

Apparate.

S. N. Pinkus, *Ein neuer Extraktionsapparat*. Der vom Vf. angegebene App. eignet sich zur Extraktion von Substanzen, die das Erwärmen nicht vertragen. Wie die Figur 30 zeigt, gelangen die Dämpfe des Extraktionsmittels aus dem Kolben seitlich und von oben in den zum Kühler führenden Ansatz, u. das Kondensat fließt dann in das außerhalb angebrachte Extraktionsgefäß, das nach Bedarf durch Einstellen in Eis gekühlt werden kann. Auswechseln des Extraktionsgutes und Abdestillieren des Lösungsmittels sind, wie leicht ersichtlich, sehr bequem auszuführen. (Biochem. Ztschr. 60. 311—12. 13/3. [10/2.] Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. Kgl. Landwirtschaftl. Hochschule.)

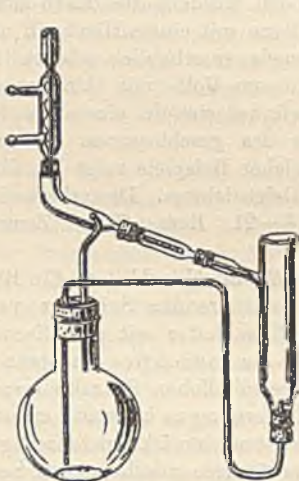


Fig. 30.



Fig. 31.

D. E. Tsakalotos, *Wasserureometer*. Der neue App., eine Modifikation des Ureometers von MOREIGNE, besitzt den Vorzug daß er seines geringen Umfanges wegen durch Eintauchen in W. während der ganzen Best. auf der gleichen Temp. erhalten werden kann und außerdem ein genaues Abmessen der Hypobromitlg. unnötig macht. Der App. (Fig. 31) besteht aus folgenden Teilen: 1. Röhre C von 9—10 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser, an deren Boden sich Glasperlen befinden, die ein Durchschütteln der Fll. erleichtern sollen. — 2. Röhre B von 5 bis 6 cm Länge u. 1,5 cm Durchmesser. Die beiden Röhren stehen durch den Hahn α miteinander in Verbindung. Röhre A ist in $\frac{1}{10}$ ccm (von 0—15) eingeteilt. Die Röhren B und C sind mit der Röhre A durch seitliche Röhren verbunden. — Man gibt in die Röhre C 1 ccm Harn, schließt den Hahn α , läßt in die Röhre B etwa 5 ccm Na-Hypobromitlg. einlaufen, hängt den App. in ein mit W. gefülltes Becherglas und stellt ihn auf 0 ein. Man schließt sodann die Röhre B durch einen Kautschukstopfen, läßt die Hypobromitlg. zum Harn laufen, schüttelt mehrmals kräftig durch und liest nach 20 Min. das Volumen des entwickelten N ab. Der

App. kann auch zur Best. des Harnstoffes im Blut dienen. (Journ. Pharm et Chim. [7] 9. 287—88. 16/3. Athen. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

R. Belasio, *Der elektrolytische Gleichrichter und seine Verwendung bei elektrolytischen Analysen*. Die größte Schwierigkeit bei der Ausführung von elektrolytischen Analysen liegt in der Herst. des Stromes von richtiger Spannung und Geschwindigkeit. Hier soll der *Gleichrichter* Abhilfe schaffen, der gestattet, Straßenstrom in gewünschter Weise umzuformen. Nach einer Besprechung solcher App. aus der Literatur beschreibt Vf. seinen eigenen App., der gestattet, infolge seiner Anordnung die Semiperioden des Wechselstromes auszunutzen. Die Al-Pb-Elektroden, ihr Abstand und die Natur und die Konzentration des Elektrolyten sind so berechnet u. ausgeführt, daß man mit Leichtigkeit einen sekundären Strom erhält, der zu allen elektrolytischen Arbeiten brauchbar ist. Am App. sind nach Möglichkeit alle Metallteile vermieden worden, die durch saure Laboratoriumsluft leiden können. Die Al-Elektrode kann mit einem Handgriff aus dem Elektrolyten entfernt werden, wodurch ihre Lebensdauer erheblich wächst. Der eigentliche Gleichrichter steht in Verbindung mit einem Volt- und Ampèremeter, einem Rheostaten und 2 Kommutatoren. Alles befindet sich in einem handlichen Kasten. Im Original befinden sich Abbildungen des geschlossenen und geöffneten, gebrauchsfertigen App. An der Hand zahlreicher Beispiele zeigt Vf. die Brauchbarkeit und gleichförmige Arbeitsweise des Gleichrichters. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Annali chim. appl. 1. 114—21. Rom. Chem. Zentrallab. der Zollverwaltung.)

GRIMME.

B. Szilard, *Über einen Radiumblitzableiter*. Ein Blitzableiter, dessen Ende mit einer *radioaktive Strahlen* emittierenden Substanz versehen ist, muß wirksamer sein als ein gewöhnlicher Blitzableiter mit metallischer Spitze. Im ersten Fall ist die Luftschicht, welche die radioaktive Substanz umgibt, mehrere Millionen mal so leitfähig als beim gewöhnlichen Blitzableiter; diese erhöhte Leitfähigkeit, die noch in beträchtlicher Entfernung zu konstatieren ist, setzt das normale Potential der Atmosphäre stark herab und bewirkt gleichzeitig einen Elektrizitätsausgleich zwischen den verschiedenen übereinanderliegenden Schichten. Ferner wird durch die radioaktiven Strahlen eine etwa eintretende disruptive Entladung geschwächt, bezw. schon in einem frühen, unschädlichen Zustand herbeigeführt. Vf. beschreibt zur Illustrierung dieser Anschauung einige Verss., die mit einem Blitzableiter ausgeführt wurden, an dessen Ende sich 2 mg RaBr₂ befanden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 695—97. [9/3.].)

BUGGE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Sir Ernest Rutherford, *Die Struktur des Atoms*. Vf. gibt einen zusammenfassenden Bericht über die letzten Unterss., die zur Prüfung der von ihm früher (vgl. Philos. Magazine [6] 21. 669; C. 1911. II. 182) aufgestellten „Kerntheorie“ des Atoms ausgeführt wurden, sowie über Verss. über den Durchgang von α -Teilchen durch Wasserstoff, aus denen sich Schlüsse über die Dimensionen des Kerns ziehen lassen (vgl. RUTHERFORD, NUTTALL, Philos. Magazine [6] 26. 702; C. 1913. II. 1729). Nach der Kerntheorie muß eine kleine Anzahl von Wasserstoffatomen, die mit α -Teilchen zusammenstoßen, Geschwindigkeiten erlangen, die 1,6mal größer sind als die Geschwindigkeit des α -Teilchens selbst. Da das Wasserstoffatom eine positive Ladung trägt, das α -Teilchen deren zwei besitzt, läßt sich berechnen, daß einige der Wasserstoffatome in Wasserstoff eine etwa 5mal größere Reichweite haben müssen als die Reichweite, die das α -Teilchen besitzt, das sie in Bewegung

