermögen des nichthydrolysierten Teiles des Salzes ermittelt, indem die einzelnen Ionenbeweglichkeiten addiert werden. Wenn man diese Summe von dem beobachteten Leitvermögen bei derselben Verdünnung abzieht, so erhält man das Leitvermögen, das auf die Hydroxylionen zurückzuführen ist, die sich bei der Hydrolyse bilden, u. daraus ergibt sich der Grad der Hydrolyse von schwach hydrolysierten Salzen. Demnach hängt dieses Verf. von der Genauigkeit der Best. der Überführungszahlen und des molekularen Leitvermögens von Salzen bei verschiedenen Verdünnungen ab. (Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 198—205. 20/1. 1914. [7/11. 1913.] Chem. Lab. Presidency. Coll. Calcutta.) JUNG.

Ernst Schmidt, *Über das Glykocyamidin.* (Vgl. G. KORNDÖRFER u. M. SCHENCK, Arch. der Pharm. **242**. 630; **248**. 376; C. **1905**. I. 156; **1910**. II. 729.) Zur Überführung des *Glykocyamins* in Glykocyamidin übergießt man ersteres in Reagensgläsern mit so viel konz. H_2SO_4, daß es von der S. eben bedeckt ist, u. erhitzt die M. 24 Stdn. im Wasserbade. Die vereinigten Reaktionsprodd. verd. man mit W., macht mit Natronlauge schwach alkal., darauf sofort wieder mit Essigsäure schwach sauer, fällt das Glykocyamidin durch $HgCl_2$ u. Na-Acetat aus u. zers. die Hg-Verb. durch H_2S. Aus 20 g Glykocyamin wurden so 19—20 g Glykocyamidinchlorhydrat erhalten. — $C_3H_5ON_3 \cdot HCl$, farblose Nadeln, bräunen sich gegen 200°, schm. bei 208—210° unter Schwärzung. — Das aus dem Chlorhydrat abgeschiedene freie Glykocyamidin, $C_3H_5ON_3$, bildet farblose, meist zu Krusten vereinigte Blättchen von schwach alkal. Rk., die sich bei 220° zu schwärzen beginnen, ohne bis 250° zu schm. — $C_3H_4ON_3Ag + H_2O$, aus der wss. Lsg. der Base u. $AgNO_3$ in Ggw. von NH_3, weißer, ziemlich lichtempfindlicher Nd., der beim Stehen im Dunkeln krystallinisch wird, l. in überschüssigem NH_3, ll. in HNO_3. Das Filtrat dieser Ag-Verb. liefert nach dem Ansäuern mit HNO_3 und Eindunsten lange Nadeln der Verb. $(C_3H_5ON_3)_2AgNO_3$ — $(C_3H_5ON_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, kompakte, rotgelbe, ll. Säulen oder große, durchsichtige, anscheinend monokline Tafeln, schm. in wasserfreiem Zustande bei 260° noch nicht. — Die Zus. des Aurats scheint mit den Versuchsbedingungen zu wechseln. Versetzt man eine konz. wss. Lsg. des Chlorhydrats mit überschüssiger $HAuCl_4$-Lsg. u. dunstet die Fl. über CaO ein, so erhält man das normale Salz, $C_3H_5ON_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, große, durchsichtige Tafeln, F. 158°, sll. in W. (Arch. der Pharm. **251**. 557—62. 17/12. 1913 und 28/1. 1914. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Gudzent, *Zur Frage der Anomalie der Harnsäurelöslichkeit (kolloide Harnsäure).* Gegen die Annahme von SCHADE und BODEN (Ztschr. f. physiol. Ch. **83**. 347; **86**. 238; C. **1913**. I. 1502; II. 670) des V. einer intermediären Kolloidform der Harnsäure im Blut spricht das Resultat des Vers. einer Ultrafiltration einer genau nach Vorschrift von SCHADE und BODEN hergestellten Lsg. In gleichen

Mengen des filtrierten und des nicht filtrierten Anteils wurde der N-Gehalt nach KJELDAHL bestimmt. Niemals aber wurde eine Differenz im Harnsäuregehalt (aus dem N-Gehalt berechnet) der beiden Proben gefunden. Die Einwendungen von SCHADE und BODEN gegen den Nachweis der Existenz zweier physikalisch-chemisch verschiedener Formen der Urate (Lactam- und Lactimform) sind durch diesen und andere Gegenbeweise entkräftet. Auch die für das Gichtproblem gezogenen Folgerungen können nicht aufrecht erhalten werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 253—54. 26/1. 1914. [16/12. 1913.].) BLOCH.

G. **Körner** und **Contardi**, *Dinitroderivate der m-Dihalogenbenzole.* Fortsetzung von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 843; C. **1907**. II. 453. *Dinitrodibrombenzol*, $C_6H_2O_4N_2Br_2$ (I.), durch Erwärmen des s. Nitrodibrombenzols vom F. 104,5° mit einem starken Überschuß von Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbade. Fast farblose Krystalle aus sd. A., F. 84,8°. Krystallisiert trimorph (ARTINI): α-Modifikation: Tafeln aus Essigester oder Ä. + wenig A. System: monoklin, Klasse: prismatisch, a : b : c = 1,4301 : 1 : 1,1901, β = 81,39°; die Ebenen der optischen Achsen stehen senkrecht zur Symmetrieebene. D. 2,317. β-Modifikation: Prismen aus Ä. + A., trimetrisches System: a : b : c = 1,7917 : 1 : 0,5667. D. 2,279. γ-Modifikation: Nadelförmige Krystalle aus A. System: monoklin, Klasse: prismatisch, a : b : c = 1,7040 : 1 : 0,5280, β = 86° 27′; die Ebene der optischen Achsen steht parallel zur Symmetrieebene. D. 2,274. Mit alkoh. NH_3 entsteht *ein Anilin* $C_6H_4O_2N_2Br_2$ vom F. 127°, welches beim Austausch der NH_2-Gruppe gegen H (über die Diazoverb.) s. Nitrodibrombenzol liefert. — *Dinitro-*



dichlorbenzol (II.) entsteht unter analogen Reaktionsbedingungen aus s. Nitrodichlorbenzol. Prismatische Krystalle aus Ä. + A., F. 95°. System (ARTINI): dimetrisch, Klasse: bipyramidal, ditetragonal, a : c = 1 : 1,9767; D. 1,773. — *Dinitrodibrombenzol* (III.) aus Nitrodibrombenzol (IV.) vom F. 82° und HNO_3 (D. 1,5) bei 120°. Krystallisiert aus A. in pyramidenförmigen Nadeln, welche innerhalb des Lösungsmittels sich nach einiger Zeit in gut ausgebildete Prismen umwandeln; F. 82,8°; krystallisiert aus Essigester in grünlichgelben triklinen Prismen. Beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure entsteht ein *Trinitrodibrombenzol*, $C_6HO_6N_3Br_2$, gelbgrünliche Prismen, F. 135°, wl. in A., welches mit alkoh. NH_3 im Rohr bei 150° ein Trinitrophenylendiamin, gelbes Pulver, F. oberhalb 200° unter Zers. liefert; welch letzteres beim Behandeln mit (2 Mol.) $^1/_{10}$-n. Kalilauge in das K-Salz der Styphninsäure übergeht. Das oben erwähnte Dinitrodibrombenzol entsteht auch neben einem zweiten *Dinitrodibrombenzol* (V.) vom F. 117° und den beiden Mononitroderivaten (VI. und VII.) beim direkten Nitrieren von m-Dibrombenzol.

Verss., das Dinitrodibrombenzol (VIII.) auf direktem Wege herzustellen, mißlangen. Daher wurde das *Dinitroanilin* von WENDER (Gazz. chim. ital. 19. 232) (IX.) durch Erwärmen mit (2 Mol.) Br in bromwasserstoffsaurer Suspension auf dem Wasserbade in ein *Dibromdinitroanilin* — orangegelbe Nadeln aus A., F. 143° — dem wahrscheinlich die Formel X. zukommt, übergeführt, jedoch ließ sich aus diesem die NH_2-Gruppe nicht eliminieren. Leitet man bei 0° in eine Aufschwemmung von *Dibrommononitranilin* (XI.) in HNO_3 (D. 1,38) einen Strom von salpetriger S. bis zur Lsg. ein, scheidet das Nitrat der Diazoniumverb. durch wenig W. ab und fügt zur Lsg. des Salzes in Eiswasser eine $NaNO_2$-Lsg. hinzu, so entsteht unter langsamer Zers. und N_2-Entw. das *Dinitrodibrombenzol* (VIII.), fast farblose, gestreifte Prismen aus sd. A., gelbliche, monokline Prismen aus A. + Ä., F. 130°. Beim Behandeln mit alkoh. NH_3 sogar in der Kälte wird eine Nitrogruppe durch NH_2 ersetzt, u. es entsteht das ursprüngliche *Dibromnitranilin* (XI.). — *Dinitrodichlorbenzol* (XII.), aus dem Dichlornitranilin (Formel XIII.) auf analoge Weise wie das vorhergehende. Nadeln oder Prismen aus sd. A. ähnlich wie das entsprechende Dibromderivat, F. 114°. Bei der Einw. von alkoh. NH_3 entsteht ebenfalls das ursprüngliche *Dichlornitranilin* (XIII.). — *Dinitrodijodbenzol* (XIV.), analog wie das vorhergehende aus dem Dijodnitranilin (XV.), krystallisiert aus sd. A. in Nadeln, die sich innerhalb des Lösungsmittels allmählich in monokline Prismen umwandeln, F. 155°; ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Mit alkoh. NH_3 entsteht das ursprüngliche *Dijodnitranilin* (XV.) vom F. 245°. — *Dinitrobromchlorbenzol* (XVI.), aus dem Chlorbromnitranilin (XVII.) vom F. 177,4°, fast farblose Nadeln oder Prismen aus A., F. 114,5°; liefert mit alkoh. NH_3 das *Chlorbromnitranilin* (XVII.) zurück. — *Dinitrochlorjodbenzol* (XVIII.), aus dem *Chlorjodnitranilin* (XIX.), welches durch Chlorieren von Monojod-p-nitranilin in Essigsäure mit einer k. Lsg. von Cl ebenfalls in Essigsäure erhalten werden kann. Farblose Nadeln oder Prismen aus A., F. 100°. Einw. von alkoh. NH_3 wie beim vorhergehenden. — *Dinitrobromjodbenzol* (XX.), aus dem *Bromjodnitranilin* (XXI.) (erhalten durch Einw. von Br in Essigsäure auf Monojod-p-nitranilin gel. in Essigsäure). Krystallisiert schwierig in monoklinen Nadeln aus sd. A.; F. 140°; Einw. von alkoh. NH_3 wie beim vorhergehenden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 625—34. 21/12. 1913.) CZENSNY.

Jul. Obermiller, *Die direkte Bildung der isomeren Nitrobenzolsulfosäuren. Ein Beitrag zur Frage der „Selbstorientierung" eintretender Substituenten.* Nach LIMPRICHT (LIEBIGs Ann. **177**. 60) erhält man beim Sulfonieren von Nitrobenzol neben der als Hauptprod. auftretenden m-Sulfosäure noch einige Prozente o- u. p-Sulfosäure, und bei dem umgekehrten Verf. der Nitrierung von Benzolsulfosäure etwas mehr

von den beiden letzteren Isomeren, aber auch hier nicht über zusammen etwa 10%. Diese Angabe hat Vf. auf Grund eines Verf. zur direkten *Trennung der Nitrobenzolsulfosäuren* nachgeprüft und ist dabei zu folgenden abweichenden Resultaten gekommen. 1. Bei der *Sulfonierung von Nitrobenzol* entstehen unter normalen Bedingungen neben der m-Sulfosäure nur noch etwa 2% p-Sulfosäure. Eine B. der o-Sulfosäure war hier nicht einmal in Spuren nachzuweisen. 2. Umgekehrt entstehen bei der *Nitrierung der Benzolsulfosäure* in Schwefelsäure ganz erhebliche Mengen — bis zu 50% — o- u. p-Sulfosäure, und zwar ist überraschenderweise jetzt weit mehr o- als p-Sulfosäure vorhanden. Die B. des m-Derivats wird hier sowohl durch eine geringere Konzentration, bezw. Menge der zur Rk. verwendeten Schwefelsäure, als auch durch Steigerung der Reaktionstemp. zurückgedrängt. Bei der Darst. der *Chloride und Amide der Nitrobenzolsulfosäuren* zeigte sich, daß m-Nitrobenzolsulfosäure am langsamsten und die o-Verb. am schnellsten mit PCl_5 in Rk. tritt.

Zur definitiven Konstitutionsbest. der abgetrennten Nitrobenzolsulfosäuren wurden sie durch Reduzieren, Diazotieren u. Umkochen in die bereits früher (LIEBIGS Ann. 381. 115; C. 1911. II. 133) gekennzeichneten Phenolsulfosäuren übergeführt.

Obige Feststellungen, daß beim Nitrieren der Benzolsulfosäure so relativ viel o-Derivat gebildet wird, bei der Sulfonierung des Nitrobenzols aber überhaupt nichts davon, finden eine gewisse Analogie in der Naphthalinreihe. Beim Nitrieren der Naphthalin-α-sulfosäure tritt die Nitrogruppe zur Hauptsache in die peri-Stellung unter B. der 1,8-Nitrosulfosäure; beim Sulfonieren des α-Nitronaphthalins wurde aber bisher nicht die geringste B. des 1,8-Derivates wahrgenommen, sondern fast ausschließlich stets das 1,5-Derivat erhalten. Es scheint hier eine Gesetzmäßigkeit vorzuliegen, wonach eine eintretende Nitrogruppe von sich aus, d. h. infolge einer Art „*Selbstorientierung*" das Bestreben haben würde, in möglichste Nähe eines bereits vorhandenen Substituenten zu treten, nämlich in seine o-Stellung, bezw. bei mehrkernigen Systemen auch in die damit verwandte peri-Stellung. (Eine ähnliche Neigung zur Selbstorientierung dürfte dem Schwefel [Thiodiphenylaminbildung] und auch dem Quecksilber zuzusprechen sein.) Jedenfalls dürfte dies in erster Linie einem sogen. meta-orientierenden Substituenten gegenüber zutreffend sein. — Eine Sulfoxylgruppe (SO_2H) dagegen würde in solch benachbarte Stellungen jetzt umgekehrt nur weniger leicht eintreten und sie speziell einem meta-orientierenden Substituenten gegenüber anscheinend überhaupt nicht besetzen. Aus der Praxis bekannte Fälle werden zur Stütze dieser Ansicht herangezogen. — Es wird nun weiter nicht mehr so sehr überraschend sein, daß bei der Nitrierung des Toluols wie auch des α-Nitronaphthalins trotz umfassender, besonders in der Technik ausgeführter Verss. niemals weniger als etwa 60% des technisch weniger geschätzten o-Nitrotoluols, bezw. 1,8-Dinitronaphthalins erhalten werden konnte, oder daß andererseits dann bei der Weitersulfonierung von m-Sulfanilsäure nicht die 3,4-, sondern nur die 3,6-Disulfosäure sich bildet.

Experimentelles. Löslichkeitszahlen = spez. Gewichte der k. gesättigten, wss. Lsg. des betreffenden reinen Salzes, bezw. der Säure) der Nitrobenzolsulfosäuren und einiger Salze von ihnen:

	Freie Säure	Salze										
		Ba	Sr	Ca	Pb	Mg	Zn	Al	Cu	K	Na	NH_4
m-Säure	∞	1,015	1,025	1,045	1,030	1,045	1,080	1,300(?)	1,270	1,010	1,115	1,055
p-Säure	∞	1,020	1,045	1,155	1,055	1,070	1,090	∞	1,160	1,015	1,085	1,025
o-Säure	∞	1,310	1,380	∞	∞	1,190	1,310	∞	∞	1,030	1,200	1,180.

Löslichkeitszahl ∞ = jedenfalls höher als 1,300, was durchschnittlich einer schon mindestens 50%ig. Lsg. entspricht.

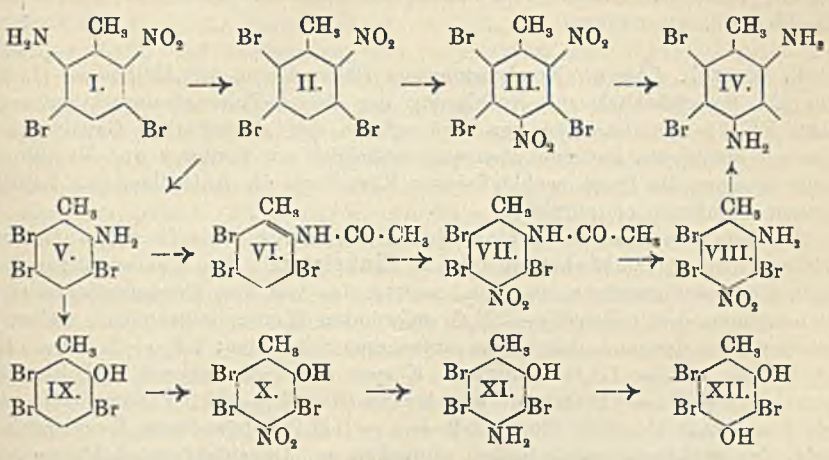
Farbe der Salze; außer den blauen Kupfersalzen durchweg zwischen leichtem Gelb und Weiß; die o-Salze neigen meist mehr zu Gelb, die m-Salze nach Weiß hin. — Mg- und Zn-Salze; m-Salze; seitlich meist zugespitzte flache Nadeln; p-Salze; Krusten aus dünnen übereinander geschichteten Tafeln; o-Salze; flache Nädelchen. Zn-Salze leichter l. als Mg-Salze, o-Salze am leichtesten, m-Salze am schwersten. — Ba-Salze; m-; kleine blätterige, zu derben Büscheln vereinigte, eben gelbliche Nädelchen. — p-; feine, zu trüben Tafeln zusammengeschichtete, mattgelbe Blättchen. — o-; kugelige Konglomerate von ziemlich gelber Farbe. — Ca-Salze; m-; $Ca[C_6H_4(NO_2)SO_3]_2 + 2H_2O$; fast weiße Blätter. — p-; flache, leicht verwitternde Nadeln. — NH_4-Salze; m-; flache, schneeweiße Nadeln. — p-; $NH_4 \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; dünne Blätter, zusammengeschichtet zu derben Tafeln und Prismen. — o-; blätterige Nadeln mit schwachem Gelbstich. — K-Salze; schm. bei hoher Temp., anfänglich ohne Zers.; m-; $K \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; flache, weiße Nadeln. — p-; $K \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 + H_2O$; tafelige, parallel verwachsene Prismen mit Gelbstich. — o-; $K \cdot SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$; kugelig vereinigte, mattgelbe Nädelchen. — o-Chlorid; kurze, derbe Säulchen; F. 68—69°. — p-Chlorid; flache Nadeln; F. 80°. — m-Chlorid; flache, krustig verwachsene Nädelchen; F. 63—64°. — o-Amid; wollige Nädelchen; F. 193°. — p-Amid; flache, zu trüben Schuppen vereinigte Prismen; F. 179—180°. — m-Amid; zu flachen Büscheln verwachsene Nädelchen; F. 167 bis 168°. Die Farbe sämtlicher Chloride u. Amide ist weiß mit allenfalls vorhandenem geringen Gelbstich. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 70—86. 22/12. 1913. Univ.-Lab. Basel.) BLOCH.

A. Koppitz, *Verbindungen der Aminophenole mit Chlor-, Brom- und Jodzink.* Die Zinkhalogenide bilden mit den 3 Aminophenolen Additionsverbb. vom Typus $(C_6H_7ON)_2 \cdot ZnX_2$; die Affinität sinkt vom Zinkchlorid gegen das Jodid hin, dementsprechend nehmen die Schwierigkeiten der Darst. in derselben Reihenfolge zu. Durch W. werden die Zinkchloridverbb. am leichtesten, die Jodidverbb. am schwersten zers.; aus den ersteren kann durch k. W. das $ZnCl_2$ fast gänzlich ausgewaschen werden. — In Übereinstimmung mit dem Verh. der Aminophenole bei der Salzbildung erweist sich auch gegen die Zinkhalogenide das o-Aminophenol als die stärkste, das m-Aminophenol als die schwächste Basis. — Die Gewinnung der reinen Additionsverbb. in einheitlichen Krystallen ist an die richtige Wahl der von den molekularen Verhältnissen wesentlich abweichenden Mischungsverhältnisse gebunden. Meist werden die festen Aminophenole in die h., konz. Zinkhalogenidlösungen, worin sie leichter als in W. l. sind, eingetragen; die Additionsverbb. sind aus den entspr. Zinkhalogenidlösungen, nicht aber aus organischen Mitteln umkrystallisierbar. Beim Schm. zers. sie sich.

Verbb. des o-Aminophenols, $(C_6H_7ON)_2 \cdot ZnCl_2$, durch Eintragen von 1 Tl. o-Aminophenol in eine sd. Lsg. von 5 Tln. $ZnCl_2$ in 10—15 Tln. W.; schwach rotviolette Nadeln, F. 184°. — $(C_6H_7ON)_2 \cdot ZnBr_2$, hellbraune bis rotbraune Nadeln, F. 170°. — Aus o-Aminophenol und ZnJ_2 in W. konnte keine einheitliche Verb. erhalten werden. Mit konz. Zinkjodidlsg. gibt o-Aminophenol unter 100° weiße, krystallinische, an der Luft rasch blauviolett werdende, bei Siedehitze blauschwarze Ndd. von wechselnder Zus. — Verbb. des p-Aminophenols. p-Aminophenol ist in Zinkhalogenidlösungen viel schwerer l. als die o-Verb. und scheidet beim Kochen leichter unl. Oxydationsprodd. ab. — $(C_6H_7ON)_2 \cdot ZnCl_2$, rotviolette Nadeln, F. 247°. — $(C_6H_7ON)_2 \cdot ZnBr_2$, hellbraune bis rotbraune Nadeln, F. 234°. — $(C_6H_7ON)_2 \cdot ZnJ_2$, dunkelbraune Nadeln, F. 208°. — Verbb. des m-Aminophenols. Diese entstehen schon aus molekularen Mischungen der Komponenten, krystallisieren aber auch reiner bei Ggw. von überschüssigem Zinksalz. Sie bilden sämtlich weiße, luft- und lichtbeständige Nadeln. — $(C_6H_7ON)_2 \cdot ZnCl_2$, F. 235°. —

$(C_6H_7ON)_2 \cdot ZnBr_2$, F. 206°. — $(C_6H_7ON)_2 \cdot ZnJ_2$, F. 190°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 744—54. 29/11. 1913. Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe d. Techn. Hochschule. HÖHN.

J. J. Blanksma, *Darstellung von Tribromkresorcin, 3,5,6-Tribrom-2,4-dioxy-1-methylbenzol.* Die Darst. von *Tribromkresorcin* gelang auf folgendem Wege:



3,5-Dibrom-6-nitro-2-aminotoluol (I.), erhalten durch Einw. von Br auf 6-Nitro-2-aminotoluol in Eg.; Krystalle aus A.; F. 105°; wl. in Bzn., ll. in A., Ä. u. Bzl. — Durch Diazotieren der Verb. I. in konz. H_2SO_4 mit $NaNO_2$ u. Ausgießen der Lsg. in eine Lsg. von CuBr in HBr erhält man *3,5,6-Tribrom-2-nitrotoluol* (II.); F. der Krystalle aus A.: 93°; wl. in PAe., ll. in Bzl., wl. in k., ll. in h. A. Mit HNO_3 und H_2SO_4 geht die Verb. in *3,5,6-Tribrom-2,4-dinitrotoluol* (III.) über; große Krystalle aus Bzl., F. 208°; sl. in PAe., Ä. und A., ll. in Bzl. — Durch Reduktion der Verb. III. mit Fe-Pulver in 70%ig. Essigsäure erhält man *3,5,6-Tribrom-2,4-diaminotoluol* (IV.); F. 180° unter Zers.; wl. in PAe., ll. in Ä., sl. in k., ll. in sd. A. und Bzl. Durch Reduktion der Verb. I. mit Fe-Pulver in 60%ig. Essigsäure erhält man *3,5,6-Tribrom-2-aminotoluol* (V.); F. 87°; ll. in Bzl. und Ä., zl. in PAe., sl. in k., ll. in h. A. Die Verb. entsteht auch durch Bromieren von 6-Brom-2-aminotoluol in Eg. (vergl. Chemisch Weekblad **9**. 968; C. **1913**. I. 393). Durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. H_2SO_4 erhält man aus V. *3,5,6-Tribrom-2-acetaminotoluol* (VI.); F. 218°; sl. in PAe., ll. in A., zl. in Ä., ll. in sd. Bzl. — *3,5,6-Tribrom-4-nitro-2-acetaminotoluol* (VII.), erhalten durch Nitrieren der Verb. VI. mit HNO_3 (D. 1,52); F. 275°. Durch Verseifung mit konz. H_2SO_4 erhält man aus dieser Verb. *3,5,6-Tribrom-4-nitro-2-aminotoluol* (VIII.), hellbraune Krystalle; F. 203°. — Durch Reduktion der Verb. mit Fe-Pulver und Essigsäure entsteht 3,5,6-Tribrom-2,4-diaminotoluol (IV.). Durch Diazotieren der Verb. VIII. erhält man *3,5,6-Tribrom-4-nitro-2-oxytoluol* (X.); besser gelingt die Darst. auf folgendem Wege: Durch Diazotieren von V. in konz. H_2SO_4-Lsg. erhält man *3,5,6-Tribrom-2-oxytoluol* (IX.); Krystalle aus A., F. 229°; sl. in PAe., l. in h. Bzl., wl. in kaltem, ll. in heißem A. — Durch Acetylieren geht die Verbindung IX. in die *Acetylverbindung des 3,5,6-Tribrom-2-oxytoluols* über; F. 175°; wl. in PAe., ll. in Bzl., wl. in kaltem, ll. in siedendem A. — Durch Nitrieren der Acetylverbindung von IX. mit HNO_3 (D. 1,42) oder der Verbindung IX. entsteht *3,5,6-Tribrom-4-nitro-2-oxytoluol* (X.), F. 212°; ll. in Ä. und Bzl., wl. in PAe., l. in h. A. Durch

Reduktion mit Fe-Pulver und Essigsäure erhält man 3,5,6-Tribrom-4-amino-2-oxytoluol (XI.); F. 234°; wl. in Ä. und PAe., wl. in k., l. in h. A., wl. in k., ll. in h. Bzl. Durch Diazotieren von XI. in konz. H_2SO_4, Ausgießen in sd. verd. H_2SO_4, Auflösen des entstandenen Nd. in verd. Lauge, Ausfällen mit HCl u. Umkrystallisieren aus A. oder Bzl. erhält man hellrote Krystalle des *Tribromkresorcins (3,5,6-Tribrom-2,4-dioxy-1-methylbenzol)* (XII.); F. 227°; sublimiert bei 150°; unl. in PAe., l. in Ä., wl. in k., ll. in h. A., wl. in k., ll. in sd. Bzl. (Chemisch Weekblad 11. 185—89. 14/2. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

F. **Wenzel**, *Über die Kondensation des Phloroglucins mit Aldehyden.* (I. Mitteilung.) Hauptsächlich zur Aufklärung der Zucker-Phloroglucinreaktion untersuchte Vf. die Kondensation von Phloroglucin mit aliphatischen Oxyaldehyden, dann mit gesättigten Fettaldehyden und schließlich mit Pentosen und Vanillin; es wurde weniger die Darst. wohldefinierter Körper als die Aufhellung der Kondensationsmechanismen angestrebt.

I. Über die Kondensation des Phloroglucins mit aliphatischen Aldehyden u. Oxyaldehyden (von L. **Finkelstein**). Die Kondensationsprodd. zeigen hier im allgemeinen eine Zus., welche den von dem Kondensationsschema: 3 Phloroglucin + 2 Aldehyd — $2H_2O$ geforderten Werten nahekommt, stellen jedoch Gemische der nach den beiden einfacheren Schematen: 1 P. + 1 A. — $1H_2O$ und 2 P. + 1 A. — $1H_2O$ gebildeten Körper dar. Abweichend verhalten sich Acetaldol (1 + 1 — $1H_2O$) und Formaldehyd (2 + 1 — $1H_2O$). Sowohl die nach 1 + 1 — $1H_2O$ als auch die nach 2 + 1 — $1H_2O$ entstandenen Kondensationsprodd. der gesättigten aliphatischen einfachen und Oxyaldehyde mit Phloroglucin sind im ursprünglichen unveränderten Zustand farblos; beim Stehen in der Reaktionsflüssigkeit anhydrisieren sie sich allmählich unter Rotfärbung. — Kondensation von *Phloroglucin* mit *Acetaldol* durch Erhitzen mit Eg. im Rohr, nach CLAISEN ergibt dunkelbraune Harze, aus denen sich keine definierten Prodd. isolieren lassen; ebenso erhält man mit alkoh. HCl oder konz. H_2SO_4 in Eg. dichte, rote, schwer zu behandelnde Massen. — Man versetzt eine Lsg. von 2 Mol. Phloroglucin in 120 Tln. W. mit 4—5 Vol.-% konz. H_2SO_4, dann bei ca. 6° mit 1 Mol. Acetaldol in wenig W., wobei sich das primäre Kondensationsprod. bald in dichten, weißen Flocken auszuscheiden beginnt. Vermutlich reagiert das Phloroglucin als Phlorodiol; es entsteht *Verb.* $C_{10}H_{12}O_4$ = I., zartes, hellgelbes Pulver (nach $^1/_2$-stdg. Stehen in der Reaktionsflüssigkeit), wird beim Waschen, besonders im Licht, immer dunkler, zers. sich beim Erhitzen allmählich; unl. in W., Ä., Bzl., Lg., Chlf., ll. mit hell- bis dunkelroter Farbe in A., Eg., Aceton, Essigester und k., verd. Alkalien, ist aus den organ. Mitteln durch W., aus den Lsgg. in Alkalien durch SS. wieder fällbar. — Verb. I. wird durch sd. Essigsäureanhydrid in Ggw. von etwas Natriumacetat fast momentan acetyliert; die *Acetylverb.*, $C_{10}H_9O_4(COCH_3)_3$, ist ein amorphes, schwach gelbstichiges Pulver (aus Bzl. + Lg.), unl. in W., Ä, Lg., Chlf., l. in A., Bzl., Eg., Aceton und Essigester. — Bei längerem Stehen in der Kondensationsflüssigkeit färbt sich Verb. I. unter fortschreitender Wasserabspaltung immer tiefer rot, vermutlich unter B. von *Verb.* $C_{10}H_{10}O_3$ = II.; eine Trennung derselben von noch nicht anhydrisierten Prodd. gelang nicht, da beide Verbb. in allen untersuchten Mitteln genau die gleiche Löslichkeit zeigen. — Das aus Phloroglucin u. Acetaldol in alkoh. Lsg. mit HCl entstehende Prod. ist ziemlich weitgehend anhydrisiert. — Das Acetaldolkondensat ist, besonders bei gelindem Erwärmen, ll. in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe; W. fällt aus dieser Lsg. ein fast schwarzrotes, nicht mehr ganz in A. l. Prod.

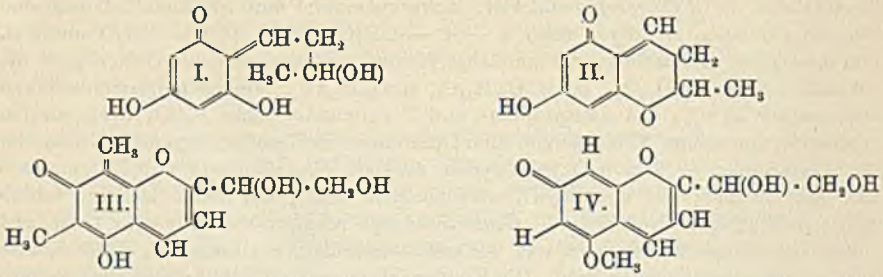
Die gesättigten Fettaldehyde mit Ausnahme des Formaldehyds (untersucht *Acet-*, *Propion-* u. *Valeraldehyd*) kondensieren sich mit Phloroglucin nach 3 P. +

2 A. — $2H_2O$ zu primär farblosen, nachträglich unter Anhydrisierung gelb bis rot werdenden Körpern; daß die Kondensation gleichzeitig in zwei verschiedenen Richtungen verläuft (s. o.), indem das Phloroglucin teilweise in der Enol-, teilweise in der Ketoform reagiert, folgt aus der Zus. der wie beim Acetaldol dargestellten Acetylverbb. — *β-Oxypropionaldehyd*, *Acetpropionaldol* und *Propionaldol* reagieren wie die einfachen Aldehyde nach $1 + 1 - 1H_2O$ und $2 + 1 - 1H_2O$ unter B. von amorphen Gemischen, die zunächst farblos sind und sich allmählich gelb bis rot färben; Zus. $C_{24}H_{26}O_{11}$, bezw. $C_{28}H_{34}O_{11}$ u. $C_{30}H_{38}O_{11}$. Bei β-Oxypropionaldehyd ist weniger H_2SO_4, bei Acetpropion- und Propionaldol mehr H_2SO_4 nötig als bei Acetaldol; im selben Sinne zeigen sich Differenzen in Geschwindigkeit u. Intensität der Verfärbung. — Von α-Oxyaldehyden reagiert *Glykolaldehyd* mit Phloroglucin nur sehr schwer; mit wss. H_2SO_4 scheidet sich nichts, mit alkoh. HCl ein schleimiges, mißfarbiges Prod. aus. — *Glycerinaldehyd* reagiert ebenfalls sehr träge und liefert bei längerem Stehen in wss. schwefelsaurer Lsg. ein intensiv gefärbtes, also schon stark anhydrisiertes Prod. Die Kondensation verläuft hier anscheinend wesentlich nach $1 + 1 - 1H_2O$, die Anhydrisierung unter Austritt von $2H_2O$ aus 1 Mol. der Substanz. — Sehr leicht, aber in völlig abweichender Weise kondensiert sich in wss.-schwefelsaurer Lsg. *Acrolein* mit Phloroglucin; das entstehende, etwas lilafarbene Kondensat ist unl. in Alkalien und nicht acetylierbar, besitzt also keine freien Hydroxylgruppen mehr und verändert dementsprechend beim Stehen in der Fl. Farbe und Zus. nicht mehr.

II. Über die Phloroglucinreaktion der Pentosen (von **Eugen Lázár**). Phloroglucin reagiert in Ggw. von HCl mit *Xylose* viel leichter, rascher und bei niedrigerer Temp. als mit *Arabinose*; die Rk. läßt sich vielleicht zur mikrochemischen Unterscheidung der Pentosen verwerten. Die nach dem Verfärbungsgrad zu schätzende Geschwindigkeit der Kondensation nimmt mit steigender Temp., sowie der Konz. der HCl zu; ferner wird die Rk. durch Zusatz von A. und auch von Amylalkohol stark beschleunigt. — Die spektralen Unterschiede in den Färbungen der Reaktionsflüssigkeiten treten am deutlichsten in sehr verd. Lsgg. hervor, werden mit zunehmender Konz. geringer und verschwinden fast ganz in den amylalkoh. Extrakten. Die Absorptionsmaxima liegen zwischen den Linien E u. F; in konz. Lsgg. verbreitert sich der Streifen gegen Rot. — Für die Ermittlung der Zus. der Kondensationsprodd. wurden von den Pentosen die *Xylose*, ferner an Stelle von Phloroglucin auch Dimethylphloroglucin und Phloroglucinmonomethyläther verwendet. Da die Kondensation erst nahe dem Kp. der Lsg. und in Ggw. beträchtlicher Mengen HCl vor sich geht, also unter Umständen, unter denen die Pentosen in Furfurol übergehen, war zunächst zu untersuchen, ob die B. des letzteren der Kondensation vorangeht, oder ob die unveränderte Pentose sich mit dem Phloroglucinmolekül verbindet.

Furfurol kondensiert sich mit 2 Mol. *Dimethylphloroglucin* in k., wss. HCl unter Austritt von $1 H_2O$ zu einer *Verb.* $C_{21}H_{22}O_7$; gelblichweiße Flocken, getrocknet hellbraunes, bei längerem Liegen an der Luft dunkelolivgrün werdendes Pulver, färbt sich auch beim Kochen in der Reaktionsflüssigkeit allmählich dunkel. Zers. sich beim Erhitzen allmählich, ohne zu schm.; ist unl. in W., Ä., Bzl., Chlf., ll. in A. u. Eg. — Mit *Xylose* kondensiert sich *Dimethylphloroglucin* erst nahe dem Kp. der Lsg. und in ziemlich konz. HCl; es entsteht eine Verb. der Zus. $C_{13}H_{14}O_5$, wahrscheinlich = III., unter Austritt von $3 H_2O$ zwischen je 1 Mol. der Komponenten. Dunkelroter Nd., getrocknet tiefbraunrotes Pulver, verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schm.; ll. in A. und Eg., unl. in W., Bzl., Toluol, Chlf. und PAe. — Bei der analogen Kondensation des *Phloroglucinmonomethyläthers* mit *Xylose* gelingt es zuweilen, das direkte Kondensationsprod., wahrscheinlich ein Chlorhydrat, in feinen, tiefroten Nädelchen zu gewinnen; durch Waschen mit W. erhält man *Verb.* $C_{12}H_{12}O_5$

= IV. (1 Mol. Phloroglucinmonomethyläther + 1 Mol. Xylose — $3H_2O$), amorphes, hell kaffeebraunes Pulver, zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm., ll. in CH_3OH, A. und Eg., unl. in W., Bzl., Chlf. und PAe. Die rotgelbe Lsg. in A. wird mit HCl sofort carminrot.

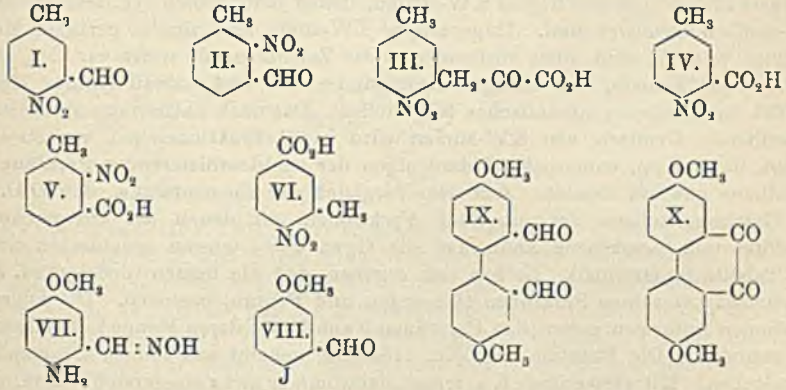


III. Kondensation des Phloroglucins mit Vanillin (von L. Finkelstein). Das von Etti (Monatshefte f. Chemie **3.** 637) beschriebene, krystallinische Kondensationsprod. konnte nicht erhalten werden; es schieden sich unter diesen Bedingungen stets amorphe, dichte, hell- bis dunkelrosa gefärbte, beim Auswaschen allmählich gelb werdende Massen aus. Setzt man zu der alkoh. Lsg. von Phloroglucin und *Vanillin* (2 g) 1—2 ccm HCl und gießt sofort in W., so scheidet sich die farblose, nach dem Schema: 1 + 1 — $1H_2O$ entstandene *Verb.* $C_{14}H_{12}O_5$ in ziemlich geringer Ausbeute aus. — Wss. H_2SO_4 liefert mit einem Gemisch von Phloroglucin und Vanillin bei niedriger Temp. hell rosarote Flocken, die beim Waschen plötzlich hellgelb, beim Stehen in der Reaktionsflüssigkeit tief dunkelrot werden; aus der Zus. des Acetylierungsprod. erhellt, daß hier ein Gemenge der nach beiden einfachen Kondensationsarten entstandenen *Verbb.* $C_{14}H_{12}O_5$ u. $C_{20}H_{18}O_8$ vorliegt. (Monatshefte f. Chemie **34.** 1915—55. 1/12. [3/7.*] 1913. Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) Höhn.

Fritz Mayer, *Über die Konstitution zweier Nitro-m-toluylaldehyde.* Durch Nitrieren von m-Toluylaldehyd erhält man (DRP. 113604) zwei Nitroaldehyde mit den FF. 64 und 44°. In diesen ist die o-Stellung der NO_2- zur Aldehydgruppe einwandfrei bewiesen; es kommen somit für beide nur Formel I. und II. in Frage. Auf Grund einer Arbeit von Reiszert wurde (Beilstein, Ergänzungsband **3.** 40) dem Aldehyd vom F. 64° Formel I., dem vom F. 44° Formel II. zuerteilt; Reiszert erhielt nämlich aus der Nitrotoluylbrenztraubensäure III. einen Aldehyd vom F. 61°. — Vf. gelangte nun bei der Oxydation des Aldehyds vom F. 44° zu einer *Nitrotoluylsäure*, $C_8H_7O_4N$, vom F. 134°, der nach den Unterss. von Findeklee, Jürgens u. E. Müller nur Formel IV. zukommen kann. Dann darf dem Aldehyd vom F. 44° aber auch nur die Formel I. zufallen. Der Aldehyd vom F. 64° gab eine *Nitrotoluylsäure* vom F. 219°, welcher nach den Unterss. der genannten Autoren nur die Formel V. zuerteilt werden kann; diesem Aldehyd kommt demnach Formel II. zu. — Reiszert gewann (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31.** 391) bei der Oxydation von III. als Nebenprod. eine S. vom F. 217°, welche er irrtümlich als *Nitrotoluylsäure* IV. ansprach.

Dieser Änderung in der Konstitutionsauffassung entsprechend, sind bei den früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45.** 1105; C. **1912.** I. 1777) beschriebenen Verbb. die folgenden Umbenennungen nötig geworden. Den dort bezifferten Verbb., dem *2-Amino-3-methylbenzaldoxim*, dem *2-Jod-3-methylbenzaldehyd*, dem *(2-Jod-3-methylbenzal)-anilin*, dem *6,6'-Dimethyldiphenyl-2,2'-dialdehyd* und dem *4,5-Dimethylphenanthrenchinon*, sind nun die Namen *6-Amino-3-methylbenzaldoxim*, *6-Jod-3-methyl-*

benzaldehyd, (*6-Jod-3-methylbenzal*)*-anilin*, *4,4'-Dimethyldiphenyl-2,2'-dialdehyd* und *2,7-Dimethylphenanthrenchinon* beizulegen. — *2-Amino-3-methylbenzaldoxim*, $C_6H_3(CH:NOH)^1(NH_2)^2(CH_3)^3$, aus dem Oxim des Nitrotoluylaldehyds (II.) mittels $FeSO_4$; Krystalle aus Bzl. oder Bzl. + Lg.; F. 134°. — *2-Jod-3-methylbenzaldehyd*, $C_6H_3(CHO)^1(J)^2(CH_3)^3$, wie das Isomere gewonnen; Krystalle aus Methylalkohol; F. 55—56°; besitzt sehr unangenehmen Geruch. — *6,6'-Dimethyldiphenyl-2,2'-dialdehyd*, $(CH_3)^6(CHO)^2C_6H_3{}^1 \cdot C_6H_3{}^{1'}(CHO)^{2'}(CH_3)^{6'}$, man erwärmt Jodaldehyd mit Anilin u. verschmilzt das Rk.-Prod. im H-Strom mit Cu-Pulver bei 160°; Krystalle aus Methylalkohol, dann aus Lg.; F. 118°. — Aus *3-Methoxy-6-aminobenzaldoxim* (VII.) gewinnt man *3-Methoxy-6-jodbenzaldehyd* (VIII.); Nadeln aus Bzl. und Lg.;



F. 114—115°. — Führt man den Jodaldehyd mit Anilin in die Anilinoverb. über und verschmilzt diese im H-Strom bei 160—180° mit Cu-Pulver, so entsteht 4,4'-Dimethoxydiphenyl-2,2'-dialdehyd (IX.); Krystalle aus Eg., dann aus Bzl. und Lg.; F. 123—124°. — *2,7-Dimethoxyphenanthrenchinon* (X.), durch Kochen von IX. mit KCN in verd. A., dunkelrotes Pulver, welches in Chlf. mit tiefroter Farbe in Lsg. geht und mit Lg. gefällt werden kann; F. 214—215°. Die starke Farbvertiefung wird durch die beiden Methoxygruppen verursacht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 406—11. 7/2. [17/1.] Frankfurt a. M. Chem. Inst. d. Physik. Vereins u. der Akad.)

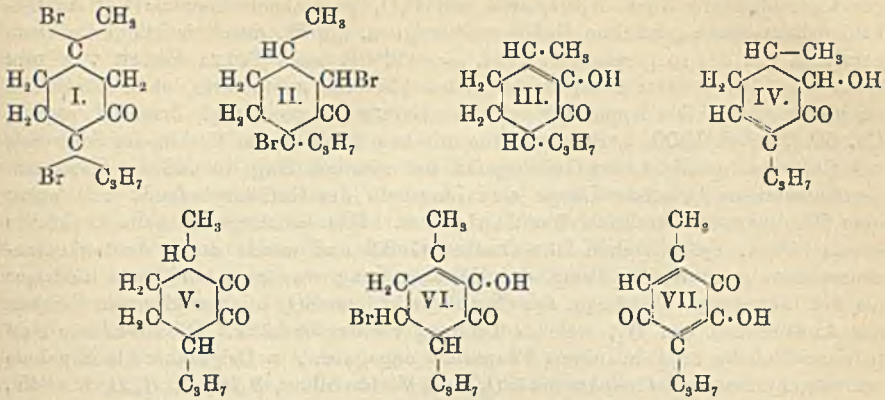
JOST.