setzt. Nach noch nicht veröffentlichten Verss. von Marsden werden tatsächlich einige Wasserstoffatome in so rasche Bewegung versetzt, daß sie in stände sind, auf einem Zinksulfidschirm sichtbare Szintillationen zu erzeugen u. durch Wasserstoff einen Weg zurückzulegen, der 3—4mal größer ist als der des kollidierenden α -Teilchens. Das Auftreten von Wasserstoffatomen mit so großer Geschwindigkeit läßt sich nur dann erklären, wenn man annimmt, daß die abstoßenden Kräfte zwischen α -Teilchen und H-Atom außerordentlich groß sind. Derartig intensive Kräfte können nur dann möglich sein, wenn die Dimensionen der positiven Kerne sehr klein sind (vgl. folg. Ref.). Verschiedene Gründe sprechen dafür, daß der positive Kern des H-Atoms identisch mit dem *positiven Elektron* ist, u. daß dessen Masse ausschließlich elektromagnetischen Ursprung hat. Aus der elektromagnetischen Theorie ergibt sich unter letzterer Annahme als Radius des positiven H-Kerns der Wert $\frac{1}{1350}$ Elektronenradius. Der Heliumkern besitzt eine etwa 4mal größere Masse als der H-Kern. Nimmt man daher an, daß das positive Elektron eine Einheit ist, aus der alle anderen Atome zusammengesetzt sind, so ist zu erwarten, daß das He-Atom vier positive und zwei negative Elektronen enthält. — Bezüglich weiterer Ausführungen über die Ladung des Kerns sei auf das Original verwiesen. (Philos. Magazine [6] 27. 488—98. März. [Februar.] Manchester. Univ.)

BUGGE.

C. G. Darwin, *Zusammenstoß von α -Teilchen mit leichten Atomen*. RUTHERFORDS Hypothese des *positiven* Atomkerns stützt sich auf Berechnungen, denen die Betrachtung von Zusammenstößen zwischen α -Teilchen u. schweren Atomen zugrunde liegt, bei denen der Zusammenstoß das Atom nicht in Bewegung setzt. Diese Annahme bedarf insofern der Ergänzung, als auch der Fall untersucht werden muß, in dem leichte Atome mit α -Teilchen zusammenstoßen. Vf. zeigt, daß durch die Berücksichtigung der Bewegung der rückstoßenden Atome — selbst bei Atomen von so niedrigem At.-Gew. wie beim Kohlenstoffatom — eine merkwürdige Änderung in den zu erwartenden Verhältnissen nicht eintritt. Nach RUTHERFORD erfolgt die Abstoßung zwischen α -Teilchen u. positivem Kern mit einer Kraft, die dem Quadrat des Abstandes umgekehrt proportional ist. Vf. weist nach, daß kein anderes Gesetz als dieses den beobachteten Tatsachen Rechnung trägt. Für die Größe des Atomkerns läßt sich aus der Entfernung der engsten Annäherung von α -Teilchen und Kern ein oberer Grenzwert berechnen. Als Radien der Kerne von Wasserstoff- u. Heliumatomen ergeben sich so Werte, die sicher unterhalb 10^{-13} cm liegen. (Philos. Magazine [6] 27. 499—506. März. Manchester. Univ.)

BUGGE.

A. E. F. *Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen*. Der Ausschuß stellt die Entwürfe betreffend Gewicht, D., Formelzeichen (Liste C), Energieeinheit der Wärme zur Beratung. Die verschiedenen Wärmeeigenschaften (spezifische Wärme, Wärmeleitung usw.) werden an Beispielen in mechanischen u. teilweise vergleichsweise im calorischen Maße angegeben. (Physikal. Ztschr. 15. 364—66. 1/4.; Ztschr. f. Elektrochem. 20. 225—28. 1/4. [17/2.])

BYK.

N. Kurnakow, *Verbindung und chemisches Individuum*. In einem Vortrage erläutert der Vf. die Entw. der Kenntnisse vom chemischen Individuum. Besonders werden die Verbb. variabler Zus. behandelt und ihre Bedeutung entwickelt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1914. 321—28. 15/3. [19/2.] St. Petersburg Polytechnisches Inst.)

FISCHER.

A. Ssachanow und J. Prscheborowski, *Einige Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten*. Wie der eine der Vff. zeigen konnte (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 324; C. 1912. II. 7) besitzen *Lösungsmittel mit kleinen D.E.E.* die

Eigentümlichkeit, daß die molekulare Leitfähigkeit der in ihnen gelösten Elektrolyte mit der Verdünnung kleiner wird. Obige Gesetzmäßigkeit wird an weiteren sechs Lösungsmitteln geprüft, u. zwar: 1. Chloroform als Lösungsmittel u. Lsgg. folgender Salze: Pyridinhydrochlorid, Pyridinhydrobromid, Chinolinhydrobromid, Diäthylaminhydrochlorid und Methylanilinhydrochlorid. 2. Bromal als Lösungsmittel und Lsgg. von Pyridinhydrochlorid und Chinolinhydrobromid. 3. Benzylamin als Lösungsmittel und Lsgg. von $AgNO_3$, $LiBr$ und NH_4J ; in konzentrierter Lsgg. von NH_4J in Benzylamin erfolgt eine bemerkbare Zers. des Ammoniumsalzes unter B. von Benzylaminhydrojodid, welches Salz den Strom bedeutend schlechter leitet; Benzylaninhydrochlorid u. $ZnBr_2$. 4. o-Toluidin als Lösungsmittel u. Lsgg. von $AgNO_3$, $(C_2H_5)_4NJ$, o-Toluidinhydrojodid und o-Toluidinhydrobromid. 5. α -Brombuttersäure als Lösungsmittel und Lsgg. von $LiBr$, Anilin, o-Toluidin. 6. Isobuttersäure als Lösungsmittel und Lsgg. von $LiBr$ und o-Toluidin. In konz. Lsgg. können auch hier Maxima der Molekularleitfähigkeit beobachtet werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 88—96. 24/2. 1914. [Dez. 1913.] Moskau. Chem. Lab. der Univ. u. landwirtschaftl. Hochschule.)

FISCHER.

William Robert Bousfield, *Notiz über den osmotischen Druck*. Für die Anwendung der Dampfdrucktheorie des osmotischen Druckes (CALLENDAR, Proc. Royal Soc. London Serie A. 80. 466; C. 1908. II. 1967) auf experimentelle Messungen lassen sich folgende 2 Definitionen aufstellen: 1. Der Dampfdruck einer Lsg. ist der Druck des Dampfes, mit dem sie im Gleichgewicht ist, wenn sie sich nur unter dem Drucke ihres Dampfes befindet. 2. Der osmotische Druck einer Lsg. von gegebener, gleichmäßiger Konzentration bei gegebener Temp. ist der Druck, unter dem der innere Dampfdruck einer solchen Lsg. dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, das nur unter seinem Dampfdruck steht, bei derselben Temp. gleich wird. Daß die Kompression der Lsg., abgesehen davon, daß sie den Dampfdruck erhöht, durch Verminderung der molekularen Zwischenräume von Bedeutung für den osmotischen Druck sein kann, läßt sich am W. zeigen, wenn man dasselbe als ein Gemisch von Eismolekeln (H_2O), Dihydrat (H_2O)₂ und Dampf molekeln (H_2O) (BOUSFIELD, LOWRY, FARADAY Soc. Trans. 1910) ansieht. Nimmt man nämlich an, daß der Dampfdruck eng mit der Zahl der vorhandenen H_2O -Molekeln im W. zusammenhängt, und daß letzteren ein großer Raum (Philos. Transact. Serie A. 204. 283) zur Verfügung steht, in dem sie sich angenähert wie ein ideales Gas verhalten, so läßt sich unter einigen vereinfachenden Voraussetzungen aus der Kompression einer wss. Lsg. die bekannte Beziehung zwischen Dampfdruck und osmotischem Druck herleiten, welche mit der thermodynamischen Gleichung übereinstimmt, wenn der molekulare Zwischenraum in 1 l Lsg. bei 15° unter dem Dampfdruck der Lsg. ca. 66 ccm beträgt. Die große Empfindlichkeit der Eismolekeln gegen Druckänderungen stört osmotische Messungen unter den Bedingungen, unter denen sie in merklicher Menge vorhanden sind. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 90. 41—45. 1/4. [8/1.])

FRANZ.

William Robert Bousfield, *Ionisation und Massenwirkungsgesetz*. Teil II. *Die osmotischen Daten in bezug auf gebundenes Wasser*. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 103. 307; C. 1913. I. 1852). Ist N die Zahl der Molekeln der gel. Substanz auf 1000 g W., so ist die Zahl der Molekeln W. auf 1 Mol. der gel. Substanz: $h = 1000/18,016 N$; setzt man dann das Volumen der Lösung V in l: $V = 18,016 h/1000$, so geht die Gasgleichung in: $18,016 Ph = 1000 RT$, oder wenn 1 Mol. der gel. Substanz n Mol. W. bindet, in: $18,016 P(h - n) = 1000 RT$ über. Für $n = 6$ ergibt sich aus den Messungen an Rohrzuckerlsgg. (MOÏSE und Mitarbeiter, Amer. Chem. Journ. 48. 29; C. 1912. II. 1274) bei 20° nach dieser

Gleichung als Mittelwert: $R = 0,0820$; für $N = 0,1-0,5$ ist n wahrscheinlich etwas größer, für $N = 0,6-1$ etwas kleiner als 6. Es ergibt sich noch die Beziehung: $h = R'T\rho/P$ (I.), wenn ρ die D. der Lsg. und $R' = 4,557$ ist; R' erhält man, wenn man die benutzte Gleichung auf die Form: $P(h-n) = R'T$ (II.) bringt. Das osmotische Gesetz für Rohrzucker kann also auch in der empirischen Form: $P h/\rho = R'T$ (III.) geschrieben werden. Zur Best. von n aus der früher (Philos. Transact. Serie A. 206. 149) für die Gefrierpunktsdepression Δ abgeleiteten Beziehung: $\Delta(h-n)/Nh = F$ (IV.) wird aus den Messungen von MORSE und FRASER (Amer. Chem. Journ. 34. 1; C. 1905. II. 670) $F = 1,855$ abgeleitet. Letztere hatten die empirische Beziehung: $\Delta = 1,85 N\rho$ gefunden, woraus mit IV: $(h-n)/h = 1/\rho$ (V.) folgt, deren Existenz (III.) erklärt. Die erhaltenen Resultate bestätigen die genaue Gültigkeit von (II.) für konzentriertere Lsgg. und die Gültigkeit innerhalb der Fehlergrenzen für sehr verd. Lsgg. Es wird noch die Einführung von (V.) in die Dampfdruckgleichung durchgeführt, wobei man $i = h \cdot \delta p/p$ (VI.) erhält, was mit der VAN'T HOFF'schen Gleichung; $i = \delta p \cdot M/p m$ übereinstimmt; für konz. Lsgg. von Elektrolyten gilt (V.) jedoch nicht, da man bei der Anwendung von (VI.) auf die Dampfdrucke von LiCl-Lsgg. (TAMMANN) für i Werte erhält, die größer als 2 sind. (Journ. Chem. Soc. London 105. 600-9. März. Hendon, N. W. St. Swithins.)

FRANZ.

A. Ssachanow und N. Bjachowski, *Die Viscosität von Flüssigkeitsgemischen. I.* Von den meisten Forschern wird angenommen, daß die Viscosität der Flüssigkeitsgemische nahezu additiv ist, somit $\eta = \eta_1 \frac{100-p}{100} + \eta_2 \frac{p}{100}$ wenn η , η_1 u. η_2 die

Viscositäten von Gemisch und zwei Komponenten bezeichnen, unter p werden die Gewichtsprocente, Molar- oder Volumprocente der Komponenten verstanden. Im allgemeinen haben die Kurven der Viscositäten von Gemischen einen hyperbolischen Charakter, und die Abweichungen von der Additivität erreichen 35%, was von den Vff. an Diagrammen gezeigt wird. Für das Gemisch Chloroform-Diphenyläther betragen die Abweichungen sogar bis 40%. Das Auftreten der Minima von Viscositäten steht oft in keinem Zusammenhang mit der Depolymerisation der Komponenten, da diese Erscheinung auch bei ganz unpolymersierten Komponenten stattfindet. Im allgemeinen haben auch die Fluiditätskurven eine hyperbolische Gestalt. Die Vff. gelangen zu dem Schluß, daß die Viscositäten wie auch die Fluiditäten der Gemische keine lineare Funktion der Zus. der letzteren sind. Für die Berechnung der Viscosität von Flüssigkeitsgemischen wird eine neue Formel abgeleitet:

$$\eta = \eta_1 \left(\frac{100-p}{100} \right)^2 + \eta_2 \left(\frac{p}{100} \right)^2 + n \sqrt{\eta_1 \cdot \eta_2} \frac{(100-p)p}{100^2},$$

η , η_1 und η_2 haben die Bedeutung der früheren Formel, p bedeutet Molekularprocente, n ist im einfachsten Falle gleich 2.

Obige Formel wird an der Hand der Viscositätsmessungen von LINEBARGER, DUNSTAN und FAUST geprüft und richtig gefunden. Von den Vff. wurden die Viscositäten der Flüssigkeitspaare: Chloroform-Brombenzol, Chloroform-Phenetol, Chloroform-Diphenyläther und Äthyljodid-Phenetol gemessen, auch hier ergab sich gute Übereinstimmung der erhaltenen Werte mit denjenigen nach obiger Formel berechneten. Sind die Komponenten (eine oder beide) polymerisiert, findet die chemische Wechselwrg. zwischen den Komponenten statt, so kommen bedeutende regelmäßige Abweichungen von obiger Gleichung zum Vorschein. Konstante Werte von n ändern sich für verschiedene Gemische in ziemlich engen Grenzen 1,43-2,08.

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 78—88. 24/2.; Ztschr. f. physik. Ch. 86. 529 bis 537. [Dez. 1913.] Moskau. Chem. Lab. des landwirtschaftl. Inst.) FISCHER.