Wilhelm Steinkopf und **Michael Freund**, *Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Terpentinöl.* ENGLER und seine Mitarbeiter (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 388; C. **1910**. I. 954) haben an dem Amylen gezeigt, daß die Olefine bei der Einw. von $AlCl_3$ sich zunächst zu Polyolefinen polymerisieren, die dann ihrerseits infolge ihres Gehaltes an sehr labilem Wasserstoff in wasserstoffreichere Paraffine, in Naphthene von gleicher prozentualer Zus. und in wasserstoffärmere Schmieröle zerfallen. Letztere vermögen sich wiederum in Paraffine, Naphthene und noch wasserstoffärmere Schmieröle zu zers. Die Vff. haben im Anschluß an die Unterss. ENGLERs das Verhalten von Terpenen gegen Katalysatoren studiert. Gibt man zu französischem linksdrehenden *Terpentinöl* ohne Verdünnungsmittel $AlCl_3$ unter Eiskühlung und läßt das Gemisch ca. 1 Monat stehen, so erhält man neben einem leichter fl. Reaktionsprod. eine zähe, rötlichbraune M. Die fl. Teile geben bei der Fraktionierung neben unverändertem Terpentinöl eine bei 62—140° (14 mm) sd. Fraktion (D. 0,9129), eine bei 140—203° (14 mm) sd. Fraktion (D. 0,9129) und einen kolophoniumartigen, spröden Rückstand vom F. 77—78°. Das zähfl., $AlCl_3$ enthaltende Reaktionsprod. wird in CS_2 gelöst, mit verd. HCl, NaOH und W. behandelt und gibt nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs eine

Fraktion vom $Kp._{14}$ 62—140° (D. 0,9119), eine Fraktion vom $Kp._{14}$ 140—203° (D. 0,9503) und die gleichen spröden Körper vom F. 77—78° wie die fl. Anteile. Letzterer hat die Zus. $(C_{10}H_{10})_X$ und ist demnach ein *Polymerisationsprod. des Pinens.* Reines *l-Pinen* liefert mit $AlCl_3$ einen harzartigen, gelben Rückstand, in dem gleichfalls ein polymerisiertes Pinen $(C_{10}H_{16})_X$ vorliegt; die im Terpentinöl außer dem Pinen vorhandenen Substanzen, wie Limonen etc., sind für die $AlCl_3$-Rk. unwesentlich. Zers. man die Polymerisationsprodd. durch $AlCl_3$, indem man das aus Terpentinöl und $AlCl_3$ erhaltene Reaktionsprod. bis zum Aufhören der Gasentw. am Rückflußkühler erhitzt, so erhält man neben gasförmigen Prodd. ein hellgelbes, grün fluorescierendes Öl von petroleumartigem Geruch. Die Gase bestehen im wesentlichen aus gesättigten KW-stoffen, denen jedoch auch cyclische, gesättigte KW-stoffe beigemengt sind. Ungesättigte KW-stoffe sind nur in geringer Menge, Acetylen und W. sind nicht vorhanden. Das Zersetzungsöl weist ca. 25% durch H_2SO_4 absorbierbare, ungesättigte Bestandteile auf und enthält geringe Mengen von Bzl. und anderen aromatischen KW-stoffen. Das nach Entfernung dieser Prodd. verbleibende Gemisch von KW-stoffen wird in 31 Fraktionen (sd. von 30—249°) zerlegt, deren Kpp. entsprechend denjenigen der zu identifizierenden Paraffine und Naphthene gewählt werden. Aus dem Vergleich der Elementarzus., den D.D. und der Brechungsindices der einzelnen Fraktionen mit denen der entsprechenden Paraffine und Naphthene kann auf die Ggw. der letzteren geschlossen werden (vgl. Tabelle im Original). Es hat sich ergeben, daß die beiden niedrigst sd. Fraktionen fast aus reinen Paraffinen (Isopentan und Pentan) bestehen. Die folgenden Fraktionen enthalten neben den Paraffinen Naphthene, deren Menge mit steigendem Kp. zunimmt. Die Fraktion vom Kp. 115—118° scheint aus reinem Octonaphthen zu bestehen. Mit steigendem Kp. treten dann immer mehr wasserstoffärmere, dabei spezifisch schwerere KW-stoffe, offenbar Polynaphthene, auf. Die α- und β-Dekanaphthenfraktionen sind in überwiegender Menge vorhanden; das Zehnkohlenstoffskelett des Pinens ist trotz der gewaltsamen Rk. in erheblichem Umfange erhalten geblieben. In der Fraktion vom Kp. 165—172° läßt sich das *Dekanaphthen* nach der Methode von KONOWALOW durch Nitrieren als das von ENGLER und HALMAI beschriebene *Mononitrodekanaphthen* nachweisen; gelbes Öl; $Kp._{12}$ 118—120°; $Kp._{40}$ 146—148°; $D.^{20}$ 1,0299; n_D^{20} = 1,46572. — Die oberhalb 250° sd. KW-stoffe sind nicht gut zu charakterisieren; auf ihre Trennung wird verzichtet. Werden diese hochsd. Rückstände nochmals mit $AlCl_3$ zers., und die bis 250° sd. Anteile abdestilliert, so erhält man ein hellgelbes, schmierölartiges Prod. ($D.^{15}_4$ 0,9535, n_D^{20} = 1,51048; optisch-inaktiv), das insbesondere in seiner Elementarzus. den künstlichen und natürlichen Schmierölen analog ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 411—20. 7/2. [21/1.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Guido Cusmano, *Die Struktur des Dibrommenthons und eine neue Synthese des Buccocamphers.* Dem Dibrommenthon von BECKMANN und EICKELBERG (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 418) wurde von den Autoren auf Grund seiner Überführbarkeit in Thymol die Formel I. zuerteilt. Im Gegensatz dazu formuliert Vf. die Verbindung nach Formel II., also als *2,4-Dibrommenthanon (3)*. Die Stellung des einen Br in 4 ergibt sich daraus, daß dieselbe Verbindung auch durch Bromieren von 4-Monobrommenthon erhalten werden kann. Die Stellung des zweiten Br-Atoms in 2 ergibt sich aus folgendem: Schüttelt man das Dibrommenthon bei gewöhnlicher Temp. mit 2,5%ig. KOH-Lsg., so erhält man *Buccocampher* oder *Diosphenol*, welchem von SEMMLER und MAC KENZIE (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1158; C. **1906**. I. 1428) die Formel III. zuerteilt wird. Die Rk. läßt sich nur so erklären, daß das Br in 4 als HBr austritt, während das Br in 2 durch OH ersetzt wird (IV.). Dieser ungesättigte Ketoalkohol lagert sich dann um in das be-

reits von MARTINE dargestellte Diketon V. (vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] **3**. 49; C. **1904**. II. 1043), welch letzteres nach SEMMLER und MAC KENZIE (l. c.) leicht in Diosphenol (III.) übergeht.



Experimenteller Teil. *4-Brommenthon* (von KÖTZ u. GÖTZ, LIEBIGS Ann. **358**. 195; C. **1908**. I. 952) durch Einw. von Br-Dämpfen auf Menthon. Verdünnt man das 4-Brommenthon mit 4 Tln. Chlf. und fügt die äquimolekulare Menge Br, dann Ä. hinzu, so entsteht das *2,4-Dibrommenthanon (3)* von BECKMANN u. EICKELBERG. Nadeln aus A., F. 78—80°. — *Buccocampher*, $C_{10}H_{16}O_2$, bei der Einw. von 2,5%ig. Kalilauge auf Dibrommenthon bis zur Lsg. und Sättigen der Fl. mit CO_2. (Als Nebenprod. entsteht eine Verb., transparente Prismen, F. ca. 85° und eine Carbonsäure.) Krystalle aus A., F. 84°; $FeCl_3$-Rk. grün. — *Semicarbazon*, weiße, warzenförmige Krystalle aus A., wird am Licht gelb, F. 219—220° unter Zers.

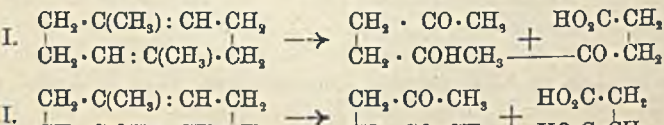
Monobrombuccocampher, $C_{10}H_{15}O_2Br$ (VI.), man fügt zu einer Lsg. von Buccocampher in wenig Chlf. allmählich 1 Mol. Br gel. in Chlf. hinzu. Rhombische oder hexagonale Tafeln aus PAe., F. 85°; sll. in A. u. Ä. Mit 2%ig. wss. KOH entsteht *Oxythymochinon* VII., bei der Acetylierung mit Acetanhydrid + Natriumacetat wird außerdem ein HBr abgespalten, und es entsteht die *Verb.* $C_{12}H_{16}O_3$, farblose oder leicht gelbliche Prismen aus PAe., F. 106—107°; l. in Kalilauge mit weinroter Farbe. — Bei der *Einw. von Aminen* wird ein Br-Atom des *Dibrommenthons* durch den Iminrest substituiert. So entsteht mit Anilin das *Anilid* $C_{10}H_{16}BrO \cdot NH \cdot C_6H_5$, durch Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten auf 100°. (Bei höherer Temp. werden beide Br als HBr abgespalten unter B. von *Thymol*.) Citronengelbe Prismen aus sd. A., unl. in verd. Alkalien; erweicht bei etwa 190°, F. 195° unter langsamer Zers., dabei scheint unter HBr-Abspaltung Thymol gebildet zu werden. — *p-Toluidid*, $C_{10}H_{16}OBr \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, hellgelbe Nadeln aus A. — *Piperidid*, $C_{10}H_{16}OBr \cdot NC_5H_{10}$, farblose Prismen aus Ä., zers. sich nach kurzer Zeit. — *β-Hydroxylamid*, $C_{10}H_{16}OBr \cdot NH \cdot OH$ (daneben entsteht das normale Oxim) rhombische oder hexagonale Krystalle aus sd. A., F. 158—160°, l. in verd. SS., unl. in Alkalihydraten, reduziert in der Wärme FEHLINGsche Lsg. — Mit salpetriger S. (aus $NaNO_2$ + HCl) entsteht ein *Isonitramin*, $C_{10}H_{16}OBr \cdot N_2O_2H$, Nadeln, welche sich leicht zers. Zers. sich bei etwa 35° sehr heftig unter Entw. roter Dämpfe. Beim schwachen Erwärmen der Lsg. in KOH entsteht Buccocampher. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 569—75. 7/12. 1913. Florenz. Allgem. Chem. Lab. Hochschule.)

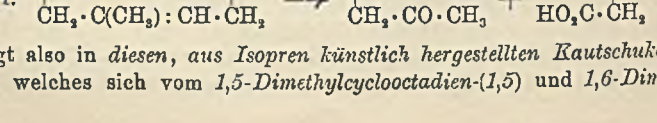
CZENSNY.

I. **Bellucci** und L. **Grassi**, *System Schwefligsäureanhydrid-Campher*. Um zu untersuchen, welche Rolle der Campher bei der Darst. des Sulfurylchlorids nach

SCHULZE (vgl. Journ. f. prakt. Ch. **24**. 168) spielt, haben Vff. eine thermische Unters. des Systems Campher-SO_2 unternommen. Bomben-SO_2 des Handels wurde in Natriumbisulfit übergeführt, aus diesem mit konz. H_2SO_4 das SO_2 wieder freigemacht, das mit konz. H_2SO_4 und mit P_2O_5 getrocknete Gas im mit Acetonkohlensäureschnee gekühlten Gefäß verflüssigt u. die Fl. durch fraktionierte Dest. gereinigt. E. des so gereinigten Prod. = —76° (E. nach TETTA POLAK VAN DER GOTT = —75,1°). Der Campher schm. bei 178° und sublimierte, ohne Rückstand zu hinterlassen. Die Apparatur war der BECKMANNschen (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 393; C. **1909**. I. 819) zum thermischen Studium der Verbb. des Schwefels mit Chlor nachgebildet, das Gefriergefäß war ziemlich lang, so daß das Isopentanthermometer zu $^4/_5$ seiner Länge sich innerhalb des Gefäßes befand, und somit eine Thermometerkorrektion überflüssig war. Das Gefriergefäß befand sich in einem hohen, zylindrischen DEWARschen Gefäß und wurde durch Acetonkohlensäureschnee gekühlt; die Temp. der Kältemischung war ca. 5—6 Grade niedriger als die Innentemp. Die Lsgg. des Camphers in dem SO_2 blieben klar, ein Zeichen der Abwesenheit von W., welches Trübung verursacht hätte. Die Resultate sind in einer Tabelle und in einem Diagramm angegeben, s. Original. Als Ergebnis wurde gefunden, daß *Campher* mit SO_2 zwei Verbb. bildet, $2SO_2 \cdot C_{10}H_{16}O$, F. —45°, und $SO_2 \cdot C_{10}H_{16}O$, F. —24°. Demnach scheint die *Rolle des Camphers bei der Darst. des* SO_2Cl_2 nicht eine rein katalytische zu sein, sondern es entstehen anscheinend die beiden oben erwähnten Verbb. als Zwischenprodd., welche weiterhin ihrerseits mit dem Chlor reagieren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 676—80. 21/12. 1913. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

G. **Steimmig**, *Beiträge zur Kenntnis des synthetischen Kautschuks aus Isopren.* Nach HARRIES (Ztschr. f. angew. Ch. **25**. 1459; LIEBIGS Ann. **395**. 232; C. **1912**. II. 924; **1913**. I. 1022) ist der aus Isopren durch Erhitzen, sowie durch Eisessigpolymerisation dargestellte synthetische Kautschuk in chemischer Beziehung mit dem Parakautschuk identisch, da die Derivate keine Verschiedenheiten erkennen lassen, da insbesondere die Diozonide beider Kautschukarten die Formel $C_{10}H_{16}O_6$ besitzen, bei ihrer Zers. mit kochendem W. mit gleicher Geschwindigkeit zerfallen und hierbei lediglich Lävulinaldehyd und Lävulinsäure bilden. Der synthetische Kautschuk mußte sich danach wie Naturkautschuk ganz aus demselben KW-stoff, dem 1,5-Dimethylcyclooctadien-(1,5) aufbauen. — Der Vf. hat obige, von HARRIES herrührende Prüfungsmethode auch auf solche kautschukähnlichen Polymerisationsprodd. des Isoprens angewandt, welche nach den Verff. der Badischen Anilin- u. Sodafabrik einerseits durch Erhitzen von Isopren in Ggw. von Ozoniden oder Peroxyden, andererseits durch Einw. von Na in Ggw. von CO_2 auf Isopren erhalten werden. Auch diese Prodd. liefern Ozonide; bei deren Spaltung entstehen aber neben den von HARRIES gefundenen Spaltkörpern — Lävulinaldehyd und Lävulinsäure — regelmäßig auch *Bernsteinsäure* u. *Acetonylaceton.* Während Lävulinaldehyd und Lävulinsäure sich aus dem 1,5-Dimethylcyclooctadien-(1,5) gebildet haben (vgl. I.), können Bernsteinsäure u. Acetonylaceton nur aus dem isomeren 1,6-Dimethylcyclooctadien-(1,5) entstanden sein (vgl. II.).





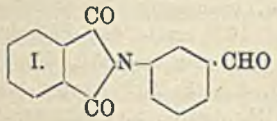
Es liegt also in *diesen, aus Isopren künstlich hergestellten Kautschuken ein Gemisch vor*, welches sich vom *1,5-Dimethylcyclooctadien-(1,5)* und *1,6-Dimethylcyclo-*

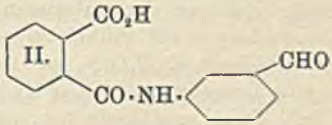
octadien-(1,5) ableitet. Die B. dieser beiden isomeren Dimethylcyclooctadienringe ist offenbar veranlaßt durch den unsymm. Bau des Isoprens, $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH : CH_2$, Bei dem symm. Zusammentritt zweier Isoprenmoleküle entsteht der Achtring des 1,5-Dimethylcyclooctadiens-(1,5). Bei asymm. Zusammentritt dagegen bildet sich das 1,6-Dimethylcyclooctadien-(1,5). — Im allgemeinen ist der Gehalt an 1,6-Dimethylcyclooctadien-(1,5)-Derivat auf etwa 20% zu schätzen.

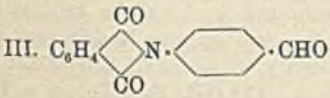
Auch bei der erneut geprüften Spaltung des durch *Wärmepolymerisation aus Isopren erhaltenen synthetischen Kautschuks* wurde außer den von HARRIES beschriebenen Spaltprodd. stets noch Bernsteinsäure und Acetonylaceton gefunden, u. zwar ungefähr im gleichen Verhältnis, wie bei den anderen synthetischen Prodd. Hingegen liefert der Naturkautschuk (Para u. Kickxia) in scharfem Gegensatz zu allen synthetischen Kautschuken kein Derivat des 1,6-Dimethylcyclooctadiens-(1,5); er ist also insoweit ein einheitliches Prod. u. enthält nur den 1,5-Dimethylcyclooctadien-(1,5)-Ring. Es wird jetzt leicht verständlich, warum alle bisher aus dem Isopren gewonnenen synthetischen, kautschukähnlichen Prodd. in ihren Eigenschaften mit dem Naturkautschuk nicht völlig übereinstimmen.

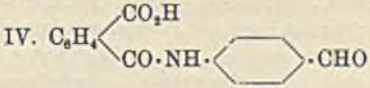
Die mit verd. Ozon in Chlf. hergestellten und nach HARRIES gereinigten Diozonide wurden mit der zehnfachen Menge W. verkocht; die erhaltene Lsg. wurde im Vakuum bis zum beginnenden Sd. der Lävulinsäure eingedampft; beim Erkalten des Rückstandes krystallisiert die Bernsteinsäure aus. Das wss. Destillat wird mit überschüssigem essigsauren Phenylhydrazin versetzt. Die *Diphenylhydrazone des Lävulinaldehyds und des Acetonylacetons* fallen ölig aus. Nach Zusatz von verd. H_2SO_4 wird erwärmt und Wasserdampf eingeblasen. Die beiden Phenylhydrazone erleiden hierdurch eine ganz verschiedene Umwandlung, welche ihre Trennung erleichtert. Beide spalten je 1 Mol. Phenylhydrazin ab; aus dem Lävulinaldehyd entsteht nichtwasserdampfflüchtiges Phenylmethyldihydropyridazin; aus dem Acetonylacetonbisphenylhydrazon bildet sich dagegen das mit Wasserdampf flüchtige *1-Phenylamino-2,5-dimethylpyrrol*, $C_{12}H_{14}N_2$, vom F. 90—92°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 350—54. 7/2. [6/1.] Lab. der Badischen Anilin- u. Sodafabrik Ludwigshafen.) BLOCH.

P. Gelmo, *Kondensationsprodukte von Phthalsäureanhydrid mit m- und p-Aminobenzaldehyd und deren Derivate.* m-Anhydroaminobenzaldehyd gibt mit Phtalsäureanhydrid das normale *Phthalanil des m-Aminobenzaldehyds* = I., das durch verd. Alkalien glatt zu der entsprechenden *Phthalaminsäure des m-Aminobenzaldehyds* = II. aufgespalten wird. Ebenso reagiert Phthalsäureanhydrid mit der polymeren Modifikation des p-Aminobenzaldehyds unter B. des monomolekularen *Phthalanils* (III.), das sich analog II. zur *Phthalaminsäure des p-Aminobenzaldehyds* (IV.) auf-









spalten läßt. — Einw. von Phthalsäureanhydrid auf die Hydrazone und Oxime von m- und p-Aminobenzaldehyd liefert nicht die entsprechenden Phthalanile; die Hauptmenge verharzt. — Die polymere Anhydroverb. des p-Aminobenzylalkohols, das Umlagerungsprod. der Kondensationsverb. aus Anilin und Formaldehyd, gab bei der Kondensation mit Phthalsäureanhydrid noch keine bestimmten Resultate.

Experimenteller Teil. Das *Phthalanil des m-Aminbenzaldehyds*, $C_{15}H_9O_3N$ = I., wird durch langsames Erhitzen von Anhydro-m-aminobenzaldehyd (techn. m-Aminobenzaldehyd; Zus. C_7H_5N) mit Phthalsäureanhydrid auf 150° erhalten; Rohausbeute 88% der Theorie. Weiße, stark glänzende Nadeln (aus sd., verd. A. oder sehr verd., h. Essigsäure), F. 177° (korr.); zll. in sd. A., Bzl., Eg., Essigester, Toluol, Chlf., Pyridin, CH_3OH und Aceton, unl. in W., Ä., PAe., verd. Mineralsäuren und k., verd. Alkalien; zers. sich mit h. konz. Alkalien in Phthalsäure und m-Aminobenzaldehyd, reduziert sd. FEHLINGsche Lsg. — *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{15}O_2N_3$, gelblichweiße Nädelchen (aus sd. A. mit etwas Essigsäure), zers. sich bei ca. 224° unter Braunfärbung; l. in h. Essigester, Eg., Aceton, Pyridin, wl. in h. A., Bzl., Chlf., Toluol und CH_3OH, unl. in W., Ä., PAe. und verd. Mineralsäuren, l. in h. starken SS. unter Zers.; spaltet sich mit w. starken Alkalien in Phenylhydrazin, Phthalsäure u. m-Aminobenzaldehyd. — *Oxim*, $C_{15}H_{10}O_3N_2$, weiße, stark glänzende Blättchen (aus verd A.), F. 212° (korr.) unter Zers., l. in w. CH_3OH, A., Eg., Essigester und Aceton, wl. in w. Bzl., Toluol und Chlf., unl in W., Ä., PAe. und verd. Mineralsäuren; wird durch h. Alkalien unter B. von Phthalsäure und m-Aminobenzaldehyd gespalten. — Die *Phthalaminsäure des m-Aminobenzaldehyds*, $C_{15}H_{11}O_4N$ = II., entsteht aus dem Phthalanil I. mit 10%ig. Sodalsg. u. etwas NaOH durch Erwärmen am Wasserbad bis zur Lsg., dann kurzes Kochen; gelblichweiße, flache Nadeln (aus verd. A.), F. 157° (korr.) unter Gasentw., gut l. in w. A., CH_3OH, Eg. und Essigester, sll. in k. Aceton, unl. in k. W., Bzl., Toluol, Chlf., und k. verd. Mineralsäuren, fast unl. in Ä., PAe. u. verd. Essigsäure; reduziert sd. FEHLINGsche Lsg. Die Alkalisalze, ferner Ba-, Ca-, Zn- und Ag-Salz sind ll. in W. — *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{17}O_3N_3$, aus der Phthalaminsäure II. mit Phenylhydrazin bei 30—35° in essigsaurer Lsg., in schlechter Ausbeute auch aus dem Phthalanil des m-Aminobenzaldehydphenylhydrazons durch Spaltung mit sehr verd. Alkalien. Hellgelbes, krystallinisches Pulver, zers. sich von 207° ab unter Bräunung, F. 216—217° zu schwarzbrauner Fl.; ll. in w. A., Eg., Essigester u. Pyridin, sll. in k. Aceton und CH_3OH, unl. in W., PAe., Ä., Chlf., Bzl., Toluol und verd. SS., aus den Lsgg. in Alkalien durch verd. SS. fällbar; sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel, wird in alkoh. Lsg. schon durch den O der Luft stark verharzt. — *Oxim*, $C_{15}H_{12}O_4N_2$, aus der Phthalaminsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in sehr verd. A., in sehr geringer Ausbeute auch aus dem Oxim des Phthalanils durch Spaltung mit ganz verd. Alkalien; gelblichweiße Blättchen, zers. sich von ca. 130° ab, F. unscharf 177—178°; ll. in CH_3OH, A., Aceton, Pyridin, daraus durch W. nicht fällbar, gut l. in w. Eg. und Essigester, wl. in h. W., unl. in k. W., Ä., PAe., Chlf., Bzl. und Toluol. Aus den Lsgg. in verd. Alkalien durch SS. zum Teil wieder fällbar, spaltet mit w. Alkalien die Oximgruppe sehr leicht ab.

Halbstdg. Erhitzen der polymeren, amorphen, orangeroten Modifikation des p-Aminobenzaldehyds mit Phthalsäureanhydrid auf 160° ergibt das *Phthalanil des p-Aminobenzaldehyds*, $C_{15}H_9O_3N_5$ = III., in einer Ausbeute von 95% der Theorie. Gelblichweiße Drusen aus breiten Nadeln (aus sd. A.), F. 202° (korr.); wl. in h. A., Eg., Bzl., Toluol und Essigester, swl. in CH_3OH, Aceton u. Chlf., unl. in W. Ä., PAe., verd. Essigsäure, verd. Mineralsäuren und k. Alkalien; reduziert sd. FEHLINGsche Lsg. — *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{15}O_2N_3$, citronengelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure), zers. sich über 225° unter Braunfärbung, F. unscharf 235—236°; l. in h. Aceton, Eg., Essigester u. Pyridin, wl. in h. A., CH_3OH, Bzl., Toluol u. Chlf., unl. in W., Ä., PAe., verd. Mineralsäuren und verd., k. Alkalien; wird durch gelindes Erwärmen mit sehr verd. Alkalien zur entsprechenden Phthalaminsäure aufgespalten. — *Oxim*, $C_{15}H_{10}O_3N_2$, gelblichweiße Blättchen (aus A.), F. 227° (korr.) unter Gasentw.; sll. in Aceton, l. in h. CH_3OH, A., Eg., Essigester und Pyridin, wl. in w. Bzl., Toluol und Chlf., unl. in W., Ä., PAe., verd. SS. und k., verd.

Alkalien; gibt bei gelindem Erwärmen mit verd. Alkalicarbonatlsgg. die Phthalaminsäure des p-Aminobenzaldoxims. — Das Phthalanil des p-Aminobenzaldehyds wird durch Alkalien noch leichter gespalten als Verb. I.; mit w., verd. NaOH entstehen hauptsächlich p-Aminobenzaldehyd und Phthalsäure, mit 10%ig. Sodalösung im Wasserbad dagegen die *Phthalaminsäure des p-Aminobenzaldehyds*, $C_{15}H_{11}O_4N$, Ausbeute 76,6% der Theorie. Citronengelbes, krystallinisches Pulver, u. Mk. Schuppen (aus A.-W.), zers. sich beim Erhitzen unter Gasentw., F. unscharf 139 bis 140°; sll. in k. Aceton, l. in CH_3OH, A., Essigsäure, Essigester und Pyridin, swl. in w. Bzl. und Toluol, unl. in W., Ä., PAe., Chlf. und verd. Mineralsäuren; aus der Lsg. in verd. Alkalien durch SS. fällbar, reduziert sd. FEHLINGsche Lsg. Die Alkali- und Erdalkalisalze sind ll., auch mit k. ammoniakal Silberlsg. entsteht kein Nd. — *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{17}O_3N_3$, nur aus der Phthalaminsäure, nicht aus dem Phthalanilphenylhydrazon darstellbar; tieforangefarbenes, krystallinisches, infolge Verharzung nicht umkrystallisierbares Pulver (aus Sodalsg. mit verd. H_2SO_4), zers. sich über 210° unter Braunfärbung, F. unscharf 231—233°; sll. in k. Aceton und Pyridin, ll. in w. A., CH_3OH, Essigsäure und Essigester, wl. in Chlf., unl. in W., Ä., PAe., Bzl., Toluol und verd. SS.; ist, besonders in organischen Mitteln gelöst, sehr empfindlich gegen den O der Luft. — *Oxim*, $C_{15}H_{12}O_4N_2$, wie das Isomere dargestellt, gelblichweiße Nädelchen (aus absol. A.), zers. sich über 170°, F. 176° unter Gasentw., sll. in k. Pyridin und Aceton und w. CH_3OH, A., Essigsäure, wl. in Essigester, Bzl., Toluol, Chlf. und h. W., unl. in Ä., PAe. und verd. SS.; wird durch Ätzalkalien und NH_3 schon in der Kälte gespalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 810—28. 29/11. 1913. Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Guido Mayer, *Über Harnstoffe der Rosanilinreihe.* Aus *Pararosanilin*, *Rosanilin* und *Neufuchsinbase* wurden nach verschiedenen Methoden zur B. substituierter Harnstoffe 3 Körperklassen dargestellt: 1. Einseitig substituierte Harnstoffe, *Diaminotriphenylcarbinolcarbamid*, $(NH_2 \cdot C_6H_4)_2C(OH)(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)$, u. dessen Homologe; 2. Beiderseits substituierte Harnstoffe: A. Unsymmetrisch, *Diaminotriphenylcarbinolphenylcarbamid*, $(NH_2 \cdot C_6H_4)_2C(OH)(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)$, und Homologe; B. Symmetrisch, *Ditriphenylcarbinoltricarbamid* = I. und Homologe. — Eintritt einer Harnstoffgruppe in die Rosaniline verringert die Löslichkeit der Salze in W., während 3 Harnstoffgruppen völlige Unlöslichkeit verursachen. Durch in den Phenylkern eintretende Methylgruppen wird der Eintritt einer Harnstoffgruppe erschwert, die Löslichkeit des Endprod. erhöht; die Bindung dreier Harnstoffgruppen wird durch eintretende Methylgruppen gefördert. Die Substitution durch Harnstoffgruppen verhindert die B. mehrsäuriger, schwach gefärbter Salze u. erschwert die Oxydation der Leukokörper. Die Harnstoffe sind in Lsg. und auf der Faser säurebeständig.

Experimenteller Teil. I. Gruppe der Diaminotriphenylcarbinolcarbamide. Pararosanilin gibt in salzsaurer Lsg. mit Kaliumcyanat das chinoide Salz $(NH_2 \cdot C_6H_4)(NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)C : C_6H_4 : NH_2Cl$ als braunroten Nd., der bei mehrtägigem Erhitzen mit wss. KOH auf 90—95° das freie *Diaminotriphenylcarbinolcarbamid* liefert; hellrosa Nd., trocken violettes Pulver. — Aus Rosanilin erhält man bei der gleichen Rk. das Chlorhydrat, $C_{21}H_{21}ON_4Cl$, in geringerer Ausbeute, ebenso den freien *Diaminotolyldiphenylcarbinolharnstoff*. — *Diaminophenylditolylcarbinolharnstoff*, aus Neufuchsinbase in essigsaurer Lsg. mit Cyanat; Chlorhydrat, $C_{23}H_{23}ON_4Cl$. — Diaminotriphenylcarbinolcarbamid entsteht auch durch Schmelzen von Pararosanilin mit 3 Mol. Harnstoff bei möglichst niedriger Temp.; bei Diaminotolyldiphenylcarbinolharnstoff ist nach dieser Methode die Ausbeute geringer, bei Diaminophenylditolylcarbinol beträgt sie nur ca. $^1/_{20}$ der Theorie. — Die 3 homo-

logen Harnstoffe sind wl. in W., die Löslichkeit nimmt mit der Zahl der Methylgruppen zu. Die Salze sind in A. leichter l. als in W., unl. in Ä., Bzl., Chlf., PAe., CS_2, ll. in Pyridin, Eg., h. Anilin etc.; die Basen sind in A. schwerer l. als die Salze, l. in Aceton, Pyridin, h. Anilin, swl. in Ä. und Nitrobenzol, unl. in W., CS_2 und Chlf. Die wasserhaltigen Verbb. schm. zwischen 80 und 100°; in wasserfreiem Zustand zers. sie sich bei höherer Temp., ohne zu schm., unter Entw. von NH_3 und Anilin. Verd. Mineralsäuren verändern die Farbe der Lsgg. nicht. Konz. H_2SO_4 löst den Harnstoff des Pararosanilins orangestichig rot, konz. HNO_3 carminrot, konz. HCl kirschrot, beim Harnstoff des Rosanilins sind die entsprechenden Lösungsfarben rot, carminrot und kirschrot, beim Harnstoff der Neufuchsinbase carminrot, blaustichig rot u. kirschrot. Auf Wolle liefern die Harnstoffe braunere, auf tannierter Baumwolle trübere u. weit säureechtere Färbungen als die Fuchsine. Mit Aldehyden entstehen nach dem Entfärben durch SO_2 violette Lsgg., mit HCl und $KClO_3$ beim Verdünnen violette bis rote Ndd. Pikrinsäure fällt in der Hitze aus verd., essigsauren Lsgg., $HgCl_2$ liefert in der Hitze l., beim Erkalten ausfallende Ndd. Die mit Zn + HCl entstehenden Leukoverbb. werden durch Luft nicht, erst durch Erhitzen mit etwas $K_2Cr_2O_7$ oxydiert. Durch Diazotieren in Eisessiglsg. entstehen mit Resorcin rotbraun kuppelnde Verbb. Diaminotriphenylcarbinolcarbamid gibt, in k. Eg. suspendiert, mit $NaNO_2$ 3 Körper: Verb. $HO \cdot C(C_6H_4N_2Cl)(C_6H_4NH_2)[C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CO \cdot NH_2]$, die schon auf dem Filter unter Dunkelbraunfärbung NO entwickelt und dann mit h., konz. HCl in Aminooxytriphenylcarbinolcarbamidchlorhydrat, $C(C_6H_4 \cdot OH)(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) : C_6H_4 : NH_2Cl$, übergeht; Verb. $HO \cdot C(C_6H_4 \cdot N_2Cl)_2[C_6H_4 \cdot N(NO)CO \cdot NH_2]$, liefert beim Umkochen Aurin; schließlich Verb. $HO \cdot C(C_6H_4 \cdot N_2Cl)_2(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)$, liefert beim Umkochen *Dioxytriphenylcarbinolharnstoff*, $C(C_6H_4 \cdot OH)(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) : C_6H_4 : O$. Letzterer ist bräunlichviolett l. in verd. KOH, wird durch HNO_2 in salzsaurer Suspension nicht verändert und gibt mit alkal. NaOBr Aurin, das sofort weiter oxydiert wird.

II. A. Diaminotriphenylcarbinolphenylcarbamide. *Diaminotriphenylcarbinolphenylharnstoff*, $C(C_6H_4 \cdot NH_2)(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) : C_6H_4 : NH$, entsteht neben Diphenylharnstoff durch ½—1-stdg. Schmelzen von Pararosanilin mit 3 Tln. Phenylharnstoff bei möglichst niedriger Temp.; man reinigt über das Chlorhydrat und stellt die freie Base durch ca. 10-stdg. Erwärmen mit verd. KOH auf 90° dar. — Analog, aber in geringerer Ausbeute, werden *Diaminotolyldiphenylcarbinolphenylcarbamid* u. *Diaminophenylditolylcarbinolphenylcarbamid* erhalten. — Die Harnstoffe dieser Gruppe sind in ihrem Verhalten denen der 1. Gruppe sehr ähnlich. Ihre Chlorhydrate sind swl. in W. und Chlf., spurenweise l. in Aceton, unl. in Ä., Bzl. und PAe., zll. in Pyridin, h. Nitrobenzol u. Anilin, ll. in A.; die Basen sind auch in W. und Chlf. unl. Die wasserhaltigen Verbb. schm. bei 80—100°, die trockenen Körper zers. sich bei höherer Temp., ohne zu schm., unter Entw. von NH_3 und Anilin. Konz. H_2SO_4 färbt blutrot, beim Erhitzen orange, HNO_3 blaurot, beim Erhitzen tiefviolett, schließlich wieder rot, HCl hitzebeständig rot; konz. HCl und $KClO_3$ geben braunviolette Lsgg., beim Verdünnen violette Ndd. Aldehyde färben die mit SO_2 entfärbten Lsgg. violett. Aus essigsauren Lsgg. fällen $HgCl_2$ und Pikrinsäure in der Hitze l., beim Abkühlen wieder ausfallende Salze. Verdünnte Mineralsäuren verändern die Farbe der Lsgg. kaum. Nach Reduktion durch Zn und HCl erscheint die Farbe erst beim Erwärmen mit etwas $K_2Cr_2O_7$ wieder.

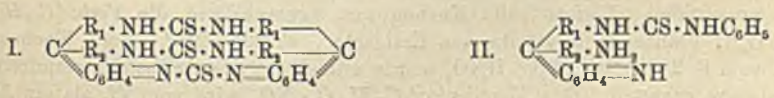
I. $HO \cdot C\left\langle\begin{matrix} C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \\ C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \\ C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \end{matrix}\right\rangle C \cdot OH$ II. $C\left\langle\begin{matrix} C_6H_4{=}NH(Cl) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \\ C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \\ C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH(Cl){=}C_6H_4 \end{matrix}\right\rangle C$

II. B. Ditriphenylcarbinoltricarbamide. Die Harnstoffe dieser Gruppe werden in Form der Chlorhydrate durch Einleiten von Phosgen in Lsgg. der

Fuchsine in überschüssiger verd. HCl erhalten. — *Ditriphenylcarbinoltricarbamid* = I., aus dem Chlorhydrat (= II.; dunkelbrauner Nd.) bei 8—10-stdg. Erwärmen mit KOH auf dem Wasserbad; schm. auch in wasserhaltigem Zustand nicht. — Fuchsin und Neufuchsin reagieren besser als Parafuchsin und liefern in etwas höherer Ausbeute *Didiphenyltolylcarbinoltricarbamid*, bezw. *Diphenylditolylcarbinoltricarbamid*. — Die Basen sind spurenweise l. in W. und h. Nitrobzl., unl. in Ä., Chlf., Bzl., Aceton, swl. in h. A., h. Pyridin und k. Eg.; die Chlorhydrate sind spurenweise l. in h. W. und h. Aceton, in A. und h. Nitrobenzol etwas löslicher als die Basen, unl. in Ä., Chlf. und Bzl., wl. in h. Pyridin, am besten, aber immer noch zwl., in h. Eg.; die Löslichkeit nimmt im allgemeinen vom Parafuchsin- zum Neufuchsinderivat ab. Die Lsgg. sind beständig gegen verd. SS. K., konz. H_2SO_4 löst violett, beim Erhitzen rot, schließlich grünstichig rot; konz. HCl löst ziemlich leicht, aber nicht vollständig, mit roter, beim Erhitzen grünrot werdender Farbe, konz. HNO_3 gibt schwarzen Rückstand und gelbe, beim Erhitzen grün, blau, violett u. schließlich rot werdende Lsg. Die Chlorhydrate schm. wasserhaltig zwischen 80 u. 100°, trocken zers. sie sich bei starkem Erhitzen unter Entw. von NH_3 und Anilin. — Aus den durch Zn + HCl entfärbten Lsgg. läßt sich durch Oxydation nur schwer ein kleiner Teil der Harnstoffe wiedergewinnen. — In h. Anilin lösen sich die Basen; bei längerem Kochen treten wahrscheinlich Phenylgruppen ein. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 699—730. 29/11. 1913. Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Siegfried Hiller, *Über einige Thioharnstoffe der Rosanilinreihe.* Die allgemein anwendbaren Rkk. zur Darst. von Thioharnstoffen aus Aminen sind auch auf hochmolekulare Amine anwendbar. Hier werden Unterss. mit Rosanilinen mitgeteilt.

I. *Einw. von Schwefelkohlenstoff auf die Rosanilinbasen.* Es wurden *Pararosanilin*, *Rosanilin* und die *Base des Neufuchsins* in A. gel., mit einem Körnchen (katalytisch wirkenden) Schwefel und etwa der doppelten von der berechneten Menge CS_2 versetzt und dann erwärmt. Die nach Beendigung der Rk. verbleibenden Rückstände waren 1. *Ditriphenylcarbinoltrithiocarbanilid*, $C_{41}H_8N_6S_3$ (wahrscheinlich I., R_1 u. R_2 = C_6H_4); 2. *Didiphenyltolylcarbinoltrithiocarbanilid*, $C_{43}H_{32}N_6S_3$ (I., R_1 = $C_6H_3 \cdot CH_3$; R_2 = C_6H_4) und 3. *Diditolylphenylcarbinoltrithiocarbanilid*, $C_{45}H_{34}N_6S_3$ (I., R_1 u. R_2 = $C_6H_3 \cdot CH_3$). Diese Verbb., je nach der Trocknung braunrot bis schwarzbraun, mit metallisch glänzenden Flächen, sind l. in Pyridin und verd. Essigsäure, wl. in A. und Aceton, kaum l. in W., unl. in Ä., Chlf. und CS_2; sie geben mit konz. H_2SO_4 eine dunkelorangerote Lsg., beim Verd. mit W. carmoisinrote Färbung; die alkoh. oder essigsaure Lsg. wird durch SS. lichtgelb, durch Soda oder NH_3 entfärbt; NaOH fällt die rote Carbinolbase; beim Kochen mit SS. erfolgt Zers. unter H_2S-Entw. und wahrscheinlicher B. von Fuchsin. Erhitzen mit Anilin allein ruft keine Veränderung hervor; setzt man aber etwas Benzoesäure zu, so tritt Entw. von NH_3 ein (beim Pararosanilinderivat stark, beim Rosanilinderivat schwächer, beim Neufuchsinderivat findet überhaupt keine Arylierung statt), u. die Lsg. wird dann blau. Pikrinsäure, Kupfervitriol und Quecksilberchlorid geben krystallinische, metallisch glänzende Ndd.



II. *Einw. von Rhodanammonium in wss. Lösung auf Rosaniline.* Bei Zusatz von Rhodanammoniumlsg. zu einer h. konz. wss. Lsg. von Fuchsin bildet sich das *Rhodanat des Rosanilins (rhodanwasserstoffsaures Triaminotriphenylcarbinol)*, $C_{20}H_{18}N_4S$; metallischgrüne Kryställchen; swl. in k. W., vollständig l. in h. W. mit roter

Farbe; verd. S. färbt gelb, NH_3 entfärbt, Lauge fällt die Base; l. in konz. H_2SO_4 mit braungelber Farbe.

III. *Einw. von Phenylsenföl (3 Mol.) auf Rosaniline (1 Mol.)* in alkoh. Lsg. Die so erhaltenen *Thioharnstoffe* — Additionsprodd. von 1 Mol. Senföl an 1 Mol. Rosanilinbase (vgl. II.) — sind amorph, violett, die höheren dunkler als die niedrigen, unl. in Ä., Chlf. und CS_2, fast unl. in W., wl. in Aceton mit roter Farbe, l. in Pyridin, ll. in verd. Essigsäure; die Lsgg. werden mit Säuren gelb gefärbt, konz. H_2SO_4 gibt die orangerote Lsg. wie bei den dreifach substituierten Thioharnstoffen; werden bei längerem Kochen mit W., bei Ggw. von S. sofort, unter Senfölbildung zerlegt. — *Diaminotriphenylcarbinolphenylthiocarbanilid*, $C_{26}H_{22}N_4S$ (II., R_1 u. R_2 = C_6H_4). — *Diaminodiphenyltolylcarbinolphenylthiocarbanilid*, $C_{27}H_{24}N_4S$ (II., R_1 = $C_6H_3CH_3$; R_2 = C_6H_4). — *Diaminoditolylphenylcarbinolphenylthiocarbanilid*, $C_{28}H_{26}N_4S$ (II., R_1 u. R_2 = $C_6H_3CH_3$. Beim trockenen Erhitzen zerfallen diese Thioharnstoffe unter B. von H_2S, NH_3, Anilin u. Blausäure. Bei der Arylierung mit Anilin und Benzoesäure entstehen blaue Körper, u. zwar mit um so röterer Nuance, je höher das Homologe ist. — HCl-Salze; $C_{26}H_{22}N_4S \cdot HCl$, $C_{27}H_{24}N_4S \cdot HCl$ u. $C_{28}H_{26}N_4S \cdot HCl$, wurden durch direkte Addition von Phenylsenföl an die Fuchsine hergestellt; sie sind ll. in A., in h. W. mit roter Farbe; unl. in Ä. und Chlf. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 731—43. 29/11. 1913. Wien. Lab. f. ehem. Technol. organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.) BLOCH.

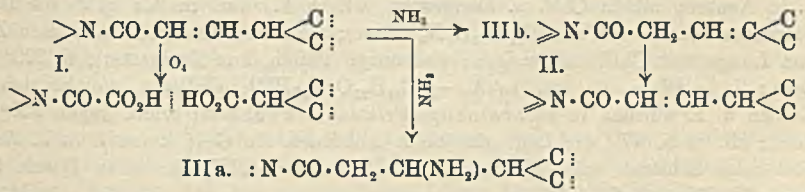
C. Manuelli, *Über das Lapachonon.* IV. Mitteilung. (III. Mitteilung s. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **9**. 314; C. **1901**. I. 114.) Bei der Einw. von konz. HNO_3 in der Kälte entsteht ein gelbes Prod., wahrscheinlich ein Gemisch von Nitroderivaten, das sich aber nicht trennen ließ. Beim Erwärmen mit 50%ig. HNO_3 entstehen als Hauptprod. Phthalsäure und Oxalsäure, sehr geringe Mengen einer weißen Substanz vom F. 217°, einer *Verb.* $C_5H_4O_2$(?) vom F. 171° und eine *rote Verb.* $C_{15}H_{13}O_6N$, offenbar ein *Nitroderivat eines Oxydationsprod. des Lapachonons.* — *Verb.* $C_{15}H_{13}O_6N$ = $C_{15}H_{13}O_4 \cdot NO_2$, weinrote Krystalle aus Essigester, F. 206°; wl. in den organischen Lösungsmitteln, swl. in Bzl.; explodiert leicht beim Erwärmen auf dem Platinblech oder im Probierröhrchen; Ausbeute 5% vom angewandten Lapachonon. — *Semicarbazon*, $C_{16}H_{16}O_6N_4$ = $C_{15}H_{13}O_3NO_2(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)$, gelbe, nadelförmige Krystalle aus A., F. 260° unter Zers.; wl. in A., Aceton und PAe., etwas leichter l. in Bzl. und Essigester. — Beim Kochen des Nitroprod. vom F. 206° mit Acetanhydrid entsteht ein *Monoacetylderivat*, welches aber ein Mol. W. weniger enthält, als dem Ausgangsmaterial entspricht. Verb. $C_{17}H_{13}O_6N$ = $C_{15}H_{10}O_3(\cdot NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$, Schuppen aus verd. A., F. 116—117°. — Oxydation des Lapachonons mit Chromsäureanhydrid in sd. Eg.-Lsg. liefert Phthalsäure. Bei der Oxydation mit Natriumbichromat in Eg.-Lsg. auf dem Wasserbade entsteht ebenfalls Phthalsäure, außerdem geringe Mengen einer gelben Substanz, ll. in allen organischen Lösungsmitteln außer in PAe. Bei der Oxydation mit $Na_2Cr_2O_7$ bei gewöhnlicher Temp. entsteht neben Phthalsäure eine *Verbindung* $[C_{13}H_{13}O_2]_2$, Prismen aus Essigester oder aus Bzl., F. 257—258°; scheidet sich aus der Lsg. in w. Na_2CO_3 beim Erkalten unverändert wieder ab; wird durch sd. W. nicht angegriffen. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid die *Verb.* $[C_{13}H_{12}O_2 \cdot CO \cdot CH_3]_2$, glänzende Krystalle aus Essigester, F. 225—226°. Beim Kochen des Prod. vom F. 258° mit 20%ig. HNO_3 wurde mit einer gelben Substanz verunreinigte Phthalsäure erhalten. Das *Nitroderivat* $C_{15}H_{13}O_4 \cdot NO_2$ wird vom Vf. als ein *Nitrodioxychinon* aufgefaßt. Bezüglich der übrigen Schlüsse, die der Vf. aus seinen Resultaten für die Konstitution des Lapachonons zieht, muß auf das Original verwiesen werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 686—91. 21/12. 1913. Chem. Lab. della Direzione generale della Sanità.) CZENSNY.