O. Faust, *Die innere Reibung von Flüssigkeiten unter hohem Druck*. (Vgl. TAMMANN, Ann. der Physik [4] 37. 975; C. 1912. I. 1649.) Vf. beschreibt ein *Viscosimeter zur Messung der inneren Reibung von Flüssigkeiten bei hohen Drucken* (bis über 3000 kg/qcm), diskutiert die an den Resultaten anzubringenden Korrekturen und teilt Verss. über die *innere Reibung von Äthyläther* bei 0, 20 und 34°, *Schwefelkohlenstoff* bei 0, 20 und 40° und *Äthylalkohol* bei 0, 20, 40 u. 54° in Abhängigkeit vom Druck bis zu Drucken von 3000 kg/qcm mit. Bei allen drei untersuchten Stoffen nimmt die innere Reibung bis zu einem Druck von etwa 1500 kg nahezu linear mit dem Druck zu, bei höheren Drucken stärker. Am steilsten verlaufen die Kurven für A., am schwächsten für CS₂. Während bei Ä. u. CS₂ der Druckeinfluß mit steigender Temp. sich nur wenig ändert (der Druck, bei dem die innere Reibung das Doppelte von der Reibung beim Druck 1 beträgt, ist ungefähr konstant bei verschiedenen Temp.), ist bei A. ein starker Einfluß der Temp. auf den Druckeinfluß zu bemerken (bei 53,5° ist der Druckeinfluß um mehr als die Hälfte kleiner geworden als bei 0°). Während man aus der Tatsache, daß der Druckeinfluß auf die innere Reibung mit wachsendem Druck zunimmt, erwarten könnte, daß der Druckeinfluß bei Fl. mit höherem Binnendruck größer als bei solchen mit kleinerem Binnendruck wäre (wenn der Binnendruck einen gleichen Einfluß auf die innere Reibung wie ein äußerer Druck hat), findet man bei Zugrundelegung der von TAMMANN für die Binnendrucke von Ä., A. u. CS₂ gefundenen Werte, daß der Druckeinfluß um so größer ist, je kleiner der Binnendruck ist. Die Verlängerungen der Reibungskurven zu negativen Drucken schneiden die Abszissenachsen bei um so größeren negativen Drucken, je größer der Binnendruck der betreffenden Fl. ist.

Die theoretische Diskussion der Resultate führt zu dem Schluß, daß in Gebieten kleiner Volumina, in denen nach TAMMANN die Molekularattraktion konstant ist, die innere Reibung einem Verh. zustrebt, das sich durch eine einfache lineare Funktion des Volumens ausdrücken läßt, u. daß die Abhängigkeit der inneren Reibung von Druck und Volumen darstellt, bei höheren Drucken eine Ebene wird. Doch gilt dies anscheinend nur für nicht assoziierte Fl.; denn während Ä. diesem Verh. schon bei etwa 1000 kg, CS₂ bei etwa 1500 kg zustrebt, zeigt A. dieses Verh. nicht. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1913. 489—508. 10/1. 1914. [21/6. 1913.*]; Ztschr. f. physik. Ch. 86. 479—95. 3/2. 1914. [29/11. 1913.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.) GROSCHUFF.

G. Stanley Walpole, *Die Umkehrung „irreversibler“, durch Spuren von „Schutzkolloiden aggregierter Hydrosole*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat die Aggregation von irreversiblen Hydrosolen (Gold, Mastic, Öl) durch eine Spur von „Schutzkolloiden“ (Eiweiß, Globulin, Gelatine) bei Ggw. einer zur Aggregation ungenügenden Menge HCl untersucht und beschreibt als typischen Fall in Form eines Diagrammes die *Aggregation von Öhydrosol durch Gelatine und Salzsäure* in Abhängigkeit von der Konzentration der beiden letzteren. Die Kurve hat eine sehr merkwürdige rückläufige Form; es existiert ein Gebiet, in welchem sowohl durch Zusatz von S. als von Alkali die Aggregation rückgängig gemacht werden kann. (Journ. Physiol. 47; Sep. v. Vf. 2 Seiten. 2/12. 1913 [8/10. 1913.]) GROSCHUFF.

H. B. Kruyt und C. F. van Duin, *Der Einstuß capillaraktiver Stoffe auf suspensioide Hydrosole*. (Vgl. KRUYT, Chemisch Weekblad 10. 524; C. 1913. II. 1012; Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 22/3. 1913.) Vom

Standpunkt der HARDY-BREDIG-FREUNDLICH'schen elektrischen Absorptionsstabilitätstheorie ist beim Zusatz stark adsorbierter Stoffe nur eine allgemeine Erhöhung der Grenzwerte zu erwarten, falls man die einfachste Hypothese über die relative Verdrängung der stabilisierenden und ausflockenden Ionen einführt. Auch die Änderung der DE. des Mediums kann kein erschöpfendes Prinzip bilden zur Erklärung der Änderung in den Flockungswerten. Der *Einfluß der zu einem As_2S_3 -Sol zugesetzten organischen Stoffe* (A., Propyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol, Phenol) ist derart, daß der Grenzwert der Flockung durch ein-, bzw. dreiwertige anorganische Kationen erniedrigt, derjenige von zwei-, bzw. vierwertigen erhöht wird. Der Grad, in welchem der Grenzwert der Flockung von As_2S_3 durch $BaCl_2$ erhöht wird, verläuft im allgemeinen parallel mit der Adsorbierbarkeit der zugesetzten organischen Substanz. Bei den einwertigen anorganischen Kationen ist die Erniedrigung durch Isoamylalkoholzusatz $<$ als die Erniedrigung durch Phenol. Bei den dreiwertigen ist die Erniedrigung durch Isoamylzusatz $>$ als die Erniedrigung durch Phenol. Bei den vierwertigen sind die Erhöhungen die nämlichen.

Weiter haben Vff. die *Adsorption von Isoamylalkohol und von Phenol an Blutkohle* aus ihren wss. Lsgg. bestimmt, sowie die *Oberflächenspannung der wässerigen Lösungen von Isoamylalkohol und Phenol*. Aus wss. KCl-Lsgg. wird Cl- mehr als K-Ion absorbiert. Bei gleichzeitiger Ggw. von KCl und Phenol wird das Phenol nicht durch KCl verdrängt, dagegen K-, sowie Cl-Ion durch das Phenol.

Auf As_2S_3 -Sol ist ultramkr., viscosimetrisch und kataphoretisch durch Isoamylalkoholzusatz keine Einw. zu beobachten. — Bei $Fe(OH)_3$ -Sol wird der Grenzwert der Flockung durch Cl', bzw. SO_4'' -Ion auf Phenol-, resp. Isoamylalkoholzusatz erniedrigt. — Die für den Farbumschlag von Goldsol erforderliche Salzkonzentration wird durch Zusatz von Isoamylalkohol, bzw. Ä. bei ein-, resp. dreiwertigem Kation erhöht, bei zweiwertigem erniedrigt. Phenol wirkt teilweise abweichend, indem sich der Gehalt des Au-Sols an K_2CO_3 störend bemerkbar macht. (Kolloidchem. Beih. 5. 269—98. 1/1. 1914. [6/11. 1913.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.)

GROSCHUFF.