Fritz Weigert und **Otto Krüger**, *Berichtigung zu der Mitteilung: Über die Polymerisation des β-Methylanthracens.* (S. 473.) Der l. c. berechnete Wert Φ_{th} ist nur halb so groß wie der angegebene, nämlich nur $= 1{,}22 \cdot 10^{-5}$ Mol/Cal. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 383. 20/1. 1914. [9/12. 1913].) LEIMBACH.

C. Graebe, *Über die Darstellung von Purpurogallin.* Die *Darstellung von Purpurogallin* nach NIETZKI u. STEINMANN (vgl. NIERENSTEIN, SPIERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3151; C. **1913**. II. 1978) durch Oxydation von Pyrogallolsäure mittels Natriumnitrit und Essigsäure ergibt eine um ca. 10% erhöhte Ausbeute, wenn man die Essigsäure durch *Ameisensäure* ersetzt u. unter vollkommenem Luftabschluß arbeitet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 337—38. 7/2. [24/1.]) FÖRSTER.

Arthur Compton, *Die optimale Temperatur der enzymatischen Salicinhydrolyse ist unabhängig von der Konzentration sowohl des Substrats wie des Enzyms.* Es wird gezeigt, daß, wenn innerhalb weiter Grenzen die Konz. von Salicin u. *Emulsin* variiert wird, die intensivste Wrkg. stets bei der gleichen Temp., nämlich ca. 34° eintritt. Die optimale Temp. ist also von der Konz. des Fermentes wie des Substrates in weiten Grenzen unabhängig. (Proc. Royal Soc. London Serie B. **87**. 245 bis 254. 1/1. 1914. [14/10. 1913.] London. Imperial Cancer Research Fund.) RIESSER.

Hermann Leuchs und **Hubert Rauch**, *Über die Oxydation des Acetylbrucinolons.* (*Über Strychnosalkaloide, XX.*; XIX. vgl. S. 264.) Bei der nun ausgeführten Spaltung der zweiten bei der Oxydation des Acetylbrucinolons entstehenden *Säure* $C_{23}H_{24}O_{10}N_2$ (vgl. LEUCHS, PEIRCE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2655; C. **1912**. II. 1657) mit konz. HCl bei 100° wurden neben Essigsäure Oxalsäure u. das *Bishydrochlorid einer Aminosäure* $C_{19}H_{22}O_6N_2$ erhalten. Dieses überaus ähnliche Verhalten beider Oxydationsprodd. (der SS. $C_{23}H_{24}O_{10}N_2$ u. $C_{23}H_{24}O_9N_2$, Acetylbrucinolonsäure) legt den Schluß nahe, daß es sich in beiden Fällen um die Aufspaltung derselben >N·CO-Gruppe handelt. Danach wäre die zweibasische S. durch Anlagerung von Sauerstoff an die Gruppierung I. entstanden. Falls dies richtig war, ergaben sich zwei Möglichkeiten für einen derartigen Verlauf der Oxydation: nämlich erstens eine Verschiebung der doppelten Bindung während der Oxydation nach der N·CO-Gruppe hin (II.), und zweitens die Anwesenheit zweier Isomerer in dem nicht besonders gereinigten, zur Oxydation verwendeten Acetylbrucinolon. Um dies zu entscheiden, wurden Oxydationsverss. unternommen mit einem in besonderer Weise dargestellten *Brucinolon*, welches über das salzsaure Brucinolonhydrat (I.) und das freie Brucinolonhydrat durch Wasserabspaltung daraus bei niedriger Temp. erhalten worden war. Das aus solch reinem Brucinolon bereitete Acetylderivat ließ bei der



Oxydation neben zwei auch sonst erhaltenen neutralen Prodd., von denen eines noch nicht bekannt war, tatsächlich nur die S. $C_{23}H_{24}O_9N_2$ und zudem in größerer Menge entstehen, während die zweibasische S. sich hier überhaupt nicht bildete. Ihre Entstehung bei Verwendung von nicht in besonderer Weise gereinigtem Acetylbrucinolon deutet deshalb darauf hin, daß in solchen Präparaten ein Isomeres vorhanden ist, welches durch einfache Krystallisation nicht oder nur unvollständig ent-

fernt werden kann. Zu dessen Nachweis und Entfernung kann nun methylalkoholisches Ammoniak bei etwa 95° dienen. Wird aus gelbem, ganz rohem Brucinolon (α = —29 bis —30°) dargestelltes und nicht umkrystallisiertes Acetylderivat mit 5 Tln. methylalkoh. NH_3 im Rohr erhitzt, wird sehr *reines Brucinolon* von $[\alpha]_D^{20}$ = —37° erhalten. Die Ausbeute daran beträgt 83% der Theorie. In der Mutterlauge befand sich neben Acetamid ein in W. ll., basischer Körper, welcher durch Zusatz von HCl zunächst als Gallerte abgeschieden wurde, aber dann in farblosen Prismen krystallisierte. Es handelte sich um das salzsaure Salz einer aus Brucinolon durch Anlagerung von NH_3 entstandenen *starken Base*, $C_{21}H_{25}O_5N_3$, *HCl*. Da eine Aufspaltung der Säureamidgruppe des Brucinolons durch NH_3 nicht wahrscheinlich ist, muß man annehmen, daß die Anlagerung an die oxydierbare Doppelbindung erfolgt und vielleicht an die desjenigen Isomeren, das als Verunreinigung anwesend ist, und das infolge der Lage dieser Doppelbindung zum Carbonyl besonders reaktionsfähig sein muß. Es wird also durch NH_3 offenbar zugleich auch eine Verschiebung der Doppelbindung bewirkt, welche daneben oder in der Hauptsache das Isomere in das eigentliche Brucinolon verwandelt (III a u. b). Das nach diesem Verf. gereinigte Brucinolon wurde ebenfalls acetyliert, und das nicht umkrystallisierte Derivat wurde oxydiert. Auch dieses lieferte neben den zwei neutralen Prodd. ausschließlich die Acetylbrucinolonsäure, $C_{23}H_{24}O_9N_2$, während von der S. $C_{23}H_{24}O_{10}N_2$ nichts von ihrem charakteristischen wl. Ba-Salz isoliert werden konnte.

Bishydrochlorid der Aminosäure $C_{19}H_{22}O_6N_2$, $C_{19}H_{22}O_6N_2 \cdot 2HCl$; sechsseitige Prismen (aus W.); längliche, sechsseitige Blättchen (aus 6 Tln. W. + 1½ Tln. konz. HCl; sintert von 225° an; F. 235—236° unter Gasentw.; ll. in k. Methylalkohol u. h. A.; swl. in h. Aceton; zeigt nicht die Brucinrk.; die freie Base fällt weder auf Zusatz von Sodalsg., noch der berechneten Menge NaOH aus. In der Mutterlauge desselben wurde bisweilen ein zweites salzsaures Salz erhalten; breite Nadeln aus verd. HCl, welche gegen 272° unter Zers. schm.; sll. in W., wl. in verd. HCl; ll. in h. A.; zeigt nicht die Brucinrk. — Verb. der Aminosäure $C_{19}H_{22}O_6N_2$ mit Phenylisocyanat, $C_{26}H_{27}O_7N_3$; Prismen (aus Essigester); schm. gegen 210° unter Abspaltung von Phenylisocyanat; sll. in Aceton, Eg. u. A., kaum l. in Ä. u. Bzl.; ll. in verd. $KHCO_3$ u. NaOH; bei größerer Konz. fallen wl. harzige Salze; Salpetersäure gibt die Brucinrk. — *Neutrales Oxydationsprod. des Acetylbrucinolons, Verb.* $C_{23}H_{24}O_8N_2$; aus gereinigtem Acetylbrucinolon (aus Hydrat) u. $KMnO_4$ in Acetonlsg.; wird durch Chlf. der Kaliumbicarbonatlsg. der nach Entfernung der Säure $C_{23}H_{24}O_9N_2$ bleibenden Stoffe entzogen; teilweise abgestumpfte Doppelpyramiden (aus 30 Tln. h. W.) mit $2H_2O$; wird wasserhaltig bei 115—120°, trübe und schm. klar gegen 200°; Schmelzbereich des getrockneten Körpers 175—180°; sll. in Eg., ll. in Aceton, zll. in Chlf. u. Essigester, wl. in A., swl. in Ä.; gibt die Brucin-Salpetersäurerk. — *Verb.* $C_{21}H_{25}O_5N_3$ (Base); wird aus dem HCl-Salz nach Zusatz von Lauge mit Chlf. ausgezogen; vierseitige Tafeln (aus Essigester); F. 220° unter Zers.; ll. in W. u. A., swl. in Ä. — $C_{21}H_{25}O_5N_3 \cdot HCl$; Gallerte, welche sich beim Reiben u. Erwärmen in rechtwinklige Prismen verwandelt; schm. gegen 320° unter Zers.; zll. in h. W., die Lsg. gibt beim Abkühlen ein Gel; kaum l. in h. Aceton; gibt beim Erhitzen mit Alkalilauge nach und nach NH_3 ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 370—80. 7/2. [16/1.].) BLOCH.

E. Fourneau und **Harold J. Page**, *Über die Identität des Yohimbins und Quebrachins.* (Vgl. FOURNEAU u. FIORE, Bull. Soc. Chim. de France [4] **9**. 1307; C. **1912**. I. 356.) Ein eingehender Vergleich der beiden Basen u. ihrer Salze ergab deren Identität. — Die freien Basen sind in frisch gefälltem Zustande in absol. A. ll., scheiden sich aber aus dieser Lsg. sofort in wasserfreiem Zustande wieder ab.

Die wasserfreien Basen sind l. in 25 Tln. k. u. 10 Tln. sd. absol. A. Prismatische Nadeln von der Zus. $C_{21}H_{26}O_3N_2$, F. 247—248° (MAQUENNEscher Block), $[\alpha]_D^{20}$ = + 56,0°, bezw. + 56,1° (0,4015, bezw. 0,4110 g gel. in 25 ccm absol. A.). Die Lsg. der beiden Basen in konz. H_2SO_4 gibt mit einem Körnchen Dichromat eine violette Färbung. Die alkoh. Lsg. der beiden Basen wird durch $FeCl_3$ gelb gefärbt. HNO_3 erzeugt einen gelben, Bromwasser einen weißen Nd. Bei der Hydrolyse durch Alkalien entsteht ein in Alkalien und SS. l. Körper. — Chlorhydrat, $C_{21}H_{26}O_3N_2 \cdot HCl$, rhombische Tafeln aus W., F. 302—303° (MAQUENNEscher Block), l. in 136 Tln. k., 30 Tln. sd. W., $[\alpha]_D^{20}$ = + 106,4, bezw. + 106,0° (0,4591, bezw. 0,4996 g gel. in 25 ccm W.). — Sulfat, $(C_{21}H_{26}O_3N_2)_2H_2SO_4 \cdot 8H_2O$, lange, an der Luft verwitternde Nadeln aus verd. H_2SO_4, F. wasserfrei 281—282°, $[\alpha]_D^{20}$ = + 100°, bezw. + 100,3° (0,5897, bezw. 0,5910 g wasserhaltiges Salz gel. in 25 ccm W.). — Tartrat, $(C_{21}H_{26}O_3N_2)_2C_4H_7O_6 \cdot 6H_2O$, quadratische oder rechtwinklige Tafeln aus A., l. in 370 Tln. k., 160 Tln. sd. A., F. wasserfrei 278°, wasserhaltig 213°, um dann wieder zu erstarren, $[\alpha]_D^{20}$ = + 104,9°, bezw. + 105,0° (0,4844 g, bezw. 0,4873 g wasserfreies Salz gel. in 25 ccm W.). Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch. — Oxalat, $(C_{21}H_{26}O_3N_2)_2C_2H_2O_4$, Nadeln, swl. in W. u. A., l. in ca. 280 Tln. h. W. — Eine nochmalige botanische Unters. der Corynanthe Yohimba bestätigte die Zugehörigkeit dieser Pflanze zu den Rubiaceen. Das Quebrachin findet sich also in einer Apocynee (Quebracho blanco und einer Rubiacee). (Bull. d. Sciences Pharmacol 21. 7—16. Jan.) DÜSTERBEHN.

Geo. W. Heimrod, *Aufspaltung des Diketopiperazinringes durch elektrolytische Reduktion.* Bei der elektrolytischen Reduktion des *Glycinanhydrids* zeigte sich, daß die reduzierte Lsg. ammoniakalische Ag-Lsg. schwärzte u. FEHLINGsche Lsg. reduzierte. Na- und Al-Amalgam waren als Reduktionsmittel nicht brauchbar. Als Anode verwendete man Pt, Pb oder Achesongraphit; die Anode war durch eine poröse Tonzelle vom Kathodenraum getrennt. Keines der verwendeten Kathodenmetalle, mit alleiniger Ausnahme des Hg, bewirkte eine H-Aufnahme. Um reproduzierbare Resultate zu erzielen, muß man das Hg vor der Dest. durch lang andauernde Behandlung mit Luft von Fetten reinigen. Elektrolysiert wurde bei —5 bis 0°; Stromstärke ca. 1,2 Amp. Es schieden sich auf dem Hg feine Kryställchen des Anhydrids aus, die durch H-Bläschen während der Elektrolyse herumgewirbelt werden. Aus der großen Reihe der angestellten Ausbeutebeststs. bei verschiedenen Konzentrationen der SS. (HCl und H_2SO_4) u. bei verschiedenen Stromdichten stellt Vf. einige in Tabellen zusammen. Selbst bei äußerster Reinheit des Hg ist die Stromausbeute eine sehr schlechte. Glycinanhydrid erweist sich als sehr schwacher Depolarisator; es kann nur bei äußerster Überspannung als solcher wirken.

Als Reaktionsprodukt ließ sich mit Phenylhydrazin der *α-Aminoaldehyd*, $CH_2(NH_2)CHO$, als *Osazon*, $C_{14}H_{14}N_4$, vom F. 175,5°, isolieren. Demnach verläuft die Rk. nach: $CH_2{<}^{NH \cdot CO}_{CO \cdot NH}{>}CH_2 + 4H = 2NH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$. Interessant ist, daß Spaltung der CO·NH-Bindung erfolgt, ferner, daß aus dem Glycinanhydrid nicht ein Derivat des Glycylglycins entsteht, wie sonst bei vorsichtiger Spaltung der Fall ist, sondern daß ein gleichzeitiges Lösen beider CO·NH-Gruppen stattfindet. Es liegt keine allgemeine Rk. vor; Verss. mit Glycylglycin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, Acetamid, $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$, Acetanilid, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, ergaben ein Rk.-Prod., das weder NH_3-$AgNO_3$-Lsg., noch FEHLINGsche Lsg. reduzierte. Man muß annehmen, daß die Spaltung im vorliegenden Falle durch das gleichzeitige Vorhandensein zweier CO·NH-Gruppen bedingt ist, wobei wahrscheinlich die gegenseitige *para*-Stellung beider Teilgruppen nicht ohne Einfluß ist. Dann

aber müßte dieselbe Rk. bei den Homologen des Diketopiperazins sich wiederfinden, was durch die angestellten Verss. auch bestätigt wurde.

Als Ausgangsmaterial für die Bereitung des *Glycinalaninanhydrids* (I.) diente Glykokoll und *α-Brompropionylbromid* (aus Propionsäure und trockenem Brom in Ggw. von rotem P); man behandelt das Kondensationsprod. im Rohr mit 25%ig., wss. NH_3, verestert das entstandene Alanylglycin u. führt mittels alkoh. NH_3-Lsg. in Monomethyldiketopiperazin über. Trotzdem dieses in W. u. verd. SS. weit löslicher ist als Glycinanhydrid, ist die Depolarisationswrkg. keine wesentlich bessere. Bei dieser und den folgenden Verbb. sind im Original die Stromausbeuten bei der Elektrolyse in Tabellen zusammengestellt. Die Reaktionsflüssigkeit reagierte stark mit NH_3-$AgNO_3$ und FEHLINGscher Lsg. Mit Phenylhydrazin entsteht wahrscheinlich ein Gemisch der Osazone aus $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ u. $CH_3 \cdot CH(NH_2)CHO$. — *Alaninanhydrid* (II.), man kondensiert *α*-Brompropionylbromid mit Alanin, verestert das entstandene Brompropionylalanin mit absol. A. + HCl und erhitzt mit alkoh. NH_3 im Rohr 4 Stdn. auf 100°. Das so erhaltene Dimethyldiketopiperazin ist noch löslicher als seine beiden Homologen. Die Reduktion verlief glatt. Es konnte *Methylglyoxal* als *Osazon*, $C_{15}H_{16}N_4$, isoliert werden; F. 154,8°. — Der als Zwischenprod. erhaltene *Brompropionylalaninäthyläther*, $C_8H_{14}O_3NBr$, bildet lange, weiße Nadeln aus W. (in dem keine Verseifung stattfindet); F. 139°; l. in W. und Lg.

I. $CH_3 \cdot CH{<}^{NH \cdot CO}_{CO \cdot NH}{>}CH_2$ II. $CH_3 \cdot CH{<}^{NH \cdot CO}_{CO \cdot NH}{>}CH \cdot CH_3$

III. $C_6H_5 \cdot CH{<}^{CO \cdot NH}_{NH \cdot CO}{>}CH \cdot C_6H_5$ IV. $CH_2{<}^{CO \cdot N(CH_3)}_{N(CH_3) \cdot CO}{>}CH_2$ V. $CH_2{<}^{N(C_6H_5) \cdot CO}_{CO \cdot N(C_6H_5)}{>}CH_2$

C-Phenylglycinanhydrid (III.), man bereitet aus Phenylaminoessigsäure den HCl-Methylester, befreit diesen von HCl und führt im H_2SO_4-Bad bei 160—170° in das Anhydrid über. Die Substanz ist in W. und verd. SS. fast unl. und daher zur Elektrolyse wenig geeignet. — *Sarkosinanhydrid* (IV.), aus dem Sarkosin bei 215 bis 220°; ll. in W. — Zur Bereitung des *Sarkosins*, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, brachte Vf. Formaldehyd, KCN und salzsaures Methylamin in W. zur Rk. u. verseifte das Nitril durch Stehenlassen über konz. HCl. Die Reduktionslsg. des Sarkosinanhydrids enthält *α-Methylaminoacetaldehyd*, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2CHO$; das Osazon zeigte den F. 168—175°. — *N-Phenylglycinanhydrid* (V.) konnte wegen seiner Unlöslichkeit nicht der Reduktion unterworfen werden. — Aus den Verss. geht hervor, daß bei allen der Unters. unterzogenen Diketopiperazinen bei der elektrolytischen Reduktion mit starker Überspannung ein vollständiger Zerfall des Moleküls eintritt unter B. von 2 Mol. *α*-Aminoacetaldehyd, bezw. dessen Homologen, wobei die Substituenten sowohl am C-Atom, wie am N-Atom stehen können. Diese Rkk. deuten auf eine leichte Spaltbarkeit des Diketopiperazinringes, die durch eine eigene Bindung der CO·N-Gruppen bedingt sein muß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 338 bis 350. 7/2. 1914. [22/12. 1913.] Hannover. Elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule.) JOST.

William Jackson Pope und **John Read**, *Die Identität des vermeintlichen β-2,5-Dimethylpiperazins.* Ebenso wie das *β-2,5-Dimethylpiperazin* (Journ. Chem. Soc. London **101**. 2325; C. **1913**. I. 1118) kann auch sein N-Dimethylderivat nicht in opt.-akt. Komponenten zerlegt werden. Falls nun diese Verbb., wenn sie cis-Verbb. sind, wegen der zweiwertigen Symmetrieachse entgegen der Theorie nicht spaltbar sein sollten, so müßten aber aus dem Monojodmethylat der ditertiären Base spaltbare Salze erhalten werden können, was jedoch nicht der Fall ist. So-

mit bleibt nur der Schluß übrig, daß in der Verb. überhaupt kein asymm. C vorhanden ist; dann kann das vermeintliche β-2,5-Dimethylpiperazin aber nur cis-2,6-Dimethylpiperazin (I.) sein. Diese Formel findet dadurch eine ausgezeichnete Stütze, daß die beiden NH-Gruppen nicht gleichwertig sind, da sie sich nacheinander acylieren lassen, wobei ohne Beweis angenommen wird, daß die erste Acylgruppe in 4 eintritt. Durch weitere Acylierung können dann isomere 1,4-Diacylderivate dargestellt werden. Die isomeren 1-Acylverbb. werden durch Acylierung der 4-Methylencampherderivate u. Abspaltung der Methylencamphergruppe erhalten. Das starke Drehungsvermögen des 4-d-1-l-Dimethylencampherderivats ist ein weiterer Beweis für die Verschiedenheit der 1- und 4-Stellung. α-2,5-Dimethylpiperazin (II.) ist nicht spaltbar und enthält ähnliche 1- und 4-Stellungen, da keine Monoacylderivate erhalten werden; es muß die trans-Verb. sein.

I. $NH<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CH_2\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>NH$ II. $NH<\begin{matrix}CH_2\cdot CH(CH_3)\\CH(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}>NH$

Experimentelles. *cis-1,2,4,6-Tetramethylpiperazin*, $CH_3\cdot N<[CH(CH_3)\cdot CH_2]_2>N\cdot CH_3$, aus cis-2,6-Dimethylpiperazin (I.) (β-2,5-Dimethylpiperazin) u. Methylsulfat in Ggw. von verd. NaOH, farblose Fl., Kp. 163—164°, mischbar mit W. und organischen Fll. — $C_8H_{18}N_2\cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, orange Nadeln aus W., zers. sich bei 275° nach dem Schwarzwerden bei ca. 270°, unl. in A. — Pikrat, $C_8H_{18}N_2\cdot 2C_6H_3O_7N_3$, gelbe Krystalle, zers. sich bei ca. 280°, unl. in W., A. — d-Campher-β-sulfonat, $C_8H_{18}N_2\cdot 2C_{10}H_{16}O_4S$, Nadeln oder Prismen aus A. + Aceton, F. 223°, $[\alpha]^{20}_{5461} = +21{,}6°$ (0,1949 g in 30 ccm wss. Lsg.). — d-α-Bromcampher-β-sulfonat, $C_8H_{18}N_2\cdot 2C_{10}H_{15}O_4BrS$, Krystalle aus Aceton, F. 175°, sll. in W., A., $[\alpha]^{20}_{5461} = +97{,}4°$ (0,1980 g in 30 ccm wss. Lösung). — d-α-Bromcampher-π-sulfonat, $C_8H_{18}N_2\cdot 2C_{10}H_{15}O_4BrS$, farblose Nadeln aus Aceton + wenig A., F. 249°, swl. in Aceton, $[\alpha]^{20}_{5461} = +88{,}1°$ (0,2010 g in 30 ccm wss. Lsg.). Diese Salze lassen sich nicht spalten; ihre Drehung entspricht der des sauren Ions. — *cis-1,2,4,6-Tetramethylpiperazinmonojodmethylat*, $C_9H_{21}N_2J$, aus cis-1,2,4,6-Tetramethylpiperazin in Aceton und CH_3J, Nadeln aus A. + Ä., F. 227°, zerfließlich, ll. in W., A. — *cis-1,2,4,4,6-Pentamethylpiperazonium*-d-α-bromcampher-π-sulfonat, $C_9H_{21}N_2\cdot C_{10}H_{14}O_4BrS$, Tafeln mit $1{,}5H_2O$ aus A. + Aceton, F. 214°, sll. in A., W., $[\alpha]^{20}_{5461} = +74{,}3°$ (0,2020 g wasserfreies Salz in 30 ccm wss. Lsg.). — d-α-Bromcampher-β-sulfonat, $C_9H_{21}N_2\cdot C_{10}H_{14}O_4BrS$, farblose Prismen aus A. + Aceton, F. 226—227°, sll. in W., A., $[\alpha]^{20}_{5461} = +81{,}0°$ (0,2000 g in 30 ccm wss. Lsg.). — d-Campher-β-sulfonat, $C_9H_{21}N_2\cdot C_{10}H_{15}O_4S$, farblose Nadeln mit $1H_2O$ aus Aceton, F. 254°, sll. in W., A., $[\alpha]^{20}_{5461} = +17{,}1°$ (0,2014 g wasserfreies Salz in 30 ccm wss. Lsg.). — *cis-1,2,4,6-Tetramethylpiperazindijodmethylat*, $C_{10}H_{24}N_2J_2 = J\cdot(CH_3)_2N<[CH(CH_3)\cdot CH_2]_2>N(CH_3)_2\cdot J$, aus cis-1,2,4,6-Tetramethylpiperazin in wenig Methylalkohol und CH_3J in 3 Stdn. bei 150°, farblose Nadeln aus A., F. 241—242°, zerfließlich, unl. in Aceton, Chlf. — *cis-1,1,2,4,4,6-Hexamethylpiperazonium*-d-α-bromcampher-π-sulfonat, $C_{10}H_{24}N_2(C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$, farblose Nadeln mit $1H_2O$ aus A. + Aceton, F. 287°, sll. in W., A., unl. in Aceton, $[\alpha]^{20}_{5461} = +87{,}0°$ (0,2001 g wasserfreies Salz in 30 ccm wss. Lsg.). — d-α-Bromcampher-β-sulfonat, $C_{10}H_{24}N_2(C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$, Nadeln aus A. + Aceton, F. 262°, $[\alpha]^{20}_{5461} = +92{,}5°$ (0,2070 g in 30 ccm wss. Lsg.). — d-Campher-β-sulfonat, $C_{10}H_{24}N_2(C_{10}H_{15}O_4S)_2$, Blättchen oder Nadeln mit $1H_2O$ aus A. + Aceton, F. 306°, sll. in W., A., $[\alpha]^{20}_{5461} = +21{,}0°$ (0,2001 g wasserfreies Salz in 30 ccm wss. Lsg.).

cis-4-Benzoyl-2,6-dimethylpiperazin, $C_{13}H_{18}ON_2 = NH<[CH(CH_3)\cdot CH_2]_2>N\cdot CO\cdot C_6H_5$, aus je 1 Mol. cis-2,6-Dimethylpiperazin und Benzoylchlorid in Aceton; man zers. das krystallisierende Hydrochlorid in W. mit NaOH; Nadeln mit ca. $^1/_2H_2O$ aus PAe., F. 117°, l. in W., sll. in organischen Fll.; wird durch sd., verd. HCl leicht hydrolysiert. — $C_{13}H_{18}ON_2\cdot HCl$, weiße Krystalle. — $(C_{13}H_{18}ON_2)_2\cdot H_2PtCl_6$,

gelbe Krystalle aus W., F. 256° (Zers.), unl. in A. — d-Campher-β-sulfonat, $C_{13}H_{16}ON_2 \cdot C_{10}H_{16}O_4S$, Nadeln aus Aceton, F. 197—199°, sll. in W., wl. in h. Aceton, $[\alpha]^{20}_{5461} = +14,8°$ (0,2074 g in 30 ccm wss. Lsg.). — Saures Tartrat, $C_{13}H_{16}ON_2 \cdot C_4H_6O_6$, Krystalle aus A., F. 227—228°, $[\alpha]^{20}_{5461}$ = ca. +12° in W. — *cis-p-Nitro-4-benzoyl-2,6-dimethylpiperazin*, $C_{13}H_{17}O_3N_3 = NH<[CH(CH_3) \cdot CH_2]_2>N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, analog der Benzoylverb. dargestellt, gelbe Krystalle aus Aceton + PAe., F. 135—136°, ll. in h. W., Bzl., A. — $C_{13}H_{17}O_3N_3 \cdot HCl$, weiße Krystalle, wl. in k. W., swl. in A.; die Salze mit aktiven SS. krystallisieren nicht. — *cis-p-Brom-4-benzoyl-2,6-dimethylpiperazin*, $C_{13}H_{17}ON_2Br$, Krystalle aus Aceton, F. 126°, unl. in W., ll. in A. — *cis-4-Anisoyl-2,6-dimethylpiperazin*, krystallisiert schwer. — *cis-4-Naphthalin-α-sulfo-2,6-dimethylpiperazin*, $C_{16}H_{20}O_2N_2S$, aus der Base u. α-Naphthalinsulfochlorid in Aceton, Prismen mit $^1/_2H_2O$ aus verd. A., F. ca. 100°, wasserfrei F. 122—123°, unl. in W., ll. in organischen Fll. — $C_{16}H_{20}O_2N_2S \cdot HCl$, Krystalle, ll. in W. — d-Campher-β-sulfonat, $C_{16}H_{20}O_2N_2S \cdot C_{10}H_{16}O_4S$, Nadeln aus A., F. 256—257°, $[\alpha]^{20}_{5461} = +12,2°$ (0,2023 g in 30 ccm wss. Lsg.). — d-α-Bromcampher-β-sulfonat, $C_{16}H_{20}O_2N_2S \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, Prismen aus verd. A., F. 240—241°, fast unl. in W., ll. in A., Aceton, $[\alpha]^{20}_{5461} = +60,9°$ (0,1022 g in 30 ccm wss. Lsg.). — d-α-Bromcampher-π-sulfonat, $C_{16}H_{20}O_2N_2S \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, Nadeln mit $1H_2O$, verkohlt bei 150° und beginnt bei ca. 185° zu schm., swl. in W., ll. in A., Aceton, $[\alpha]^{20}_{5461} = +53,6°$ (0,1008 g in 30 ccm wss. Lsg.). — *cis-4-d-Campher-β-sulfo-2,6-dimethylpiperazin*, $C_{16}H_{28}O_3N_2S = NH<[CH(CH_3) \cdot CH_2]_2>N \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{15}O$, aus der Base und d-Campher-β-sulfochlorid in Aceton, farblose Nadeln aus verd. A., F. 166 bis 167°, wl. in W., ll. in A., Bzl., $[\alpha]^{20}_{5461} = +35,7°$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +28,3°$ (0,1535 g in 30 ccm alkoh. Lsg.). — $C_{16}H_{28}O_3N_2S \cdot HCl$, weiße Krystalle, sll. in W., $[\alpha]^{20}_{5461} = +21,7°$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +16,9°$ (0,3106 g in 30 ccm wss. Lsg.). — $(C_{16}H_{28}O_2N_2S)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbe Krystallkörner aus W., F. 264°, unl. in A. — d-α-Bromcampher-π-sulfonat, $C_{16}H_{28}O_3N_2S \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, Nadeln aus W., F. 277—279°, $[\alpha]^{20}_{5461} = +65,9°$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +52,9°$ (0,2071 g in 30 ccm wss. Lsg.). — l-α-Bromcampher-π-sulfonat, $C_{16}H_{28}O_3N_2S \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, Prismen aus W., F. 284—285°, $[\alpha]^{20}_{5461} = -40,7°$, $[\alpha]^{20}_{5893} = -32,8°$ (0,2011 g in 30 ccm wss. Lsg.).

cis-4-Benzoyl-p-nitro-1-benzoyl-2,6-dimethylpiperazin, $C_{20}H_{21}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N<[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]>N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus cis-4-Benzoyl-2,6-dimethylpiperazin u. p-Nitrobenzoylchlorid in Aceton und wss. NaOH, gelbliche Nadeln aus A., F. 198°. — *cis-1-Benzoyl-p-nitro-4-benzoyl-2,6-dimethylpiperazin*, $C_{20}H_{21}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N<[CH(CH_3) \cdot CH_2]_2>N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus cis-p-Nitro-4-benzoyl-2,6-dimethylpiperazin, Benzoylchlorid und wss. NaOH, gelbe Krystallkörner aus A., F. 206—207°. — *cis-4-Benzoyl-p-brom-1-benzoyl-2,6-dimethylpiperazin*, $C_{20}H_{21}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot N<[CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2>N \cdot CO \cdot C_6H_4Br$, aus cis-4-Benzoyl-2,6-dimethylpiperazin, p-Brombenzoylchlorid und wss. NaOH, farblose Prismen aus A., F. 185—186°. — *cis-1-Benzoyl-p-brom-4-benzoyl-2,6-dimethylpiperazin*, $C_{20}H_{21}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot N<[CH(CH_3) \cdot CH_2]_2>N \cdot CO \cdot C_6H_4Br$, aus cis-p-Brom-4-benzoyl-2,6-dimethylpiperazin, Benzoylchlorid und wss. NaOH, Blättchen aus A., F. 192—193°. — *cis-4-Benzoyl-1-anisoyl-2,6-dimethylpiperazin*, $C_{21}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N<[CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2>N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, aus 4-Benzoyl-2,6-dimethylpiperazin, Anisoylchlorid und wss. NaOH, Nadeln aus verd. A., F. 140—141°. — *cis-1-Benzoyl-4-anisoyl-2,6-dimethylpiperazin*, $C_{21}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N<[CH(CH_3) \cdot CH_2]_2>N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, aus Benzoylchlorid, cis-4-Anisoyl-2,6-dimethylpiperazin u. wss. NaOH, Krystallkrusten aus verd. A., F. 87—91°.

cis-4-Benzoyl-1-d-methylencampher-2,6-dimethylpiperazin, $C_{24}H_{33}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N<[CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2>N \cdot CH : C_{10}H_{14}O$, aus cis-4-Benzoyl-2,6-dimethylpiperazin in 30%ig. Eg. und d-Oxymethencampher in A. bei kurzem Erwärmen, Blättchen aus Aceton + PAe., F. 165—166°, $[\alpha]^{20}_{5461} = +415,0°$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +334,0°$ (0,1020 g

in 30 ccm alkoh. Lsg.). — *cis-4-d-Methylencampher-2,6-dimethylpiperazin*, $C_{17}H_{28}ON_2 = NH<[CH(CH_3)\cdot CH_2]_2>N\cdot CH:C_{10}H_{14}O$, aus *d-Chlormethylencampher* (aus d-Oxymethencampher beim Verreiben mit dem gleichen Gewicht PCl_5) und cis-2,6-Dimethylpiperazin in Aceton beim Erwärmen, farblose Tafeln mit $1H_2O$ aus PAe., F. 71°, schm. nach dem Trocknen bei 65—66°, $[\alpha]^{20}_{5461} = +517{,}0°$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +413{,}0°$ (0,1576 g in 30 ccm alkoh. Lsg.). — $C_{17}H_{28}ON_2\cdot HCl$, farblose Nadeln, sll. in W., $[\alpha]^{20}_{5461} = +434{,}0°$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +344{,}0°$ (0,2029 g in 30 ccm wss. Lsg.), zeigt etwas Mutarotation. — *cis-1-Benzoyl-4-d-methylencampher-2,6-dimethylpiperazin*, $C_{24}H_{32}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N<[CH(CH_3)\cdot CH_2]_2>N\cdot CH:C_{10}H_{14}O$, aus cis-4-d-Methylencampher-2,6-dimethylpiperazin, Benzoylchlorid u. wss. NaOH, Tafeln aus verd. A., F. 202—203°, $[\alpha]^{20}_{5461} = +388{,}0°$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +313{,}0°$ (0,1066 g in 30 ccm Lsg. in A.). — *cis-1-Benzoyl-2,6-dimethylpiperazin*, $C_{13}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N<[CH(CH_3)\cdot CH_2]_2>NH$, aus cis-1-Benzoyl-4-d-methylencampher-2,6-dimethylpiperazin in w. A. und Brom, Prismen aus PAe., F. 109—110°. — d-Campher-β-sulfonat, $C_{13}H_{18}ON_2\cdot C_{10}H_{16}O_4S$, Krystalle aus Aceton, F. 165°, sll. in W., A., $[M]^{20}_{5461} = +67{,}4°$ in W. — d-α-Bromcampher-β-sulfonat, $C_{13}H_{18}ON_2\cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, Nadeln aus Aceton + A., F. 209°, $[M]^{20}_{5461} = +382°$ in W. — *cis-4-d-1-l-Dimethylencampher-2,6-dimethylpiperazin*, $C_{26}H_{42}O_2N_2 = (d)C_{10}H_{14}O:CH\cdot N<[CH_2\cdot CH(CH_3)]_2>N\cdot CH:C_{10}H_{14}O(l)$, aus cis-4-d-Methylencampher-2,6-dimethylpiperazin in verd. Eg. beim Erwärmen mit l-Oxymethylencampher in A., Schuppen aus verd. A., F. 259—260°, ll. in organischen Fll., $[\alpha]^{20}_{5461} = +81{,}0°$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +64{,}6°$ (0,2020 g in 30 ccm alkoh. Lsg.). — *cis-1,4-Dinaphthalin-α-sulfo-2,6-dimethylpiperazin*, $C_{26}H_{28}O_4N_2S_2 = C_6H_{12}N_2(SO_2\cdot C_{10}H_7)_2$, nach SCHOTTEN-BAUMANN, farblose Nadeln mit $1^1/_2H_2O$ aus verd. A., F. ca. 97°, schm. wasserfrei bei 117—118°. — *trans-1,4-Dinaphthalin-α-sulfo-2,5-dimethylpiperazin*, $C_{26}H_{28}O_4N_2S_2$, farblose Nadeln aus Chlf., F. 269—270°, wl. in organischen Fll. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 219—46. Januar. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Martin Knopf, *Über das Nucleoproteid nach Hammarsten aus Rinderpankreas.* I. Mitteilung. Es wurde eine quantitative Guaninbest. im Proteid durchgeführt. Der Phosphorgehalt des lufttrockenen Präparates entsprach den bisher gefundenen Werten. Das Filtrat von der Ammoniakfällung des Guanins liefert Adenin. Es wurde nur etwas mehr als der vierte Teil der aus dem P-Gehalt berechneten Menge Guanin nachgewiesen. Da dieser Wert aber größer ist, als der aus der Menge der Guanylsäure berechnete, so dürfte die Guanylsäure nicht die einzige *phosphorhaltige Komponente* des Proteids sein; hiermit steht das V. von Adenin in guter Übereinstimmung. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 170—74. 26/1. 1914. [10/12. 1913.] Physiol. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Leopold Blasel und **Joh. Matula**, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide.* XVI. *Versuche am Desaminoglutin.* Durch die Unters. des physikalisch-chemischen Verhaltens eines von endständigen Aminogruppen freien Eiweißkörpers, des in W. l. *Desaminoglutins*, bei Zusatz von S., Alkali und Salzen, soll die Frage der Salzbildung der gemeinen Eiweißkörper selbst weiter geklärt werden.

Zusatz von HCl zu einer Lsg. von Desaminoglutin hat keinen deutlichen Einfluß auf die Viscosität, im Gegensatz zu dem Verhalten genuiner Eiweißkörper (vgl. PAULI und HANDOVSKY, Biochem. Ztschr. **18**. 373; C. **1909**. II. 547). Die naheliegende Annahme, daß infolge Mangels der freien NH_2-Gruppen beim Desaminoglutin keine Salzbildung eintritt, wird durch die Messung der freien H- und Cl-Ionen widerlegt. Diese Messungen beweisen, daß dennoch Salzbildung eintritt; allerdings bindet das unveränderte Glutin erheblich mehr H-Ionen, als

das desamidierte. Hinsichtlich der Fällbarkeit durch Phenol verhält sich das Säuredesaminoglutin ähnlich wie andere Eiweißkörper. Die Fällbarkeit nimmt mit steigender Säurekonzentration ab, erreicht bei einem Säuregehalt von ca. 0,03-n. ein Minimum, um dann neuerlich zuzunehmen. Die gleichzeitige elektrometrische Messung zeigt, daß dem Maximum der Ionisation ein Minimum der Fällung entspricht, genau wie es schon für genuine Eiweißkörper nachgewiesen ist. Zusatz von Neutralsalz zum Säuredesaminoglutin ergibt eine mit der Konzentration des Salzes wachsende, sehr erhebliche Zunahme der Phenolfällbarkeit. Dabei ist eine Mehrbindung sowohl von H als von Cl an das Desaminoglutin nachweisbar, d. h. die elektrolytische Dissoziation wird durch den Salzzusatz zurückgedrängt, die Fällungszunahme geht der Ionisationsabnahme auch hier parallel.

Bei den Verss. mit Zusatz von NaOH ergab sich folgendes: Die Viscosität nimmt zunächst stark zu, erreicht bei 0,01-n. ein Maximum u. sinkt dann langsam ab. Die Fällbarkeit des Laugendesaminoglutins zeigt indessen bemerkenswerte Eigentümlichkeiten. Mit zunehmender Konzentration der NaOH (NH_3 verhält sich ebenso) nimmt die Fällbarkeit durch Phenol dauernd ab. Dieses Verhalten weicht ganz ab sowohl von dem des Säuredesaminoglutins oder des Säureglutins wie von den bisher untersuchten Alkaliverbb. genuiner Proteine, die alle in der Nähe des Viscositätsmaximums ein Minimum der Fällbarkeit aufweisen. Die elektrometrische Best. ergibt eine ständige Zunahme der OH-Bindung mit Steigerung der NaOH-Konzentration; in niederen Konzentrationen ist die Bindung eine vollständige. Es verläuft also die Fällbarkeitsabnahme parallel zur OH-Bindung. In höheren Konzentrationen nimmt die OH-Bindung mit der Zeit zu; dementsprechend nimmt auch die Fällbarkeit der gleichen Lsg. mit der Zeit ab.

Zusatz von Neutralsalzen zu Alkalidesaminoglutin setzt die Viscosität in analoger Weise herab, wie es bei den anderen Alkaliproteinen der Fall ist. Bei Zusatz von Neutralsalz wird mehr OH gebunden als bei Abwesenheit von Salz, und die zeitliche Zunahme der OH-Bindung erfolgt hier noch rascher. Hinsichtlich der Phenolfällbarkeit des Alkalidesaminoglutins bei Ggw. von Neutralsalz gewinnt man den Eindruck, daß sich die fördernde Wrkg. des Salzes und die hemmende Wrkg. der verstärkten OH-Bindung gegenseitig beeinflussen. Arbeitet man bei niederen Konzentrationen, wo die von vornherein nahezu vollständige Bindung der OH-Ionen auch durch Salzzusatz nicht wesentlich vergrößert werden kann, so tritt in der Tat die fällungsfördernde Wrkg. des Neutralsalzes deutlich hervor.

Anhangsweise wird gezeigt, daß das salzsaure Desaminoglutin keiner nachweisbaren elektrolytischen Dissoziation unterliegt.

Als wichtigstes Ergebnis erscheint die Tatsache, daß eine salzartige *Bindung von Salzsäure an einen Eiweißkörper* auch ohne die Ggw. freier NH_2-Gruppen möglich ist, die durch den binnenständigen N der Peptidbindung bedingt ist. Wahrscheinlich ist es, daß die Salzbildung bei den genuinen Eiweißkörpern sowohl durch Anlagerung der S. an die entständigen NH_2-Gruppen als auch durch Bindung an die innenständigen Imidgruppen erfolgt. Die auf letztere Art entstehenden positiven Eiweißionen sind im Gegensatz zu jenen des ersteren Salzes nicht hydratisiert. (Biochem. Ztschr. **58**. 417—50. 13/1. 1914. [25/11. 1913.] Wien. Physik.-chem. Abt. d. Biolog. Versuchsanstalt.) RIESSER.

Physiologische Chemie.

G. B. van Kampen, *Der Gehalt der Leinsamen an wasserlöslichen Kohlenhydraten.* Der Vf. untersuchte mehrere *Leinsamen*- und *Leinölkuchen*-Proben und fand in den Samen 2—2,5% u. in den Kuchen 3—4% Zuckerarten, hauptsächlich

Glucose. Der Zucker findet sich hauptsächlich in der Epidermis der Samen, weit weniger in den inneren Teilen der Samen. (Chemisch Weekblad **11.** 142—46. 3/11. 1913; Landw. Vers.-Stat. **83.** 471—76. 26/2. Wageningen.) SCHÖNFELD.

Kshitibhushan Bhadnri, *Das Öl von Argemone mexicana.* Die Samen von Argemone mexicana lieferten bei der Extraktion mit PAe. 22,3% eines grünlichen Öles, das Preßöl ist tiefbraun, geruch- und geschmacklos. Beim Stehen an der Luft oder mit Oxydationsmitteln scheidet sich eine geringe Menge roter Krystalle, F. 172°, aus. Das Öl trübt sich bei 16°, hat $D.^{28}$ 0,9117, n_D = 1,46552, VZ. 185,5, Acetylverseifungszahl 213,4, Acetylzahl 27,9, SZ. 146,0, Bromzahl 102,2, Jodzahl 106,7, REICHERT-MEISZLsche Zahl 0,61, HEHNERsche Zahl 94,02, Glyceringehalt 15,48%, Unverseifbares 2,29%. Die Elaidinprobe ergab eine orangefarbene, schmierige M., MAUMENÉsche Zahl 65°, Bromerhitzungszahl 16,5°. Das Öl nimmt mit HNO_3 eine tiefbraune Farbe an, wobei die S. tiefrot wird. Die O-Aufnahme betrug in 10 Tagen 5,52%. Die Fettsäuren sind hellbraun u. fl. $D.^{28}$ 0,9065, VZ. 194,0, Jodzahl 147,4, Neutralisationszahl 193,2, mittleres Mol.-Gew. 289,8. Nach der Bleisalzäthermethode konnten 77% fl. Fettsäuren hergestellt werden, außerdem 8,14% Laurinsäure. (Amer. Journ. Pharm. **86.** 49—54. Februar. Calcutta. Chem. Lab. des Presedency College.) GRIMME.

J. Östling, *Das Fett der Samen der Trichilia subcordata aus Deutsch-Ostafrika.* Die Samen lieferten ca. 69% Kerne, diese ca. 56% Fett von wachsartiger Konsistenz. F. 45°, bezw. 44,8°, E. zwischen 30 und 24°, SZ. 39,6 (Fett aus flachen Samen), 27,3 (Fett aus runden Samen), VZ. 201,5, 201,8, Jodzahl 39,94, 40,45, REICHERT-MEISSLsche Zahl 3,3, Refraktometerzahl 51°. Das Fett besteht in der Hauptsache aus Palmitinstearinsäureglycerinester, dem kleinere Mengen Ölsäureglycerinester beigemengt sind. Eignet sich zur Kerzen und auch wohl zur Seifenfabrikation. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **23.** 667—71. [8/12. 1913]. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Gustave Michaud und **J. Fidel Tristan**, *Der Farbstoff der ultravioletten Blumen.* Vff. photographierten ca. 90 Blumen verschiedener Farbe durch einen FOUCAULTschen Schirm (der nur die Strahlungen zwischen 3160 und 3260 Å.-E. durchläßt). Es zeigte sich, daß die zuerst von WOOD beobachtete sehr starke Absorption des Ultravioletts durch weiße Blumen bei allen Blumen mit Ausnahme einiger gelber eine sehr allgemeine Erscheinung ist. Gelbe Blumen, die der allgemeinen Regel starker ultravioletter Absorption nicht gehorchen, sondern im Gegenteil ultraviolette Strahlen reflektieren („ultraviolette Blumen") sind z. B. Cucurbita Pepo, Leontodon Taraxacum, Cassia pubescenz etc. Der *gelbe Farbstoff* der Blüten von Cucurbita Pepo kann mit siedendem Alkohol extrahiert werden; beim Erkalten scheidet er sich aus der Lsg. aus. Merkwürdigerweise wird der durch Ausgießen der benzolischen Lsg. und Verdunsten des Lösungsmittels auf weißem Papier niedergeschlagene Farbstoff durch ultraviolettes, violettes u. blaues Licht zersetzt; vielleicht ist diese Zersetzung eine Reduktionserscheinung, die in der Blume selbst durch die Ggw. einer oxydierenden Substanz verhindert wird. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève **37.** 47—49. 15/1. Costa Rica. Ecole Normale.) BUGGE.

Raoul Combes, *Über die Gegenwart von gelben, in Anthocyan überführbaren Farbstoffen in den Blättern und Blüten, welche kein Anthocyan bilden.* (Vgl. S. 158, 474.) Im weiteren Verlauf seiner Arbeiten über diesen Gegenstand hat Vf. folgendes festgestellt. Die B. von Anthocyanfarbstoffen ist nicht auf die Blätter von Ampelopsis hederacea beschränkt. Die Blätter von Ligustrum vulgare, welche sich

im Winter rot färben, enthalten wie die Blätter des wilden Weines im grünen Zustande einen gelben Farbstoff, der sich durch Reduktion in einen roten Farbstoff verwandeln läßt. Die roten Herbstblätter der Weinstockvarietät „Petit Bouschet" enthalten einen roten Farbstoff, der sich durch Oxydation in einen gelben Farbstoff verwandelt. Die Blätter der Weinstockvarietät „Chasselas doré", welche sich im Herbst nicht rot färben, enthalten dennoch einen gelben Farbstoff, welcher durch Reduktion in einen roten Farbstoff verwandelt werden kann. — Diese Beobachtungen sind nicht auf die Blätter beschränkt, sondern treffen im allgemeinen auch bei den Blüten zu. So enthalten die gelben Narzissenblüten einen gelben Farbstoff, der sich durch Reduktion in einen roten Farbstoff verwandeln läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 272—74. [26/1.*].) DÜSTERBEHN.

P. van Leersum, *Über das Vorkommen von Chinin in den Samen von Cinchona Ledegeriana Moens.* Nach MOENS („Chinakultur in Asien") enthalten die Samen von *Cinchona* keine Alkaloide; wohl gibt er an, daß die Samen Fett enthalten, u. zwar Ledegerianasamen 6,13%, Cinchona officinalis 13,3% und C. succirubra-Samen 9,5%. Dem Vf. gelang es, nachzuweisen, daß die Samen wohl alkaloidhaltig sind, und zwar enthalten sie *Chinin.* — Die gepulverten Samen wurden mit PAe. extrahiert, um sie von Öl zu befreien; die M. wird getrocknet, zerrieben und mit gelöschtem Kalk verseift. Darauf wird das mit Natronlauge versetzte Pulver mit Bzl. extrahiert. Nach Extraktion wird mit HCl angesäuert. Man erhält so die HCl-Lsg. der Totalalkaloide in einer Menge von 0,38%, berechnet auf ölhaltige, wasserfreie Samen. Die äth. Lsg. der Alkaloide wird zur Trockene verdampft und der Rückstand aus W. umkrystallisiert unter Zusatz von etwas Na-Tartrat. Man erhält so Nadeln, bestehend aus *Chinintartrat.* Die Samen enthalten außerdem 18,6% eines grüngelben Öles, $D.^{18}$ 0,930, $\alpha_D^{20} = -26^0$ (im 20 cm-Rohr). (Pharmaceutisch Weekblad **50**. 1464—67. 27/12. 1913.) SCHÖNFELD.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Nomenklatur der Enzyme.* Enzyme werden vielfach rein willkürlich bezeichnet, was zu Irrtümern Anlaß gibt. Der Vf. weist daher auf seinen früheren Vorschlag (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 331; C. **1903**. I. 555) hin und betont nochmals, daß eine rationelle Nomenklatur der Enzyme mit Hilfe eines Wortes durchaus unmöglich ist; man muß vielmehr die Namen aus zwei Worten zusammensetzen, deren erstes das Substrat, und deren zweites das (einzige oder hauptsächliche und besonders charakteristische) Prod. bezeichnet: Amylo-Glykase gibt aus Stärke Glykose, Amylo-Maltase aus Stärke Maltose usf. Diesen Vorschlag empfiehlt der Vf. zur allgemeinen Benutzung. (Chem.-Ztg. **38**. 81. 17/1.) BLOCH.

Frederick Belding Power und **Arthur Henry Salway**, *Chemische Untersuchung der Sarsaparillawurzel.* Grauer Sarsaparilla aus Jamaica (getrocknete Wurzel von Smilax ornata, HOOKER, fil.) läßt sich durch W. ein Enzym entziehen, das Amygdalin langsam hydrolysiert; Alkaloide sind nicht vorhanden. Der alkoh. Extrakt zerfällt bei der Dest. mit Dampf in eine dunkle, wss. Lsg. und ein Harz, die mittels Amylalkohol getrennt werden, während eine kleine Menge eines äth. Öles, $Kp._{15}$ 70—200°, $D.^{15}_{15}$ 0,977, das Furfuraldehyd und einen phenolischen Stoff enthält, übergeht. Ä. entzieht der wss. Lsg. eine neue S., *Sarsapinsäure*, $C_8H_4O_8 = O<[CH:C(CO_2H)]_2>O$ (?), farblose Nadeln aus sehr verd. A., F. 305°, wl. in k. W., Ä., sll. in A.; *Methylester*, $C_8H_8O_8$, aus der S., Methylalkohol und HCl, Blättchen aus A., F. 121°; außerdem enthält die wss. Lsg. Sarsasaponin (s. u.) und d-Glucose. Das Harz wird nacheinander mit PAe., Ä., Chlf., Essigester und A. extrahiert. Dem mit alkoh. KOH erhitzten PAe.-Extrakt entzieht Ä. nach Entfernung des A.

Sitosterin, $C_{27}H_{46}O$, Nadeln mit $1H_2O$ aus A. + Essigester, F. 135—136°; nach dem Ansäuern erhält man das in Ä. swl. *Sitosterin-d-glucosid* (Phytosterolin), $C_{33}H_{56}O_6$, mkr. Nadeln aus Amylalkohol, F. 280—285° (Zers.) und die Fettsäuren *Behensäure*, Palmitin- und Stearinsäure, Öl- und Linolsäure. Der äth. Harzextrakt enthält außer schon erwähnten Stoffen *Cetyl-d-glucosid* (?) und etwas *Stigmasterin*.

Aus dem alkoh. Extrakt krystallisiert ein Saponinglucosid, für das der von v. SCHULZ (Arb. d. pharmakol. Inst. Dorpat 1896. **14**. 14) für ein wahrscheinlich identisches Präparat vorgeschlagene Name *Sarsasaponin* beibehalten werden soll; $C_{44}H_{76}O_{20}$ bildet farblose Nadeln mit $7H_2O$ aus A., F. 248° nach dem Sintern bei ca. 200°, ll. in h. A., swl. in Ä., ll. in W., aber wohl nur kolloidal, $[\alpha]_D = -48,5°$ (0,2130 g wasserfreier Substanz in 20 ccm wss. Lsg.), zerfällt beim Erhitzen mit 5%ig. H_2SO_4 nach $C_{44}H_{76}O_{20} + H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + C_{20}H_{42}O_3$ in d-Glucose und *Sarsasapogenin*, $C_{26}H_{42}O_3$, Nadeln mit $1^1/_2H_2O$ aus A., F. 183°, ll. in Chlf., Bzl., wl. in Ä., k. A., $[\alpha]_D = -60,3°$ (0,1133 g in 20 ccm methylalkoh. Lsg.). — *Monoacetylsarsasapogenin*, $C_{28}H_{44}O_4$, bei 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid erhalten, Nadeln aus A., F. 137°, $[\alpha]_D = -57,5°$ (0,1160 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.).

Smilasaponin (*Smilacin*), nach v. SCHULZ dargestellt, ist ein Gemisch von Sarsasaponin mit amorphen Stoffen. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 201—19. Januar. London. The Wellcome Chem. Research Labb.) FRANZ.

F. Plate, *Untersuchungen über die Einwirkung bestimmter Nitrate auf die Keimungsperiode von Avena sativa.* II. Mitteilung. (I. Mitt. s. S. 478.) In der ersten Mitteilung waren die Elemente der 1. Gruppe des periodischen Systems mit Ausnahme von Cu u. Ag behandelt worden. Die nun mitgeteilten Verss. für letztere ergaben eine ausgesprochen letale Wrkg. auf das Wachstum der Haferkeimpflanzen. Für die Elemente der 2. Gruppe sind wiederum Wirkungsreihen mit bezug auf die Einw. auf die Gesamtgewichtszunahme der Pflanze, Wurzel- u. Keimlingswachstum und allgemeine Entw. aufgestellt worden. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. Hervorgehoben sei, daß Hg u. Cd einen ausgesprochen schädlichen Einfluß ausüben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 728—33. 21/12. 1913. Rom. Botan. Inst.) GRIMME.

S. H. Collins und **H. Blair**, *Über die Menge der sich aus Leinsaat entwickelnden Blausäure.* Leinsaat, sowie Leinkuchen entwickeln beim Anfeuchten Blausäure. Bei einer Probe indischer Leinsaat (Calcutta) haben Vff. 0,380 mg HCN auf 1 g Leinsaat erhalten; die Schnelligkeit der Reaktion war derart, daß in 46 Minuten etwa die Hälfte des gesamten Gehaltes daran entwickelt war. Beim Ansäuern von Leinsaat — um die Verhältnisse bei der Verdauung herzustellen — wurde keine HCN entwickelt, ebensowenig bei Ggw. von Pepsin und Lab in sauren Lsgg. Selbst $^1/_{100}$-n. HCl verhindert die Entw., u. $^1/_{1000}$-n. HCl verlangsamt sie merklich. Die Magensäure des Menschen ist etwa $^1/_{20}$-n., stärker ist sie beim Hunde. Vff. haben gefunden, daß die S. frischen, grünen Grases etwa dieselbe Stärke besitzt. Bei nicht wiederkäuenden Tieren wird demnach Blausäure aus Leinsaat oder Leinkuchen im Magen nicht entstehen können. Bei Wiederkäuern bieten sich gewisse Schwierigkeiten, doch scheint auch hier bei Verfütterung trockener Leinsaat die Gefahr einer Vergiftung sehr gering zu sein, und es ist noch kein Fall einer erfolgten Vergiftung tatsächlich nachgewiesen. Bei der Aufzucht von Kälbern ist die Art der Vorbehandlung der Leinsaat von Bedeutung. Wird diese in gemahlenem Zustande etwa $^1/_2$ Stde. mit viel W. von 100° behandelt, so wird das Enzym zerstört u. keine HCN mehr entwickelt; bei 60° ist die Entw. schwach, bei 90° fast völlig verhindert. Durch halbstündiges Erhitzen trockener Leinsaat auf 100° wird die Entw. nicht nur nicht verhindert, sondern verstärkt.

Beim Erhitzen mit wenig W. auf 100° wird das Enzym nicht zerstört. (The Analyst **39.** 70—74. Febr. 1914. [3/12.* 1913].) RÜHLE.

A. Pütter, *Die Gesamtmenge des Blutes im Menschen und in den Säugetieren.* Überblick über die modernen Untersuchungsmethoden am lebenden Tier und über die mit ihnen erhaltenen Resultate. (Die Naturwissenschaften **1.** 1029—32. 24/10. 1913. Bonn.) FÖRSTER.

Henry Bierry und **Albert Ranc**, *Proteinzucker des Blutplasmas.* (Vgl. S. 899.) Im Blutplasma der verschiedenen Tiere ist Proteinzucker in wechselnder Menge enthalten. Während die aus den verschiedenen Organen (Leber, Pankreas etc.) extrahierten Eiweißstoffe, wie Nucleoalbumine, Nucleotide von LEVENE u. JACOBS bei der Hydrolyse Pentosen, wie Xylose, Ribose etc., liefern, bilden die Eiweißkörper des Blutes bei der Spaltung Glucose. Der Proteinzucker kann als eine der Übergangsstufen von den Eiweißstoffen zu den Kohlenhydraten betrachtet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 278—80. [26/1.*].) DÜSTERBEHN.

C. A. Pekelharing, *Über den Einfluß von Phosphatiden auf die Blutgerinnung.* Wird Oxalatplasma mit PAe. ausgeschüttelt, so werden die Phosphatide zum größten Teile herausgelöst. Das abgelassene, etwas trübe Plasma gerinnt mit $CaCl_2$ entweder garnicht oder nur sehr langsam, dagegen sehr schnell und vollkommen, wenn außerdem noch einige Tropfen einer Phosphatidemulsion zugesetzt wurde. Die Gerinnung ist aber nicht für den Phosphatidzusatz spezifisch, da das mit PAe. behandelte Plasma nach Durchleiten von Luft und CO_2 ebenfalls mit $CaCl_2$ leicht zur Gerinnung zu bringen war. Zur Erforschung, ob die Plasmabestandteile, welche bei der Gerinnung eine Rolle spielen, durch PAe. beeinflußt werden, wurde reine Fibrinogenlsg. mit PAe. geschüttelt. Die vom gallertigen Bodensatz abgegossene Fl. gerann mit Fibrinferment vollkommen. Phosphatidzusatz war ohne den geringsten Einfluß. Weitere Verss. wurden mit Nucleoproteiden ausgeführt, hergestellt durch Ausfällen von Oxalatplasmalsg. mit Essigsäure. Der gereinigte Nd. wurde teilweise in W. unter Zusatz von Na_2CO_3 zur neutralen Rk. (*Na-Nucleoproteid*), teilweise in 1%ig. NaCl-Lsg. gel. unter Versetzen mit Kalkwasser u. nachfolgendem Durchleiten von CO_2 und Luft (*Ca-Nucleoproteid*). Letzteres wirkt genau wie Fibrinferment, ersteres macht Fibrinogen erst auf Zusatz von Ca-Salz gerinnen. Behandelt man so präparierte Nucleoproteide mit PAe., so ergab sich, daß dann das Na-Nucleoproteid sich genau so verhält, wie mit PAe. behandeltes Oxalatplasma, während das Ca-Nucleoproteid so gut wie überhaupt nicht beeinflußt wurde. Für die B. des Fibrinferments, des *Thrombins*, ist nichts anderes nötig als ein Nucleoproteid und CaO; daß hierbei eine Ca-Verb. des Nucleoproteids entsteht, ist kaum zu bezweifeln. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89.** 22—38. 15/1. 1914. [30/11. 1913].) GRIMME.

S. Wermel, *Über die Eigenschaften des Blutes, resp. des Serums nach Einwirkung der Röntgenstrahlen.* Blut, resp. Serum gewinnt in vitro unter der Einw. von Röntgenstrahlen photoaktive Eigenschaften im Sinne der Röntgenstrahlung. Pferdeserum, welches mit Röntgenstrahlen vorbehandelt war (X-Serum), erzeugt gleiche cutane und leukocytäre Rkk. im Tierexperiment wie eine direkte Bestrahlung des Tieres. (Münch. med. Wchschr. **61.** 299—301. 10/2. Moskau.) PROSKAUER.

Edmund Weil, *Über die Wirkungsweise der beim Meerschweinchen erzeugten Hammelbluthämolysine.* Die beim Meerschweinchen mit gekochten Hammelblutkörperchen erzeugten spezifischen Hämolysine lösen konstant Ziegenblut und manchmal auch Rinderblut. Nierenemulsionen von Meerschweinchen, Pferd u. Kaninchen

binden diese Hämolysine nicht. Auch bei gekochten Hammelblutkörperchen ist eine Verankerung nicht nachweisbar. Native Hammelblutkörperchen binden nur in geringer Menge diese Hämolysine, und zwar 1 ccm einer 5%ig. Aufschwemmung ungefähr 2 lösende Dosen. Diese Immunsera sind für Meerschweinchen bis zu 5 ccm ungiftig. Die mit nativen Blutkörperchen des Hammels erzeugten hochwertigen Immunsera des Meerschweinchens lösen Ziegenblut stark, jedoch bedeutend schwächer Rinderblut. Weder Meerschweinchen-, Pferde- und Kaninchennieren, noch gekochte Hammelblutkörperchen weisen gegenüber diesen Hämolysinen eine Bindung auf. (Biochem. Ztschr. **58**. 257—76. 30/12. [17/11.] 1913. Prag. Hygien. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

S. Woskressenski, *Über den Schwefelgehalt der Großhirnrinde von normalen und geisteskranken Menschen.* Nach SCHULZ (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **54**) weisen die an Lues erkrankten Organe gegenüber den gesunden einen sehr verminderten Schwefelgehalt auf; bei nichtluetischen Krankheiten schwankten die Werte für den S-Gehalt der Aorta und Vena cava zwischen 0,586% (auf trockene Substanz berechnet) und 0,815%, während ein Fall von Lues Aortae 0,450% und für die Vena cava 0,286% S ergab. Der Vf. hat 8 Großhirne, darunter ein normales, der Schwefelbest. unterzogen, und zwar nach dem ein wenig abgeänderten Verf. der Veraschung von HOEHNEL-GLASER mit Natriumperoxyd. Es ergab sich als Mittelwert für den Schwefelgehalt der Großhirnrinden 0,66% Schwefel. Die Unterss. zeigen auch, daß die Neutralschwefelvermehrung im Harn bei Psychosen entgegen manchen Literaturangaben mit dem Schwefelgehalt des Gehirnes kaum etwas zu tun hat. Weiter ergab sich, daß bei den verschiedenartigsten Psychosen die Hirnrinde den gleichen Schwefelgehalt aufweist wie im normalen Zustande. Schließlich bestätigte auch die Unters. eines Paralytikergehirns die Beobachtung von SCHULZ über Schwefelverarmung der an Lues erkrankten Organe nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 228—31. 26/1. 1914. [15/12. 1913.] Lab. Irrenanstalt Tambow, Rußland.) BLOCH.

H. Thierfelder, *Untersuchungen über die Cerebroside des Gehirns.* IV. Mitteilung (III. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **85**. 35; C. **1913**. II. 282). Den Gegenstand der Mitteilung bilden die leichter l. Anteile des Barytacetoncerebrosidgemenges, welche nach Abtrennung der Cerbron-(Phrenosin-) u. Kerasinfraktion zurückbleiben. Zur Entfernung dieser beiden Fraktionen wurde das phosphorfreie Cerebrosidgemenge in 75% Chlf. enthaltendem Methylalkohol gel., die beim Stehen entstandene Abscheidung (Cerebron und Phrenosin) abfiltriert, das Filtrat mit dem gleichen Volumen Methylalkohol versetzt, die Fällung abgesaugt, das Filtrat auf 0° abgekühlt und der Nd. ebenfalls entfernt. Diese beiden Abscheidungen enthielten 19,49 u. 19,01% Galaktose u. bestanden jedenfalls in der Hauptsache aus Kerasin (Fraktion B). Das Filtrat wurde durch fortgesetztes Konz. und Filtrieren, sowie durch Lösen einiger dieser Fraktionen in 75% Chlf. enthaltendem Methylalkohol und sukzessives Fällen mit Methylalkohol weitgehend fraktioniert. Die sich zuerst abscheidenden Fraktionen (mkr., weiße, knollige Gebilde) enthielten 9,9—11,4% Zucker, die leichter l. (mkr., dunkle, aus Nadeln bestehende Rosetten) 11,7 bis 14,7% Zucker (Fraktion A). Die Mutterlaugen schieden noch ein (nicht untersuchtes) Öl ab.

In den Fraktionen A und B lag ein Gemenge von Cerebrosiden vor mit einem Zuckergehalt, welcher dem des Cerebrons und Kerasins nahe kommt, und von zuckerfreier Substanz. Alle diese Fraktionen u. Anteile wurden genauer untersucht, u. der Vf. kommt auf Grund aller Feststellungen zur Ansicht, daß in der untersuchten Substanz noch nicht ganz reines „zuckerfreies" Cerebrosid vorliegt: eine Verb. von Sphingosin mit Kerasinsäure oder ein Gemenge von Verbb.

von Sphingosin mit verschiedenen Fettsäuren von der Größenordnung der Kerasinsäure. — Die isolierte zuckerfreie Substanz dürfte wohl im frischen Gehirn präformiert vorhanden sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 236—47. 26/1. [4/1.] Physiol.-chem. Inst. Univ. Tübingen.) BLOCH.

H. Thierfelder, *Untersuchungen über die Cerebroside des Gehirns.* V. Mitteilung. Bei der Acetylierung von krystallisiertem Cerebron mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat entsteht ein *Hexaacetylcerebron*; weißes Pulver; wird bei 31° feucht, bei 40—41° ganz fl.; unl. in W., ll. in A., Aceton, Ä. etc.; $[\alpha]_D^{17}$ der 10,1%ig. Lsg. in 75% Chlf. enthaltendem Methylalkohol = —3°. — Aus Kerasin entsteht bei der Acetylierung ein *Pentaacetylkerasin*; dem Acetylcerebron in Aussehen, Verhalten und Löslichkeit sehr ähnlich, nur in Methylalkohol schwerer l.

Konstitution der Cerebroside. Die Verbindung der einzelnen Komponenten des Cerebrons u. der Cerebroside untereinander scheint nun ziemlich aufgeklärt. S. und Sphingosin sind säureamidartig gebunden, denn die Cerebroside selbst und das zuckerfreie Molekül (vgl. vorstehendes Referat) haben weder sauren, noch basischen Charakter. Die Hydroxylgruppe der Cerebronsäure ist frei; das geht daraus hervor, daß das Kerasin, welches auch Sphingosin und Zucker, an Stelle der Oxysäure aber die S. $C_{24}H_{48}O_2$ enthält, das gleiche allgemeine Verhalten wie Cerebron zeigt, ferner daraus, daß in das Cerebron 6, in das Kerasin 5 Acetylgruppen eintreten. Die beiden Hydroxylgruppen des Sphingosins sind nicht frei, denn bei der Spaltung der Cerebroside in alkoh. oder methylalkoh. Lsg. erfolgt eine Alkoholyse, bei welcher Dialkylsphingosine auftreten. Sie reagieren mit 2 Hydroxylen der Galaktose, von denen das eine am C mit Aldehydfunktion hängt, denn die Cerebroside zeigen kein Reduktionsvermögen. — Die Galaktose dürfte in offener Kette vorliegen; denn in das Cerebron treten nicht 4, sondern 6 Acetylgruppen ein. Das Vorhandensein der offenen Kette spricht weiter dafür, daß eines der beiden Hydroxyle, welche durch Wasseraustritt den Ring bilden, sich mit dem zweiten Hydroxyl des Sphingosins in Rk. befindet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 248—50. 26/1. [4/1.] Physiol.-chem. Inst. Univ. Tübingen.) BLOCH.

J. A. Gardner und **P. E. Lander**. *Entstehung und Schicksal des Cholesterins im tierischen Organismus.* XI. *Der Cholesteringehalt wachsender Hühnchen bei verschiedener Ernährung.* Junge, gerade ausgeschlüpfte Hühnchen wurden in Serien von 10, bezw. 14 Stück unter gleichen äußeren Bedingungen bei verschiedener Diät aufgezogen. Die eine Serie erhielt ein normales Futter, die zweite ein durch Ä.-Extraktion von Lipoiden, also auch von Cholesterin, befreites, und die dritte Serie ein künstlich cholesterinreich gemachtes Futter. Nach je 8 Tagen, bis zur vierten Woche, wurden einige Exemplare auf ihren Gehalt an Cholesterin u. Cholesterinestern analysiert, nach der Methode von WINDAUS in der Modifikation von FRASER u. GARDNER (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **82**. 560; C. **1910**. II. 1149). Aus den gefundenen Zahlen ergibt sich kein Anhaltspunkt für die Annahme, daß der Organismus des wachsenden Tieres fähig wäre, Cholesterin synthetisch aufzubauen. Das der Nahrung zugefügte Cholesterin wird, hauptsächlich in Form von Cholesterinestern, aufgestapelt. Für definitive Schlußfolgerungen sind die gewonnenen Zahlen indessen nicht sicher genug, da gleichmäßige Fütterung und Aufzucht der Tiere sich nicht gut durchführen ließ. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **87**. 229—36. 1/1. 1914. [30/9. 1913]. London. Physiol. Lab. of the Univ.) RIESSER.

Hermann Jastrowitz, *Über Lipoidverfettung.* (Eine kritisch-experimentelle Studie.) Durch Verss. an Hunden (Best. von Fett, Phosphatiden, Amid-N in den Organen) sollte die Frage geklärt werden, ob durch Organ- u. Blutgifte — P, AsH_3,

Pyrodin (Acetylphenylhydrazin), Nitrobenzol, Poleyöl, Anchylostomum, Bakterientoxine (Vibrio Nasyk und El Tor) — gröbere Verschiebungen der *Lipoidsubstanzen* nachweisbar sind, vielleicht in Verb. mit gleichzeitiger Dekonstitution der N-haltigen Zellbestandteile. Der Nachweis dieser quantitativen u. qualitativen Veränderungen der einzelnen Lipoidsubstanzen wird dadurch erschwert, daß bei vielen in Betracht kommenden Vergiftungen ein sehr starker im Blute nachweisbarer Fetttransport aus den Reservedepots des Körpers nach den großen Drüsen zu stattfindet. Dieser Transport u. die konsekutive Fettinfiltration der Organe kann so stark sein, daß selbst bei schwer anatomisch und funktionell das Parenchym schädigenden Giften (P, Poleyöl) eine Verschiebung der Organlipoide nicht zu erkennen ist. Bei den reinen Blutgiften — Nitrobenzol, AsH_3, Pyrodin — ist die Fettinfiltration eine geringere, anatomisch kaum merkliche, trotzdem läßt sich trotz nur gering vermehrtem Fettgehaltes sowohl im Blut, wie namentlich in der Niere, ein sehr erhebliches Plus an Lipoidsubstanzen nachweisen. Bei einzelnen Toxinen (Nitrobenzol, Nasyk) zeigen die Nieren einen abnorm hohen Cholesteringehalt. Der Phosphatidgehalt weist in den verschiedenen Fällen Schwankungen auf, die nicht eindeutig zu bestimmen sind. Bei groben degenerativen Verfettungen gibt das anatomische Bild ein gewisses Correlat des chemischen, und umgekehrt war in jedem Falle hochgradiger chemischer Verfettung diese auch anatomisch nachweisbar. Bei geringerem Fettgehalt bestand mehrfach ein Gegensatz zwischen der gefundenen Lipoidmenge u. dem anatomischen Bilde. Bemerkenswert ist die durch einzelne Gifte (Nitrobenzol, El Tor-, Nasyktoxin) hervorgerufene Fettinfiltration. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **15**. 116—66. 14/1. 222—78. 20/2. Halle a. S. Kgl. med. Univ.-Poliklinik.) GUGGENHEIM.

H. Thar, *Über die Fällung der Purinbasen durch Zinksalze aus Fleischextrakt und Harn.* Polemische Erwiderung zu der gleichlautenden Mitteilung von E. SALKOWSKI (Biochem. Ztschr. **55**. 254; C. **1913**. II. 2113). (Biochem. Ztschr. **56**. 353 bis 354. [28/9. 1913.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Kaiserl. Inst. f. experim. Med.) FÖRSTER.

Temistocle Jona, *Über die Extraktivstoffe der Muskeln.* IV. Mitteilung. In der nach Abscheidung des Alanylalanins verbleibenden sirupösen Fl. (vgl Ztschr. f. physiol. Ch. **83** 458; C. **1913**. I. 1614) schieden sich beim Einengen zwei weitere Körper ab. Der erste hatte die *Zus.* $C_7H_{16}ON_2$ und bildete kleine, bitter schmeckende Krystalle (aus verd. A.) vom F. 261° (korr.) unter Gasentw.; er ist ll. in Alkoholen, unl. in Bzl. und Lg. und reduziert ammoniakalische Silberlsg.; $[\alpha]_D^{25}$ der 1,5%ig. Lsg. in 95%ig. A. = —73,33°. Aus der Mutterlauge dieser Verb. schieden sich Krystalle (aus A.) einer *Verb.* $C_6H_{16}O_2N_2$ vom F. 215° (korr.) unter Zers. aus; diese Verb. ist geschmacklos, leichter l. in Alkoholen, unl. in Ä., Bzl. und Lg. und reduziert ebenfalls ammoniakalische Silberlsg.; $[\alpha]_D^{23}$ einer 1,5%ig. Lsg. in 95%ig. A. = —30,0°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 160—62. 26/1. 1914. [3/12. 1913.] Inst. f. pharmaz. Chemie u. Toxikol. Univ. Pavia.) BLOCH.

H. M. Vernon, *Die Autokatalyse des Trypsinogens.* Ausführliche Mitteilung der S. 196 referierten Arbeit. Nachzutragen ist die Feststellung, daß frischaktivierter Pankreassaft sehr unbeständig ist. Bei Ggw. von 0,07% Na_2CO_3 werden bei 37° über 60% desselben zerstört. Pankreassaft, der bei 37° aktiviert worden war, ist beständiger und verliert pro Stde. nur 12—20% seiner Aktivität. Es ist jedoch das nur unbeständige *Trypsin*, welches stark aktivierend wirkt. (Journ. of Physiol. **47**. 325—38. 19/12. 1913. Oxford. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

John Mellanby und **V. J. Woolley**, *Die Fermente des Pankreas. III. Teil. Die Eigenschaften von Trypsin, Trypsinogen und Enterokinase.* (II. Teil: Journ. of

Physiol. **46**. 159; C. **1913**. I. 446.) Die 3 eiweißspaltenden Fermente werden unter dem Einfluß des Milieus und der Temp. in verschiedener Weise abgeschwächt. *Trypsin* ist nur bei Ggw. von Salzen der Erdalkalimetalle, speziell von Ca, bei 38° längere Zeit beständig. In 0,16-n. Na_2CO_3 wird es, bei 50° in 45 Min., bei 60° in 5 Min. zerstört. Weniger rasch als in alkal. oder neutraler Lsg. erfolgt die Zerstörung in 0,025-n. HCl bei 50°; selbst nach 5 Min. langem Kochen bleibt ein Teil des Trypsins unverändert. Eiereiweiß, Pepton und Aminosäuren üben auf das im Pankreassaft enthaltene Trypsin eine verschieden starke Schutzwrkg. gegen die Hitzezerstörung bei 50° aus. Die Dauer der Schutzwrkg. ist abhängig von der Zeit, welche das zugefügte Protein zur Verdauung braucht. Leucin und Tyrosin (6,6%) schützen äußerst wenig, Eierciweiß (1%) beträchtlich, 25-mal so stark als die gleiche Peptonmenge.

Trypsinogen bleibt, solange es nicht durch Enterokinase aktiviert ist, bei Zimmertemperatur in 0,16-n. Na_2CO_3-Lsg. unbeschränkt haltbar. Es wird in diesem Milieu durch 5 Min. langes Erhitzen zerstört. HCl (0,25-n.) hat bei 40° keinen Einfluß, bei 5 Min. langem Erhitzen auf 100° bei Ggw. von 0,025 HCl bleiben über 30% unzerstört. Bei Anwesenheit von Neutralsalzen variiert die Zerstörungstemp. In 0,5-n. NaCl-Lsg. erfolgt durch 5 Min. dauerndes Erhitzen völlige Zerstörung, in 0,5-n. $CaCl_2$-Lsg. wird 75% zerstört. Fügt man 0,5-n. $CaCl_2$ zu Pankreassaft und erhitzt 5 Min. lang auf 70°, so bildet sich ein beträchtliches Proteinkoagulum, dessen Entfernung den Trypsinogengehalt des Pankreassaftes nicht verändert.

Enterokinase wird bei 16° durch 0,01-n. HCl unmittelbar zerstört. In W. oder 0,5-n. NaCl-Lsg. wird das Ferment durch 5 Min. langes Erhitzen bei 65° zerstört; bei Gegenwart von $CaCl_2$ liegt die Zerstörungstemp. bei 75°. Enterokinase kommt namentlich in der Schleimhaut der ersten $^2/_7$ des Dünndarmes vor, u. zwar hauptsächlich in den tieferen Schichten. Die übrigen $^5/_7$ enthalten nur eine verhältnismäßig geringe Menge. In kleinen Quantitäten findet sich das Ferment in jedem Körpergewebe.

Serum enthält Antitrypsin und Antienterokinase, jedoch kein Antitrypsinogen. Die Bindung Antitrypsin-Trypsin kann nicht unter Abspaltung von Trypsin gelöst werden. — Die Sekretionen des Magens u. des Pankreas wirken folgendermaßen aufeinander: Enterokinase u. Trypsin werden durch die HCl des Magensaftes zerstört, Trypsinogen wird nicht beeinflußt, wohl aber durch Pepsin + HCl. Trypsin ist ohne Wrkg. auf Enterokinase u. Trypsinogen. Enterokinase aktiviert Trypsinogen. Trypsin wird nicht beeinflußt. Pepsin wird durch das Alkali des Pankreassaftes zerstört. — Zur Best. der proteolytischen Aktivität der Fermente wurde ihre Fähigkeit, mit $CaCl_2$ versetzte Milch zu koagulieren, gemessen. (Journ. of Physiol. **47**. 339—60. 19/12. 1913. St. Thomas Hospital. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

S. Baglioni, *Untersuchungen über die Wirkungen der Maisernährung. VI. Nährwert des Zeins, Gliadins und Ovoalbumins bei weißen Ratten.* (V. Mitteilung vgl. S. 479.) Während der Dauer der Verss. befanden sich die Versuchstiere in praktischen *Käfigen* (Abbildung siehe Original), welche ein bequemes Auffangen des Harns gestatteten. Aus dem reichlichen Tabellenmaterial ergibt sich folgendes: Zein, Gliadin und Ovoalbumin vermögen die Stickstoffbilanz der Ratten, sowohl ausgewachsener wie auch in der Entw. begriffener, im Gleichgewicht zu halten. Bei genügender Zufuhr findet sogar eine N-Speicherung statt. Während jedoch das Ovoalbumin eine allgemeine Gewichtszunahme bewirkte, ging bei Fütterung mit Zein und Gliadin das Körpergewicht zurück. Letztere Erscheinung führt Vf. auf die chemische Struktur der beiden pflanzlichen Eiweißarten zurück. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 721—28. 21/12. 1913. Rom. Physiol. Inst. der Univ.) GRIMME.

George Graham und E. P. Poulton, *Die angebliche Ausscheidung von Kreatin bei Kohlenhydrathunger.* Die Ggw. von Acetessigsäure im Urin bedingt stets einen Fehler bei der colorimetrischen Best. des Kreatinins, u. der Fehler wächst schnell mit der Zunahme der Acetessigsäure. Die Kreatininwerte sind dann stets zu niedrig. Bei der üblichen Best. des Gesamtkreatinins entweicht die Acetessigsäure, und man erhält hier richtige Werte. Da nun die Kreatininwerte zu niedrig, die Gesamtkreatininwerte dagegen richtig sind, so wird stets eine Differenz gefunden, die die Ggw. von Kreatin vortäuscht. Aceton u. β-Oxybuttersäure sind ohne Einfluß auf die Kreatininbest. Um die obige Fehlerquelle auszuschließen, empfiehlt Vf. das folgende zuverlässige Verf.: 10 ccm Harn werden mit 1 ccm 10%ig. Phosphorsäure versetzt, und bei 65—70° und 210 mm Druck $^3/_4$ Stde. destilliert. Es gehen nur wenige Tropfen Fl. über. Dadurch können 0,2% Acetessigsäure entfernt werden. Ist mehr vorhanden, so muß länger destilliert werden unter Kontrolle mittels der Nitroprussidnatriumprobe. Bei diesem Verf. wird keine Spur des Kreatinins in Kreatin umgewandelt oder zerstört.

Nach Cathcart (Journ. of Physiology **35**. 500; C. **1907**. II. 929), Benedict und Diefendorf (Amer. Journ. Physiol. **18**. 362; C. **1908**. I. 1302), Mendel und Rose (Journ. of Biol. Chem. **10**. 213; C. **1911**. II. 1949) tritt Kreatin im Harn auf bei Entziehung von Kohlenhydraten. Diese Beobachtung dürfte durch die in diesen Fällen regelmäßig eintretende Ausscheidung von Acetessigsäure vorgetäuscht sein. Vff. finden in der Tat in eigenen Verss., wenn sie die Acetessigsäure nicht berücksichtigten, ähnliche scheinbare Kreatinwerte bei Kohlenhydrathunger. Wurde aber die Acetessigsäure nach dem obigen Verf. zuerst entfernt, so wurde kein Kreatin mehr gefunden; auch blieben die Kreatinwerte konstant. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. **87**. 205—20. 1/1. 1914. [5/8. 1913]. London. Pathol. Departm. St. Bartholomew's Hospital and Physiol. Departm. Guys Hospital.) Riesser.

S. Isaac, *Über die Umwandlung von Lävulose in Dextrose in der künstlich durchströmten Leber.* Die Arbeit des Vfs. bildet eine Ergänzung zu den Mitteilungen von Embden, Schmitz u. Wittenberg (vgl. S. 559) u. bringen den Nachweis, daß in der überlebenden Leber eine Umwandlung von *d-Lävulose* und *d-Glucose* stattfindet. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß überlebende Hundelebern mit gewaschenen Blutkörperchen unter Lävulosezusatz durchströmt wurden, und durch mehrfache Entnahmen des aus den Lebervenen abfließenden Blutes während der $1^1/_2$-stdg. Versuchsdauer die Dextrosebildung kurvenmäßig verfolgt wurde. Zur Best. der beiden Zuckerarten wurden 80 ccm Blut mit kolloidalem Eisenoxyd gefällt, ein aliquoter Teil des Filtrates wurde im Vakuum konz. u. auf 50 ccm aufgefüllt. Best. der Drehung im 4 dcm-Rohr u. der Reduktionskraft nach Maquenne. Die im Original eingehend beschriebenen Verss. ergaben den Schluß, daß Lävulose mit großer Geschwindigkeit in der künstlich durchströmten Leber zu Dextrose umgewandelt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 78—90. 15/1. 1914. [9/12. 1913.] Frankfurt a. M. Chem.-physiol. Inst.) Grimme.

L. J. te Groen, *Die Adaptation der Enteroamylase an den chemischen Reiz.* Die Ergebnisse der zahlreichen, an Tabellen erläuterten Verss. des Vfs. lassen sich wie folgt zusammenfassen: Darmsaft, aus Vellaschen Fisteln des Dünndarmes erhalten, hat amylolytische Wrkg., auch wenn er nach nichtspezifischer Reizung (cholalsaures Na) sezerniert worden ist. Bei Vergleich des Amylasegehaltes von Darmsaft aus einer Lombrososchen Omegadoppelfistel ergab sich konstant für den aus der oralen Hälfte der Fistel fließenden Saft ein höherer Amylasegehalt, als für den aus der aboralen Hälfte. Der Amylasegehalt ist für jede Fistel in verschiedenen Nahrungsperioden mit verschiedenem Futter annähernd konstant. Bei mehrmaliger

Reizung nimmt der sonst konstante Gehalt stetig ab. Unmittelbare Reizung der Darmschleimhaut mit Stärkelsg. ruft eine Sekretion hervor, die unzweideutig amylasereicher ist als in der Norm. Diese Reizung hält einige Zeit an. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 91—100. 15/1. 1914. [5/12. 1913.] Amsterdam. Physiol. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Franz Gröbbels, *Über den Einfluß des Trinkens auf die Verdauung fester Substanzen.* Als Versuchstiere dienten Hunde mit Duodenaldauerfisteln. Die Versuche dienten zur Klärung der Frage, ob trockene Nahrung u. Fll., allein, nacheinander oder gemischt gegeben, Unterschiede im Verdauungsprozeß erkennen lassen. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Am schnellsten verläßt den Magen reines W. Brot, dem nach 5 Min. W. nachgeschickt wird, braucht etwa doppelt solange, bis es den Magen verlassen hat. Wassergabe nach trockenem Brot befördert die Verdauungsgeschwindigkeit gegenüber Brot allein. Die längste Zeit beanspruchen Brot u. W. gemischt. Die Gesamtflüssigkeitsmengen, die nach 1 Stde. herausgelaufen sind, erreichen bei W. die höchsten, bei Brot die niedrigsten %-Zahlen. Sie sind für Brot u. W. in Nacheinanderverss. durchschnittlich höher, als in den Verss., in denen W. + Brot zusammengegeben wurden. Die Menge der Sekrete weist bei W. ein Minimum auf. Bier u. 3,6%ig. A. ergeben sowohl allein wie im Nacheinandervers. eine Verlängerung der Versuchszeiten und eine Herabsetzung der %-Zahlen gegenüber W., Kaffee zeigt gegenüber W. eine Verlängerung der Versuchsdauer ohne Änderung der %-Zahlen. — Die Verdaulichkeit ist von 2 Faktoren abhängig, einmal vom kürzeren oder längeren Verweilen der betreffenden Substanz im Magen, dann aber auch von der Arbeit, welche das Nahrungsmittel den Verdauungsdrüsen aufbürdet. Letzteres kommt in der Menge der Darmsekrete zum Ausdruck. Vf. bespricht den Einfluß des ersten Faktors auf das tägliche Leben. Die Durstverss. zeigen, daß der Durst nicht nur unangenehm ist, sondern auch die Verdauung der Speisen stört. Betreffs Einzelheiten, besonders in bezug auf die genaue Anordnung der Verss., sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 1—21. 15/1. 1914. [10/11. 1913.].) GRIMME.

E. W. H. Cruickshank und **S. W. Patterson**, *Der Zuckerverbrauch im überlebenden normalen und diabetischen Herzen.* Die isolierten Herzen normaler und pankreasdiabetischer Katzen wurden mit glucosehaltiger RINGERscher Fl. durchströmt und der Zuckergehalt der Durchströmungsflüssigkeit in bestimmten Zeitintervallen festgestellt. Die Beststt. ergaben: 1. Daß die Nichtverwertbarkeit der Glucose im durchströmten diabetischen Herzen (vgl. PATTERSON und STARLING, Journ. of Physiol. **47**. 137; C. **1913**. II. 2156) kein konstantes Phänomen ist und im engen Zusammenhang mit dem größeren Glykogengehalt solcher Herzen steht. Es kann demnach höchstens eine Verminderung, keinesfalls aber eine völlige Vernichtung der Zuckerverwertung im pankreasdiabetischen Herzen angenommen werden. 2. Scheint das überlebende Herz lieber sein Glykogen zu verwerten als den zirkulierenden Zucker. In physiologischen Verhältnissen besteht jedoch ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Glykogenauf- u. -abbau und den Zuckergehalt des durchströmenden Blutes. (Journ. of Physiol. **47**. 381—88. 19/11. 1913. London. Physiol. Inst. Univ. College.) GUGGENHEIM.

Artur Schloßmann und **Hans Murschhauser**, *Der Stoffwechsel des Säuglings im Hunger.* II. Mitteilung (I. Mitt. S. 48). An demselben sehr wohlgenährten Kinde, an dem früher die Umsetzungen nach 48stdg. und 72stdg. Hungern bestimmt worden waren, wurden zwei neue Verss. nach 24stdg. und 72stdg. Hungern durchgeführt. Die Nahrung war nur insofern geändert, als Bananenmehl an Stelle des Weizenmehlzusatzes trat. Das Ergebnis entsprach den früheren

Verss. Insbesondere zeigte sich wieder sehr deutlich die Tatsache, daß im Hunger umsoweniger Eiweiß eingerissen wird, je weniger vorher in der Nahrung gereicht worden war. Aceton- und β-Oxybuttersäureausscheidung verlaufen parallel; beide sind stark vermehrt während der Hungerperiode. Die N-Kurve dagegen senkt sich im Hunger gleichzeitig mit dem Ansteigen der Acetonkurve in der für die künstlich ernährten Kinder charakteristischen Weise.

Die für den Gasstoffwechsel bei 24stdg. Hunger beobachteten Zahlen sind als Grundumsatzwerte zu betrachten; sie ergänzen in sehr befriedigender Weise die in früheren Verss. gewonnenen Werte. Der Gesamtkraftumsatz nach 72stdg. Hunger (792 Cal. pro 1 qm Oberfläche) stimmt mit dem früher an dem gleichen Versuchskinde gewonnenen (782 Cal.) vorzüglich überein. (Biochem. Ztschr. **58**. 483—502. 13/1. 1914. 4/12. 1913]. Düsseldorf. Akad. Kinderklinik.) RIESSER.