P. von Weimarn und A. Alexejew, *Über die Prozesse, welche beim Schütteln von dispersoiden Lösungen mit praktisch in dem Dispersionsmittel unlöslichen flüssigen und festen Stoffen stattfinden. (Zur Frage der Bestimmung der Ladung disperser Teilchen.)* Entgegen den Angaben von N. SALBOM (Kolloidchem. Beih. 2. 79; C. 1911. I. 424) und ZSIGMONDY (Kolloid-Zeitschrift 13. 105; C. 1913. II. 1642) zeigen die Vff., daß beim Schütteln, auch *negativer Kolloide*, mit Fll., welche in W. unl. sind, eine *Koagulation* erfolgt, und daß bei genügend langem Schütteln überhaupt alle Kolloide unter diesen Bedingungen koagulieren. Für die Verss. wurden verwendet: Eine *kolloidale Au-Lsg.* in W., welche durch Toluol, Brombenzol, Terpentinöl, Salol, Diphenylamin, Brucin, Jodoform, oleinsaures Kupfer und Essigsäureanhydrid, ferner Äther, Petroleumäther, Chloroform und Petroleum zur Koagulation gebracht werden können. Eine *Au-Lsg. in Glycerin* wird ausgeflockt durch Toluol, Chloroform und Petroleumäther. $BaSO_4$ in *wässrig-alkoholischer kolloidaler Lsg.* wird durch Toluol und Terpentin, $Fe(OH)_3$ in W. durch Terpentin ausgeflockt. Die Koagulation erfolgt schon durch 1—5 Min. langes Schütteln. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 133—35. 24/2. St. Petersburg. Berginstitut. Physikal.-Chem. Lab.)

FISCHER.

Thomas Ralph Merton, *Die Herstellung hoher Vakua mittels fein verteilten Kupfers*. Fein verteiltes Kupfer, sogenanntes gefälltes Cu, absorbiert sehr schnell Gase; da der Druck der absorbierten Gase sehr klein ist, kann es ähnlich der Kohle zur Erzeugung hoher Vakua verwendet werden. Beim Erhitzen werden die Gase wieder abgegeben, doch muß zu starkes Erhitzen vermieden werden, da das

Cu sonst sein Absorptionsvermögen verliert. Helium scheint nicht absorbiert zu werden. Nach mehrfachem Gebrauch scheint die Wirksamkeit des Cu zurückzugehen. (Journ. Chem. Soc. London 105. 645—46. März. London, W. 25. Gilbert Street.)
FRANZ.

Besson, *Beitrag zur Untersuchung der Wasserdampfkondensation durch Entspannung in Luft und verschiedenen anderen Gasen*. Ausführliche Wiedergabe der hier schon früher (vgl. S. 99) referierten Abhandlung. (Annales de Physique [9] 1. 226—54. März.)
MEYER.

W. Reinders, *Die chemischen Wirkungen des Lichtes*. (Vortrag auf der Allgem. Versammlung holländischer Chemiker vom 23/12. 1913.) Der Vf. bespricht die photochemischen Rkk., wie Photosynthese, Einfluß des Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit usw. (Chemisch Weekblad 11. 282—301. 21/3.)
SCHÖNFELD.

O. W. Richardson, *Die Theorie der photoelektrischen und photochemischen Wirkung*. Vf. gibt eine gegen frühere Darstellungen des Problems (vgl. COMPTON, RICHARDSON, Philos. Magazine [6] 26. 549; C. 1913. II. 1644) erweiterte Diskussion der Beziehungen zwischen der Zahl der von einer Substanz emittierten Elektronen u. der Intensität u. Frequenz der erregenden Strahlung. Zunächst wird die Frage nach dem Betrag der Energie erörtert, die der Strahlung entzogen wird, wenn ein Elektron oder Atom in Freiheit gesetzt wird. Es wird gezeigt, daß dieser Betrag $(\Phi(\nu) = h\nu)$ ist, worin ν die Frequenz der monochromatischen Strahlung bedeutet. Diese Formel, die zunächst nur Gültigkeit für niedere Temperaturen hat, läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen als allgemein für alle Temp. gültig ableiten. Es wird ferner eine Anzahl von Gleichungen aufgestellt, welche voneinander unabhängige Beziehungen zwischen den in Betracht kommenden Größen wiedergeben, und sämtlich durch ein Schema von miteinander verknüpften Funktionen befriedigt werden, die nur eine kritische Frequenz in sich einschließen. Da hierbei keinerlei Gebrauch von dem Wert der spezifischen Wärme der Elektrizität oder anderer spezifisch elektrischer Eigenschaften gemacht wird, gelten die Resultate sowohl für *photochemische*, als auch für *photoelektrische Wrkgg.* Bezüglich der Anwendung der erhaltenen Formeln auf die experimentell gefundenen Resultate bestehen einige Schwierigkeiten, die in der weitgehenden Vereinfachung der Theorie zugrunde gelegten Annahmen ihre Ursache haben. Einzelheiten hierüber müssen, ebenso wie die mathematischen Ableitungen, im Original eingesehen werden. (Philos. Magazine [6] 27. 476—88. März. Princeton, N. J. PALMER Phys. Lab.)
BUGGE.

Fritz Weigert, *Zur Kinetik der photochemischen Reaktionen*. BODENSTEIN hat seine Einteilung der photochemischen Rkk. (S. 9) in primäre u. sekundäre Rkk. zum Teil auf frühere Experimentalunterss. des Vfs. gestützt. Es wird darauf hingewiesen, daß die von BODENSTEIN aufgestellten Kriterien bei diesen Rkk. durchaus nicht mit der Genauigkeit erfüllt sind, wie dies BODENSTEIN glaubte. Manche Rkk., wie z. B. die Ozonzers., erscheinen bei der einen Versuchsanordnung als primär, bei einer anderen als sekundär. Auch in anderer Hinsicht ist die BODENSTEINSche Theorie angreifbar. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 87—93. 31/3. 1914. [9/12. 1913].)
SACKUR.

Max Bodenstein, *Zur photochemischen Kinetik, insbesondere der Polymerisation von Anthracen und Methylanthracen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. erkennt die Einwände von WEIGERT zum Teil als berechtigt an, hält aber trotzdem an den Grundlagen seiner Theorie fest. Im besonderen stellt diese die auch von WEIGERT zitierte Um-

wandlung von Anthracen in Dianthracen ganz ausgezeichnet dar, wenn man annimmt, daß die nach Abspaltung des Elektrons zurückbleibenden positiven Reste der Molekeln teilweise unter Wiederaufnahme des Elektrons die ursprüngliche Molekel zurückbilden. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 93—103. 31/3. [14/1.] Hannover. Elektrochem. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Chr. Winther, *Über die Strahlung der Quarz-Quecksilberlampen. Berichtigung zu dem Referat S. 1144.* Es muß heißen Zeile 6 des Referats: Es zeigte sich, daß die Energieemission der kurzwelligen Strahlen bei der HERAEUSschen Lampe größer ist etc. SACKUR.