Karl Thomas, *Über die Herkunft des Kreatins im tierischen Organismus. I. Das Verhalten der Arginase zur γ-Guanidylbuttersäure und ε-Guanidylcapronsäure.* ε-Amino-n-capronsäure wurde aus Cyclohexanon dargestellt. Aus äquimolekularen Mengen Aminosäure und Cyanamid, in W. gel., mit NH_3 alkal. gemacht, scheidet sich die wl. *Guanidylcapronsäure* aus, mikrokrystalline Nadeln zu Drusen vereinigt; kein F.; swl. in W. auch in der Wärme. Das *Chlorhydrat* wurde durch Umkrystallisieren der S. aus w. HCl gewonnen; F. 165°, scheinbar ohne Zers.; sll. in W., ll. in h. A., weniger in k. Aus der nicht zu verd., wss. Lsg. des Chlorhydrats fällt auf Zusatz von Goldchloridlsg. das *Goldsalz*, $C_7H_{15}O_2N_3HAuCl_4$, aus, schiefe Oktaeder, F. 166°, wl. in k. W., ll. in h. W., sll. in A. Mit Platinchlorid wird keine Fällung erreicht. Durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat wird das *Nitrat* erhalten, $C_7H_{16}O_5N_4$, derbe Prismen, zwl. in k. W., F. 154—155°, über 170° Zers. *Guanidylcapronsäureacetat*, durch Umkrystallisieren der freien S. aus h. Eg., dünne, sechseckige Tafeln, wird durch W., bei schwachem Erwärmen an der Luft oder im Vakuum gespalten, kein F. Die s., wss. Lsg. wird durch $AgNO_3$ nicht gefällt, dagegen durch Phosphorwolframsäure, Quecksilberacetat und Soda in alkoh., wss. Lsg.

Verss. über die Einw. von *Arginase* haben ergeben, daß *Leberpreßsaft* die *ε-Guanidylcapronsäure* nicht spaltet, hingegen die *γ-Guanidylbuttersäure* in *Harnstoff* und *γ-Aminobuttersäure* spaltet. Muskelpreßsaft spaltet die γ-Guanidylbuttersäure nicht und enthält wahrscheinlich keine Arginase. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88**. 465—77. 23/12. [26/11.] 1913. Physiol.-chem. Inst. Tübingen. Physiol. Inst. Greifswald u. Kaiser WILHELM-Inst. f. Arbeitsphysiol.) JUNG.

W. M. Fletcher, *Milchsäurebildung, überlebende Respiration und rigor mortis im Säugetiermuskel.* Durch gravimetrische Zn-Lactatbestst. wurde die *B. von Milchsäure* im unverletzten Säugetier-(Kaninchen-)muskel zu verschiedenen Zeiten nach der Excision gemessen. Bei der Excision enthält der Muskel wenig Milchsäure, nicht mehr als leichtlich infolge von Kontraktionen vor oder nach dem Tode oder durch die bei der Best. nötigen Manipulationen entstehen kann. Die B. von Milchsäure in den gemischten Muskeln des Gliedes nimmt nach der Excision rasch zu, in gleichen Zeiten ungefähr ungleich viel, und erreicht bald nach der 3. Stde. nach der Excision ein Maximum. Der weiße Muskel (Gastrocnemius) zeigt ungefähr dasselbe Verhalten, wie der gemischte Muskel, in dem die weißen Fasern vorherrschen. Der rote Muskel (soleus) besitzt eine viel langsamere Säureproduktion. — Es wurde ferner die *CO_2-Abgabe* im gemischten Muskel, sowie separat im roten und weißen beobachtet. Im weißen Muskel wächst die CO_2-Abgabe während einer kurzen Zeit nach der Excision und sinkt dann in exponentiellen Verminderungen bis 0, wenn nicht infolge bakterieller Tätigkeit eine erneute CO_2-Entw. einsetzt.

Bei niedriger (Zimmer-)Temp. erfolgt sofort nach der Excision CO_2-Abnahme, ebenso im roten Muskel sowohl bei Körper- als bei Zimmertemp.

Die B. von CO_2 im überlebenden Muskel kann bequem mit dessen Milchsäurebildung in Zusammenhang gebracht werden, wenn man annimmt, daß die CO_2 im Muskel vorgebildet ist und durch die Milchsäure in Freiheit gesetzt wird und aus dem Muskel diffundiert. Diese Auffassung genügt, um die Entw. sämtlicher CO_2 zu erklären, und macht die Annahme einer unabhängigen postmortalen CO_2-Entw. unnötig. (Journ. of Physiol. **47**. 361—80. 19/12. 1913. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

E. P. Cathcart und **G. H. Clark**, *Der Einfluß von Kohlendioxyd auf das Herz bei verschiedenen Graden von Anästhesie.* Es sollte an Kaninchen der Einfluß der Narkosetiefe auf die Wrkg. der CO_2 auf Herz und Blutdruck untersucht werden. Ist das Tier in leichter Äthernarkose, so bewirkt die inspirierte CO_2 fast regelmäßig eine Verminderung der Frequenz und der Amplitude des Herzschlags. In tiefer Narkose jedoch ist diese Verminderung nicht zu beobachten. Auf den Blutdruck äußert sich der Effekt einer CO_2-Gabe beim leicht anästhesierten Tier in einer Steigerung; beim tief anästhetisierten ist keine Wrkg. zu beobachten. Es ist möglich, daß dieser Effekt des Ä. auf einer zentralen Wrkg. beruht. Praktisch ergibt sich die Regel die Narkose möglichst tief zu gestalten. (Journ. of Physiol. **47**. 393—406. 19/12. 1913. Glasgow. Physiol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Petre Niculescu, *Über die Beziehungen der physiologischen Wirkungen von Hypophysenextrakt, Adrenin, sowie Mutterkornpräparaten und Imidazolyläthylamin.* Mit einem Nachwort von **H. Boruttau**. Die gegenseitige Beeinflussung der im Titel genannten Pharmaka wurde in Blutdruckversuchen an Kaninchen und in Verss. am überlebenden Meerschweinchenuterus studiert. In den Blutdruckverss. zeigte sich eine Aktivierung der Adrenalinwirkung durch den Hypophysenextrakt derart, daß eine fast minimal wirkende Adrenalindosis nach vorausgegangener Hypophysenextraktinjektion bedeutend stärker wirkt. Secacornin jedoch wirkt nicht sensibilisierend auf die Adrenalinblutdruckwirkung. Gleichzeitige Injektion von Adrenalin und Imidazolyläthylamin verhindert, daß die sonst nach Injektion von β-Imidazolyläthylamin auftretende nach der Steigerung folgende Senkung des Blutdrucks wegbleibt.

Am überlebenden Uterus erzeugt Secacornin hohe Vermehrung u. Verstärkung der rhythmischen Bewegungen mit Tonuszunahme kombiniert, Imidazolyläthylamin und Infundibularextrakt bewirken intensive und rasche Tonuszunahme. Adrenalin ruft stets Erschlaffung des Uterus hervor. Diese erschlaffende Wrkg. läßt sich zur Titrierung der tonussteigernden Mittel verwenden. Es zeigte sich, daß 1 : 1000 Infundibularextrakt und 1 : 400000 Adrenalin einander das Gleichgewicht halten, daß aber der tonussteigernde Effekt schließlich vorwiegt. Imidazolyläthylamin 1 : 200000 wirkt stärker als Adrenalin 1 : 200000. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **15**. 1—12. 14/1. Berlin. Physiol.-chem. Abteil. d. städt. Krankenhauses Friedrichshain.) GUGGENHEIM.

Thor Stenström, *Das Pituitrin und die Adrenalinhyperglykämie.* Vorläufige Mitteilung. Bei subcutaner Verabreichung von *Pituitrin* wird die Blutzucker vermehrende Wrkg. des Adrenalins unterdrückt. Auch im Harn erscheint kein Zucker. Auch durch lange andauernde Fütterung mit Hypophysensubstanz wird bei Kaninchen die nach kleinen Adrenalindosen eintretende Hyperglykämie gehemmt. Das Pituitrin ist also in dieser Hinsicht Antagonist des Adrenalins. Verschiedene bekannte Formen der Hyperglykämie, von denen man schon bisher annahm, daß sie durch Adrenalin wirken, und zwar die durch Piqûre, Kaffein (Diuretin), Aderlaß und

psychische Erregung verursachte Zuckervermehrung, im Blut wie im Harn, werden durch Pituitrininjektion ebenfalls gehemmt oder unterdrückt. Der normale Blutzuckergehalt wird durch subcutane Pituitrininjektion gar nicht beeinflußt; auch der Harn bleibt zuckerfrei. Bei intravenöser Injektion traten dagegen Vergiftungserscheinungen und bei größeren Dosen ein starkes und sehr schnelles Ansteigen der Blutzuckermenge ein; auch der Harn reduzierte. Unter den nach FÜHNER (Dtsch. med. Wochenschr. **11**. 491) dargestellten Substanzen aus dem hinteren Lappen der Hypophyse zeigten einige analoge Eigenschaften wie das Pituitrin. (Biochem. Ztschr. **58**. 472—82. 13/1. 1914. [17/11. 1913.] Lund. Mediz.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

E. **Rost**, *Zur Kenntnis der hautreizenden Wirkungen der Becherprimel* (*Primula obconica Hance*). Das Drüsenhärchensekret der Primula obconica stellt sich als ein isoliert auf Blut- und Lymphgefäße der menschlichen Haut wirkendes heftiges Gift dar; eine absolute Immunität gegen das Primelgift besteht nicht. Die Entzündungserscheinungen stellen sich nach einer Inkubationszeit von mehreren Stunden bis zu 16 Tagen ein. Die Primula oder eine sonstige hautreizende Pflanze darf nur dann als nicht hautreizend angesprochen werden, wenn sie auch bei wiederholter intensiver Berührung empfindlicher Hautstellen keinerlei Entzündungs- und Reizerscheinung hervorruft; für die Primula obconica ist eine ungiftige Spielart noch nicht bekannt. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **47**. 133—43. Januar. Berlin.) PROSKAUER.

F. **Knoop** und **Richard Oeser**, *Über intermediäre Reduktionsprozesse beim physiologischen Abbau. Phenyl-γ-oxybuttersäure*, als Na-Salz beim Hund verfüttert, geht zum großen Teil unverändert in den Harn, daneben bildet sich viel Phenacetursäure. *δ-Benzyllävulinsäure*, $C_6H_5CH_2 \cdot CH_2COCH_2CH_2CO_2H$, verhält sich nach der Verfütterung als Na-Salz wie Phenylcapronsäure; es wird reichlich Phenacetursäure gebildet, in kleinerer Menge Phenyl-α-oxybuttersäure, aber keine nachweisbare Hippursäure. *Benzallävulinsäure*, $C_6H_5CH : CH_2COCHCH_2CO_2H$, liefert bei der Verfütterung ebenfalls Phenacetursäure, während sich eine Vermehrung der Hippursäure nicht nachweisen ließ. — Damit ist sichergestellt (vgl. Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **6**. 159; C. **1905**. I. 276), daß Ketosäuren, Oxysäuren und ungesättigte SS. im Organismus die gleichen Prodd. (Phenylbuttersäurederivate) liefern, daß Keto- und Oxysäuren in ungesättigte SS. übergehen können (Phenylpropionsäurederivate), und daß ungesättigte Säuren im Tierkörper hydriert (in gesättigte übergeführt) werden. — CO- u. CHOH-Gruppen können also zu Methylengruppen reduziert werden. — Die Gesetzmäßigkeiten über den Abbau von SS. werden durch die Anwesenheit von Carbonylgruppen oder Doppelbindungen in den vom Carboxyl entfernten Teil eines Säuremoleküls nicht beeinträchtigt; dort scheinen vielmehr reduktive Prozesse leichter einzusetzen als in der Nachbarschaft der Carboxylgruppe. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 141—48. 15/2. 1914 [9/12. 1913]. Mediz. Abt. Chem. Lab. Univ. Freiburg i. Br.) BLOCH.

F. **Knoop**, *Über Aminosäureabbau und Glykokollbildung*. Während die für den physiologischen Abbau der Fettsäuren gefundenen Gesetze auch Geltung behalten, wenn man durch Substitution u. Doppelbindungen Bedingungen schafft, von denen Modifikationen zu erwarten wären (vgl. vorst. Ref.), zeigen Verss., welche eine Abänderung des typischen Aminosäureabbaus durch weitere Substituenten im Molekül erproben sollten, ein anderes Resultat. Bei der Erklärung des Abbaues der Aminosäuren nach NEUBAUER (—→ α-Ketosäure —→ nächst niedrige Fettsäure) ist bei den einfachen Monoaminosäuren vom Typus des Leucins die B. einer Aminosäure aus der anderen nicht möglich. Mindestens Glykokoll

muß sich aber im Tierkörper bilden können. Es wurde nun die Glykokollbildung studiert unter Zugrundelegung der Frage, ob vielleicht eine α-Amino-β-oxysäure unter Erhaltung des α-Substituenten am β-C-Atom abgebaut werden kann. Zu diesem Zweck wurde *β-Phenylserin* verfüttert. Würde dieses abgebaut, wie die gleiche Verb. ohne Hydroxyl (Phenylalanin), so müßte über Phenyloxybrenztraubensäure Mandelsäure entstehen und als solche im Harn erscheinen. Wird aber das β-C-Atom angegriffen, so muß Benzoesäure erscheinen u. dann bliebe nichts übrig, als anzunehmen, daß das Glykokoll in toto abgespalten wird. Der Vers. hat die ausschließliche Ausscheidung von Hippursäure ergeben, weder Mandelsäure, noch die auch mögliche Phenylglycerinsäure ließen sich nachweisen. Die Substitution von Sauerstoff am β-C-Atom von α-Aminosäuren verändert danach die Angreifbarkeit des Moleküls derart, daß die Oxydation nunmehr an dieser Gruppe ansetzt. Damit erscheint die Abspaltung von Glykokoll als eine physiologische Rk. beim *Abbau von β-Oxyaminosäuren:*

$$C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H + O \longrightarrow C_6H_5 \cdot CO_2H + NH_2CH_2 \cdot CO_2H.$$

Ein ähnlicher Abbau hat am β-C-Atom bei anderen, nicht weiter substituierten Aminosäuren nicht statt. So liefert *ε-Phenyl-a-aminocapronsäure* ($C_{12}H_{17}O_2N$; aus Phenylbromcapronsäure u. konz. NH_3) nach Verfütterung — dem NEUBAUERschen Abbau entsprechend — nur Hippursäure, keine Phenacetursäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 151—56. 26/1. 1914 [23/12. 1913]. Mediz. Abt. Chem. Lab. Freiburg i. Br.) BLOCH.

Kanaé Mayeda und **Masajiro Ogata**, *Über das Verhalten des Pyridins im Organismus des Frosches.* Während nach W. HIS und nach HOSHIAI und TOTANI nach Verabreichung von Pyridin an das Huhn, die Ziege und das Schwein Methylpyridylammoniumhydroxyd im Harne auftritt, vermag nach ABDERHALDEN u. Mitarbeitern das Kaninchen Pyridin nicht zu methylieren. Beim Frosche jedoch wird nach subcutaner Injektion das Pyridin methyliert und auch als *Methylpyridylammoniumhydroxyd* im Harne ausgeschieden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 251—53. 26/1. [6/1.] Mediz.-chem. Inst. Univ. Kyoto.) BLOCH.

Ludwig Böhm, *Über den Abbau des m-Methylphenylalanins im Organismus.* I. Mitteilung. Zur Herst. des m-Methylphenylalanins wurde zunächst Hipursäure mit m-Tolylaldehyd kondensiert, das in gelben Nadeln krystallisierende *Azlacton*, $C_6H_4CH_3 \cdot CH : \overline{C—CO \quad NCO} \cdot C_6H_5$, in alkal. Lsg. mit HCl zersetzt. Die ausfallende *m-Methylbenzoylaminozimtsäure*, $C_6H_4(CH_3) \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)COOH$, feinste, weiße Krystallnadeln aus absol. A. + Bzl. + Lg., F. 204,5°, wird mit Na-Amalgam reduziert zwecks Herst. des *Benzoyl-m-tolylalanins*, $C_6H_4(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot COOH$, glänzende, weiße Blättchen aus h. verd. A., F. 195°, und zwecks Abspaltung der Benzoylgruppe mit der 100-fachen Menge 20%ig. HCl 12—24 Stdn. am Rückfluß gekocht. Das in Wasser außerordentlich ll. *m-Methylphenylalanin*, $C_6H_4(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$, bildet feine Krystallnädelchen, unl. in A. und Ä., F. 245°, u. hat einen sehr unangenehmen bitteren Geschmack. — Die *Stoffwechselverss. mit m-Methylphenylalanin* wurden teils am Hund, teils am Menschen ausgeführt und der gesammelte Harn nach angegebenem Verf. analysiert. Außer Benzoesäure, die als Abbauprod. nicht in Frage kommt, konnte im Ätherextrakt des Harns kein Abkömmling der verfütterten Substanz gefunden werden. Die Ausnutzung im Organismus muß eine sehr energische sein, da der Säuregehalt des Ätherextraktes nur ca. 10% des Wertes betrug, den die Theorie erfordert, daß die Aminosäure quantitativ in einbasische, in Ä. l. SS. übergeht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 101—12. 15/1. 1914. [6/12. 1913.] Freiburg. Med. Poliklinik.) GRIMME.

K. Fromherz und L. Hermanns, *Über den Abbau des m-Methylphenylalanins im Organismus.* II. Mitteilung. (I. Mitt.: s. vorsteh. Ref.) Die Verss. der Vff. bilden die Fortsetzung der BÖHMschen Verss. u. dienen zur Klärung der Frage, ob beim Abbau des m-Methylphenylalanins nicht doch noch ein mit Glykokoll gepaartes Umwandlungsprod. in größerer Menge entsteht, welches durch Ausschüttlung mit Ä. nicht faßbar ist. Dazu war es erforderlich, mit Sicherheit festzustellen, welche Mengen an unverbrannten Abkömmlingen der Aminosäure im Harn vorhanden sein können. In Vergleich wurde hierbei auch *p-Tolylalanin* gezogen, außerdem die dem *m-Tolylalanin* entsprechende *m-Tolylessigsäure*, da letztere als Abbauprod. des m-Tolylalanins in Frage kommt. Bestimmt wurden im Harn N u. C. Die Verss. mit m-Tolylessigsäure ergaben, daß die S. zum größten Teil gepaart ausgeschieden wird. Unter der Annahme einer Paarung mit Glykokoll sind 93% der eingeführten Substanz wieder im Harn erschienen. Das ausgeschiedene Umwandlungsprodukt ließ sich quantitativ mit Ä. extrahieren. Der Vers. mit m-Tolylalanin ergab, daß ca. 35% des C der verfütterten Aminosäure in den Harn übergehen. Da nach den Verss. BÖHMs durch Best. der ätherlöslichen SS. nur 10% als unverbrannt nachzuweisen waren, so ergibt sich, daß die Hauptmenge des unverbrannt ausgeschiedenen Restes der Aminosäure sich nicht durch Ä. aus dem Harn extrahieren läßt, also bei der Unters. des Harns leicht entgeht. Vergleichsverss. mit p-Tolylalanin ergaben ziemlich genau denselben Anteil an unverbrannt ausgeschiedener Substanz. — Es lag die Vermutung nahe, daß die Tolylessigsäure im Harn mit Glykokoll gepaart erscheint. Zur Isolierung und Identifizierung dieses Produktes wurde es zunächst synthetisch hergestellt. m-Tolylessigsäure wurde durch Kochen mit Thionylchlorid in *m-Tolylacetylchlorid*, $C_6H_4(CH_3)\cdot CH_2COCl$, übergeführt, Öl von mäßig stechendem Geruch, Kp.$_{15}$ 136°, welches nach SCHOTTEN-BAUMANN mit Glykokoll gepaart wurde. — *m-Tolylacetylglykokoll* (*m-Tolylacetursäure*), $C_6H_4(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2COOH$, bildet aus h. W., farblose, prismatische u. wetzsteinförmige Krystalle, selten Blättchen, F. 149°, ll. in w. W., wl. in k. W. und Ä., unl in Lg. und PAe. Seine Löslichkeit in Ä. ist nur etwas besser wie in k. W. — Die m-Tolylacetursäure ließ sich nun auch wirklich nach näher angegebenem Verf. aus dem Harn des Versuchstieres isolieren, woraus sich ergibt, daß die m-Tolylessigsäure ebenso wie die Phenylessigsäure einfach mit Glykokoll gepaart ausgeschieden wird. Das Paarungsprod. muß als die Verb. angesehen werden, die die Vermehrung der ätherunl. Säuren und des Harnkohlenstoffs nach den Gaben von m-Tolylalanin verursacht. Als Hauptschlußfolgerung ergibt sich, daß das m-Tolylalanin wie das p-Tolylalanin in gleicher Menge zu rund $^2/_3$ der verfütterten Menge verbrannt werden. — In einer Anmerkung berichteten die Vff. über die Verfütterung des m-Tolylalanins an einen Alkaptonuriker. Gleichlaufend ging ein Versuch mit *m-Methyltyrosin* (hergestellt aus 3-Methyl-4-methoxybenzaldehyd), $C_6H_3(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHNH_2\cdot COOH$, F. 277°. Beide wurden im Organismus verbrannt und gehen nicht in Alkapton über. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 113—22. 15/1. 1914. [6/12. 1913.] Freiburg i/Br. Med. Poliklinik.) GRIMME.

Gärungschemie und Bakteriologie.

P. Boysen-Jensen, *Die Zersetzung des Zuckers bei der alkoholischen Gärung.* (Vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **26a**. 666; C. **1909**. I. 454.) Nach Vergärung einer Traubenzuckerlsg. in Ggw. von Hydroxylaminchlorhydrat konnte Vf. in der vergorenen Lsg. mit Methylphenylhydrazin sehr geringe Mengen eines krystallinischen Osazons erhalten, das wahrscheinlich Dioxyacetomethylphenylosazon ist. Das Gelingen der Verss. hängt von Zufälligkeiten ab, die Menge der Krystalle ist minimal.

Eine mit H_2O_2 bei Ggw. von $FeSO_4$ oxydierte Glycerinlsg., die als *Dioxyacetonlsg.* anzusprechen ist, entwickelt auf Zusatz von mit S. gereinigter Tierkohle CO_2. Das Destillat der Lsg. hat ein spezifisches Gewicht, das kleiner als 1 ist, was die Ggw. von A. nahelegt. Reines, krystallisiertes Dioxyaceton wird von Tierkohle nicht „vergoren", ebensowenig wie von Hefe. Dagegen erhält man durch vorsichtige Oxydation des Dioxyacetons mit H_2O_2 und $FeSO_4$ eine vergärbare Lsg. Vf. stellt sich vor, daß Dioxyaceton zunächst zu einer „vergärbaren Modifikation" oder einer neuen Verb. umgewandelt wird, und glaubt, daß diese „*Dioxyacetonmodifikation*" auch bei der alkoh. Gärung des Traubenzuckers das erste Zwischenprod. darstellt. (Biochem. Ztschr. **58**. 451—66. 13/1. 1914. [28/11. 1913.] Kopenhagen. Pflanzenphysiol. Lab. d. Univ.) RIESSER.

Kurt Meyer, *Zum bakteriellen Abbau des d-Glucosamins.* (Vgl. S. 169.) Zur Aufklärung des Verlaufes der *bakteriellen Spaltung des d-Glucosamins* hat Vf. die Wrkg. der Bakterien auf acetyliertes d-Glucosamin, bzgl. Gasentw. u. Säurebildung, geprüft. Bac. Paratyphus B, Coli und FRIEDLÄNDER blieben auch unter diesen Bedingungen wirksam, für Typhus-, Paratyphus-A- und Dysenteriebacillen dagegen ist durch Besetzung der Aminogruppe die Substanz unangreifbar geworden. Wahrscheinlich sind diese Bakterien nicht imstande, die Acetylgruppe abzuspalten. Auf Grund dieser Beobachtungen ergibt sich der Schluß, daß zuerst die Amidogruppe abgespalten werden muß, ehe ein weiterer Abbau unter Säurebildung eintreten kann. Manches spricht dafür, daß zunächst an Stelle des NH_2 eine OH-Gruppe tritt, und daß darauf der Zerfall in zwei C_3-Ketten erfolgt, wahrscheinlich ohne daß Glucose selbst intermediär entsteht. (Biochem. Ztschr. **58**. 415—16. 30/12. [6/12.] 1913. Stettin. Serobakteriol. Lab. d. Stadtkrankenh.) RIESSER.

W. Köhne, *Beitrag zur Kenntnis arzneifester Bakterienstämme.* Durch fortgesetzte Züchtung in Bouillon mit steigendem Zusatz von Salvarsan konnten Rotlauf- und Milzbrandbacillen an die doppelte Konzentration des Mittels gewöhnt werden; in derselben Weise wurde ein Pneumokokkenstamm gegen das Dreifache der anfangs vertragenen Menge von Äthylhydrocuprein gefestigt; ein anderer Pneumokokkenstamm erwies sich von Anfang an im Reagensglas als so fest gegen Äthylhydrocuprein, daß er durch das Zweihundertfache der von einem Normalstamm ertragenen Konzentration des Mittels nicht gehemmt wurde; er zeigte, solange er in Äthylhydrocupreinbouillon wuchs, auch morphologisch starke Veränderungen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **20**. 531—42. 22/1. 1914. [14/12. 1913.] Berlin. Inst. f. Infektionskrankh. „ROBERT KOCH".) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Richaud, *Metalltuben und Metallspritzkorke für Zahnpasten und Zahnwässer.* Analog den Metalltuben für Nahrungsmittel dürfen die Metalltuben u. Metallspritzkorke für Zahnpasten und -wässer nicht mehr wie *10%* *Blei* enthalten. (Ann. des Falsifications **7**. 53—54. Januar.) GRIMME.

Utz, *Bleivergiftung durch ein Gummituch.* Ein in der Münch. med. Wchschr. (**1913**. 1150) veröffentlichter Fall einer angeblich durch einen Gummiunterlagestoff hervorgerufenen Bleivergiftung eines Säuglings veranlaßte den Vf., den Bleigehalt einer Anzahl zu Verbandszwecken benutzter gummierter Stoffe und einer Anzahl gummierter Unterlagenstoffe elektrolytisch zu bestimmen. Von 16 der untersuchten Verbandstoffe enthielten nur zwei Blei, und zwar 0,017 und 0,104% Pb. Eine

Schädigung der Gesundheit durch diese äußerst geringe Menge Pb ist mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen. Die 9 untersuchten Unterlagenstoffe erwiesen sich sämtlich als praktisch bleifrei. Da der Vf. die geringe Menge des in zwei Verbandsstoffen gefundenen Bleis auf die Verwendung von nicht ganz bleifreiem Zinkoxyd zurückführt, untersuchte er auch einige Proben von rohem Zinkweiß des Handels. 10 Proben enthielten überhaupt kein Pb, eine Probe enthielt 0,17% u. eine Probe von deutschem Zinkweiß 0,39% Pb. (Gummi-Zeitung **28**. 322—23. 28/11. 1913. München.) ALEXANDER.

L. Hugounenq, *Mit Bariumcarbonat versetzte Mehle, welche Vergiftungen hervorgerufen haben.* Bericht über einige schwere Vergiftungsfälle, hervorgerufen durch den Genuß von stark bariumcarbonathaltigem Mehl, bezw. Brot. (Ann. des Falsifications **7**. 54—56. Jan.) DÜSTERBEHN.

F. Bordas, *Konservierung von Butter durch Natriumdicarbonat und Natriumnitrat.* Die Anwendung einer Mischung von $NaHCO_3 + NaNO_3$ hält den Säuregrad der Butter lange Zeit konstant; denselben Erfolg erzielt man jedoch auch mit $NaHCO_3$ allein. Es ist aber nicht angängig, eine solche Konservierung zu gestatten, da man mit ihr auch verdorbene (ranzige) Butter wieder auffrischen kann. (Ann. des Falsifications **7**. 45—49. Januar.) GRIMME.

F. Bordas, *Gebrauch von emaillierten Apparaten bei der Herstellung von Nahrungsmitteln.* Es wird in Vorschlag gebracht, die Fabrikanten auf die Gefahren aufmerksam zu machen, die durch Gebrauch schadhafter emaillierter Gefäße entstehen können. Ein Verbot der Verwendung solcher Apparate ist nicht angängig, da die Verbraucher auch oftmals solche schadhafte Gefäße (Kochtöpfe, Pfannen etc.) verwenden. (Ann. des Falsifications **7**. 49—50. Januar.) GRIMME.

F. Bordas, *Färbung von Nahrungsmitteln und Getränken. Verbot des Gebrauches von Sanguinariasaft.* Der tiefrote Saft der canadischen Sanguinaria (*Rotwurzel*) wird vielfach zur Färbung von Nahrungsmitteln und Getränken benutzt. Als Papaveracee enthält die Sanguinaria eine Reihe stark wirkender Verbb., die Alkaloide Sanguinarin und Porphyroxin, außerdem Chelidoninsäure. Die Wurzel wird in der U. S. Pharmakopöe als Vomitivum u. Expektorans beschrieben. Wegen ihrer stark wirkenden Eigenschaften ist sie als Färbemittel zu verbieten. (Ann. des Falsifications **7**. 51. Januar.) GRIMME.

F. Bordas, *Eglantin.* Eglantin ist ein tiefrotes Pulver mit 0,76% Asche. Löslichkeit in sd. W. 89,84%, Färbung der Lsg. schwach rosa, enthält Dextrin. Der unl. Rückstand besteht aus *Naphthacridon*, unl. in Alkalien u. SS., in A. oder Amylalkohol, wird durch Hydrosulfit reduziert. Tierverss. ergaben die vollkommene Ungiftigkeit des Präparats, da es quantitativ mit den Fäkalien wieder ausgeschieden wird. Seinem Gebrauch als Bläumittel für Zucker steht somit nichts im Wege. (Ann. des Falsifications **7**. 52. Januar.) GRIMME.

G. D. Elsdon, *Die Zusammensetzung von Palmkernöl.* In gleicher Weise durch Alkoholyse wie früher beim *Cocosfett* (vgl. Vf., The Analyst **38**. 8; C. **1913**. I. 713) wurde die Zus. des *Palmkernöls* angenähert bestimmt zu (%): Capronsäure 2, Caprylsäure 5, Caprinsäure 6, Laurinsäure 55, Myristinsäure 12, Palmitinsäure 9, Stearinsäure 7, Ölsäure 4. Der Zweck der vorliegenden Arbeit, eine Unterscheidung beider Fette u. die Erkennung eines Gemisches beider auf Grund ihrer Zus. zu erleichtern, ist nicht erreicht. Das Verf. von BURNETT u. REVIS (The Analyst

38. 255; C. 1913. II. 386) kann nützliche Anhaltspunkte liefern, kann aber nie zu einem entscheidenden Urteil führen in Anbetracht der natürlichen Schwankungen verschiedener Proben desselben Fettes. (The Analyst 39. 78—81. Febr. 1914. [3/12.* 1913.] Birmingham. Analytical Dep.) RÜHLE.

H. Fonzes-Diacon, *Oxalsäure in Weißweinen.* Oxalsäure ist kein ursprünglicher Bestandteil der Weißweine, sondern kommt nur durch den ungesetzlichen Gebrauch von Oxalsäure oder ihren Salzen zum Entkalken in den Wein. Wenn ein Wein viel schweflige Säure enthält, fällt der gebildete oxalsaure Kalk nicht vollständig aus. Zu ihrer Charakterisierung genügt eine leichte Trübung oder weißer Nd., der innerhalb 24 Stdn. auf Zusatz von Essigsäure und Natriumacetat entsteht. Hierdurch werden die Weinfarbstoffe nicht ausgefällt. Zur Identifizierung einer krystallinischen Ausscheidung in Flaschenweinen wäscht man die Krystalle der Reihe nach mit konz. A., sd. W. und löst schließlich in wenig w. HCl. Auf Zusatz von konz. Na-Acetatlsg. entsteht bei Anwesenheit von Oxalsäure ein weißer Nd. von Ca-Oxalat. — Wenn auch der vom Vf. bei vielen Proben festgestellte Gehalt an Oxalsäure sehr gering ist, daß zunächst keine Vergiftungsgefahr vorliegt, so ist es doch nicht ausgeschlossen, daß andauernder Genuß nicht doch Schaden verursachen kann. (Ann. des Falsifications 7. 22—28. Januar. Montpellier. Univ.) GRIMME.

Blarez, Denigès und **Gayon**, *Die Gegenwart der Citronensäure in den Naturweinen.* Es wurden von den Vff. eine größere Reihe französischer Weine, aber auch Hochheimer u. Rüdesheimer Weine, sowie einige selbst bereitete Moste und Weine nach der Methode von DENIGÈS auf die Ggw. von Citronensäure untersucht und in fast allen Weinen und Mosten diese S. (in Mengen bis zu 0,65 g pro Liter) gefunden. Die Weine aus edelfaulen Trauben waren in der Regel reicher an Citronensäure, als solche aus nicht edelfaulen Trauben gleicher Lage. Ausgenommen bei den Rotweinen scheint die Gärung die in den Mosten gefundene Citronensäuremenge nicht wesentlich zu vermindern. (Ann. des Falsifications 7. 9—11. Jan.) DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

Hans Fischer und **Heinrich Röse**, *Isolierung von Carotin aus Rindergallensteinen.* Beim Auskochen einer größeren Menge Rindergallensteine mit Ä. schied sich nach längerem Stehen aus dem äth. Extrakt ein gelbrotes, mikrokrystallinisches Pulver ab, das nach wiederholtem Auskochen mit A. durch Lösen in Ä., Chlf. oder CS_2 und Versetzen mit A. in prachtvoll flimmernden, gelbroten, quadratischen Blättchen mit metallischen Reflexen erhalten wurde. Nach Analyse u. Rkk. wurde die Substanz als *Carotin* vom F. 178—180° identifiziert. — Anzeichen für das Vork. von sauerstoffhaltigem Xanthophyll wurden nicht beobachtet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 88. 331—33. 3/12. [13/10.] 1913. München. II. Med. Klinik.) FÖRSTER.

W. E. Bullock und **W. Cramer**, *Beiträge zur Biochemie des Wachstums. Über die Lipoide der übertragbaren Geschwülste der Maus und der Ratte.* (Vgl. CRAMER, LOCHHEAD, Proc. Royal Soc. London, Serie B. 86. 302; C. 1913. II. 1066.) Es wurden die Lipoide in Proben von Mäusecarcinom und Rattensarkom bestimmt. Dabei ergaben sich quantitative und qualitative Unterschiede bzgl. der verschiedenen Lipoidgruppen. Derartige Unterschiede bestehen nicht nur zwischen den aus verschiedenen Gewebsarten abgeleiteten Tumorzellen, also zwischen Carcinom u. Sarkom, sondern auch zwischen verschiedenen Typen des gleichen Tumorgewebes, z. B. zwischen langsam und schnell wachsendem Carcinom. Nekrotisches

Tumorgewebe zeigt eine starke Vermehrung der Gesamtlipoide, die aber ausschließlich auf Zunahme gewöhnlichen, P-freien Fettes beruht. Sehr charakteristisch ist der Unterschied zwischen Mäusecarcinom und Rattensarkom. Bei fast gleichem Gehalt an Gesamtlipoiden ist die Menge der Phosphatide im Sarkom relativ viel größer, die der einfachen Fette geringer, u. vor allem enthält das Sarkom galaktosehaltige Cerebroside, die dem Carcinom vollständig fehlen. Es bleibt dahingestellt, ob es sich hier um einen typischen Unterschied zwischen Carcinom und Sarkom handelt. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. **87**. 236—39. 1/1. 1914. [1/10. 1913.] Edinburgh. Chem. Lab. of the Physiol. Departm. of the Univ. u. London. Imperial Cancer Research Fund.) RIESSER.

Casimir Funk, *Studien über Pellagra. I. Der Einfluß des Mahlens von Mais auf die chemische Zusammensetzung und den Nährwert des Maismehles.* Es sollte untersucht werden, ob eine weitgehende Entkleiung des Maismehles, dessen Gehalt an Vitaminen (vgl. Journ. of Physiol. **46**. 173; C. **1913**. II. 894 u. Biochem. Journ. **7**. 81; C. **1913**. II. 1154) vermindert, ein Umstand, der für die Entstehung der Pellagrakrankheit eventuell in Betracht zu ziehen wäre. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Maispräparate, 1. ganzes Maiskorn, 2. weitgehend gereinigtes Mais (86% des ganzen Kerns enthaltend) u. dessen entsprechende Kleienanteile, 3. Haut u. oberflächliche Aleuronschicht, 4. Aleuronschicht und Keim), ferner leicht gemühltes Korn, von der Haut und einer anliegenden Aleuronschicht befreites Korn (97% des ganzen Kornes) u. 6. dessen entsprechende Kleie — auf Gehalt an W., Kjeldahl-N, Dumas-N, von Slyke-N, P, Gesamtfett, Fettsäuren, Cholesterin, Lipoid-P untersucht. Daneben wurde in einem alkoh. Extrakt die Farbreaktion mit Phosphorwolfram- + Phosphormolybdänsäure (vgl. MACALLUM, Journ. of Biol. Chem. **11**. 265; C. **1912**. II. 1928) ausgeführt und deren Intensität an einer Vergleichslsg. von Harnsäure gemessen. Nach den analytischen Ergebnissen ist die Haut an allen Bestandteilen sehr arm, die darunter liegende Schicht gibt die Farbreaktion, die 3. Schicht, welche den Keim enthält, ist sehr reich an Proteinen, Fett, Lipoiden und Salzen, die 4. Schicht wird durch das Stärkeendosperm repräsentiert. Da die Farbreaktion nicht spezifisch für die Vitamine ist, so es nicht möglich zu sagen, welche der drei äußeren Schichten die Hauptmenge der Vitamine enthält. Auf jeden Fall emfiehlt Vf., die übliche Methode des Entkleiens zu verlassen und das ganze Korn als Futter zu verwenden. (Journ. of Physiol. **47**. 389—92. 19/12. 1913. Brompton-London. Chem.-physiol. Abteil. des Cancer Hospitals. Research Inst.) GUGGENHEIM.

A. Pappenheim, *Experimentelle Beiträge zur neueren Leukämietherapie.* An Kaninchen wurde das Prinzip der *Wrkg. von Benzin und Benzol* (Dosen von 4 bis 8 ccm) auf den hämopoetischen App. und etwaigen Folgeerscheinungen an sonstigen Körpergeweben zu ergründen gesucht und mit den resp. Resultaten der Röntgen- und Thoriumbestrahlung verglichen. Die Benzolwirkung hat mit der Thoriumwrkg. gemein, daß eine Atrophie des Knochenmarks u. eine Verringerung der Leukocytenzahl im peripheren Blut hervorgerufen wird. Bei diesen Gemeinsamkeiten der Hauptwrkg. bestehen indes doch große Unterschiede sowohl quantitativer als qualitativer Art (vgl. Original). Die Benzinwirkung ist prinzipiell gleichartig wie die Benzolwrkg., aber graduell wesentlich geringer. Es wird besser und in größeren Dosen vertragen als das Benzol., während bei letzterem eher die Leber gefährdeter erscheint als die Niere, ist beim Benzin das Umgekehrte der Fall. In therapeutischer Hinsicht läßt sich folgern, daß Benzol und Benzin keinen konkurrenzfähigen *Ersatz für Thorium* darstellen, wohl aber geeignet sind, dasselbe in passenden Fällen zu unterstützen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **15**. 39—85. 14/1. Berlin. II. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. von Loehr, *Verhalten der Edelsteine und Perlen im ultravioletten Licht.* Vf. zeigt, daß die von ZEISS fabrizierte Ultraviolettlampe sehr lebhafte Fluorescenz- und Phosphorescenzwirkungen hervorruft, welche für Juweliere und Käufer ein praktisches, bequemes u. teilweise neues Mittel für die Erkennung mancher Edelsteine und deren Differenzierung von Perlen sind. Alexandrite leuchten beispielsweise dunkelrot, während synthetische Pseudoalexandrite schwefelgelb fluorescieren. Echte Perlen leuchten lebhaft grünlichweiß und fluorescieren, falsche oder kranke Stücke verhalten sich gänzlich abweichend. Weiteres siehe im Original. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **31**. 118—21.) ETZOLD.

A. Himmelbauer, *Bemerkung zu meinem Referate: „Die Bedeutung der Kolloidchemie für die Mineralogie."* (Vgl. C. **1913**. II. 78.) Vf. konstatiert, daß CORNU durch das eigentümliche Verhalten der Ilsemannitlsg. zum Studium der Kolloide geführt wurde, daß demselben aber STREMMES Arbeit über die gemengten Gele von Tonerde und Kieselsäure bereits bekannt war (vgl. Fortschritte der Mineralogie, Krystallographie u. Petrographie **3**. 32; C. **1913**. II. 78). (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **31**. 696. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

A. Himmelbauer, *Mineralogische Notizen.* Nadeln von *Apatit* wurden in dem den grobspätigen Magnesit von Eichberg am Semmering begleitenden Talk gefunden. Im Basalte des Workotsch bei Außig wurden weiße, perlmutterglänzende Blättchen von *Gyrolith* mit D. 2,396 nachgewiesen. Für denselben ergab sich der Brechungsquotient (Mittel von 7 Vorkommnissen) $\omega = 1{,}544$, beim *Zeophyllit* war das Mittel $\omega = 1{,}565$. Demnach können beide Mineralien mittels Nitrobenzol ($n = 1{,}553$) leicht voneinander unterschieden werden, indem beim Zeophyllit die Lichtlinie beim Heben des Tubus in das Mineral, beim Gyrolith aber in die Fl. wandert. — *Stichtit* (vgl. HEZNER, Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1912**. 569; C. **1912**. II. 1690) wurde im Serpentin von Dundas an der Westküste von Tasmanien gefunden. Härte $1^3/_4$, D. 2,161. Die Blättchen sind um Chromitkörner radial angeordnet, dieselben lieferten Cr, der Serpentin Mg. Die optischen Eigenschaften siehe im Original. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **32**. 133—37.) ETZOLD.

A. Himmelbauer, *Neue Mineralvorkommen.* An dem bereits früher (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 397; C. **1909**. II. 743) beschriebenen *Prehnit* von Horn konstatierte Vf. die Fläche (207). An demselben Orte wurde auch Fluorit und rotbraun gefärbter, lebhaft glänzender Axinit gefunden. Von der Axelalpe rührt auf Quarz sitzender, Triakisoktaeder bildender *Fluorit* her. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **32**. 140—42. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

C. Hlawatsch, *Thenardit als Absatz aus Kesselwasser.* Thenarditkrystalle von beträchtlicher Größe (mehr als 1,5 cm lang) hatten sich an der undichten Stelle eines Kessels gebildet, dessen Speisewasser mit NaOH u. Na_2CO_3 geklärt worden war. Die Krystalle wurden gemessen und stimmen mit den natürlichen überein. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **31**. 89—92 [8/1. 1912].) ETZOLD.

K. Endell u. **R. Rieke**, *Über die Bildung des Krystobalits aus Quarzglas und über seine reversible Zustandsänderung bei 230°.* Die Verss. ergaben: 1. Die B. des Krystobalits aus Quarzglas nimmt mit steigender Temp. von 1300° an rasch zu, erreicht bei etwa 1600° ein Maximum u. nimmt dann schnell bis zu F. ab. —

2. Im Temperaturbereich 1200—1600° scheint die B. des Cristobalits aus Quarzglas eine lineare Funktion der Erhitzungsdauer zu sein. — 3. Die Umwandlung des α- in β-Cristobalit bei ca. 230° ist mit einer Volumänderung um mehrere Prozent verbunden. β-Cristobalit u. Quarzglas scheinen annähernd das gleiche Volumen u. die gleiche Lichtbrechung zu besitzen. — 4. Die Schmelztemp. des β-Cristobalits wurde zu 1685° ± 10° bestimmt. (TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. [2] **31**. 501 bis 512. Berlin-Charlottenburg.) ETZOLD.

H. Michel, *Talk von Hozsuret.* Das sehr reine, fast einschlußfreie Material hatte folgende Zus. (FeO nach DOELTER bestimmt):

SiO_2	Al_2O_3	FeO	Cr_2O_3	CaO	MgO	H_2O	H_2O (hygrosk.)	Summe
61,75	3,52	1,13	Sp.	Sp.	28,28	5,05	0,23	99,96

(TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. [2] **31**. 331.) ETZOLD.

d'Achiardi, *Ein wahrscheinlich neuer Zeolith der Insel Elba.* Der Proc. Verb. Soc. Tosc. di Sci. Nat. **1905**. 15/1.; C. **1906**. II. 453 beschriebene Zeolith wird unter der Bezeichnung *Archiardit* (*Dachiardit*) eingeführt. (TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. [2] **31**. 94. Ref. KOECHLIN.) ETZOLD.

L. L. Fermor, *Grandit.* Ein Mn-haltiger Granat zwischen Großular und Andradit. Findet sich in Gesteinen der Koduritserie zu Boiráni, Ganjám-Distrikt, Madras (Kodurit besteht aus Orthoklas, Spandit, Apatit). (Mem. geol. Surv. India **37**. 181—82; TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. [2] **31**. 99. Ref. KOECHLIN.) ETZOLD.

G. D. Louderback, *Joaquinit.* In San Benito Co., Californien, als Begleiter des Benitoits und Neptunits auf Natrolith. Kleine honiggelbe Krystalle, wahrscheinlich rhombische Pyramiden. Härte 5,5—6, D. 3,85—3,9. Soll ein Titanosilicat von Ca u. Fe sein. (Bull. Geol. Univ. California **5**. 331; TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. [2] **31**. 100. Ref. KOECHLIN.) ETZOLD.

L. L. Fermor, *Spandit.* Granat zwischen Spessartin u. Andradit, tief orange, orangebraun, orangerot bis blutrot, D. 4,02. Im Kodur Vizagapatam-Distrikt, Madras. (Mem. Geol. Surv. India **37**. 179—81; TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. [2] **31**. 104. Ref. KOECHLIN.) ETZOLD.

Arthur Scheit, *Eine regelmäßige Verwachsung von Thomsonit und Natrolith.* Bei Jacuben umhüllt der Thomsonit den Natrolith so, daß beide c-Achsen parallel laufen, u. man die Stellung des einen Krystalls erhält, wenn man den anderen um die c-Achse um 45° dreht. Der Thomsonit ist nach der c-Achse säulig, stets nach (110) verzwillingt, hat gute Spaltbarkeit nach (100), (010) und (001), weniger gute nach (110), $D.^{19}$ 2,389, reichen Glasglanz, 2 Va = 49° 12′ u. ist farblos durchsichtig. (TSCHERMAKs min. u. petr. Mitt. [2] **31**. 495—500. Tetschen-Liebwerd.) ETZOLD.

R. B. Sosman und **H. E. Merwin**, *Über die Intrusionstemperatur der Pallisadendiabase.* Es wäre zu erwarten, daß F.-Beststt. der bekannten Diabase u. der in ihnen enthaltenen Einschlüsse von Arkose Rückschlüsse auf die Intrusionstemp. der ersteren Gesteine gestatten sollten. Nun stellte sich heraus, daß die basaltische Facies der Diabase bei 1150° zu schm. beginnt und etwa bei 1225° vollkommen in Fluß gerät. Die Arkose andererseits schmilzt bei 1025° noch nicht, ist aber bei 1150° mehr als zur Hälfte geschmolzen, während die von ihr gebildeten Einschlüsse im Diabas keine Anzeichen von Schmelzen oder Flüssigwerden aufweisen.

Daraus geht hervor, daß die Diabase bei ihrer Intrusion eine wesentlich niedrigere Schmelztemp. gehabt haben müssen, als das verfestigte Gestein. Die Ursache hiervon wird in der Ggw. von W. und flüchtigen Substanzen im Magma zu suchen sein. (Journ. of the Washington Academy of Sciences 3. 389—95. 19/8. 1913. Sep. von Vff.) ETZOLD.

R. Görgey, *Zur Kenntnis der Kaliumsalzlager von Wittelsheim im Oberelsaß.* Nach einer eingehenden Beschreibung der dem außerordentlich mächtigen Mitteloligocän angehörenden Steinsalz- u. Kaliumsalzlager werden 1. das Steinsalz, 2. das eigentümliche *Tonwürfelsalz* (vulgär *Kropfsalz* oder *Jodsalz*, prismatisch oder rhomboedrisch deformierte Steinsalzwürfel in den Salztonen), 3. das Spaltensalz (Fasersalz in Spalten und Klüften und Salzauffaltungen, welche als Lagen von den verschiedensten Dimensionen die Tonschichten durchziehen), 4. der *Sylvin* (namentlich in seiner Verbindung mit Steinsalz: Sylvingesteine), 5. der *Carnallit*, 6. der *Anhydrit*, 7. die Carbonatgesteine (namentlich Dolomit), 8. die Salztone u. Anhydrit-(Dolomit-) gesteine geschildert und die letzteren mit den norddeutschen Salztonen verglichen. Zu 4, 5 und 8 wird eine große Zahl von Analysen gegeben. Das Eigentümliche dieser wirtschaftlich sehr wichtigen Wittelsheimer Lagerstätte liegt in dem Alternieren zahlreicher, relativ schwacher, analoger Salzgesteinsbänder, der Regelmäßigkeit des Absatzes Halitgestein-Sylvingestein, der regelmäßigen Folge: Salzton-Anhydrit(Dolomit)-Halitgestein-Sylvingestein u. dem starken Zurücktreten der nur an Ca gebundenen Schwefelsäure (Fehlen von Kieserit und Kainit). Bezüglich der Bildungstemp. wird wegen des relativen Reichtums an pflanzlichen (kohligen) Resten nicht an ein h. Wüstenklima, sondern an vom heutigen Jahresmittel nicht wesentlich abweichende Wärmegrade gedacht. Im übrigen muß auf das Original verwiesen werden. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **31**. 339—468. Wien.) ETZOLD.

B. Mauritz, *Foyaitische Gesteine aus dem Mecsekgebirge* (*Komitat Baranya in Ungarn*). Unter Beifügung von Analysen wird das Gestein auf der Somlóhöhe (Gruppe der Phonolithe am nächsten dem Typus Miaune) und der Köveshöhe (in der Phonolithgruppe zwischen die Typen Hohentwiel und Miaune, in der Eläolithsyenitgruppe, bezw. den zugehörigen Ganggesteinen [Tinguaiten] zum Typus Hedrum zu stellen) beschrieben, deren Eruption in der unteren Kreide stattgefunden hat. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **31**. 469—76. Budapest.) ETZOLD.

L. Duparc, *Über die schwarzen Sande von Madagaskar und ihren angeblichen Platinreichtum.* Durch die Regenwasser wird aus dem Laterit ein schwarzer Sand ausgewaschen und zum Absatz gebracht, aus dem die Eingeborenen seit langen Zeiten Gold gewinnen. Man erkennt in diesem Sand Quarzkörner, Glimmerfetzen, mehr oder minder große Stücke von Eisenoxyden u. hauptsächlich schwarze opake Eisenkörner. Letztere sind teils Magnetit, teils fast reines Eisen („oligiste", 0,25 SiO_2, 99,63 Fe_2O_3, 0,83 TiO_2, 0,63 FeO; D. 5,172). In diesem Sand wollte man vor kurzem Platin gefunden haben, und zwar pro Tonne bis zu 20 und 40 g. Da stark basische Gesteine bis jetzt in Madagaskar nicht nachgewiesen sind, und die schwarzen Sande zum mindesten in letzter Instanz von krystallinen Schiefern und sauren Eruptivgängen herrühren, prüfte Vf. alle ihm zugängigen Proben dieser Sande nach den verschiedensten u. schärfsten Methoden auf Pt, ohne daß es ihm bis jetzt gelang, eine Spur dieses Metalles nachweisen zu können. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **37**. 37—46. 15/1.) ETZOLD.

Michel Longchambon, *Über die Carbonatsedimentation und die Genesis der Dolomite in den Pyrenäen.* Aus der Verteilung des Mg in der Sedimentreihe der

Pyrenäen glaubt Vf. folgern zu dürfen, daß das Mg zur Sedimentation besonders dann gelangte, wenn nach bedeutenden orogenetischen Phasen eine Umlagerung der Festlandsmassen einsetzte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 131—34. [12/1.*].) ETZOLD.

Michel Longchambon, *Über die Rolle des Magnesiums in den Sedimentationskreisläufen.* Vf. gibt Beispiele dafür, daß es sich bei dem im vorstehenden Referat geschilderten Vorgang um eine allgemein gültige Erscheinung handelt, u. erörtert die Bedingungen, welche in Perioden intensiver Abtragung die Dolomitbildung begünstigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 267—69. [26/1.*].) ETZOLD.

Friedrich Herath, *Die Messung der Niederschlagselektrizität durch das Galvanometer.* Wird die Auffangfläche für *Regen* auf 25 qm vergrößert, so sind die erhaltenen Mengen von Niederschlagselektrizität durch ein Galvanometer meßbar. Der Vf. stellt auf Grund von 30 Beobachtungsreihen, bei denen die Größen von 25000 einzelner Regentropfen gemessen wurden, eine Anzahl von Erfahrungssätzen auf, von denen die folgenden erwähnt seien: Der durch die Ndd. erzeugte positive Konvektionsstrom pro qcm horizontaler Auffangfläche ist bei Landregen meist von der Größenordnung 10^{-15} Amp., die Maximalwerte der negativen Ströme erreichen nie die der positiven. (Physikal. Ztschr. **15**. 155—59. 1/2. 1914. [Dez. 1913.] Weidenberg bei Bayreuth.) BYK.

Arthur L. Day und **E. S. Shepherd**, *Wasser und vulkanische Tätigkeit.* Ausführliche Schilderung der Beobachtungen und Unterss., über die S. 181 bereits berichtet worden ist. (Bulletin of the Geol. Soc. of America **24**. 573—606. 16/12. 1913. Sep. v. Vff.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Theodore W. Richards und **John W. Shipley**, *Eine bequeme Methode zum Eichen von Thermometern mittels schwimmenden Gleichgewichts.* In Ergänzung der vorläufigen Mitteilung (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 599; C. **1912**. II. 865) werden hier Verss. beschrieben, welche zeigen, wie die Ermittlung des schwimmenden Gleichgewichts zum Eichen von Thermometern benutzt werden kann. Man bestimmt die Temperaturen, bei welchen verschiedene analysierte Lsgg. einer u. derselben Substanz genau die Dichte eines gegebenen Schwimmers erreichen. Wenn die fast lineare Kurve, welche die Beziehung dieser Gleichgewichtstemp. zu der prozentualen Zus. zeigt, einmal gezeichnet ist, kann sie zur Eichung jedes Thermometers bei jeder Temp. dienen. Ebenso empfiehlt sich diese Methode auch zur Best. der Ausdehnungskoeffizienten von Fll. mittels bekanntem Schwimmer oder der Ausdehnungskoeffizienten von Schwimmern mittels bekannten Fll. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1—10. Januar 1914. [20/10. 1913.] WOLCOTT GIBBS Memorial Lab. of HARVARD Univ.) LEIMBACH.

R. Glauser, *Über Verbrennungsanalysen mit Tellurdioxyd. Tellurdioxyd* wirkt bei Rotglut auf sonst nicht leicht angreifbare Körper kräftig oxydierend ein. Der Vf. hat Verbrennungen mit Tellurdioxyd durchgeprüft bei Aluminiumnitrid zur N-Best., bei Calciumcyanamid zur C- und N-Best., bei Ferrochrom zur C-Best. u. zur C-Best. bei gewissen Hartstahlsorten, und hat Resultate erzielt, die gut mit denjenigen, die nach bekannten Methoden erhalten wurden, übereinstimmten. (Chem.-Ztg. **38**. 187. 7/2.) JUNG.

K. Schröder, *Über die Bildung eines Superoxyds bei der Einwirkung von Permanganat auf Oxalsäure.* Unter Bezugnahme auf seine früheren Arbeiten (Ztschr. f. öffentl. Ch. **16**. 270—283 u. 290—305; C. **1910**. II. 720) über die Mitwrkg. des Luftsauerstoffs bei der Oxydation der Oxalsäure durch höhere Manganoxyde weist der Vf. darauf hin, daß die gute Übereinstimmung unter besonders günstigen Bedingungen zwischen den Resultaten der Rk.: $KMnO_4$ — $C_2O_4H_2$ und der *jodometrischen Einstellung des $KMnO_4$* sich durch das Zustandekommen einer Kompensation erklären, in der Weise, daß einerseits die durch Anlagerung gebildete höhere Manganoxydstufe Oxalsäure oxydiert, während andererseits das durch den molekularen O gebildete H_2O_2 $KMnO_4$ verbraucht. (Chem.-Ztg. **37**. 1474. 2/12. [9/11.] 1913. Lab. Prof. MEINEKE u. Gen. Wiesbaden.) JUNG.

Launcelot Andrews, *Über die Bildung von Superoxyden bei der Einwirkung von Permanganat auf Oxalsäure.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Eine ähnliche Beobachtung wie bei der Oxydation von Oxalsäure mit Permanganat machte der Vf. bei der *Oxydation mit Jodsäure.* Man kann Oxalsäure in schwefelsaurer Lsg. kochen, ohne daß die Jodsäure reduziert wird. Bei der *Titration von Oxalsäure mit Permanganat* in Ggw. von Jodsäure tritt freies Jod auf. Der Vf. führt die Erscheinungen auf Induktion durch elektrische Schwingungen oder Resonanzerscheinungen zurück. (Chem.-Ztg. **38**. 189. 7/2. 1914. [26/12. 1913.] Washington.) JUNG.

K. Schröder, *Erwiderung auf die Ausführungen Andrews.* (Vgl. vorst. Ref.) (Chem.-Ztg. **38**. 189. 7/2. [22/1.] Lab. Prof. MEINEKE u. Gen. Wiesbaden.) JUNG.

O. Tunmann, *Beiträge zur angewandten Pflanzenmikrochemie. IX. Zur Mikrochemie von Fungus Laricis.* (Vgl. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **47**. 157; C. **1909**. I. 1491.) Zum Nachweis der *Agaricinsäure* kann auch eine 10%ig. Sodalsg. dienen. Setzt man zu einer Spur S. unter Deckglas einen Tropfen Sodalsg. und erhitzt, so löst sich die S. unter Gasentw. auf; gleichzeitig scheiden sich kleine, nur wenige μ große Nadeln aus, die wie kleine Bakterien aussehen. Nach einiger Zeit vereinigen sich die Nadeln zu kleinen Drusen. Die gleiche Rk. gibt auch die Droge. — Die Sodalsg. ist ferner beim Studium der Droge als Aufhellungsmittel brauchbar. In ihrer Wrkg. steht die Sodalsg. zwischen der Chloralhydratlsg. und dem NH_3. — Die Grünfärbung der Droge durch Kupferacetat (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 937; C. **1910**. II. 1401) wird nicht durch die Agaricinsäure bedingt. Bei der Sublimation von Fungus Laricis erhält man krystallinische Sublimate, welche zur Erkennung der Droge dienen und u. a. Methylhexadecylmaleinsäureanhydrid, vielleicht auch geringe Mengen von Stearinsäure enthalten. Das gleiche gilt für die Sublimationsprodd. der Agaricinsäure. (Apoth.-Ztg. **29**. 120—22. 7/2. Bern.) DÜSTERBEHN.

Henry Kraemer, *Der Einfluß von Hitze und Chemikalien auf Stärkekörner.* Nach einer näheren Definition der Begriffe *Assimilationsstärke* und *Reservestärke* berichtet Vf. über seine Verss. mit letzterer, die sich kurz wie folgt zusammenfassen lassen: Das Stärkekorn besteht aus zwei Substanzen, der kolloidalen oder schleimartigen, die sich mit Anilinfarben färben läßt, u. der krystalloiden, welche mit Jod blau wird. Die beiden Substanzen wechseln schichtenweise im Bau des Stärkekornes ab. Die Polarisation der Stärke ist an den krystalloiden Teil gebunden. Trockenes Erhitzen bis auf 180° beeinflußt die Polarisation nicht, bei höheren Tempp. gibt Kartoffelstärke chromatische Bilder, ähnlich denen mit Selenitplatten. (Amer. Journ. Pharm. **86**. 81—85. Februar.) GRIMME.

G. Fendler und W. Stüber, *Über den Nachweis und die Bestimmung kleiner Mengen Jod in Ölen.* Auf Grund eingehender Unterss. geben die Vff. folgende Arbeitsvorschrift: Verseifen von 25 g Öl in Pt-Schale mit 50 ccm alkoh. KOH, A. verjagen und Seife über einem Pilzbrenner vorsichtig verkohlen. Kohle zerreiben und weiter verbrennen. Asche mit h. W. ausziehen, abfiltrieren durch gehärtetes Filter und ungel. alkalifrei waschen. Filtrat (ca. 150 ccm) mit 50 ccm verd. H_2SO_4 (in 100 ccm 24 g H_2SO_4) und 20 ccm 10%iger Kaliumdichromatlsg. versetzen und mit wenig CCl_4 ausschütteln. Die Menge CCl_4 richtet sich nach der Jodmenge. Bei Leberthran genügen 10—15 ccm. Vereinigte Ausschüttelungen mit W. waschen, Waschwasser mit einigen ccm CCl_4 waschen, vereinigte CCl_4-Lsgg. mit $^1/_{100}$-n. Thiosulfatlsg. ohne Indicator auf farblos titrieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89.** 123 bis 132. 15/1. 1914. [8/12. 1913.] Berlin. Chem. Abteil. des städt. Unters.-Amts.)
GRIMME.

Armand Gautier, *Das Fluor in den Nahrungsmitteln.* Vf. weist darauf hin, daß die von P. CARLES (S. 283) erwähnte, in Bordeaux seit 15 Jahren gebräuchliche Methode zum Nachweis von Fluor im Wein — Mitniederreißen des Fluors durch einen in der Lsg. erzeugten $BaSO_4$-Nd. — auf dem gleichen Prinzip beruhe wie das von ihm in Gemeinschaft mit CLAUSMANN ausgearbeitete Verf. (Ann. des Falsifications **7.** 9. Januar.)
DÜSTERBEHN.

S. Gutmann, *Über die Bestimmung des Calciums in organischen tierischen Flüssigkeiten und organischen festen Substanzen.* Zur besseren Reinigung u. Sammlung des $CaSO_4$-Nd. bei dem von ARON (Biochem. Ztschr. **4.** 268; C. **1907.** II. 356) angegebenen Verf. empfiehlt Vf. folgende Modifikation. Die nach der Säureveraschung erhaltene, durch Aufkochen von HNO_3 befreite Lsg. wird mit A. gefällt. Der Nd. wird abgesaugt, mit etwas A. gewaschen u. mit h. W. zu den im Kolben etwa zurückgebliebenen Nd.-Resten gespült. Durch Kochen mit 200 ccm 10%ig. Na_2CO_3-Lsg. wird das $CaSO_4$ in $CaCO_3$ übergeführt, das nunmehr mittels Essigsäure gel. werden kann. Nach Verjagen der CO_2 durch Erwärmen wird mit NH_3 fast neutralisiert und das Ca als Oxalat bestimmt. Die Probeanalysen gaben sehr befriedigende Resultate. (Biochem. Ztschr. **58.** 470—71. 13/1. 1914. [6/12. 1913.] Berlin. Chem. Lab. d. RUDOLF VIRCHOW Krankenhauses.)
RIESSER.

Guido Goldschmiedt, *Bemerkungen zur „Notiz zur Methoxylbestimmung" von R. J. Manning und M. Nierenstein* (vgl. S. 418). Im Gegensatz zu den genannten Autoren wurde gefunden, daß reines *Essigsäureanhydrid* mit dem ZEISELschen Jodwasserstoff in einem Methoxylbestimmungsapp., der weder J noch HJ in die Silberlösung gelangen läßt, ohne irgendwelche Gefahr für das Bestimmungsresultat gekocht werden kann. Auch Zusatz von *Phenol* verändert das Resultat nur unwesentlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 389—92. 7/2. [26/1.] Wien. II. Chem. Lab. d. Univ.)
FÖRSTER.

Max Oppenheimer, *Zur Methodik der Milchsäurebestimmung in eiweißhaltigen Flüssigkeiten.* Die Methode des Vfs. ist im wesentlichen eine Vereinigung des SCHENCKschen Verf. zur Enteiweißung und der v. FÜRTH-CHARNASSschen Milchsäurebest. Die Methode gestaltet sich wie folgt: 1. Best. der Milchsäure im Blute. Abgemessene Mengen defibrinierten Rinderbluts wurden unter sechsfacher Verdünnung mit SCHENCKscher Lsg. gefällt (ABDERHALDENs Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden, Bd. II, S. 184). In einem aliquoten Teile des entquecksilberten Filtrats wird unter vorheriger Extraktion mit Ä. die Milchsäure nach v. FÜRTH-CHARNASS bestimmt. Nebenher gingen Kontrollbestst. mit Zusätzen bekannter Mengen Milchsäure. Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Werten ergibt

sich, daß im Durchschnitte 90,5% der Milchsäure gefunden werden, ein Wert, der bei den in Betracht kommenden kleinen Mengen als ausreichend bezeichnet werden kann. — Weitere Verss. über die Brauchbarkeit der Methode wurden 2. mit Muskelpreßsaft und 3. mit Hefesaft ausgeführt. Bei 2. betrug die Ausbeute im Mittel 98,0%, bei 3. 95,6%. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 39—44. 15/1. 1914. [9/12. 1913.] Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.) GRIMME.

Max Oppenheimer, *Über die Bildung von Milchsäure bei der alkoholischen Gärung.* Vf. will durch seine Verss. folgende Fragen klären: Tritt Gärungsmilchsäure nur bei bakterieller Gärung, also in Anw. von spez. Milchsäurebakterien auf, oder kann ihre B. auch eine Nebenrk. der alkoh. Gärung sein, eine Wrkg. der Zymase bei Ausschluß von Bakterien? Wenn im Gegensatz zur Gärung mit lebender Hefe bei Preßsaft, resp. Macerationssaft Milchsäure auftritt, wie läßt sich dieser Widerspruch erklären, welches sind die Vorstufen der gebildeten Milchsäure? Der zu den Verss. benutzte Macerationssaft wurde durch 3stdg. Erwärmen auf 35° von Trockenhefe mit der dreifachen Menge W., ½stdg. Zentrifugieren mit 4000 Umdrehungen pro Minute u. steriles Filtrieren gewonnen. Vergoren wurden *Traubenzucker*, *Glycerinaldehyd*, *Dioxyaceton* u. *Benztraubensäure*, als Antisepticum wurde 1—2% Toluol, zur Bindung der Milchsäure und zur Vermeidung eventueller Enzymschädigung 1% $CaCO_3$ zugefügt. Die Milchsäure wurde nach dem Verf. des Vfs. (siehe vorst. Ref.) sowohl im Hefesaft, vor den Verss., in den hefefreien Lsgg. und in den vergorenen Fll. bestimmt. Außerdem wurden die Verss. genau bakteriologisch kontrolliert, um die Anwesenheit von Milchsäurebakterien auszuschließen. Aus den tabellarisch belegten Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Verss. zeigen übereinstimmend, daß bei zellfreier Gärung von Hefemacerationssaft unter Ausschluß von Bakterien Milchsäure als Nebenprod. der alkoh. Gärung auftritt. Die Steigerung der Milchsäureb. bei Zuckerzusatz beweist die Richtigkeit der Annahme von Zucker als Milchsäurequelle. Die erheblichen Steigerungen bei Zusatz von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton sprechen für die Annahme, daß die beiden Verbb. als Vorstufen der Milchsäure in Betracht kommen. Im Gegensatz zu den genannten Ergebnissen wurde gefunden, daß *Brenztraubensäure* bei der alkoh. Gärung unter den gewählten Bedingungen als Milchsäurequelle nicht in Betracht kommt. Im allgemeinen läßt sich der Satz aufstellen, daß die B. der Milchsäure abhängig ist von der Gärtüchtigkeit der Hefe, resp. des Preßsaftes. Die vollständig intakten Enzyme bei der Gärung mit einer Reinkultur lebender Hefezellen lassen eine B. von Milchsäure nicht aufkommen. Je mehr die Gärkraft geschädigt oder auch nur vorübergehend gehemmt ist, desto stärker ist die Milchsäurebildung. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 45—62. 15/1. 1914 [9/12. 1913]. Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.) GRIMME.

Max Oppenheimer, *Über die Bildung von Glycerin bei der alkoholischen Gärung.* Die Verss. wurden genau so wie bei der Arbeit über die B. von Milchsäure (siehe vorst. Ref.) mit Hefemacerationssaft einerseits und *Traubenzucker*, *Glycerinaldehyd* und *Dioxyaceton* andererseits ausgeführt. Zur Best. des Glycerins wurden die entquecksilberten SCHENCKschen Filtrate zur Beseitigung von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt. In der eingeengten Fl. erfolgte die Best. des Glycerins nach ZEISEL-FANTO. Aus den an Tabellen erläuterten Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Im Hefesafte bildet sich aus Traubenzucker Glycerin, Dioxyaceton und Glycerinaldehyd kommen als überaus starke Glycerinbildner in Betracht. Die Intensität der Glycerinbildung ist um so stärker, je schwächer die Gärkraft der angewandten Hefe, resp. des Hefesaftes ist. Die Glycerinausbeute betrug in % vom Zusatz bei

der Gärung 3—12% bei Zucker, 9,4—15% bei Glycerinaldehyd und 11,7—19,2% bei Dioxyaceton. — In einem Anhange berichtet Vf. über *Gärkraft und Selbstgärung des Hefemacerationssaftes.* Zur Best. der Gärkraft wurden 20 ccm Hefesaft + 8 g Rohrzucker + 0,2 ccm Toluol unter MEISSELschem Gärverschluß bei Zimmertemp. vergoren u. von Zeit zu Zeit der Gewichtsverlust (CO_2) festgestellt. Es ergab sich, daß bei Anwendung der gleichen Trockenhefe die Gesamtgärkraft innerhalb gewisser Grenzen stets dieselbe ist, daß dagegen die Anfangsgärung vollständig unabhängig ist von der Gesamtgärung. Die Gärungsdauer schwankte zwischen 7 und 23 Tagen. — Die Beststs. der Selbstgärung wurde in gleicher Weise ohne Zuckerzusatz ausgeführt. Entgegen den zahlreichen Angaben der Literatur, daß Hefemacerationssaft glykogenfrei sei und deshalb keine Selbstgärung besitze, wurde bei 11 von 13 untersuchten Hefesäften eine entschiedene Gärung konstatiert. Ob sich untergärige und obergärige Trockenhefen verschieden verhalten, wie weit die Rasse u. sonstige Faktoren, geringfügige Änderungen bei der Herst. der Hefe und des Hefesaftes die Selbstgärung beeinflussen, bedarf noch der näheren Unters. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 63—77. 15/1. 1914 [9/12. 1913]. Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.) GRIMME.

J. Neumann, *Ovomucoid und Metallhydroxyde.* Die Ausfällung des Ovomucoids gelingt nach Vf. relativ einfach durch Erzeugung eines Metallhydroxyds in der betreffenden Eiweißlsg. aus Metallsalz + Lauge. Hauptbedingung für das Gelingen der Rk. sind genaue Hydratbildung und eine der vorhandenen Menge des Eiweißkörpers entsprechende Menge Metallsalz. Es werden nähere Angaben zur Ausführung der Rk. gemacht. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **89**. 149—50. 15/1. 1914. [5/12. 1913]. Mülheim a. Ruhr.) GRIMME.

N. Waterman, *Über die Unterscheidung zwischen Hühner- und Enteneiweiß im Dienste des Handels.* In den letzten Jahren wird viel getrocknetes *Hühner-* und *Enteneiweiß*, hauptsächlich aus China, in den Handel gebracht. Auf rein chemischem Wege läßt sich eine Verfälschung von Hühnereiweiß durch Enteneiweiß nicht feststellen. Zum Nachweis dieser Verfälschung hat der Vf. eine Methode ausgearbeitet, die auf der Präcipitinrk. beruht. Die Technik des Verf. ist folgende: 1. Bereitung der Immunsera. Einige Kaninchen werden gegen Enteneiweiß, andere gegen Hühnereiweiß immunisiert. Die Einspritzungen werden 3-mal intraperitoneal und 1-mal subcutan gemacht in einer Menge von 6—8 ccm in Zwischenpausen von 7—10 Tagen. Wichtig ist, daß das Eiweiß kein Eigelb enthält. Eine Woche nach der letzten Einspritzung werden dem Ohr 20—30 ccm Blut entnommen, welche ca. die Hälfte Serum lieferten. — 2. Titer- und Spezifitätsbest. des Serums. Man bereitet sich eine Stammlsg. von Enten- und Hühnereiweiß in physiologischer Kochsalzlsg. von der Konzentration $^1/_{1000}$. Aus dieser Lsg. macht man Lsgg. von der Verd.: $^1/_{1000}$, $^1/_{3000}$, $^1/_{5000}$, $^1/_{10000}$, $^1/_{20000}$, $^1/_{40000}$, $^1/_{60000}$. Jetzt bestimmt man, mit welcher Lsg. die Antisera noch eine deutliche Rk. geben. Die Ausführung der Rk. geschieht folgendermaßen: In Röhrchen von 0,5 auf 8 ccm gibt man je 0,1 ccm Antiserum. Nun wird vorsichtig aus einer Pipette 1 ccm der Eiweißlsgg. zugegeben, ohne daß sich die Fll. vermischen. Ist das Immunserum wirksam, dann entsteht an der Grenzfläche nach 5 Minuten ein weißer Ring. Die höchste Verdünnung, bei der der Ring entsteht, nach 5 Min. ist der Titer des Serums. Die Spezifitätsgrenze der Sera wird auf ähnliche Weise durch Zugabe des einen Serums zu dem des anderen Eiweißes festgestellt. Im Idealfall wird gar keine Rk. stattfinden. — Gang der Unterss. Das Handelspräparat wird auf $^1/_{1000}$ verd., filtriert u. 2 Verdd. werden hergestellt: eine 2-mal so starke u. eine ebenso starke, wie die Titergrenze (durch Vorverss. festzustellen!).

In je 5 Röhrchen gibt man 0,1 ccm Antihühner- und Antienteneiweißserum. In die ersten 3 Röhrchen gibt man je 1 ccm der 3 Verdd. des Handelspräparates in die folgenden 2 je 1 ccm der reinen Hühnereiweißlsgg. (2-mal und 1-mal so stark wie die Titergrenze). In die Röhrchen 5—8 gibt man 1 ccm der zu untersuchenden Lsgg., in die 2 letzten je 1 ccm Enteneiweißlsg. Nach 5 Min. beobachtet man die Rk. Das Übrige ergibt sich von selbst. Die Resultate sind sehr zufriedenstellend. Der Vf. liefert auf Wunsch die Antisera. (Chemisch Weekblad 11. 120—26. 21/1. Rotterdam.) SCHÖNFELD.

L. Matthieu und **L. Ferré**, *Charakterisierung der Wässerung der Milch durch die vereinfachte Konstante der molekularen Konzentration.* Die molekulare Konzentration der Milch kann man als die relativ konstante Summe der 3 Faktoren: Moleküle des Milchzuckers, der Chloride und der übrigen Krystalloide betrachten. Der letztere Faktor wird bei der Best. der vereinfachten Konstante der molekularen Konzentration, im folgenden mit *CmS* bezeichnet, vernachlässigt und nur die Anzahl an Milchzucker- und Chloridmolekülen berücksichtigt. Diese Konstante *CmS* wird durch die Summe des Gewichtes des vorhandenen Lactosehydrats und des isotonischen Äquivalents der vorhandenen Chloridmenge, berechnet als NaCl, zum Ausdruck gebracht, wobei nach RAOULT 1 g NaCl eine isotonische Äquivalenz von 11,9 g Lactoschydrat besitzt. Die einer Milch bis zu 30 g Lactose herab entsprechenden *CmS*-Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt. Diese „anscheinenden" *CmS*-Werte bedürfen noch einer Korrektion, um zu „wahren" *CmS*-Werten zu werden, denn die Isotonie der Lsg. ist eine Eigenschaft des die Krystalloide gel. enthaltenden Teiles der Milch. Das Volumen der suspendierten Bestandteile (Fett, Casein und Calciumphosphat) ist also von dem Gesamtvolumen der Milch in Abzug zu bringen, wobei dasjenige der Calciumphosphate vernachlässigt werden kann. Diese Korrekturen sind aus einer Tabelle zu entnehmen. — Bei den bereits in Gärung befindlichen Milchproben ist die schon in Milchsäure übergegangene, bezw. in Glucose und Galaktose gespaltene Lactose in üblicher Weise zu ermitteln und in Rechnung zu stellen.

Von 239 Milchproben der Jahre 1912 und 1913 zeigten 224 = 94% für *CmS* Werte zwischen 74 und 79, bezw. 99% Werte zwischen 73 und 79. Vorerst erklären Vff. die Milch der Bezirke Côte-d'Or, Ain u. Saône-et-Loire für gewässert, wenn der *CmS*-Wert auf 71 sinkt, für verdächtig, wenn er zwischen 71 und 74 liegt. (Ann. des Falsifications **7**. 12—21. Januar.) DÜSTERBEHN.

H. Dejust und **A. Constant**, *Nachweis und Bestimmung einiger Kohlenhydrate in der menschlichen Coprologie.* (Forts. von S. 822.) Eine Anleitung zum mkr. und chemischen Nachweis und zur Best. der *Stärke* in den Faeces an Hand bekannter Methoden. Zur quantitativen Best. der Stärke empfehlen Vff. die Gärprobe von STRASBURGER und SCHMIDT unter Benutzung des App. von GOIFFON. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **21**. 28—36. Januar.) DÜSTERBEHN.

L. Grimbert und **M. Laudat**, *Bestimmung der Lipoide im Blutserum.* Die Best. muß unter genauer Befolgung der angegebenen Arbeitsweise ausgeführt werden. — 1. Extraktion. Man versetzt 20 ccm Serum mit 100 ccm 95%ig. A., filtriert nach 6 Stdn. die gefällten Eiweißstoffe in die Papierpatrone des App. von KUMAGAWA und SUTO ab und erschöpft den Inhalt der Patrone in dem genannten App., der im Original abgebildet ist, durch 50—60 ccm 95%ig. A. Die vereinigten alkoh. Fll. engt man durch Dest. auf ca. 30 ccm ein, dampft den Rückstand in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade ein, trocknet den Extrakt einige Stunden bei 50° und erschöpft ihn vollständig durch wasserfreien Ä. Die äth. Lsg. unter-

wirft man in 40 ccm-Röhren der Zentrifugation, dampft die abgegossene Fl. in einer tarierten Schale bei niedriger Temp. ein, trocknet den äth. Extrakt bei 50° und wägt. Man erhält so die Gesamtmenge an Neutralfett, vorgebildeten Fettsäuren, phosphorhaltigen Lipoiden, freiem und gebundenem Cholesterin.

2. Best. des freien Cholesterins. 0,20 g des obigen äth. Extraktes löst man in 10 ccm absol. A., bringt die Lsg. zum Sieden, gibt 10 ccm einer 1%ig., absol.-alkoh. Digitoninlsg. (bei Gelbsucht muß die Digitoninmenge erhöht werden) hinzu, erniedrigt den Alkoholgehalt der Fl. durch (1,5 ccm) W. auf 95%, zentrifugiert den Nd. nach einer Stunde ab, wäscht ihn mit 95%ig. A. und mit Ä. aus, trocknet ihn und wägt. Durch Multiplikation des Gewichtes mit 0,2431 erhält man die in der Probe enthaltene Menge an freiem Cholesterin. Die alkoh. Mutterlauge konz. man auf ca. 20 ccm, gießt den Rückstand noch heiß in 100—150 ccm Ä., mit dem man den eben erhaltenen Waschäther vereinigt hat, entfernt das ausgeschiedene Digitonin nach einer Stunde durch Zentrifugieren, wäscht es mit Ä. nach, destilliert den Ä. ab u. löst den Rückstand zum Zwecke der Verseifung in A.

3. Verseifung. Die obige alkoh. Lsg. erhitzt man 3 Stdn. mit einer Lsg. von 0,20 g KOH in 25 ccm 70%ig. A. am Rückflußkühler, destilliert den A. ab, nimmt den Rückstand in wenig h. W. wieder auf, säuert die Lsg. mit verd. HNO_3 an und schüttelt sie zweimal mit Ä. aus. Die wss. Mutterlauge (A) dient zur Best. des P. Die äth. Lsg. wäscht man sorgfältig mit W. bis zum Verschwinden der sauren Rk., dampft sie ein, trocknet den äth. Extrakt eine Stunde bei 50°, löst ihn in wasserfreiem Ä. wieder auf, zentrifugiert die Lsg., verjagt den Ä., trocknet den Rückstand 4—5 Stdn. bei 50°, um die Farbstoffe unl. zu machen, nimmt ihn in PAe. wieder auf, verjagt das Lösungsmittel, trocknet und wägt. Man erhält so das Gemisch (B) von Fettsäuren und Cholesterin.

4. Best. des veresterten Cholesterins. Man führt die Best. unter Verwendung des eben erwähnten äth. Extraktes entweder nach dem Verf. von Kumagawa oder nach der oben beschriebenen Digitoninmethode aus. Durch Subtraktion der erhaltenen Cholesterinmenge von B gelangt man zur Gesamtmenge (C) der Fettsäuren.

5. Best. der phosphorhaltigen Lipoide (Lecithine). Die obige wss. Mutterlauge (A) dampft man in einem Porzellantiegel ein und glüht den Rückstand gelinde. Die erkaltete M. nimmt man in etwas HNO_3-haltigem W. auf, erhitzt die Fl. zum Sieden, filtriert die Lsg. nach dem Erkalten, gibt sie in ein 50 ccm-Zentrifugenrohr, läßt vorsichtig, ohne zu mischen, 10—20 ccm Molybdänreagens zufließen, rührt nach Ablauf einer Stunde mehrfach um, läßt 5 Stdn. bei 40° stehen, zentrifugiert, wäscht den Nd. zuerst mit W., welches 5% Molybdänreagens enthält, und darauf mit einigen ccm reinem W. aus, trocknet bei 100° und wägt. Durch Division des Gewichtes mit 2,3 erhält man die phosphorhaltigen Lipoide als Distearinsäurelecithin.

6. Berechnung der Fettsäuren. Von der Gesamtmenge der Fettsäuren (C) zieht man die bei der Verseifung der Cholesterinester (ausgedrückt als Ölsäure) und Lecithine (ausgedrückt als Stearinsäure) entstandenen ab. Der Rest besteht aus den vorgebildeten freien Fettsäuren und denjenigen der Neutralfette. Die Ölsäuremenge erhält man durch Multiplikation des veresterten Cholesterins (sub 4.) mit 0,73, die Stearinsäuremenge durch Multiplikation der Lecithine mit 0,689. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 97—104. 1/2.) Düsterbehn.

Emil Abderhalden, *Der Nachweis von freien Aminosäuren im Blute unter normalen Verhältnissen.* Es ist gelungen, im Blute u. im Blutserum *Aminosäuren* nachzuweisen und einige von ihnen zu identifizieren. Das Blut stammte von ganz normalen Schlachttieren. Die Abtrennung der Aminosäuren ist auf verschiedenen

Wegen geglückt. Das Blut wurde in Mengen von 1 l in 15 l sd. dest. W. gegossen, 15 Min. gekocht und darauf 1%ig. Essigsäure unter lebhaftem Rühren zugetropft, bis die Koagulation eine vollständige war. Das Eiweißkoagulum wurde mit W. ausgekocht und mit h. W. in der Reibschale zerrieben. Es wurde versucht, Aminosäuren durch Darst. von Derivaten abzuscheiden, dabei konnte nur *Glykokoll* im Rinder- und Pferdeblut nachgewiesen werden. Bei weiteren Verss. wurden Fällungsmittel verwendet. Mit Quecksilbersulfat wurden Spuren von *Tryptophan* nachgewiesen, durch Fällung des stark verd. Filtrats mit Phosphorwolframsäure basische Aminosäuren, *Lysin*, *Arginin* und *Histidin* waren unzweifelhaft zugegen. Bei der Fällung mit Quecksilberacetat wurde *Prolin* abgeschieden, dessen Cu-Salz sich restlos in absol. A. löst. Sämtliche in A. unl. Aminosäuren wurden durch Kochen ihrer wss. Lsg. mit Kupferoxyd in das Cu-Salz übergeführt. Es gelang, *Leucinkupfer* u. *Valinkupfer* abzutrennen, aus Valinkupfer wurde die Aminosäure durch Zerlegung mit H_2S erhalten. In der Mutterlauge waren unzweifelhaft *Alanin*, *Glykokoll*, *Asparagin-* und *Glutaminsäure* zugegen.

Bei einem Vers. wurde die Estermethode angewandt. Nun gelang es, Glykokollesterchlorhydrat abzuscheiden. Die Mutterlauge wurde mit rauch. HCl gekocht u. eingeengt, es schied sich Glutaminsäurechlorhydrat in größeren Mengen ab. Gleichzeitig wurde an Stelle der Enteiweißung die Dialyse angewandt, diese Methode machte indessen Schwierigkeiten. Die Verarbeitung der Dialysate geschah ebenso wie die der enteiweißten Fll. Identifiziert wurden Prolin, Leucin, Valin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Alanin und Glykokoll. Arginin, Lysin und Histidin wurden in besonderen Verss. nachgewiesen. Die Ausbeuten waren stets sehr gering, mehr als 0,4 g reine Substanz ist von keiner Aminosäure erhalten worden. Neben den Aminosäuren war noch ein Prod. vorhanden, dessen Eigenschaften mit keiner der bekannten Aminosäuren übereinstimmen, es krystallisiert in Nadeln. Aus den Ausbeuten können keine Schlüsse auf die quantitativen Verhältnisse des Vork. von Aminosäuren im Blute gezogen werden. Wahrscheinlich stammt ein Teil der aufgefundenen Aminosäuren aus dem Darm. Indessen hat ein vorläufiger Vers. an hungernden Tieren ergeben, daß höchstwahrscheinlich das Blut nie ganz frei von Aminosäuren ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **88.** 478—83. 23/12. [1/12.] 1913. Physiol. Inst. Univ. Halle a. S.) JUNG.

L. Janke, *Über Tropfpunktbestimmung.* Erwiderung an UBBELOHDE (S. 577). (Seifensieder-Ztg. **41.** 9. 7/1.) SCHÖNFELD.

Utz, *Die Halphensche Reaktion und die Vorschläge zu ihrer Abänderung.* Vf. bespricht eingehend diese Rkk. u. ihre Modifikationen. Statt CS_2 hat Vf. die neuen S-Lösungsmittel Tri- und Tetrachloräthylen, sowie Pentachloräthan geprüft. Die beiden ersteren lösten etwa 0,87% S bei Siedetemperatur auf, Pentachloräthan u. Dichloräthylen lösten in der Siedehitze sogar mehr als ihr Eigengewicht an S auf, von dem allerdings beim Erkalten sich der größte Teil wieder ausschied. Für die HALPHENsche Rk. erwies sich am verwendbarsten Pentachloräthan. Zweckmäßig erhitzt man, um die für Cottonöl charakteristischen Färbungen zu erhalten, 5 ccm Öl, 5 ccm Amylalkohol u. 5 ccm 1%ig. Lsg. von S in Pentachloräthan, statt auf dem Wasserbade, auf einem einfachen Schwarzblech, wobei die Fl. nur ganz schwach im Sieden erhalten wird. Dabei war es gleichgültig, ob Amylalkohol zugesetzt war oder nicht, die Rkk. waren stets feuriger als mit einer Lsg. von S in CS_2 bei den gleichen Cottonölen. Auch ließen sich mit dieser modifizierten Methode noch 1% Cottonöl in Gemischen von Ölen leicht und sicher nachweisen. Der Hauptvorzug der neuen Modifikation besteht aber darin, daß die Feuersgefahr verringert und die sonst unvermeidliche Belästigung durch den bei der Rk. verdampfenden

CS_2 vermieden wird. Ferner kann die Rk. schneller u. auch mit größerer Schärfe eintreten, als bei der bisherigen Ausführungsform der Rk., da man das Rk.-Gemisch auf eine höhere Temp. erhitzen kann. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **20.** 291—95. Dez. 1913. München. Chem. Abt. des Hygien.-chem. Lab. der Kgl. Bayer. Militärärztlichen Akad.) ROTH-Cöthen.

Rob. Jungkunz, *Zur Bestimmung des Wasser- und Fettgehaltes in Butter mittels eines neuen Apparates.* Beim Arbeiten nach der Methode von KREIS zur Bestimmung von Wasser- und Fettgehalt in Butter ist es nicht leicht, den mit Ä. aufzunehmenden Rückstand quantitativ in den KREISschen Kolben zu spülen. Der Vf. hat zur Vermeidung dieses Übelstandes den App., Fig. 18, anfertigen lassen, der aus dem Trocknungsgefäß und dem eingeschliffenen graduierten Röhrchen *B* u. dem eingeschliffenen Stopfen *C* besteht. 3—5 g der Probe werden in das zvuor gewogene Trocknungsgefäß gebracht, welches 2 Stdn. im Wassertrockenschrank erhitzt und wieder gewogen wird. Aus dem Gewichtsverlust kann der Wassergehalt berechnet werden. Durch bloßes Einsetzen des graduierten Röhrchens erfolgt die Ergänzung des Trocknungsgefäßes zum KREISschen Kolben. Der App. wird von der Firma Dr. H. GÖCKEL, Berlin, geliefert. (Chem.-Ztg. **38.** 91. 20/1. Basel.) JUNG.

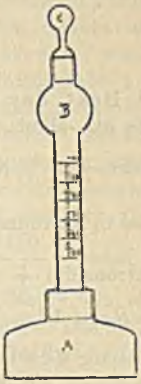


Fig. 18.

Octave Lecomte, *Seifenanalyse.* Als Stammlsg., mit der sämtliche Beststt. ausgeführt werden, dient eine 5%ig. Lsg., hergestellt durch Lsg. von 10 g Seife in 120 ccm W. unter Erwärmen auf dem Wasserbade und nach dem Erkalten auffüllen auf 200 ccm. 1. Wasserbestimmung. Verdampfen von 20 ccm Lsg. in einer Porzellan- oder Silberschale von 8 cm Durchmesser auf dem Wasserbade, trocknen bei 110°. Gewichtszunahme $= e$. $W = 100\,(1 - e)$. — 2. Best. der Asche. Trockenrückstand veraschen, Asche mit 2 ccm 20%ig. Ammoniumcarbonatlsg. durchfeuchten, abdampfen, trocknen und glühen in der Muffel. Gewicht $= f$. Asche $= 100\,f$. — 3. Best. des in 85%ig. A. Unl. In einem 250 ccm-Erlenmeyer versetzt man 180 ccm 95%ig. A. tropfenweise unter beständigem Schütteln mit 20 ccm Seifenlsg. 24 Stdn. stehen lassen, durch ein gewogenes Filter gießen, auswaschen mit 85%ig. A., trocknen und wägen. — 4. Nicht verseifte Fettsubstanz. Schütteln von 80 ccm Seifenlsg. mit 60 ccm wassergesättigtem Ä., 24 Stdn. stehen lassen, äth. Lsg. viermal mit je 10 ccm äthergesättigtem W. waschen, unter öfterem Schütteln mit 20 g wasserfreiem Na_2SO_4 6 Stdn. stehen lassen, Ä. abfiltrieren und Na_2SO_4 mit 40 ccm trocknem Ä. waschen, vereinigte Lsgg. in tarierter Schale an der Luft verdampfen und bei 110° trocknen.