N. Bohr, *Über die Wirkung elektrischer und magnetischer Felder auf Spektrallinien.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **26**. 857; C. 1913. II. 2018.) Vf. nimmt an, daß ein elementares System, das rotierende Elektronen enthält, Strahlung nicht in der kontinuierlichen Weise emittiert, wie es die gewöhnliche Elektrodynamik voraussetzt, sondern daß die Strahlung nur beim Übergang des Systems zwischen einer bestimmten Anzahl von „stationären Zuständen“ emittiert wird. Das dynamische Gleichgewicht des Systems in den stationären Zuständen wird durch die gewöhnlichen Gesetze der Mechanik geregelt, während für den Übergang des Systems von einem stationären Zustand zu einem anderen diese Gesetze nicht gelten. Im letzteren Fall ist die emittierte Strahlung homogen; nur im Gebiete langsamer Schwingungen nähert sich die Frequenz dem nach der gewöhnlichen Elektrodynamik zu erwartenden Wert, während im allgemeinen ν durch die Beziehung $E = h \cdot \nu$ bestimmt ist. Vf. zeigt, daß die Anwendung obiger Annahmen auf die RUTHERFORDSche Theorie der Atomstruktur eine Erklärung der von BALMER, RYDBERG u. RITZ entdeckten Gesetze der *Linienpektren* ermöglicht. Er weist ferner nach, daß es möglich ist, durch seine Theorie die Erscheinungen bei der Einwrkg. magnetischer u. elektrischer Felder auf Spektrallinien (ZEEMAN, STARK) befriedigend zu erklären. (Philos. Magazine [6] **27**. 506—24. März. Kopenhagen.) BUGGE.

Hugh Stott Taylor, *Über die Beziehung zwischen katalytischer Wirkung und der Affinitätskonstante der Säuren.* (Vgl. Meddelanden fran Nobelinstitut **2**. Nr. 35; C. 1913. II. 1547.) Die kritische Zusammenstellung der eigenen Verss. des Vfs., sowie der analogen von SNETHLAGE (Ztschr. f. Elektrochem. **18**. 535; C. 1912. II. 480) u. DAWSON u. POWIS (S. 608) zeigen übereinstimmend, daß das katalytische Vermögen der ungespaltenen Molekeln gegenüber dem der H-Ionen um so größer ist, je stärker die S. ist. Bezeichnet man jenes mit k_m , dieses mit k_H , so gilt wahrscheinlich das Gesetz: Affinitätskonstante = $(k_m / k_H)^2$. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 201—4. 1/4. [26/2.] Hannover. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

Paul Max Wolf, *Über die Synthese von 100%igem Wasserstoffsuperoxyd mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung.* Für die B. von H_2O_2 , gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder es bildet sich endotherm aus H_2O u. O_2 oder exotherm aus H_2 u. O_2 . Für die letztere Rk. werden die Bedingungen dann günstig sein, wenn man dafür sorgt, daß bei der Vereinigung keine hohe Temp. entsteht, da bei dieser das H_2O_2 wieder zerfällt. Man muß also ein Gemisch von H_2 und O_2 verwenden, welches nicht explosiv ist. Hierzu kann man entweder gewöhnliches Knallgas unter stark vermindertem Druck oder ein Gemisch von viel O_2 mit wenig H_2 oder viel H_2 mit wenig O_2 bei gewöhnlichem Druck verwenden und die Vereinigung

durch irgend eine katalytische Wrkg. erzwingen, die das H_2O_2 nicht zerstört. Hierzu eignet sich besonders die stille elektrische Entladung (vgl. FR. FISCHER und WOLF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1956; C. 1912. I. 1357).

Bei den Verss. der ersten Art wurde die stille Entladung durch elektrolytisches Knallgas bei 25 mm Druck benutzt, während sich das Versuchsgefäß in fl. Luft befand. Es trat B. von H_2O_2 ein, jedoch nur bis zu einer Menge von wenigen Prozent der theoretischen Ausbeute. Für die Verss. mit nicht explosiven Gemischen von gewöhnlichem Druck mußten zunächst die Explosionsgrenzen neu festgestellt werden, und zwar ergaben sich diese zu 5,45 Vol.-% H_2 u. 94,55% O_2 , sowie zu 5,3% O_2 und 94,7% H_2 . Ging die Entladung durch sauerstoffreiche Gemische, so wurden nur ganz geringe Mengen H_2O_2 nachgewiesen. Dies erklärt sich durch die reichliche B. von Ozon, welches das etwa entstehende H_2O_2 sofort zers. Wesentlich größer waren die Ausbeuten mit den H_2 -reichen Gemischen, besonders bei tiefen Temp. Durch Auswahl der günstigsten Bedingungen (Stromstärke, Strömungsgeschwindigkeit, Feuchtigkeitsgehalt etc.) gelang es, die B. von fast 100%ig. H_2O_2 zu erzielen, u. zwar wurde entsprechend nahezu der gesamte Sauerstoffgehalt des Gemisches ausgenutzt.

Ferner wurden folgende Verss. angestellt: Das nicht explosive Gemisch wurde an elektrisch zum Glühen erhitzte Drähte der verschiedensten Metalle geleitet, während das ganze Reaktionsgefäß durch Eis gekühlt wurde. In den wasserstoffreichen Gemischen wurde keine B. von H_2O_2 nachgewiesen, wohl aber geringe Mengen bei einem Überschuß von O_2 . (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 204—19. 1/4. [12/3.] Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule, Charlottenburg.) SACKUR.

Henry Baubigny, *Untersuchungen über die Bildung von Dithionsäure bei der Herstellung von Cuprosulfiten.* (Ann. Chim. [9] 1. 201—39. März. — C. 1912. I. 1610. 1611; II. 487.) BLOCH.

Henry Baubigny, *Studie über die Quecksilberalkalidoppelsulfite.* Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 833; C. 1913. I. 13. Dem aus Sublimatlg. und überschüssigem Natriumsulfit sich bildenden *Quecksilbernatriumsulfit* wird hier die Formel: $HgSO_3 \cdot Na_2SO_3 \cdot H_2O$ erteilt. (Ann. Chim. [9] 1. 332—41. April.) BLOCH.

G. Oesterheld, *Die elektrochemische Oxydation des Ammoniaks.* Das Auftreten von *Stickoxydul* bei der *elektrolytischen Oxydation des Ammoniaks* ist bewiesen worden durch Isolierung des Gases im verflüssigten Zustand. Die Verteilung der Stromarbeit auf die einzelnen Anodenprodd. *Stickoxydul*, *Stickstoff*, *Sauerstoff* wurde an ammoniakalischen Ammoniumcarbonatlgg. in ihrer Abhängigkeit von Anodenmaterial, Ammoniakkonz., Temp. u. Stromdichte eingehend untersucht. Der Verlauf der Oxydation der als Zwischenprodd. vermuteten Verbb. *Hydroxylamin*, *Hyponitrose* und *Nitrit* wurde unter gleichzeitiger Messung der dabei herrschenden Anodenpotentiale ermittelt und ebenso der Einfluß der Ammoniakkonz. auf das Anodenpotential festgestellt. Aus den Potentialmessungen wird die Beständigkeit der verschiedenen Oxydationsstufenstufen diskutiert und gezeigt, daß der erste Angriff der Ammoniakmolekel von allen Anodenvorgängen das höchste Potential verlangt und nur bei geeigneten Verhältnissen von Konz., Stromdichte und Temp. die B. von Ammoniumnitrat als Endprod. unterdrückt werden kann. Aus den analytischen Bestst. u. den elektrischen Messungen wird ein Schema der anodischen Oxydation des Ammoniaks aufgestellt, das die aufeinanderfolgenden Stufen, *Ammoniak*, *Hydroxylamin*, *Nitroxyl*, resp. *Ammoniumhyponitrit*, *Ammoniumnitrit* und *Ammoniumnitrat* enthält und über die als Nebenrk. auftretenden Gase *Stickoxydul*

und Stickstoff Rechenchaft ablegt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 105—42. 18/3. [27/1.] Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt Basel.)
JUNG.