5. Best. des freien Alkalis. Mischen von 20 ccm Seifenlsg. mit 40 ccm W., 10 ccm $^1/_{10}$-n. $BaCl_2$-Lsg. und 5 Tropfen Phenolphthaleinlsg., titrieren mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4. Verbrauchte ccm $= L$. % NaOH $= 2\frac{L}{5}$; % $Na_2O = 1{,}55\frac{L}{5}$. — 6. Bestimmung des Gesamtalkalis. Schütteln von 40 ccm Seifenlsg. mit 40 ccm mit W. gesättigtem Ä. + 10 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4, 1 Stde. stehen lassen, äth. Lsg. viermal mit je 10 ccm mit Ä. gesättigtem W. waschen, vereinigte wss. Lsgg. unter Zusatz von 5 Tropfen Phenolphthaleinlsg. mit alkoh. NaOH vom Titer k titrieren. Verbrauchte ccm $= m$. % NaOH $= 2\,(10 - km)$; % $Na_2O = 1{,}55\,(10 - km)$; % $Na_2CO_3 = 2{,}65\,(10 - km)$. — 7. Best. des durch Fettsäuren gebundenen Alkalis. Äth. Lsg. von Nr. 6 in eine flache Glasschale schütten, Kolben mit je

30 cm Ä. und A. nachspülen, Lsgg. vereinigen und unter Zusatz von 5 Tropfen Phenolphthaleinlsg. mit n ccm NaOH (alkoh.) vom Titer k titrieren. % Gebundene NaOH $= 2kn$; % $Na_2O = 1{,}55\,kn$; % Na $= 1{,}15\,kn$. — 8. Berechnung des kohlensauren Alkalis. Aus den nach 5, 6 und 7 erhaltenen Werten berechnet sich der %-Gehalt an Alkalicarbonaten wie folgt:

$$\text{als NaOH} = 2\left(10 - \frac{L}{5} - km - kn\right); \text{ als } Na_2O = 1{,}55\left(10 - \frac{L}{5} - km - kn\right);$$

$$\text{als } Na_2CO_3 = 2{,}65\left(10 - \frac{L}{5} - km - kn\right).$$

9. Best. der aus den Fettsäuren gebildeten Natronseife. Die neutralisierte äth.-alkoh. Lsg. von Nr. 7 wird abgedampft u. 3 Stdn. bei 110° getrocknet. Gewicht $= p$. % Natronseife $= S = 50\left(p - \frac{g}{2}\right)$. Die Formel ergibt sich wie folgt: $50\,p =$ % Natronseife + % Unverseifbares; % Unverseifbares $= 50\,\frac{g}{2}$; also $50\,p =$ % Natronseife $+ 50\,\frac{g}{2}$. — 10. Berechnung der Fettsäuren. % Fettsäuren $= A = S - 1{,}1\,kn$. — 11. Fettsäureanhydrid $= AA = S - 1{,}55\,kn$. — 12. Berechnung des Ölgehalts. Verseiftes Öl $= Hs = S - \frac{1{,}4}{3}\,kn$; Gesamtöl $= Ht = S + 25\,g - \frac{1{,}4}{3}\,kn$. — 13. Durch Verseifung entstandenes Glycerin % $= 1{,}533\,kn$. — 14. Molekulargewicht des Öles $= \frac{60\,S}{kn} - 28$. — 15. Molekular-Gewicht der Fettsäuren $= \frac{20\,S}{kn} - 22$. — Zum Schluß bringt Vf. eine Tabelle, enthaltend den %-Gehalt an Fettsäuren, das Verhältnis Fett : Fettsäuren und das mittlere Mol.-Gew. für die wichtigsten in der Seifenfabrikation gebrauchten Fette. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Ann. des Falsifications 7. 30—45. Januar. Lyon. Hôpital Militaire d'Instruction des genettes.) GRIMME.

Léon Ronnet, *Die Auslegung der Analysen von Likörweinen.* Vf. schlägt nachstehende einheitliche Auslegung der Analysenwerte von Likörweinen vor, wobei man zwischen *Mistellen* (mit A. versetzten Most) u. *vergorenen Weinen* zu unterscheiden hat. 1. Mistelle. Enthalten Glucose und Lävulose zu gleichen Teilen. Das Verhältnis $\frac{P}{\alpha}$ nähert sich dem Werte 5,2, ist stets über 4,0. ($P =$ g reduzierender Zucker in 1 l, $\alpha =$ Drehung im Saccharimeter bei 15° nach BLAREZ.) P ist stets über 150 g in 1 l, der Gehalt an flüchtiger S. ist sehr gering (0,10—0,25 g in 1 l). Die Best. des durch Gärung gebildeten Alkohols ist unmöglich, statt dessen berechnet man die Menge A., die sich aus dem Zucker bilden kann nach der Formel: Vol.-% A. $= (P - 1) \times 0{,}0562$. Mit dem erhaltenen Werte berechnet man die Verhältnisse $\frac{\text{Alkohol}}{\text{Extrakt}}$ und $\frac{\text{Säure}}{\text{Alkohol}}$, außerdem den Wert Alkohol + Säuren. — 2. Vergorene Likörweine. $\frac{P}{\alpha}$ ist kleiner wie 4,0, der Gehalt an flüchtigen SS. ist erhöht. Der höchstmögliche Alkoholgehalt wird nach der Formel berechnet bei Rotweinen: $\frac{\text{Reduzierter Extrakt} \times 4{,}5}{8}$ oder reduzierter Extrakt $\times$ 0,562, bei Weißweinen: $\frac{\text{Reduzierter Extrakt} \times 6{,}5}{8}$ oder reduzierter Extrakt $\times$ 0,812. —

Vf. gibt Beispiele für den praktischen Wert seiner Berechnungen. (Ann. des Falsifications 7. 28—29. Januar. Reims. Städt. Unters.-Amt.) GRIMME.

Clemens Grimme, *Über die Bestimmung des Schalengehaltes in Baumwollsaatkuchen und Baumwollsaatmehlen.* Vf. bestimmt den Schalengehalt aus dem *Kochrückstand*, der wie folgt gewonnen wird: Kochen von 2 g der feingemahlenen, entfetteten Substanz mit 200 ccm 1%ig. HCl in einem Erlenmeyer von 1 l Fassungsvermögen ½ Stde. unter Rückfluß auf möglichst kleiner Flamme, Kolben mit w. W. auffüllen, Fl. durch ein Asbestfilter absaugen, Rückstand säurefrei waschen, dann dreimal mit A. und einmal mit Ä., inklusive Asbest in Platinschale 1 Stde. bei 105—110° trocknen und wägen. In der Muffel weißbrennen und wieder wägen. Differenz beider Wägungen × 50 = % Kochrückstand. Durch gleichartige Behandlung von Schalen und Kernen der wichtigsten Baumwollsaatprovenienzen wurde der Kochrückstand für schalenfreie Kerne zu 11%, für reine Schalen zu 70% festgestellt. Unter Berücksichtigung dieser Werte ergibt sich für die Berechnung des Schalengehaltes folgende Formel: $x = \frac{(y - 11)\,100}{59}$, wobei x = gesuchter Schalengehalt, y = % Kochrückstand ist. An einer Reihe von selbsthergestellten Mischungen wird die Brauchbarkeit der Methode gezeigt. Die Methode liefert genaue Werte innerhalb einer Latitude von 0,6% nach beiden Seiten. — Der Vergleich der neuen Methode des Vfs. mit der mechanischen Auslese der Schalen, der Methode von GUISELIN (Les Matières grasses 3. 1866) und von FRAPS (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 590; C. **1909**. II. 479) ergab für erstere und letztere recht gute Übereinstimmung; dagegen ergab die Methode GUISELINS ganz unbrauchbare Werte, und zwar, wie Vf. zeigt, weil der Autor bei seiner Methode seine Berechnung auf die Werte für Fett, W. und N von sogenanntem schalenfreien Baumwollsaatmehl stützt. Ein wirklich schalenfreies Mehl existiert im Handel nicht. (Chem.-Ztg. **38**. 137—39. 29/1. Hamburg. Inst. f. angew. Botanik.) GRIMME.

L. Sobel, *Quantitativer Nachweis von Aceton im Harn.* 200—250 ccm Harn werden mit einigen Tropfen HCl versetzt, abdestillieren von 50 ccm, Destillat mit KOH und Jodjodkaliumlsg. versetzen, ausgeschiedenes CHJ_3 auf kleinem Filter sammeln, jodfrei waschen, Filter + Nd. am Rückfluß mit rauchender HNO_3 und $AgNO_3$ erhitzen, gebildetes AgJ nach Verdünnen der Lsg. mit W. abfiltrieren, nach dem Auswaschen mit NH_3 vom Filter lösen und mit HNO_3 wieder ausfällen. Nd. veraschen und mit HNO_3 vorsichtig glühen. AgJ × 0,1171 = Aceton. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **52**. 62—63. 31/1. Basel. Öffentl. Lab. von Dr. E. u. L. SOBEL.) GRIMME.

A. Jolles, *Beitrag zur volumetrischen Harnstoffbestimmung.* Die *Zersetzung des Harnstoffs durch Bromlauge* nach der Gleichung:

$$CO(NH_2)_2 + 3\,NaBr \longrightarrow CO_2 + N_2 + 3\,NaBr + 2\,H_2O$$

verläuft für die Anforderungen der praktischen Analyse genügend vollständig entweder bei Verwendung einer alkalireichen Bromlauge und einer annähernd 2%ig. Harnstofflsg., oder bei Verwendung der verdünnteren Lauge u. Zugabe von Ferricyankalium bei 2—3%ig. Harnstofflsgg. Nach letzterem Verf., das mehr zu empfehlen ist, wird die *volumetr. N-Bestimmung in Harnstofflösungen* zweckmäßig derart durchgeführt, daß man von 2- oder 3%ig. Harnstofflsgg. 2,5 ccm, bei verdünnteren Lsgg. 5 ccm verwendet, dann 5 ccm einer 20%ig. Ferricyankaliumlsg. zusetzt und die Zers. mit 20 ccm einer Bromlauge vornimmt, die aus 150 g NaOH, 25 g Br und 250 ccm W. hergestellt ist. Da die Form des Zersetzungsgefäßes nicht völlig belanglos ist, so wurden sämtliche Verss. mit dem verbesserten *Azotometer* nach

JOLLES-GÖCKEL (vgl. JOLLES, Österr. Chem.-Ztg. [2] **16.** 293; C. **1913.** II. 2074) ausgeführt, dessen Einrichtung und Handhabung im Original beschrieben sind. (Biochem. Ztschr. **57.** 414—19. 28/11. [24/10.] 1913. Wien. Chem.-mikr. Lab. von M. u. A. JOLLES.) FÖRSTER.

Adolf Jolles, *Über den Nachweis der Saccharose im Harn.* Da beim *Nachweis der Saccharose im Harn* die alleinige qualitative Prüfung auf Dextrose mittels der Phenylhydrazinprobe zu Irrtümern Anlaß geben kann, empfiehlt sich zur Sicherstellung der Anwesenheit von Saccharose im Harn die Anwendung der Alkalimethode von JOLLES (Biochem. Ztschr. **43.** 56; C. **1912.** II. 1494), mit der gleichzeitig das Vork. anderer Zuckerarten neben Saccharose festgestellt zu werden vermag. (Biochem. Ztschr. **57.** 420—22. 28/11. [24/10.] 1913. Wien. Chem.-mikr. Lab. von M. u. A. JOLLES.) FÖRSTER.

M. Wagenaar, *Mikrochemische Reaktion des Kaffeins, Theobromins, Theophyllins und deren Derivate mit Sublimat.* Die mikrochemische Rk. mit Sublimat eignet sich zur Erkennung von Purinderivaten mit einer oder mehreren Methylgruppen. Der Nd. besteht bei *Kaffein* aus Krystallrosetten und Sphärolithen; bei *Theophyllin* aus ähnlichen Gruppierungen und bei *Theobromin* aus kleineren Krystallhäufchen. Es lassen sich auf diese Weise mit Leichtigkeit feststellen: 100 μ Kaffein, 100 μ Theophyllin, 50 μ Theobromin. 1 μ Kaffein durch Eintrocknen und Anhauchen des Nd.; 5 μ Theobromin nach Eintrocknen; 10 μ Theophyllin reagieren nach einiger Zeit. In verschiedenen Derivaten dieser Verbb., besonders in solchen, welche als Heilmittel in Betracht kommen, wurde durch diese Rk. der Methylpurinkern festgestellt, z. B. in citras caffeini, valerianas caff. usw. Antipyrinkaffein oder Migränin reagierte nicht. Es gelingt auch, mit Hilfe dieser Rk. die genannten Purinderivate in Pflanzen nachzuweisen. (Pharmaceutisch Weekblad **51.** 23—25. 3/1. Utrecht. Lab. d. Staatsaufsichtsamtes über die Volksgesundheit.) SCHÖNFELD.

Sidney F. Fieselmann, *Chininbestimmung in Tabletten.* Herstellen einer Mischprobe durch Pulvern einer größeren Menge von Tabletten, Schütteln einer geeigneten Menge (je nach garantiertem Gehalt) mit 50 ccm Chlf. und 5 ccm NH_3 20 Min. lang, 12 Stdn. kühl stehen lassen, Fl. abgießen, ungel. mit wenig Chlf. nachwaschen, NH_3 im Scheidetrichter vom Chlf. trennen und letzteres filtrieren. 25 ccm Filtrat auf dem Wasserbade verdampfen, Rückstand in wenig Ä. lösen, in gewogenem Kolben abdampfen u. bei 125° trocknen. (Amer. Journ. Pharm. **86.** 54—56. Februar. Peoria, Ill. SUTLIFF AND CASE CO.) GRIMME.

Charles Simmonds, *Die Bestimmung von Strychnin in Gegenwart von Chinin.* Das Verf. beruht darauf, daß aus saurer Lsg. *Strychnin* mit Kaliumferrocyanid in geringem Überschuß gefällt wird, während *Chinin* erst bei einem größeren Überschuß des Reagenses ausfällt. Um etwa mit dem Strychnin zusammen ausgefälltes Chinin abzuscheiden, ist die Fällung mit dem erhaltenen Alkaloidgemisch zu wiederholen. Das Verf. ist zur Unters. von EASTONs Sirup, von dem 50 ccm 0,5442 g Chinin u. 0,0285 g Strychnin enthalten, ausgearbeitet worden, kann aber auch für andere Gemische beider Alkaloide benutzt werden. Man verfährt wie folgt: 50 ccm des Sirups extrahiert man mit Chlf. u. Ä. nach Zusatz von Citronensäure und NH_3. Die Alkaloide werden gewogen und in 50 ccm 10%ig. H_2SO_4 gel. Dann fügt man 5 ccm 4%ig. Lsg. des Reagenses zu, filtriert nach einigen Stunden ab u. wäscht 3-mal mit je etwa 5 ccm H_2SO_4 aus. Mit etwa 10 ccm 10%ig. NH_3 und etwas W. spült man den Nd. in einen Scheidetrichter u. extrahiert 3-mal mit Chlf., je 15, 10 u. 5 ccm. Aus dieser Lsg. schüttelt man die Alkaloide mit 50 ccm

20%ig. H_2SO_4 aus (3-mal mit je 30, 10 u. 10 ccm). Jetzt wiederholt man das Verf. und verdunstet schließlich die erhaltene Lsg. in Chlf. (gegen Schluß Zusatz von A., um Spritzen zu vermeiden) und wägt das Strychnin nach etwa 1-stdg. Trocknen bei 100°. (The Analyst **39**. 81—83. Febr. 1914. [3/12. 1913.] London. Government Lab.) RÜHLE.

Karl Dieterich, *Kunstbalsam und echter Perubalsam.* Vf. hat es unternommen, dem augenblicklichen Stand der Perubalsamfrage entsprechend, alle *Untersuchungsmethoden*, quantitative u. qualitative, durchzuprobieren, um insbesondere folgendes festzustellen: 1. Inwieweit die jetzt bekannten, nicht im D. A. B. 5 aufgenommenen Untersuchungsmethoden zur Unterscheidung und Identifizierung von echtem und künstlichem Perubalsam nebeneinander dienen können. — 2. Inwieweit die bisher bekannten quantitativen u. qualitativen Untersuchungsmethoden für den Nachweis von künstlichem Balsam im echten brauchbar sind. — 3. Inwieweit speziell die Prüfungsmethoden des D. A. B. 5 für die Identifizierung und Unterscheidung von echtem u. künstlichem Balsam und zum Nachweis von Verfälschungen mit Kunstbalsam brauchbar sind, und welche Vorschläge für eine Neuauflage des Arzneibuches zu befürworten wären. Als Untersuchungsmaterial dienten: echter Perubalsam von GEHE & Co., authentisch echter Hondurasbalsam aus der Sammlung des Vfs., synthetischer Balsam von GEHE & Co., Perugen Dr. EVERS, Balsam. peruvian. artificiale „Chemidento" von HOECKERT u. MICHALOWSKY, sowie Gemische aus 75% echtem Balsam und 25% der genannten Kunstbalsame. Die Resultate waren folgende.

Die quantitativen Methoden sind nicht imstande, einzeln eine Unterscheidung von echtem und künstlichem Balsam, geschweige denn einen Nachweis von Verfälschungen mit Kunstbalsam zu ermöglichen. Dagegen ist man, wenn man alle quantitativen Untersuchungsmethoden nebeneinander ausführt, sehr wohl in der Lage, einerseits den echten Balsam, andererseits den Kunstbalsam als solchen zu identifizieren. Auch der Nachweis größerer Mengen von Kunstbalsam im echten Balsam gelingt auf diese Weise. — Für die Verwertbarkeit der qualitativen Methoden u. der Farbenrkk. zur Identifizierung u. zum Nachweis der Kunstprodd. ergibt sich folgendes. Wertvoll sind die HAGERsche PAe.-Probe, die Löslichkeit in A., Chlf., Chloralhydrat, CS_2, ferner die STORCH-MORAWSKIsche Rk. in den vom Vf. angegebenen Modifikationen, die Zonenrk., die Salpetersäureprobe und einige qualitativen Proben der schweizerischen Pharmakopöe. Diese geben zusammen vorzügliche Handhaben, um Kunstbalsam teilweise zu identifizieren, teilweise in echtem Balsam nachzuweisen.

Zwei Punkte hebt Vf. besonders hervor. 1. Bei allen qualitativen u. Farbenreaktionen soll man zum Vergleich stets einen echten Balsam herbeiziehen. 2. Man darf sich nicht mit quantitativen oder qualitativen Proben allein begnügen, sondern muß, besonders in Zweifelsfällen, möglichst alle zur Verfügung stehende Untersuchungsmethoden zur Anwendung bringen.

Die Prüfungsvorschriften des D. A. B. 5 reichen nicht aus, um Kunstbalsame zu identifizieren und nachzuweisen. Im neuen Arzneibuche wären die jetzigen Prüfungsvorschriften durch die wichtigsten Proben der schweizerischen Pharmakopöe zu ergänzen. Ebenso wäre die HAGERsche PAe.-Probe, die Salpetersäureprobe u. vielleicht auch die Zonenrk. aufzunehmen. — Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **23**. 622—57. [4/12.* 1913.] Helfenberg.) DÜSTERBEHN.

Hans Wolff, *Untersuchung von Harzgemischen.* Die Best. der Löslichkeit und der Konstanten werden nicht in den Harzen selbst, sondern in Extrakten vor

genommen. Zur Best. der Säurezahl sollte die direkte Titration angewendet werden. Der Vf. gibt als Beispiel eine Methode zur Best. von *Kolophonium* in Kopal an. Die Kopalharzmischung wird gepulvert, mit PAe. angefeuchtet und so lange PAe. in kleinen Mengen zugefügt, bis die aufgequollene Harzmasse nichts mehr aufnimmt. Man verreibt mit Sand und extrahiert mit PAe. bis zur Erschöpfung. Alkoh. Lsgg. können direkt extrahiert werden. Man verdampft und bestimmt in einem Teil des Rückstandes Säure- und Verseifungszahl. Ist eine Esterzahl vorhanden, verseift man den Rest mit alkoh. Lauge, verd. mit W., schüttelt das Unverseifbare mit Bzl.-A. aus, säuert an, schüttelt die SS. mit PAe. aus und untersucht den Extrakt. (Farbenzeitung **19**. 1018—19. 7/2. Friedrichstädtisches Öffentl.-chem. Lab. Berlin.) JUNG.

Gerhard Hübener, *Beitrag zur Bestimmung des Kautschuks durch Bromierung.* Vf. berichtigt irrtümliche Auffassungen VAUBELS (S. 919) über die Bromierungsmethoden von BUDDE-AXELROD u. von HÜBENER. (Gummi-Zeitung **28**. 320—22. 28/11. 1913.) ALEXANDER.

J. D. E. Holmes, *Bemerkungen über die Reaktion von M'Fadyean auf Milzbrandbacillen.* Nach Verss. des Vfs. ist es von größter Wichtigkeit für den Ausfall der *Milzbranddiagnose durch Färben mit Methylenblau*, daß die Präparate nicht vollkommen in der Flamme fixiert werden. Man erreicht dies am besten, indem die Objektträger nur 1 Sekunde lang so über die Bunsenflamme gehalten werden, daß die Flamme dieselben nicht direkt berührt. (Bulletin Nr. **36** des Agricultural Research Institute, Pusa. 3 Seiten. 12/2. Sep. vom Vf.) GRIMME.

René Ledent, *Bemerkung über die Daktyloskopie.* Erwiderung an CRISPO (Bull. Soc. Chim. Belgique **27**. 190; C. **1913**. II. 720). (Bull. Soc. Chim. Belgique **27**. 330—33. Dezember 1913.) SCHÖNFELD.

William A. Pearson, *Die physiologische Wertbestimmung der Herztonica.* Eine eingehende Übersicht alles Wissenswerten an der Hand der einschläglichen Literatur. Von Methoden werden vor allem die Frosch-, Meerschweinchen- u. Katzenmethode berücksichtigt, von Herzgiften außer Digitalin auch Strophantus, Scilla, Convallaria und andere. (Amer. Journ. Pharm. **86**. 61—71. Februar 1914. [8/12.* 1913.] Philadelphia. The HAHNEMANN Medical College.) GRIMME.

Technische Chemie.

A. V. Bleininger und **Paul Teetor**, *Die Viscosität von Porzellan*, welche für seine Verglasung von Wichtigkeit ist, wird zweckmäßig gemessen durch die Ausdehnung, welche ein aufgehängtes Stück Porzellan beim Daranhängen von Gewichten erfährt. (Journ. Franklin Inst. **177**. 90—91. Januar.) LEIMBACH.

F. Wüst und **K. Kettenbach**, *Über den Einfluß von Kohlenstoff und Silicium auf die mechanischen Eigenschaften des grauen Gußeisens.* Untersucht wurden Gußeisenproben mit 2—4% Gesamtkohlenstoff und 0,5—3,2% Si, hergestellt durch Zusammenschmelzen von schwedischem Holzkohlenroheisen, schwedischem Hufnageleisen und Ferrosilicium. Für die mechanischen Eigenschaften sind Graphitmenge und -form ausschlaggebend, wobei außer der chemischen Zus. die Art der Abkühlung wesentlich von Einfluß ist. Biegungsfestigkeit, Zugfestigkeit u. Härte nehmen im allgemeinen mit steigendem Graphitgehalt ab. Hoher Graphitgehalt

begünstigt die Erreichung guter Durchbiegung, solange die Biegungsfestigkeit nicht wesentlich vermindert wird. Bei hoher Biegungsfestigkeit und guter Durchbiegung ist auch die Schlagfestigkeit gut. Mit steigendem Gesamtkohlenstoff- und Si-Gehalt nimmt die Festigkeit infolge Vergröberung der Graphitform im allgemeinen ab. Stäbe mit besonders guter Festigkeit haben einen großen Teil ihres Graphits in Form von Temperkohle abgeschieden. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" **11.** 51—54. 8/11. 65—80. 8/12. 1913. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Fritz Emslander, *Die Wasserstoffionenkonzentration im Biere und bei dessen Bereitung.* (Ztschr. f. ges. Brauwesen **37.** 2—5. 3/1.; 16—19. 10/1.; 27—30. 17/1.; 37—41. 24/1. — C. **1913.** II. 2064.) SCHÖNFELD.

Fritz Emslander, *Die Wasserstoffionenkonzentration im Biere und bei dessen Bereitung.* (Vergl. Kolloid-Zeitschrift **13.** 156; C. **1913.** II. 2064.) Die Titration der SS. des Bieres oder der Würze gegen Phenolphthalein oder Lackmus ist nicht exakt. Besser geeignet ist die elektrochemische Meßmethode. In der Brauerei kommen nur schwache SS. in Betracht. Da die Biere höchstens ein $p_H = 4{,}4$ zeigen, also in dem Bereich liegen, der sich bei der Titration bis etwas über den Neutralpunkt ($p_H = 7{,}07$) als eine gerade Linie darstellen läßt, so bietet die Titration des Bieres auf elektrochemischem Wege keine Schwierigkeiten (s. Kurven im Original). Wird z. B. die $H^{\cdot}$-Konz. in 100 ccm Bier bestimmt, 10 ccm $^1/_{10}$-n. Lauge zugesetzt und nochmals die $H^{\cdot}$-Konz. bestimmt, so ergeben die beiden Zahlen in ihrer Verlängerung diejenige Menge Lauge, welche geeignet ist, für den jeweiligen Fall ein $p_H = 7{,}07$ zu erzeugen. Zum besseren Verständnis sind im Original Beispiele angeführt. — Bekanntlich ist Eiweiß imstande, erhebliche Mengen SS. zu binden. Wenn man also zu einer Eiweißlsg. von bestimmter $H^{\cdot}$-Konzentration dialysiertes Eiweiß zusetzt, so wird die meßbare $H^{\cdot}$-Konzentration abnehmen. Aus dem jeweiligen Winkel, gebildet durch die Titrationskurve und Neutrallinie, lassen sich Schlüsse ziehen auf den Eiweißgehalt. Die Zusammenflockung der Eiweißstoffe des Bieres u. das damit verbundene Trübwerden wird am besten durch die den Eiweißteilchen eigene Ladung verzögert; durch weiteren Eiweißzusatz wird diese Ladung zurückgehen, und die Haltbarkeit entsprechend abnehmen. Aus dem Neigungswinkel der Titrationskurve gegen die Neutrallinie ergeben sich also gewisse Anhaltspunkte für die Haltbarkeit des Bieres. — Je geringer der Titrationswinkel eines Bieres, um so mehr Eiweiß ist darin enthalten, das den Charakter einer schwachen Base besitzt, um so größer ist die Rezenz u. Vollmundigkeit des Bieres. (Kolloid-Zeitschrift **14.** 44—48. Regensburg.) SCHÖNFELD.

Dietrich Wiegmann, *Die Vorgänge beim Hopfenkochprozeß nach den Ansichten von G. Jakob.* Eine Nachprüfung der in der „Spezialmonatsschrift für die gesamte Brauerei- und Mälzerei-Betriebskontrolle" erschienenen Arbeit von JAKOB über die Vorgänge beim Hopfenkochprozeß ergab die Unrichtigkeit der angeführten Resultate. Nach JAKOB sind es die Albumine, welche die Oxydierbarkeit bestimmter Hopfenbestandteile beeinflussen; weitere Verss. beschäftigten sich mit dem Einfluß verschiedener Vorbehandlungsart des Hopfens beim Kochprozeß. Aus den Verss. folgte, daß mit der Kochdauer des Hopfens mit der Albuminlsg. der oxydierende Einfluß der Albumine zunahm. (Allgem. Brauer- u. Hopfenzeitung **53.** 2917—20. 15/11. 1913. Lab. der Allg. Brauer- u. Hopfenztg.) SCHÖNFELD.

H. Wolfs, *Über Gersten der Ernte 1913.* Bericht über die Unterss. von 101 Gerstenproben aus bayerischen, 43 aus österreich-ungarischen u. 44 aus anderen Anbaugebieten. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **37.** 5—8. 3/1.) SCHÖNFELD.

F. Schönfeld, *Die Mineralbestandteile des neuen Malzes (1913/14).* (Vgl. S. 304 und früher.) Der Mineralstoffgehalt des Malzes entspricht demjenigen der Würze und Gerste. Ein ganz hervorstechendes Merkmal für die Eigenart des diesjährigen Malzes ist in dem hohen Gehalt an Alkaliphosphorsäure gegeben. Die analytischen Befunde sind in Tabellen zusammengestellt. (Wchschr. f. Brauerei **31**. 37—39. 24/1.) SCHÖNFELD.

K. Müller, *Über die Verwendung von hydrierten Fetten in der Stearinindustrie.* Polemik mit DUBOWITZ (S. 583). (Seifensieder-Ztg. **41**. 8. 7/1.) SCHÖNFELD.

Krumbhaar, *Über Geschwindigkeitsreaktionen in der Fettchemie. III.* (Forts. von Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **20**. 232. 265; C. **1913**. II. 2171.) Im Anschluß an die Unterss. von BORRIES (Beiträge zur Kenntnis des Trocknens von Ölen, Leipzig 1902) und GENTHE (Beiträge zur Kenntnis des Leinöltrockenprozesses, Leipzig 1906) und in ähnlicher Weise wie diese hat Vf. auf volumetrischem Wege den Einfluß der Temp., des Lichts und die Wrkg. verschiedener Katalysatoren auf die Trockengeschwindigkeit polymerisierter Öle zu ermitteln gesucht. Dabei wurden für Öle, in denen 0,6% Kobaltresinat, d. h. etwa 0,03% Kobaltoxyd aufgel. war, folgende Werte erhalten:

Natur des Öles	Von 1 g Öl absorbierte Menge O_2 in ccm von 20° und 760 mm nach Stunden													
	1/2	1	1 1/2	2	2 1/2	3	3 1/2	6 1/2	7 1/2	8 1/2	9 1/2	10 1/2	25	50
Rohes Leinöl	34	84	132	172	199	224	235	281	286	—	—	—	—	—
	—	62	93	122	132	156	180	264	288	299	308	315	—	—
20 Stdn. bei 200° erhitzt	56	98	134	181	200	227	239	301	330	343	350	—	—	—
	41	91	128	175	206	225	244	311	326	336	344	355	—	—
40 Stdn. bei 200° erhitzt	43	77	107	146	169	201	212	243	249	256	266	—	—	—
15 Stdn. bei 260° erhitzt	34	71	101	123	141	163	177	—	231	234	246	250	318	394
30 Stdn. bei 260° erhitzt	37	74	111	130	151	172	187	226	243	254	258	—	—	—
10 Stdn. bei 300° erhitzt	14	31	42	51	60	68	75	—	108	111	114	120	163	217.

Aus den graphisch dargestellten Versuchsergebnissen ersieht man, daß das rohe Leinöl eine Sonderstellung einnimmt, daß aber der Trockenverlauf bei erhitztem Leinöl ganz regelmäßig mit zunehmender Dauer und Temp. des Erhitzens sich ändert, doch muß bezüglich dieser Resultate auf das Original und das betreffende Kurvenbild verwiesen werden. — Behufs gewichtsanalytischer Verfolgung des Leinöltrockenprozesses — bei den bisherigen Verss. wurden die entweichenden flüchtigen Prodd. nicht beachtet u. daher zu niedrige Sauerstoffzahlen erhalten — benutzte Vf. die folgende Apparatur: In einem U-Rohr befindet sich auf Filtrierpapier in dünner Schicht ausgebreitet Leinöl mit 0,6% Kobaltresinat; das Rohr selbst ist in einem Wasserbade, das auf 30° eingestellt ist. Durch das Rohr wurde während des Vers. ein langsamer Strom vorher getrockneter, von CO_2 befreiter Luft geleitet. Wurde der Vers. abgebrochen, so wurde die Luft durch reinen N verdrängt u. das Rohr durch Glashähne geschlossen. Nach dem Leinölrohr passiert der Gasstrom zunächst ein stark erhitztes Rohr mit CuO, in dem die noch nicht völlig oxydierten flüchtigen Reaktionsprodd. zu CO_2 und W. verbrannt wurden, die dann in einem $CaCl_2$- und Natronkalkrohr absorbiert werden. Die Gewichtszunahme des Leinölrohres gibt die Menge des aufgenommenen O, vermindert um die Menge der flüchtigen Oxydationsprodd. Nach diesen wie den früheren volumetrischen Verss. setzt die O-Absorption sogleich mit größter Stärke ein, um allmählich immer mehr abzunehmen, bis nach 18 Stdn. Gewichtskonstanz und nach 22 Stdn. Gewichtsabnahme eintritt. Die Konstanz erklärt sich daraus, daß die

Zunahme infolge O-Anlagerung der Abnahme infolge des Verbrennungsprozesses gleich geworden ist. Dieser überwiegt schließlich und ruft die Gewichtsabnahme hervor. Jedenfalls erfolgt während des Trockenprozesses keine einfache O-Anlagerung, sondern vom ersten Augenblick an bilden sich reichlich flüchtige Spaltungsprodd., die nach erfolgter Trocknung wahrscheinlich infolge eines langsamen Oxydationsprozesses dauernd weiter entstehen. Nach dieser Methode gelingt es, exakt die O-Zahlen von Ölen zu bestimmen; die Menge des vom Öl aufgenommenen O ist darnach gleich der Zunahme des Ölrohrs, vermindert um die Menge C und H, die sich aus der Gewichtszunahme des $CaCl_2$- u. des Natronkalkrohrs berechnen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **20.** 287—91. Dez. 1913. Lab. der Firma HERBIG-HAARHAUS, Lackfabrik, Köln-Bickendorf.) ROTH-Cöthen.

Felix Fritz, *Parakautschukbaumsamenöl.* Dieses Öl vom Imperial Institute in London ließ sich infolge seiner guten trocknenden Eigenschaften zur Linoleumfabrikation verwenden; es ließ sich ohne Schwierigkeiten in einen dem Leinöllinoxyn zum Verwechseln ähnlichen Zustand überführen. Das goldgelbe, schwach grünlich fluorescierende Parakautschukbaumsamenöl von leinölartigem Geruche hatte $D.^{18}$ 0,9219, WIJSsche Jodzahl 140,4—141,1, VZ. 193,6, Kp. etwa 280°, Glyceringehalt 9,4%. Es liefert mit Acetanhydrid und einem Tropfen konz. H_2SO_4 eine olivgrüne Färbung. Bei der Trennung der festen von den fl. Fettsäuren durch Behandlung der Bleisalze mit Bzl. bei 10° wurden etwa 74,8% fl. Fettsäuren (Jodzahl 155,2) und 16,5% feste Fettsäuren erhalten. Ein an der Luft oxydiertes Parakautschukbaumsamenöl, das noch ziemlich weich war, enthielt, nach FAHRIONS Petroläthermethode analysiert, 55,2% nicht oxydierte Fettsäuren mit der Jodzahl 91,8, 37,5% oxydierte u. 3,4% wasserl. Öle. Ein noch weiter oxydiertes, trockenes, zerreibliches Öl ließ sich in 32,6% nicht oxydierte Fettsäuren mit Jodzahl 43,9 und in 52,7% oxydierte Fettsäuren zerlegen. Beim Erhitzen des Öls mit 1% metallischem Mg auf 200—210° tritt Lsg. ein; nach erfolgtem Abkühlen erstarrt das Öl zu einer goldgelben, durchsichtigen, wenig klebenden M. Das Öl zeigt also dieselbe Rk. wie Lein-, Sojabohnen-, Hanf-, Niger- u. Perillaöl. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **20.** 295. Dez. 1913. Triest.) ROTH-Cöthen.

C. Lüdecke, *Carnaubawachs.* Dieses Wachs, das 1863 zum ersten Male in größeren Mengen nach England kam, wird heute, trotz der inzwischen aufgekommenen Ersatzprodd., wie Montan- und Candelillawachs, allgemein verwandt. Verfälschungen ist das Carnaubawachs bei seiner großen Einheitlichkeit u. seiner großen Härte kaum ausgesetzt; Vf. konnte nur solche mit Harz und Paraffin beobachten. Durch derartige Zusätze ist der F. des Wachses ganz wesentlich herabgesetzt, was sich schon äußerlich durch geringere Sprödigkeit und eine gewisse Klebrigkeit zu erkennen gab. Eine Erniedrigung der Säure- und Verseifungszahl bei n. Verhältniszahl deutet auf einen Paraffin-, bezw. Ceresinzusatz, eine Erhöhung der Säurezahl und Erniedrigung der Verhältniszahl auf einen Harzzusatz. Andere Verfälschungen mit Montan-, Schellackwachs sind wohl nur sehr selten, andererseits auch leicht durch Färbung, Geruch usw. zu erkennen. Ganz neuerdings wird zwar Candelillawachs als Zusatz zu Carnaubawachs verwandt, ja ersteres sogar als mexikanisches Carnaubawachs in den Handel zu bringen versucht. Vf. bespricht eingehend das Vork. von Carnaubawachs auf den Blättern der Carnaubapalme, seine Gewinnung, die verschiedenen Sorten usw. Zur Erzeugung von 100 kg Carnaubawachs sind 1200—1400 Palmblätter erforderlich; 1912 wurden aus Brasilien über $3^1/_2$ Millionen kg Carnaubawachs ausgeführt. F. des rohen Wachses ist $>83°$ (E. 80°), steigt mit zunehmendem Alter, z. B. bis über 86°, aber nicht bis, bezw. über 90°, wie manchmal in der Literatur angegeben wird. Die helleren Quali-

täten schm. etwas niedriger als das dunklere Carnaubawachs fettgrau, das etwas höher schm. als Carnaubawachs courantgrau. Zur Feststellung des für die Erkennung etwaiger Verfälschungen sehr wichtigen F. bedient man sich zweckmäßig des SHUKOFFschen App., oder man verfährt in folgender Weise: Das Wachs wird vorsichtig in einer halbkugeligen Schale auf dem Wasserbade geschm., in das fl. Wachs ein in $^1/_5{}^0$ geteiltes Thermometer kurz eingetaucht, dieses sofort herausgezogen, wobei sich auf der Quecksilberkugel eine dünne Schicht Carnaubawachs gebildet hat. Über den unteren Teil des Thermometers wird mittels eines durchlochten Korkes ein Reagensglas gestülpt, dieses in ein $^3/_4$ mit W. gefülltes Becherglas gehängt, das auf einer Drahtflamme über direkter Flamme vorsichtig erhitzt wird. Als Kontrolle für die Richtigkeit des ermittelten F. wird noch vorteilhaft der E. am rotierenden Thermometer bestimmt. Wegen der Einzelheiten dieser Bestst. sei auf das Original verwiesen. Auch die Methode von KRÄMER-SARNOW zur Best. des Erweichungspunktes von Asphalten eignet sich für Carnaubawachs, doch liegt der so ermittelte F. meist 1—2° niedriger als bei den vorher beschriebenen Methoden.

D. des gereinigten Carnaubawachses ist im Mittel 0,992 (Candelillawachs 0,970, Bienenwachs 0,965, Japanwachs 0,960—0,975, Montanwachs 0,920—0,970); Vf. beschreibt die Best. der D. (Pyknometermethode ist nicht anwendbar), des Schmutzes, der Asche und des W. Die wichtigste Prüfung auf Reinheit des Carnaubawachses ist neben der Härtebest. die Ermittlung der Säure- und Verseifungszahl, die Vf. nach einem besonderen Verf. in Anlehnung an die Methode von R. BERG (Chem.-Ztg. **33**. 885; C. **1909**. II. 1003) und BOHRISCH und KÜRSCHNER feststellt. Für Carnaubawachs und die in Betracht kommenden Verfälschungen gibt Vf. folgende Werte an:

	Carnauba-wachs	Montan-wachs	Candelilla-wachs	Harz	Japan-wachs	Stearin-säure
Säurezahl . .	6—10	22—36	13—18	146—180	19—24	195—200
Verseifungszahl	70—86	60—84	50—60	168—195	214—224	195—200
Verhältniszahl .	7,6—10,7	1,3—1,7	2,3—2,8	0,08—0,15	8,3—10	—

Die WEINWURMsche Probe gibt bei Carnaubawachs keine zuverlässigen Resultate, auch die zum Nachweis von Paraffin benutzte Methode von BUISINE-AHRENS-HETT zeigt schwankende Ergebnisse. Zur Best. des Unverseifbaren empfiehlt Vf., 5 g des zu prüfenden Carnaubawachses mit 2 g Olein (dessen Unverseifbares natürlich vorher bestimmt oder entfernt werden muß), mit 5 g NaOH, 10 g W. und 30 g Spiritus in einem geräumigen Erlenmeyer am Rückflußkühler 2 bis 3 Stdn. lang über kleiner Flamme zu kochen. Der Kolbeninhalt wird dann in einer geräumigen Schale nach Zugabe des zum Ausspülen des Kolbens benutzten A. eingedunstet und nach Zusatz von 2 g $NaHCO_3$ und Vermischen mit 20 g ausgeglühtem scharfen Sand bis zur Gewichtskonstanz zur Trockne eingedampft. Der gepulverte Trockenrückstand wird im Soxhletapp. mit niedrigsd. PAe. bis zur Erschöpfung extrahiert und der PAe.-Rückstand gewogen. Beträgt dieser mehr als 55%, so kann das Mehrgewicht, je nach dem F. des Extraktes, als Paraffin-, bezw. Ceresinzusatz angenommen werden.

Carnaubawachs besteht der Hauptsache nach aus Cerotinsäuremyricylester, Cerylalkohol, Myricylalkohol, Carnaubasäure, sowie geringen Mengen Cerotinsäure, Oxysäuren und einem KW-stoff, F. 59°. Der Hauptwert des Carnaubawachses liegt in seinem hohen Härtungsvermögen, da es bereits in sehr geringen Mengen den F. anderer Wachsmassen zu erhöhen vermag; auch wird die M. durch einen Carnaubawachszusatz im Gefüge fester u. härter. (Seifensieder-Ztg. **40**. 1237—38. 12/11. 1274—75. 19/11. 1302—3. 26/11. und 1327—28. 3/12. 1913. Biebrich a. Rh.)

ROTH-Cöthen.

Robert Jungkunz, *Über perborathaltige Waschpulver und ihre Analyse.* Die Zusammensetzung der *Perborate* des Handels entspricht nicht immer der Formel $NaBO_3 \cdot 4H_2O$. Bei der üblichen Bestimmungsmethode wird der gefundene Gehalt an aktivem O auf $NaBO_3$ umgerechnet. Dies ergibt beträchtliche Fehlerbeträge; es soll deshalb auch eine Borbestimmung ausgeführt werden. Bei Anwendung der acidimetrischen B-Bestimmungsmethode von JÖRGENSEN sind, speziell bei *Waschpulver*, folgende Punkte zu beachten: 1. Abwesenheit von CO_2; 2. kleines Volumen der zu titrierenden Lösung; 3. Abwesenheit von Phosphaten. Versuche mit reiner Borsäure ergaben, daß die besten Farbenumschläge mit $^1/_4$-n. NaOH erhalten werden. Mit Mannit (zur Aktivierung der Borsäure) (vergl. WINDISCH, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **9**. 641) erhielt der Verfasser bessere Resultate, als mit Glycerin. Die orientierenden Versuche ergaben folgende Arbeitsweise zur Isolierung der Borsäure aus den Waschpulvern (d. h. Entfernung der Fettsäuren usw.). 15—20 g Waschpulver werden in einem 400 ccm-Kolben mit HCl (3 Tle. konz. HCl, 1 Tl. W.) bis zur Rotfärbung mit Methylorange übergossen. Nach Abscheidung der Fettsäuren werden 100 ccm Alkohol zugesetzt und eine Stde. geschüttelt. Nach Wägen des Kolbens werden 55 ccm abfiltriert. 50 ccm des Filtrats werden in einem tarierten 100 ccm-Kolben mit W. aufgefüllt (zur Abscheidung der durch den A. gel. Fettsäuren). Um ein klares Filtrat zu bekommen, gibt man 0,5—1 g Kieselgur, schüttelt und filtriert. In 20 ccm des Filtrats wird nach Neutralisation mit $^1/_4$-n. NaOH die Borsäure titriert. Zur Aktivierung dieser genügen 1,5—2 g Mannit. Die Best. des aktiven O erfolgt am besten nach dem Kieselgurverf. (LITTERSCHEID u. GUGGIARI); dem Verf. der „Einheitsmethoden" haften Mängel an: Mehrverbrauch an $KMnO_4$, es darf nur eine kleine Substanzmenge zur Best. angewandt werden. (Seifensieder-Ztg. **41**. 4—6. 7/1.; 26—27. 14/1.)
SCHÖNFELD.

Julius Hübner, *Ein Beitrag zur Geschichte des Färbens.* Abriß einer Geschichte der Färberei von den ältesten Quellen (Ägypten) bis zum 17. Jahrhundert. (Journ. Soc. Chem. Ind. **32**. 1043—53. 29/11. [7/11.*] 1913. Manchester. Victoria-Univ. Städt. Technologie-Schule.) HÖHN.

F. H. Thies, *Über die Erkennung beginnender Oxydation. Beitrag zur Analyse der Bleichflüssigkeiten auf ihren Effekt.* Stärkere Oxydation der Faser beim Bleichen verursacht deutliche, mit der Oxydationswirkung stetig steigende Festigkeitsabnahme, so daß bis zu den Genauigkeitsgrenzen der Kupferzahlen die fortschreitende Schwächung der Faser beim einmal einsetzenden Angriff durch die Bleichflüssigkeit einen direkten u. einfachen Maßstab bildet. Schwächere Oxydationswirkungen lassen sich durch colorimetrische Unters. der mit Methylenblau (infolge B. von Oxycellulose) angefärbten Kattune genau verfolgen; als Vergleichsobjekte dienen Kupferlsgg. u. mit $CuSO_4$ aus ammoniakalischen Kupferlsgg. gefällte u. abgesetzte Ndd. (Färber-Ztg. **24**. 525—27. 15/12. 1913.) HÖHN.

A. W. Davison, *Färbeversuche.* Die Unters. hat hauptsächlich den Einfluß von Säuren, Alkalien, Neutralsalzen, Seife und Beizen auf *saure* u. *basische Farbstoffe* und damit hergestellte Färbungen zum Gegenstand. — Die Vermehrung der Affinität saurer Farbstoffe zur Faser durch Acidität der Flotte gegenüber neutraler und besonders alkal. Rk. und der umgekehrte Effekt bei basischen Farbstoffen zeigt sich auf Wolle besonders deutlich bei Säure- und Smaragdgrün, auf Baumwolle bei Echtgrün u. Safranin; ausgesprochene Unterschiede zwischen dem färberischen Verhalten in saurer und alkal. Lsg. zeigen auf Wolle ferner Echtgrün, Echtblau, Säureviolett, Crocinorange, Krystallponceau, Chrysoidin, Safranin u. Methylenblau, auf Baumwolle Säureviolett, Cerceinorange und Smaragdgrün. Natriumsulfat ver-

schlechtert das Aufziehen bei sauren und fördert es bei basischen Farbstoffen, besonders deutlich auf Wolle bei Säuregrün, Echtblau, Croceinorange, Viktoriablau, Chrysoidin u. Safranin, auf Baumwolle bei Benzopurpurin; der Einfluß der Natriumsulfatkonzentration tritt auf Wolle bei Brillantblau und Safranin, auf Baumwolle bei Safranin besonders deutlich zutage.