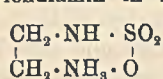
Arthur Stähler, *Einige Umsetzungen mit komprimiertem Ammoniak (Umsetzungen bei höheren Drucken III)*. Die Verss. wurden in dem bereits früher beschriebenen App. (vgl. S. 1168 u. 1549) ausgeführt, u. zwar brachte man die Substanzen in einen in den Autoklaven passenden gläsernen Behälter, übergieß direkt mit fl. NH_3 und verschraubte den App. schnell. Da in den meisten Fällen das Fe des App. stark angegriffen wurde, mußte der App. innen galvanisch versilbert werden, was sich gut bewährte. — *Tetrachlorkohlenstoff* ist bei ca. 100° u. 40 Atm. Druck gegen NH_3 ziemlich beständig. Dagegen gelang eine vollständige Umsetzung bei 140° in Ggw. von etwas Jod u. Cu. Als Rk.-Prod. ergab sich *Guanidinchlorhydrat* in einer Ausbeute von 35—40%. Daneben war in geringer Menge Dicyan und Cyanwasserstoff entstanden. — *Äthylchlorid* wird durch fl. NH_3 bei ca. 220° und maximal 220 Atm. Druck leicht umgesetzt; es bildet sich ein Gemisch der Chlorhydrate von Monoäthylamin, Diäthylamin und Triäthylamin.

Durch zahlreiche Verss. wurde festgestellt, daß *Äthylendichlorid* sehr leicht durch wasserfreies NH_3 umgesetzt wird, und daß sich dabei so gut wie gar kein Diäthylendiamin bildet. — *Chlorbenzol* und NH_3 setzen sich in Ggw. von Jod und Cu selbst bei 48stdg. Erhitzen auf mehr als 250° unter 400 Atm. nicht miteinander um. Bei *Brombenzol* wurde erst in Ggw. von NH_4 - u. Al-Jodid langsame Umsetzung beobachtet. 80 g Brombenzol lieferten indessen nach 40 Stdn. nur etwa 4 g Anilinsulfat. — *Tetrachloräthylen*, sowie *Perchloräthan* wurden durch NH_3 vollständig zers., ohne daß ein Rk.-Prod. gefaßt werden konnte. — *Dichloräthan* reagierte nur wenig mit hochkomprimiertem NH_3 . Keine Rk. erfolgte zwischen NH_3 und absol. *Äther* bei 270 Atm. und 250° ; auch *Diäthylmalonsäureester* lieferte bei 70 Atm. u. 150° nicht das gewünschte Amid. — Bei der Rk. zwischen wss. NH_3 und komprimiertem *CO* in Ggw. von Eisenbimsstein wurde die B. von Harnstoff u. HCN beobachtet. — Zum Schluß berichtet Vf. über Verss. zur Darst. von *Methyl-diamid* durch Umsetzung von *Methyldichloramin* mit fl. NH_3 : $(\text{CH}_3)_2\text{NCl}_2 + \text{H}_2\text{NH} = \text{CH}_3\text{N}_2\text{H} + 2\text{HCl}$. Bei diesen Verss., die vorläufig zu keinem Resultat führten, traten wiederholt sehr heftige Explosionen (Chlorstickstoff?) auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 909—13. 28/3. [5/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)
JOST.

Wilhelm Traube und A. Vockerodt, *Über Hydrazino- und Azidosulfonsäure*. Bei sehr gemäßigter Einw. von *Schwefeltrioxyd*, wenn man es aus rauchender Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt mit viel trockener Luft vermisch im dampfförmigen Zustande zu wasserfreiem Hydrazin gelangen läßt, wird letzteres in leidlich glatter Weise in das Hydrazinsalz der Hydrazinmonosulfosäure, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, N_2H_4 , übergeführt. Das Reaktionsprod. wird in viel W. gel., die Lsg. nach Zusatz eines erheblichen Überschusses von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ auf dem Wasserbade eingedampft, bis alles nicht gebundene Hydrazin verjagt ist, dann mit CO_2 behandelt und das Filtrat im Vakuum eingedampft; es scheidet sich das Bariumsalz der Hydrazinsulfonsäure, $\text{Ba}(\text{N}_2\text{H}_3\cdot\text{SO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, aus; Nadelchen (aus W. + A.), sll. in W., kaum l. in A. — Calciumsalz, $\text{Ca}(\text{N}_2\text{H}_3\cdot\text{SO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$; Krystalle (aus W. + A.). — Strontiumsalz, $\text{Sr}(\text{N}_2\text{H}_3\cdot\text{SO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; Prismen. — Ammoniumsalz, $\text{NH}_3\cdot\text{N}_2\text{H}_3\cdot\text{SO}_3\text{H}$; Krystalle, zerfließen an der Luft; zers. sich bei etwa 90° unter Gasentw. (Ist isomer zum Hydrazinsalz der Amidosulfonsäure.) — Kaliumsalz, $\text{K}\cdot\text{O}_5\text{S}\cdot\text{N}_2\text{H}_3$; Nadeln. — Natriumsalz, $\text{Na}\cdot\text{O}_5\text{S}\cdot\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$; monokline Tafeln. — Die Salze der Hydrazinmonosulfosäure sind in alkal. und neutraler Lsg. beständig; in angesäuerter Lsg. zerfallen sie, rasch beim Kochen, unter vollständiger Spaltung in Schwefelsäure u. Hydrazin (Anwendung zur Best.

des Schwefels). — Ammoniakal. Silberlg. wird von den Salzen rasch reduziert. In nicht zu verd. neutraler Lsg. läßt sich aber das Silberhydrazinsulfonat, $\text{Ag} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$, in Form von Nadeln erhalten. — Die freie *Hydrazinsulfonsäure*, $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, aus dem Ba-Salz dargestellt, bildet Nadelchen (aus W. + A.) vom F., bezw. Zersetzungspunkt 217° ; sie l. sich in ungefähr 24 Tln. W. u. ist kaum l. in organischen Lösungsmitteln; in wss. Lsg. ist sie ziemlich beständig; Mineralsäuren führen, rasch beim Erhitzen, Spaltung in Schwefelsäure u. Hydrazin herbei. Schüttelt man die wss. Lsg. des Ba-Salzes mit Salicylaldehyd, so erhält man das *Bariumsalz der Oxybenzalhydrazinosulfonsäure*, $\text{Ba}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3]_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; Schuppen (aus warmem W.); zers. sich beim Kochen der wss. Lsg. in die Komponenten. Das mittels Benzaldehyd dargestellte *Bariumsalz der Benzalhydrazinosulfonsäure*, $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet Nadeln.

Der angegebene Weg zur Sulfonierung des Hydrazins kann auch zur *Sulfonierung* anderer Basen Verwendung finden, z. B. zur Überführung von wasserfreiem Äthylendiamin in seine Sulfosäure, die *Äthylendiaminosulfonsäure*, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot$



NHSO_3H , welche offenbar ein inneres Salz (vgl. nebenstehende Formel) vorstellt; Blättchen (aus W. + A.); reagiert in wss. Lsg. neutral; wird durch verd. wss. SS. nur langsam in Äthylendiamin und Schwefelsäure gespalten; rasch erfolgt die B. von Schwefelsäure, wenn man der h. angesäuerten Lsg. etwas Nitrit zufügt.