Aus Aluminiumsulfat gefällte Tonerde absorbiert Echtgrün, Säuregrün, Croceinorange, Smaragdgrün, Thioflavin, Chrysoidin und Safranin praktisch nicht, Echtblau und Viktoriablau sehr wenig; andererseits werden Echtgrün, Säuregrün und Croceinorange durch aus Aluminiumacetatlsg. gefällte Tonerde beträchtlich, Smaragdgrün und Chrysoidin nicht adsorbiert. Die Adsorption saurer Farbstoffe durch Tonerde wird durch Na_2SO_4 verringert. In Ggw. von Calciumacetat aus Aluminiumacetet gefällte Tonerde adsorbiert Echtgrün und Croceinorange stärker, Säuregrün schwächer; die Lacke setzen sich aus calciumhaltigen Lsgg. rascher ab. Verd. Lsgg. von Alizarin, Alizaringrün, Benzoorange, Cörulein und Säureviolett werden durch Tonerde aus Aluminiumsulfat praktisch vollständig entfärbt; Tonerde aus Acetat entfärbt konzentriertere Lsgg. — Tannin u. Brechweinstein schlagen in Ggw. von NH_4Cl, das zur Fällung der Hydrosole notwendig ist, Echtgrün, Säuregrün, Säureviolett, Croceinorange, Alizaringelb, Echtblau, Smaragdgrün, Viktoriablau, Thioflavin, Chrysoidin und Safranin praktisch vollständig in Form wasserbeständiger Lacke nieder. Mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle färbt sich mit Thioflavin, Chrysoidin, Safranin und Alizaringelb gut, mit Echtblau, Echtgrün, Säuregrün, Säureviolett u. Croceinorange weniger wasserecht. — Geseifte Baumwolle nimmt Smaragdgrün, Viktoriablau, Thioflavin, Chrysoidin und Safranin weniger vollständig, aber waschechter als ungeseifte auf. Weitere Steigerung der Waschechtheit erfolgt durch Vorbehandlung der Baumwolle mit Seife u. Alaun. (Journ. of Physical Chem. **17**. 737—54. Dezember 1913. CORNELL-Univ.) HÖHN.

Ernest Stütz, *Der Freibergerprozeß zum Appretieren von Druckkattunen.* Vf. tritt für das Appretieren der Druckkattune mit Nitraten ein, wie es FREIBERGER (vgl. Färber-Ztg. **24**. 293. 317; C. **1913**. I. 1626) vorgeschlagen hat. (Journ. Franklin Inst. **177**. 75—88. Januar.) LEIMBACH.

Oskar Prager, *Die Metallresinate und Metalloleate als Trockenstoffe.* Der Vf. bespricht die unter dem Namen Trockenstoffe, Firnispräparate usw. bekannten Metallverbb. der trocknenden Fett- u. Harzsäuren, ihre Bedeutung zur Erzeugung der Firnisse. Die Eigenschaften, die Zus., welche diese Stoffe haben müssen, wenn sie ihren Zweck als Trockenstoffe erfüllen sollen, sind ausführlich beschrieben. Die Arbeit enthält ferner eine Reihe von in der Praxis bewährter Vorschriften über die Bereitung von Bleiresinat, Bleilinoleat, Mn-Resinat usw. (Seifensieder-Ztg. **41**. 11 bis 12. 7/1.; 35. 14/1.; 62. 21/1.; 90—92. 28/1.) SCHÖNFELD.

Stan. Ljubowski, *Der Faktis.* Bericht über die Zus., Eigenschaften u. Darst. der verschiedenen *Faktisarten.* (Seifensieder-Ztg. **41**. 10—11. 7/1. 34—35. 14/1.) SCHÖNFELD.

G. Hübener, *Über die Oxydation von Kautschuk.* Im Gegensatz zu KIRCHHOF (Kolloid-Zeitschrift **13**. 49; C. **1913**. II. 1147), der wie BARY, SPENCE, HINRICHSEN u. KINDSCHER, die Gesamtmenge des durch Aceton nicht extrahierbaren Schwefels als Vulkanisationsschwefel ansieht, ist Vf. mit anderen Autoren (vgl. hierzu auch ALEXANDER, Chem.-Ztg. **36**. 1289; C. **1913**. I. 25) der Meinung, daß der nicht an Kautschuk gebundene Schwefel nach der Vulkanisation durch Aceton aus den Vulkanisaten nur zum Teil extrahiert werden kann. Die geringen Abnahmen des

Schwefels durch die Oxydation bei den Verss. KIRCHHOFs und die dadurch gebildeten geringen Mengen aceton- und alkalilöslicher Bestandteile lassen auf eine unvollständige Oxydation des Kautschuks schließen. Durch die geringe Oxydation ist dem Aceton wieder die Möglichkeit gegeben, auf einen kleinen Teil des Schwefels lösend einzuwirken. KIRCHHOF ist der Ansicht, daß der Schwefel, der infolge Lösung oder Adsorption durch Aceton nicht extrahierbar ist, nach der Oxydation, da diese eine weitgehende Aufhebung des kolloidalen Zustandes bewirkt, durch Aceton extrahiert werden und dadurch nachweisbar sein müßte. Wäre aber die Oxydation vollständig, so wäre auch der gesamte, an Kautschuk nicht gebundene Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert u. als solcher überhaupt nicht mehr vorhanden. Eine Extraktion mit Aceton muß deshalb entgegen der Ansicht KIRCHHOFs ein negatives Ergebnis haben. Wenn bei den Verss. KIRCHHOFs auch nach der Oxydation eine geringe Menge Schwefel durch Aceton extrahierbar war, so beweist dies nur, daß die Oxydation unvollständig war.

Ferner berichtet Vf. über Verss., auch mit Hartkautschuk, die von KIRCHHOF aus der Unters. von Weichkautschukproben gezogene Schlußfolgerung nachzuprüfen, daß beim vulkanisierten Kautschuk ein Drittel des Vulkanisationsschwefels durch Bromwasser zu Schwefelsäure oxydiert wird, während zwei Drittel an Kautschuk gebunden bleiben. Nach den Ergebnissen der Verss. HÜBENERs ist anzunehmen, daß besonders bei Hartkautschuk nur sehr wenig des freien Schwefels durch Aceton extrahierbar ist, u. daß sich eine Verb. $C_{10}H_{16}S_3$ nicht nachweisen läßt. (Gummi-Zeitung **28**. 237—39. 14/11. 1913.) ALEXANDER.

P. Heermann, *Zur Theorie der Seidenbeschwerung.* Vf. weist LEY (Chem.-Ztg. **36**. 1405. 1466; C. **1913**. I. 1475) verschiedene Unstimmigkeiten in Theorie u. Beobachtung nach. Bei Erklärung der Alkaliabnahme der Phosphatbäder u. Säureab- oder -zunahme der Pinkbäder hat LEY vor allem die Absorptionswirkung der Seide nicht berücksichtigt, die auch bei erschöpfendem Auswaschen Verschleppung von Säure in alkal. Bäder oder umgekehrt bewirkt. Vf. steht nach wie vor auf dem Standpunkt, daß in neutralen und reinen Bädern ($SnCl_4$ und Na_2HPO_4) und bei vollständig neutralen Seiden, die also weder Säure an alkal., noch Alkali an saure Bäder abzugeben vermögen, die Basizität durch den Beschwerungsprozeß als solchen unverändert bleibt. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **31**. 289—301. 1913. Abteil. f. papier- u. textiltechn. Prüfungen.) HÖHN.

J. H. Paterson und **R. E. Forbester**, *Die fraktionierte Destillation gemischter Fichtenhölzer.* Zweck der Verss. war die Ausarbeitung eines Verf. zur technischen Verwertung von Nadelholzabfällen, besonders pitch-pine-Holz, durch trockene Dest. Das Material wurde in einer zylindrischen Eisenretorte zunächst binnen 10—15 Stdn. von ca. 120 auf 200°, schließlich auf 400° erhitzt, wobei die Destillate gesondert gesammelt wurden. — Das wss. Destillat enthält außer Essigsäure, Methylalkohol und Aceton Aldehyd- und Ketonkörper, die sich rasch zu braunen Harzen kondensieren. Das erhaltene Terpentinöl ist wertvoll und von amerikanischem Terpentin praktisch nicht zu unterscheiden. — Der schwere Teer enthält 9,5% Phenole, 10% Basen, 36% KW-stofföle und 25,5% Pech. Die Phenole bestehen hauptsächlich aus Monophenolen und Kreosol; die KW-stoffe enthalten geringe Mengen von Paraffinen und höheren Alkoholen und scheinen hauptsächlich aus Pinen und seinen Homologen zu bestehen. — Die Hauptschwierigkeit des Verf. ist die durch die geringe Wärmeleitfähigkeit des Materials bedingte lange Dauer der Dest. (Journ. Soc. Chem. Ind. **32**. 1053—55. 29/11. [15/10.*] 1913.) HÖHN.

Emil Heuser und **Rudolf Sieber**, *Über die Einwirkung von Chlor auf Fichtenholz.* Die *Chlorierung von Holz* verläuft wie die der Jute innerhalb gewisser

Grenzen ohne nebenhergehende Oxydation der Cellulose. Es gelingt jedoch nicht, durch nur einmaliges Chlorieren eine ligninfreie *Cellulose* zu erhalten, bezw. alles *Lignin* in Chlorid überzuführen; dies wird erst möglich, wenn man nach je $^1/_2$—1-stdg. Chlorieren das gebildete Ligninchlorid mit Natriumsulfitlsg. auswäscht, bis die für letzteres Reagens charakteristische Braunrotfärbung ausbleibt. Zur *Best. der Cellulose* in Holz chlorieren die Vff. 4 mal nach RENKER und bleichen schließlich kurz mit 0,2%ig. Permanganatlsg. — Das verwendete Fichtenholz enthielt im Mittel 12,05% Feuchtigkeit, 0,2% Asche, 1,24% Harz und Fett, 58,16% Cellulose. Nach jeder Unterbrechung der Chlorierung wurden die vorhandene HCl, die Gewichtsabnahme des Holzes, das Verhalten der Fasermasse zu Ligninreagenzien und ihr Gehalt an Oxycellulose durch Anfärbung mit Methylenblau festgestellt, ferner der Zustand der Fasermasse mkr. geprüft; schließlich wurden auch die gesamte bei dem Prozeß freiwerdende HCl auf einmal und die gesamte Chloraufnahme des Holzes bestimmt und verglichen.

Die B. der HCl geht entsprechend der Gewichtsabnahme der Fasermasse vor sich, und zwar verläuft die Rk. in ihrem ersten Teil außerordentlich schnell, derart, daß schon nach $^1/_2$ Stde. der Hauptteil der HCl erzeugt ist; bis zum Ende der 2. Stde. sind Salzsäureproduktion und Gewichtsabnahme noch merklich, von da ab verläuft die Rk. nur noch sehr langsam. *Oxycellulose* entsteht während der normalen Chlorierung nur in sehr geringen Mengen, merklich erst nach Entfernung des Lignins; nach $10^1/_2$-stdg. Chlorierung ist fast alle, nach $22^1/_2$ Stdn. alle Cellulose umgewandelt. — Mit Phloroglucin- und Anilinsulfatlsg. gibt die Faser schon nach $^1/_2$-stdg. Chlorierung keine Rk. mehr, während die übrigen Ligninreaktionen mit Ausnahme der wenig zuverlässigen Ferroferricyanidreaktion und die Gelbfärbung mit Chlorzinkjodlsg. u. Mk. erst nach 2-stdg. Chlorierung verschwunden sind. Die Rkk. mit Phloroglucin und Anilinsulfat sind nicht als typische Ligninreaktionen anzusehen, sondern sind offenbar auf Verunreinigungen des Lignins, die in kleineren Mengen als das eigentliche Lignin im Holz vorkommen, zurückzuführen. *Typische Ligninreaktionen* sind die MÄULEsche Rk., die auf eine Chinonform des Lignins schließen läßt, die Gelbfärbung mit Cl, die Schwarzfärbung mit konz. H_2SO_4, die Gelbfärbung mit Chlorzinkjodlsg. u. Mk. und bis zu einem gewissen Grad auch die Ferroferricyanidreaktion.

Bei der Chlorierung von Fichtenholz wird zur B. von HCl mehr Cl verbraucht, als das Holz aufnimmt. Da die wirklich vorhandene HCl der Gesamtacidität entspricht und nicht etwa organische SS. beigemengt enthält, ist anzunehmen, daß ein großer Teil des Lignins unter Verbrauch von Cl der Oxydation und dem Zerfall unterworfen wird. — Zur Isolierung des „*Holzligninchlorids*" wurde die gechlorte Holzmasse mit absol. A. extrahiert, der Extrakt im Vakuum auf dem Wasserbad stark eingeengt und in wenig Eiswasser gegossen; Ausbeute 7,1% (bezogen auf völlig trockenes Holz) eines gelben, flockigen Nd., getrocknet amorphes, dunkelgelbes Pulver; Zus. im Mittel 47,03% C, 4,59% H, 22,66% Cl, nicht in Einklang zu bringen mit der *Ligninformel* $C_{40}H_{42}O_{11}$ KLASONS. Die geringe Ausbeute deutet wie der Chlorverbrauch auf teilweisen, oxydativen Abbau des Lignins zu wasserlöslichen Prodd. — Verss., das gechlorte Prod. zu Pyrogallolderivaten zu reduzieren, blieben erfolglos; ebenso entstand bei der Dest. mit wss. HCl kein Furfurol. Die Alkalischmelze liefert reichliche Mengen Oxalsäure. (Ztschr. f. angew. Ch. **26.** 801—6. 26/12. [5/11.] 1913. Darmstadt. Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule. Abteil. f. Cellulosechemie.) HÖHN.

E. Börnstein, *Studien über Torfteer. I. Die Phenole des Torfkoksteers.* Von **E. Börnstein** u. **F. Bernstein.** Der aus der Fabrik Elisabethfehn der Torfkoksgesellschaft in Oldenburg stammende Teer bildete eine dunkelbraune M. von butter-

artiger Konsistenz u. unangenehmem Geruch; durch Schm. in offener Schale entwässert, hatte er $D.^{15}$ 0,997 u. Erstarrungspunkt 25°; der Kreosotgehalt betrug 18% des gesamten Rohteers, das Paraffin vom F. 65° 24,1%; qualitativ wurden Schwefel und Stickstoff nachgewiesen. Die Siedeanalyse ergab Wasser: 48,5%, Kp. 150—170° 1,8%, 170—230° 4,7%, 230—270° 10,7%, 270—330° 24,7%, Rückstand (Koks) 9,4%, Verlust und Gase 0,2%. Die bis 270° übergehenden Destillate blieben fl., die Fraktion von 270—330° schied reichlich festes Paraffin ab. Im ersten Stadium der Dest. entwickelte sich H_2S. Aus 5 kg Teer wurden isoliert: 900 g Phenole (18%), 50 g Basen (1%), 1700 g indifferente Öle, enthaltend auch den größten Teil des Paraffins, 2350 g Rückstand (Paraffin, Pech). — Die Prüfung auf *Phenole* mit Einschluß der Unters. nach durch HBr abspaltbarem Methyl nach C. und H. LIEBERMANN ergab von einwertigen Phenolen das V. von Phenol, o-, m- und p-Kresol, 1,3,2-Xylenol und 1,2,4-Xylenol, von mehrwertigen Phenolen Brenzcatechin, resp. Guajacol, Homobrenzcatechin, bezw. Kreosol, u. Pyrogallol. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 71—72. 10/2. 1914. [23/12. 1913.] Organ. Lab. Techn. Hochsch. Berlin.) BLOCH.

Ludwig Sautter, *Gasversorgung unter Anwendung von erhöhtem Druck.* Ausführliche Beschreibung des Betriebes u. der Anwendung der Anlagen. (Journ. f. Gasbeleuchtung **56**. 1045—52. 25/10. 1078—81. 1/11. 1102—11. 8/11. 1150—55. 22/11. 1176—83. 29/11. 1913. Duisburg.) FÖRSTER.

E. Stern, *Gasglühlicht, seltene Erden und ihre radioaktiven Nebenprodukte.* Zusammenfassender Vortrag. (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 806—15. 26/12. 1913.) HÖHN.

P. Anema, *Das Entzünden von glimmendem Holze in Sauerstoff-Stickstoffmischungen.* In einem Gemisch von 70% N und 30% O entzündet sich noch ein glimmendes Hölzchen. Man kann dies so nachweisen, daß man die Luft aus W. (welche in W. gel. 30% O enthält) über Paraffin (durch Kochen) auffängt und in diesem das Hölzchen entzündet. (Chemisch Weekblad **10**. 1056. 13/12. 1913. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

W. P. Jorissen, *Das Entzünden von glimmenden Flachsstengeln (Schwefelhölzern ohne Schwefel) und das Auslöschen der Flamme in Sauerstoff-Stickstoffgemischen.* (S. vorsteh. Ref.) Nach den Erfahrungen des Vfs. beträgt die Entzündungsgrenze für „glimmende Schwefelhölzchen" 28—29 Vol.-% O (bei 12,5°), in guter Übereinstimmung mit ANEMA. Die Auslöschungsgrenze der Flamme liegt unter den gleichen Verhältnissen bei 16 Vol.-% O. (Chemisch Weekblad **10**. 1057. 13/12. 1913. Leiden.) SCHÖNFELD.

Charles Girard und **P. Jooss**, *Beitrag zum Studium der modernen ballistischen Pulver.* Darst. und Eigenschaften der Nitrocellulosen, sowie einiger Nitrocellulosepulver und Dynamite werden kurz beschrieben. — *Nitroglycerin* löst sich bei gewöhnlicher Temp. in Ölsäure zu ca. 6%, in pflanzlichen und tierischen Ölen zu 10—16%; die Löslichkeit steigt proportional bei Ggw. aromatischer Nitroverbb. — *Azobenzol* ist ll. in Nitroglycerin und erhöht gleichzeitig die Löslichkeit von Dinitrocellulose. Als Zusatz zu Sprenggelatine (an Stelle von Campher) vermindert es Gefrierbarkeit und Empfindlichkeit und erhöht Sprengwirkung und Haltbarkeit. Ebenso wirken die Homologen des Azobenzols, sowie seine Molekularverbb. mit Di- und Trinitrobenzol, Nitronaphthalin, Nitrophenolen, Diaminoazobenzol etc. — Von *Diphenylamin, Diphenylharnstoff, Nitrobenzol, Dinitrobenzol, Trinitrobenzol, Nitrotoluol, Trinitrotoluol,* ferner äquimolekularen *Mischungen* von Trinitrotoluol + Diphenylamin, Trinitrobenzol + Diphenylamin, Dinitrobenzol + Diphenylamin,

Trinitrobenzol + Trinitrotoluol, Dinitrobenzol + Trinitrotoluol u. Dinitrobenzol + m-Nitrotoluidin wurden die Löslichkeiten in *Ricinusöl* und *Vaseline* gemessen. Ricinusöl löst in der Kälte 35 Tle. Vaseline, letzteres umgekehrt 15 Tle. Ricinusöl. (Moniteur scient. [5] 3. II. 677—85. November 1913.) HÖHN.

Z. Z. Biluchowski u. Z. Lahocinski, *Explosionsgrenzen von Naturgasgemischen.* Verss. mit Methanluftgemischen, Bitkower Gasolin und Erdgas haben gezeigt, daß Erdgas die engsten u. Methan die weitesten Explosionsgrenzen aufweist, und daß die Verwendung von Naturgas mit Rücksicht auf dessen Explosionsfähigkeit keine besonderen Gefahren in sich birgt. (Petroleum 9. 605—6. 4/2. [Januar]. Lab. der K. K. Mineralölfabrik in Drohobycz.) JUNG.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 270858 vom 14/6. 1912. [25/2. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a/Rh., *Verfahren zur Herstellung waschechter violetter Färbungen auf Baumwolle.* Es wurde gefunden, daß man zu waschechten violetten Baumwollfärbungen dadurch gelangen kann, daß man die Farbstoffe, die durch Kuppeln der Tetrazoverbb. der Azofarbstoffe aus einem Molekül Dianisidin und einem oder zwei Molekülen 1,6- oder 1,7-Naphthylaminsulfosäure und zwei Molekülen Resorcin erhältlich sind, auf der Faser mit Formaldehyd behandelt. Die so erhältlichen Färbungen sind alkaliechter als die in der gleichen Weise behandelten des Farbstoffs aus tetrazotiertem Dianisidin und zwei Molekülen Resorcin.

Kl. 12h. Nr. 270758 vom 30/3. 1913. [24/2. 1914].

Franz Henrik Aubert Wielgolaski, Kristiania, *Verfahren zur Erzeugung beständig brennender, langer Lichtbogen zur Verwendung bei Gasreaktionen.* Die Erfindung bezieht sich auf ein Verf., nach dem die Zündung des Lichtbogen zwischen Elektroden nach dem Prinzip der Hörnerblitzableiter entsteht, während der Lichtbogen im ausgezogenen Zustand dauernd brennt, und seine Längsrichtung sowohl zu dem Gasstrom als auch zu beiden Elektroden parallel verläuft. Dies wird dadurch erreicht, daß man die hörnerartigen Elektroden verlängert und jede Verlängerung in besonderen, an der Zündungsstelle miteinander in Verbindung stehenden Ofenkanälen anbringt und die beiden Enden des zwischen diesen Elektroden gebildeten Lichtbogens von dem an der Zündungsstelle eintretenden Gas- oder Lichtstrom durch die entsprechenden Kanäle hindurch bewegen läßt, so daß ein nach verschiedenen Richtungen hin verlaufender, langer Lichtbogen entsteht, der seiner ganzen Länge nach von den zu behandelnden Gasen bestrichen wird und sich längs der Elektroden erstreckt.

Kl. 12i. Nr. 270704 vom 25/5. 1911. [23/2. 1914].

O. Dieffenbach und **W. Moldenhauer**, Darmstadt, *Herstellung von Wasserstoff durch abwechselndes Zersetzen von metallischem Eisen mit Wasserdampf und Wiederreduzieren des entstandenen Eisenoxyds mittels reduzierender gasförmiger Stoffe*, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial Legierungen des Eisens mit erheblichen Mengen Mangan, Chrom, Wolfram, Titan oder anderen solchen Elementen verwendet, die durch die Einw. von Wasserdampf ebenso wie das Eisen selbst in die Form von Oxyden übergehen, welch letztere aber im Gegensatz zu

den Oxyden des Eisens bei den in Frage kommenden Tempp. durch die angewendeten gasförmigen Reduktionsstoffe nicht wieder reduziert werden und dazu weder für sich, noch mit den Oxyden des Eisens zusammen zu schmelzen vermögen. Mit dem gleichen Vorteil, wie für die Herst. von reinem *Wasserstoff*, lassen sich Legierungen der genannten Art auch zur Herst. von *Stickstoff* oder von Stickstoffwasserstoffgemengen, wie sie z. B. für die Zwecke der Ammoniak- u. Cyanwasserstoffsäuregewinnung nötig sind, verwenden, indem man an Stelle von Wasserdampf Luft oder geeignet zusammengesetzte Gemenge von Luft und Wasserdampf über das Material leitet. Um in diesem Falle Überhitzungen vorzubeugen, kann man die überschüssige Wärme durch äußere Kühlung oder durch Verdünnung der Luft mit überschüssigem k. Stickstoff oder Wasserdampf, bezw. zerstäubten fl. W. wegnehmen.

Kl. 12i. Nr. 270620 vom 10/11. 1912. [23/2. 1914].

Heldburg, Akt.-Ges. für Bergbau, bergbauliche und andere industrielle Erzeugnisse, Hildesheim, *Verfahren zur Aufarbeitung von kaliumsulfat- und magnesiumsulfathaltigen Laugen, welche bei der Verarbeitung von Kaliumrohsalzen oder kalihaltigen Produkten entstehen,* dadurch gekennzeichnet, daß man die Laugen mit Chlorcalcium oder anderen löslichen Calciumsalzen, entsprechend ihrem Gehalt an Magnesiumsulfat, versetzt. Hierbei wird die Schwefelsäure in den kaliumsulfat- u. magnesiumsulfathaltigen Laugen unter B. von Doppelsalzen des Calcium- u. Kaliumsulfats ausgefällt: $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + CaCl_2 + H_2O = H_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O + MgCl_2$. Es gelingt so, die Schwefelsäure in den Laugen fast vollständig nutzbar zu machen. und das entstandene Prod. läßt sich nach dem Calcinieren zum Heruntermischen hochprozentigen Kaliumsulfats oder an Stelle von Kaliummagnesiumsulfat verwenden, in welcher Form es als Düngemittel mindestens ebenso brauchbar als die magnesiumsulfathaltigen Fabrikate ist, da das Calciumsulfat gleichfalls eine Düngewirkung ausübt.

Kl. 12m. Nr. 270705 vom 22/11. 1911. [24/2. 1914].

Erich Ebler, Heidelberg, *Verfahren zur Herstellung von Radiumemanationspräparaten.* Es wurde gefunden, daß trockenes kolloidales *Kieselsäurehydrat* die *Radiumemanation* in ganz erheblichem Maße zu adsorbieren vermag.

Kl. 12o. Nr. 270568 vom 25/11. 1911. [19/2. 1914].

Heinrich Bart, Bad Dürkheim, *Verfahren zur Darstellung von Reduktionsprodukten organischer Arsenverbindungen,* dadurch gekennzeichnet, daß man organische Derivate der Arsensäure oder arsenigen S. in Mitteln alkal., neutraler oder saurer Natur an geeigneten Kathoden der Einw. des elektrischen Stromes aussetzt. Man erhält so völlig reine Lsgg., so daß man gegebenenfalls die Kathodenflüssigkeit unmittelbar zu weiteren Zwecken verwenden kann. Reduziert man z. B. eine Aminoarylarsinsäure in schwefelsaurer Lsg., so hat man nach Beendigung der Rk. nur nötig, die Lsg. mit W. zu verdünnen, um das fertige Salz des Reduktionsprod. in reiner Form auszufällen. Die angestellten Tierverss. haben ergeben, daß das so erhaltene Präparat einen hohen Grad von Ungiftigkeit besitzt und direkt als solches zur therapeutischen Anwendung geeignet ist. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Reduktion von *3-nitro-4-phenolarsiniger S.* in Alkalicarbonatlsg., von *3-nitrophenol-4-arsiniger S.* in 20%ig. Salzsäure und A. (das entstehende gelbe Prod. ist in Alkalien und in SS. unl.), von *3-Amino-4-phenolarsenoxyd* in 20%ig. Schwefelsäure, von *3-Nitro-4-phenolarsinsäure* in salzsaurer Lsg., von *Carboxäthylaminophenolarsinsäure,* von *o-benzarsiniger S.*, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO_2H \\ As(OH)_2 \end{matrix}$, und von *p-Phenolarsenoxyd.* Letzteres liefert in alkal. Lsg. zunächst einen roten Nd., der die Eigen-

schaften des *Arsenophenols* besitzt. Um ein noch weiter reduziertes Endprod. zu erhalten, muß man die Elektrolyse noch einige Zeit fortsetzen. Säuert man dann zum Schluß die Kathodenlsg. an, so fällt nunmehr ein weißer Nd. aus, der im Gegensatz zu dem roten in Ä. l. ist und bei mäßiger Erwärmung fl. wird. Bei längerer Berührung mit der Luft färbt sich der Nd. erst gelb und geht dann in das rote Arsenophenol über. Die weiße Substanz ist wahrscheinlich das reine Phenolarsin von der Formel $(OH)C_6H_4 \cdot AsH_2$.

Kl. 12o. Nr. 270929 vom 9/11. 1911. [25/2. 1914].

Erik Ludwig Rinman, Harnäs, Schweden, *Verfahren zur Gewinnung von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die in den Ablaugen der Natron- oder Sulfatcellulosefabrikation enthaltenen *Humusstoffe*, *Humussäuren* und *Oxysäuren* entweder in isoliertem Zustand oder in Form der Ablaugen bei Ggw. von starken Basen trocken destilliert. Zweckmäßig wird die geeignet konz. Lauge in dünnen Schichten ausgebreitet trocken destilliert, wobei die gebildeten Alkohole, Aldehyde und Ketone zusammen mit den sich dabei entwickelnden Wasserdämpfen destillieren. In der Patentschrift ist die Gewinnung von *Aceton* und *Holzgeist* neben kleineren Mengen *Acetaldehyd*, *Äthylalkohol*, höheren Alkoholen und Ketonen angegeben.

Kl. 12p. Nr. 270486 vom 27/7. 1913. [23/2. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 266788; früheres Zus.-Pat. 269746; C. **1914**. I. 717.)

Karl Heinrich Schmitz, Breslau, *Verfahren zur Darstellung von Hexamethylentetraminmethylrhodanid*. Es wurde gefunden, daß man das Hexamethylentetraminmethylrhodanid auch erhalten kann, wenn man Methylaminsalze oder Ammoniumsalze oder anorganische oder organische Säuren auf ein Gemisch aus Lösungen von Formaldehyd und Ammoniak oder auf Hexamethylentetramin einwirken läßt oder die Lösungen der Salze des Hexamethylentetramins mit oder ohne Zusatz von Formaldehyd erhitzt und aus den entstandenen Reaktionsgemischen des Hexamethylentetraminmethylrhodanids durch Zusatz von leicht löslichen Rhodansalzen abscheidet, oder wenn man Methylaminrhodanid oder Ammoniumrhodanid oder Rhodanwasserstoffsäure mit Lösungen von Formaldehyd und Ammoniak oder mit Hexamethylentetramin behandelt oder die Lösung von Hexamethylentetraminrhodanid mit oder ohne Zusatz von Formaldehyd erhitzt, wobei man in allen Fällen statt Formaldehyd dessen Polymerisationsprodukte verwenden kann. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herstellung von *Hexamethylentetraminmethylrhodanid* aus Formaldehyd, Ammoniak u. Methylaminrhodanid, aus Formaldehyd, Ammoniak u. Rhodanammonium, und aus Hexamethylentetramin, Salzsäure u. Rhodanammonium.

Kl. 12p. Nr. 270487 vom 28/11. 1912. [16/2. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von 2-, bezw. 3-Antipyrylchinolin-4-carbonsäuren*, darin bestehend, daß man Isatin mit 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-aceto-5-pyrazolon oder dessen Homologen in alkalischer Lsg. kondensiert. Die Verbb. vereinigen die Wirkung des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolons mit der der Chinolin-4-carbonsäure. *2-Antipyrylchinolin-4-carbonsäure*, aus *Isatin* in KOH und *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-aceto-5-pyrazolon* beim Erwärmen auf dem Wasserbade in 24 Stdn. und Zersetzen des K-Salzes mit verd. HCl, Krystalle aus A., F. 266—268°, ll. in Alkalien, l. in SS. beim Erwärmen. *2- oder 3-Methylantipyrylchinolin-4-carbonsäure*, aus Isatin in KOH und *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-acetonyl-5-pyrazolon*, in A. beim Kochen unter Rückfluß in 24 Stdn. und Zersetzen des K-Salzes mit S., Krystalle aus A., F. 238—239°. Das *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-aceto-5-pyrazolon* erhält man durch Einw. von Acetylchlorid auf

1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon in Ggw. von Aluminiumchlorid, farblose Krystalle, F. 150—151°, ll. in h. W., A., Chlf., wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Das *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-acetonyl-5-pyrazolon*, F. 87°, ll. in W. und organischen Fll., gewinnt man durch Methylieren von *1-Phenyl-3-methyl-4-acetonyl-5-pyrazolon*, letzteres entsteht aus *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* beim Behandeln mit Chloraceton und Natronlauge.

Kl. 12p. Nr. 270575 vom 26/9. 1912. [25/2. 1914].

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Darstellung halogenwasserstoffsaurer Doppelsalze von Alkaloiden der Morphinreihe*, dadurch gekennzeichnet, daß man Lsgg. äquimolekularer Mengen der halogenwasserstoffsauren Alkaloide, mit oder ohne Zusatz eines Fällungsmittels, zur Krystallisation bringt. *Morphin-Narkotinhydrochlorid*, Prismen aus verd. A., F. ca. 200° (Gelbfärbung), sll. in k. W., wl. in A., unl. in Ä. *Kodein-Narkodinhydrochlorid*, Prismen aus A. + Ä., zers. sich bei 200° unter Verflüssigung, sll. in W., wl. in A., unl. in Ä. Morphin-*Narkodinhydrobromid*, Nadeln aus A. + Ä. mit 2 Mol. H_2O Krystallwasser, l. in W., wl. in k. A., unl. in Ä.

Kl. 12p. Nr. 270859 vom 15/10. 1911. [23/2. 1914].

Herman Decker, Hannover, *Verfahren zur Darstellung eines Tetrahydroisochinolinderivates*. Es wurde gefunden, daß man die durch Kondensation von Formaldehyd mit Homopiperonylamin u. nachfolgende Umlagerung mit sauren Mitteln erhältliche Base von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{11}NO_2$ (Pikrat, Schmelzpunkt 231°), die wahrscheinlich als 6,7-Methylendioxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (Norhydrohydrastinin) zu bezeichnen ist, sich beim Behandeln mit methylierenden Mitteln in eine tertiäre Base von der empirischen Zusammensetzung: $C_{11}H_{13}NO_2$ überführen läßt, die wahrscheinlich als N-Methylderivat der obigen Tetrahydroverbindung aufzufassen ist. Jodhydrat der Base, $C_{11}H_{13}NO_2HJ$, aus der Base $C_{10}H_{11}NO_2$ und Jodmethyl in Ä. oder Bzl., krystallinisches Pulver, F. 239—241°; Chlorhydrat, weiße Blättchen, F. 274—276°, Chlorplatinat, feine gelbe Nädelchen, F. 220—222°, Pikrat, gelbe Nadeln, F. 174—176°.

Kl. 12q. Nr. 270663 vom 9/2. 1913. [21/2. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Diaminodi-p-xylylmethan aus technischem Xylidin*, darin bestehend, daß man aus den wss. Lsgg. der salzsauren Salze der bei der Trennung der Xylidine mittels Formaldehyds erhältlichen Diaminodixylylmethane das schwerlösliche Sulfat des *Diaminodi-p-xylylmethans* durch doppelte Umsetzung mit wasserlöslichen Sulfaten abscheidet. Das Sulfat liefert mit Alkalien das Diaminodi-p-xylylmethan, fablose, glänzende Nadeln aus A., F. 144°, unl. in W., ll. in organischen Fll. Die wss. Lsg. des Chlorhydrats färbt sich beim Erwärmen mit Eisenchlorid prachtvoll violett.

Kl. 12q. Nr. 270790 vom 30/10. 1912. [24/2. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man α-Halogenanthrachinone, deren Derivate oder Substitutionsprodd. mit Salzen der aromatischen Glycine in Gegenwart von indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln u. von Kupfer oder dessen Salzen auf Tempp. über 100° erhitzt. *ω-Carbonsäure des Phenylmethyl-1-aminoanthrachinons*, aus *1-Chloranthrachinon* und Phenylglycinkali in Amylalkohol unter Zusatz von Kupferchlorür beim Erhitzen u. Ausfällen durch SS., bläulichrote Nadeln aus Chlf., dunkelviolette

Nadeln aus Eg., F. 196—197°. Die Lsg. in H_2SO_4 ist gelb, in Oleum blau, in Chlorsulfosäure grün. *ω-Carbonsäure des Phenylmethyl-1-amino-4-chloranthrachinon*, aus *1,4-Dichloranthrachinon*, bläulichrote Nadeln aus Chlf., rotbraune Nadeln aus Eg., F. 228—230°; die Lsg. in H_2SO_4 ist gelb, in Oleum blau, in Chlorsulfosäure violett. ω-Carbonsäure des *1-Phenylmethylamino-4-aminoanthrachinons*, aus 1-Chlor-4-aminoanthrachinon, dunkelgrüne Nädelchen aus Chlf., grünschwarze Nädelchen aus Eg., F. 235—240°, die Lsg. in H_2SO_4 ist blaugrün, in Oleum blau, in Chlorsulfosäure violett. *ω-Carbonsäure des α-Naphthylmethyl-1-aminoanthrachinons*, aus 1-Chloranthrachinon u. α-Naphthylglycinalkali, feine Nädelchen aus Chlf., F. 178°; die Lsg. in H_2SO_4 ist gelb, in Oleum u. in Chlorsulfosäure violett. *Anthrachinonyl-α-phenylglycin-o-carbonsäure*, aus *1-Chloranthrachinon* u. dem K-Salz der *Phenylglycin-o-carbonsäure*, rotviolette Krystalle aus Chlf., F. ca. 250°, die Lsg. in H_2SO_4 ist gelb, in Oleum violettbraun, in Chlorsulfosäure gelbbraun.

Kl. 21r. Nr. 270795 vom 3/8. 1912. [23/2. 1914].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur kontinuierlichen Entbindung von Gasen oder Dämpfen aus chemischen Verbindungen in elektrischen Glühlampen*, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Entbindung notwendige Hitze durch einen besonderen, vom Leuchtfaden verschiedenen elektrischen Heizkörper erzeugt wird.

Kl. 22a. Nr. 270831 vom 14/12. 1912. [23/2 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 261047; C. **1913**. II. 196.)

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß die Arylsulfogruppe in Azofarbstoffe eingeführt werden kann, welche Phenol-, bezw. seine Substitutionsprodd. als Anfangskomponente enthalten. Solche Farbstoffe werden erhalten, wenn die Diazoverbb. von Aminophenolen u. deren Derivate zum Aufbau von Azofarbstoffen verwendet werden. Die Einführung der Arylsulfogruppe kann vorgenommen werden, indem in die alkal. Lsg. oder Suspension der Farbstoffe Arylsulfochlorid eingerührt wird. Die Ausgangsfarbstoffe können sowohl nach ihrer Isolierung als auch ohne weiteres nach ihrer Herst. zur Verwendung gelangen. Die Arylsulfogruppe tritt in erster Linie in die Hydroxylgruppe des als Ausgangsmaterial verwendeten Aminophenols ein u. beseitigt dadurch die Alkaliempfindlichkeit der Ausgangsfarbstoffe, soweit dieselbe von der betreffenden Hydroxylgruppe abhängig ist. Die Farbstoffe kommen hauptsächlich für Wolle und Seide in Betracht u. zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Walkechtheit aus. Sie können teilweise auch vorteilhaft zur Herst. von Lacken nach den dafür gebräuchlichen Methoden verwendet werden. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung des Azofarbstoffs aus diazot. p-Aminophenol u. Phenylmethylpyrazolonsulfosäure, sowie eine Tabelle der erzeugten Färbungen.

Kl. 22b. Nr. 270885 vom 15/9. 1911. [25/2. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung blauer Küpenfarbstoffe*, darin bestehend, daß man Chinone oder Halogenchinone mit den Mercaptanen des p-Aminodialkylphenylamins und seiner Derivate kondensiert. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *Dimethyl-p-phenylendiaminmercaptan* mit *Chloranil*, *2,3-Dichlornaphthochinon*, *Chinon* und *1,4-Naphthochinon*, von *Diäthyl-p-phenylendiaminmercaptan* u. *o-Amino-m-dimethylaminothiophenol* mit *Chloranil*.

Kl. 22b. Nr. 270930 vom 10/1. 1912. [25/2. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Fuchsingruppe*, dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische Glycine mit in Parastellung nicht alkylierten primären aromatischen Basen, deren Salzen und aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen in Gegenwart von Eisen oder von Eisensalzen verschmilzt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Herstellung von *Fuchsin* durch Verschmelzen eines Gemenges von Phenylglycin, salzsaurem o-Toluidin, o-Toluidin, o-Nitrotoluol und Eisenchlorür bei 180 bis 200°.

Kl. 22e. Nr. 270943 vom 18/6. 1911. [25/2. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung gelber Küpen-, Pigment- und Säurefarbstoffe.* Es wurde gefunden, daß man gelbe, teils als Küpenfarbstoffe, teils für verschiedene andere färberische Zwecke verwendbare Farbstoffe erhält, wenn man die aus *Indigo*, seinen Homologen und Halogenderivaten mit Benzoesäureanhydrid oder den Anhydriden substituierter Benzoesäuren bei Ggw. von Chlorzink erhältlichen Kondensationsprodd. der Patentschrift 250744 (C. **1912**. II. 1244) weiter mit Kondensationsmitteln auf höhere Tempp. erhitzt, sei es mit oder ohne Lösungs- oder Verdünnungsmittel, wie Nitrobenzol usw. Das aus Indigo dargestellte Kondensationsprod. von F. 357° liefert einen gelben Küpenfarbstoff von F. 285°.

Kl. 23b. Nr. 270723 vom 25/8. 1911. [23/2. 1914].

Jacob van Rijn von Alkemade, Pangkalan Brandan, Sumatra, *Verfahren zur Herstellung von durchscheinendem, gleichmäßig getontem Paraffin.* Das geschmolzene, auf eine geeignete Temp. erhitzte *Paraffin* wird luftfrei gemacht, unter Absperrung der Luft bis nahe an seine Schmelztemp. abgekühlt und dann in beliebige Form gegossen.

Kl. 30k. Nr. 270862 vom 3/12. 1911. [26/2. 1914].

Charles D. Haeusler v. d. Burgstall, Kreszbronn b. Hemigkofen, Bodensee. *Vorrichtung zur Beladung von Flüssigkeiten und Gasen mit radioaktiver Emanation*, aus einem den radioaktiven Stoff enthaltenden, mit einem Tauchrohr versehenen Behälter bestehend, dadurch gekennzeichnet, daß der den radioaktiven Stoff aufnehmende Behälter in das größere, die mit Emanation zu ladende Fl. oder das zu ladende Gas aufnehmende Gefäß eingesetzt und mit dem ebenfalls in das letztere eintauchenden Zuleitungsrohr und den übrigen Zu- und Ableitungsröhren durch eingebaute und mittels Hähne verschließbare Verbindungsrohre zu einem Ganzen vereinigt ist.

Kl. 55b. Nr. 265488 vom 17/11. 1911. [24/2. 1914].

Johannes Jacobus Werst, Delft, **Paul-Marie Henri Louis Collée** und **Johannis Martinus Egmond**, Rotterdam, *Verfahren zur Trennung von Faserstoffen von daran anhaftenden Substanzen, insbesondere von Papierfaser und Druckerschwärze.* Die zweckmäßig mit alkalischen Stoffen vorbehandelten Faserstoffe werden gleichzeitig mit Wasser und einer mit Wasser nicht mischbaren Fl., wie Benzin, gemischt, worauf man die Fll. sich absetzen läßt.

Kl. 74b. Nr. 270809 vom 4/5. 1913. [26/2. 1914].

Heinrich Hobel, Berlin-Karlshorst, *Vorrichtung zum Nachweis von Schlagwettern mittels Wasserstoffflamme*, dadurch gekennzeichnet, daß diese Vorrichtung mit einer elektrischen Lampe in Verb. steht und der zum Speisen der Flamme nötige Wasserstoff durch Einw. des Elektrolyten des die elektrische Lampe speisenden Primär- oder Sekundärelementes auf Zink erzeugt wird.

Bibliographie.

Aron, H., Biochemie des Wachstums des Menschen und der höheren Tiere. Jena 1913. gr. 8. III u. 71 SS. mit 3 Figuren. Mark 2,50.

Böeseken, J., Overzicht der Koolzuuren Cyaanderivaten. Delft 1913. 8. 185 pg. Gebunden. Mark 7.

Bräuer, P., Lehrbuch der Anorganischen Chemie nebst Einleitung in die Organische Chemie. 2. Auflage. Leipzig 1913. gr. 8. XII u. 276 SS. mit 1 Tafel und 168 Figuren. Leinenband. Mark 3,20.

Burgess, G. K., und **Le Chatelier, H.**, Die Messung hoher Temperaturen. Nach der 3. Amerikanischen Auflage übersetzt und mit Ergänzungen versehen von **G. Leithäuser**. Berlin 1913. gr. 8. XVI u. 486 SS. mit 178 Figg. Mark 15.

The **Coal Resources** of the World. Inquiry made upon the initiative of the Executive Committee of the 12. International Geological Congress, Canada 1913, with the assistence of Geological Surveys and Mining Geologists of differential countries, edited by **W. Mc Innes, D. B. Dowling** and **W. W. Leach**. 3 volumes. Toronto 1913. 4. 104 and 1266 pg. with numerous maps and illustrations and atlas of 48 mostly colored maps in-fol. Mark 125.

Czapek, F., Biochemie der Pflanzen. 2., umgearbeitete Auflage. (2 Bände.) Bd. I. Jena 1913. gr. 8. XIX u. 828 SS. mit 9 Figuren. Mark 24.

Georgievics, G. v., Lehrbuch der chemischen Technologie der Gespinstfasern. 4. Auflage, herausgegeben von **E. Grandmougin**. (2 Teile.) Teil I: Lehrbuch der Farbenchemie. Wien 1913. gr. 8. XIII u. 570 SS. Mark 15.

Grube, G., Die elektrolytische Darstellung des Ferricyankaliums. Stuttgart 1913. (Aus der Herzschen Sammlung, Chem. u. Chem.-techn. Vorträge.) gr. 8. 112 SS. mit 11 Figuren. Mark 4,50.

Handbuch der Chemischen Industrie der Außereuropäischen Länder, herausgegeben von **R. Mückenberger**. 5. Ausgabe: 1913. Berlin. gr. 8. XI u. 1065 SS. Leinenband. Mark 30.

Hollemann, A. F., Leerboek der Organische Chemie. 5, omgewerkte druk. Groningen 1912. gr. 8. XV u. 663 pg. mit 72 Figuren. Gebunden. Mark 14.

— Lehrbuch der Organischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 11. Auflage. Leipzig 1913. gr. 8. mit Figur. Leinenband. Mark 10.

Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie für das Jahr 1912, bearbeitet von **P. F. Schmidt** u. **B. Rassow**. Jahrgang 58. Abteilung III: Organischer Teil. Leipzig 1913. gr. 8. XXIV u. 691 SS. mit 94 Figg. Mark 16.

Jahrg. 58, jetzt vollständig in 2 Abteil., 762 u. 715 SS. mit 362 Figuren. Mark 32.

Jost, L., Vorlesungen über Pflanzenphysiologie. 3. Auflage. Jena 1913. gr. 8. XVI u. 760 SS. mit 194 Figuren. Mark 16.

Landman, J., De Suikermachinerieen. Verzameling gegevens en tabellen ten dienste van Suikertechnici. Amsterdam 1912. gr. 8. VIII u. 80 SS. mit 14 Tafeln u. Figuren. Gebunden. Mark 9.

Lenhartz, H., Mikroskopie und Chemie am Krankenbett. 7., umgearbeitete und vermehrte Auflage von **E. Meyer**. Berlin 1913. 8. XVI u. 391 SS. mit 144 zum Teil farbigen Abbildungen u. 1 Tafel. Mark 10.

Zart, A., Bausteine des Weltalls: Atome u. Moleküle. Stuttgart 1913. 8. 100 SS. mit 44 Figuren. Mark 1.

Schluß der Redaktion: den 23. Februar 1914.