Trägt man feingepulverte Hydrazinosulfonsäure in eine abgekühlte Lsg. der äquivalenten Menge Kaliumnitrit ein, so bildet sich das Kaliumsalz der *Azidosulfonsäure* (oder *Stickstoffsulfonsäure*), $\text{K} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{N}_3$; dünne Blättchen oder flache Prismen; sll. in W.; explodiert bei trockenem Erhitzen mit scharfem Knall. Beim Ansäuern der wss. Lsg. des Salzes zerfällt die S., rasch beim Erhitzen, in Stickstoffwasserstoffsäure und Schwefelsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 938—44. 28/3. [6/3.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Ernst Müller, *Über das Stickstoffhexoxyd und Isostickstofftetroxyd von F. Raschig*. Kritik des Arbeitsverf. und der Resultate von RASCHIG (vgl. S. 739). Der grüne Körper, welcher erhalten wird, wenn man Stickoxyd in fl. Sauerstoff leitet, oder wenn man eine elektrische Hochspannungsflamme unter fl. Luft brennen läßt, ist kein Stickstoffhexoxyd. Er besteht vielmehr aus einem Gemisch von NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 u. NO . Beim Auswaschen mit fl. Stickstoff gibt die grüne Substanz keinen Sauerstoff ab und geht nicht in NO_2 oder N_2O_4 (Isostickstofftetroxyd) über. (Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 230—38. 18/3. [29/1.] Chem. Inst. Univ. Heidelberg.)

BLOCH.

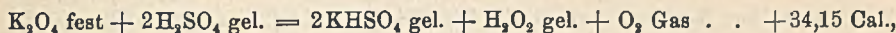
Georges Claude, *Über die Lichtausbeute von Neonröhren im Verhältnis zu ihrem Durchmesser*. Das früher (vgl. S. 1330) erkannte Gesetz der Änderung des Potentialfalles längs der Lichtsäule mit dem Durchmesser der *Neonröhren* gestattet einige Schlußfolgerungen hinsichtlich des Leuchteffekts der Röhren zu ziehen. Man könnte denken, daß die rapide Abnahme des Potentialfalls eine entsprechende Verbesserung der Lichtausbeute mit zunehmendem Durchmesser zu Folge haben müßte. Photometrische Verss. haben diese Annahme aber nicht bestätigt; die geringere Spannung, welche Röhren von großem Durchmesser erfordern, entspricht nicht einer besseren Lichtausbeute. Weitere Einzelheiten sind im Original einzusehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 692—94. [9/3.*])

BUGGE.

A. Leduc, *Dichte und Atommasse des Neons*. Die D. wurde mit Hilfe des früher beschriebenen, jetzt weiter verbesserten App. nach dem Verf. von REGNAULT bei 0° bestimmt und im Mittel zu 0,696 (0,6964—0,6958) gefunden. Von BOUTY ausgeführte Unterss. der dielektrischen Kohäsion ließen erkennen, daß das Neon

von der D. 0,6958 weniger als 2⁰/₁₀₀ Verunreinigungen, die hauptsächlich aus N bestanden, enthält. Die D. des reinen Neons ist demnach zu 0,695 anzunehmen u. nicht zu 0,674, wie RAMSAY und TRAVERS angeben. Der Koeffizient des Abstandes vom MARIOTTESchen Gesetz für dieses Neon betrug pro cm Hg $-6,10^{-6}$ bei 17° zwischen 1 und 5 Atm., woraus als Koeffizient φ des Gesetzes des Vfs. $Mpv = RT\varphi$ (Ann. Chim. et Phys. [8] 19. 441; C. 1910. II. 61) bei 0° u. 76 cm der Wert 1,0004 folgt, während für H 1,0006 gefunden wurde. Das Verhältnis der Molekularmassen der beiden Gase beträgt also 10,00; die Atommasse des Neons ist also genau 20 mal größer als diejenige des H, also 20,15 für O = 16 und nicht 20,0, wie die internationale Kommission angenommen hat. — Die Absorption des Neons durch die Kohle vollzieht sich in Übereinstimmung mit dem Gesetz von HENRY. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 864—66. [23/3.*]) DÜSTERBEHN.

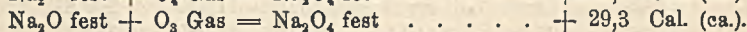
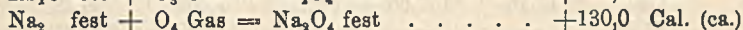
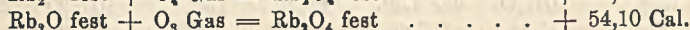
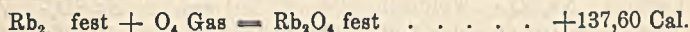
B. de Forcrand, *Über das Kaliumtetroxyd*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1399; C. 1910. II. 281.) Zur Darst. des Kaliumtetroxyds, K_2O_4 , erhitzte Vf. nach dem Verf. von VERNON-HARCOURT Kalium in einem Glaskolben zuerst in einem Strom von reinem, trockenem N, der dann allmählich durch Luft u. weiterhin durch reinen O ersetzt wurde, auf 180—200°. Das so erhaltene K_2O_4 bildet schwefelgelbe, poröse Warzen, zu einem geringen Teil ein gelblichweißes, sehr feines, äußerst hygroskopisches Pulver. Beim Auflösen in stark verd. H_2SO_4 vollzieht sich, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich $\frac{1}{6}$ des gebildeten H_2O_2 so gleich wieder zers., folgender thermochemischer Vorgang:



woraus sich folgendes ergibt:



Für das Rb und Na kann man aus Analogieschlüssen folgende Werte berechnen:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 843—46. [23/3.*])

DÜSTERBEHN.

Bernhard Neumann, *Studien über die Gewinnung von Natrium. II*. (Vgl. NEUMANN und GIERTSEN S. 1135.) Es wurde die Erstarrungskurve von *Ätznatron-Sodagemischen* aufgenommen und verschiedene solche Gemische der Elektrolyse unterworfen. Bei einem Sodazusatz von 12—17% wurden die besten Ausbeuten in der Höhe von 63% erhalten. Ferner wurde die Erstarrungskurve von *Ätznatron-Kochsalzgemischen* aufgenommen. Die Elektrolyse derartiger Salzgemische ergab aber wesentlich schlechtere Ausbeuten als reine oder mit Soda versetzte Ätznatronschmelzen. Die Vorgänge bei der Elektrolyse von Ätznatronschmelzen mit u. ohne Zusätze, sowie Verbesserungsmöglichkeiten bei den üblichen Verf. der Natriumgewinnung werden erörtert. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 195—200. 31/3. [2/3.] Chem. techn. u. elektrochem. Inst. d. techn. Hochsch. Darmstadt.) JUNG.

Ezer Griffiths, *Die Änderung der spezifischen Wärme des Natriums im flüssigen und festen Zustande mit der Temperatur; zugleich eine Bestimmung seiner latenten Schmelzwärme*. Die spezifischen Wärmen wurden nach der früher (Proc. Royal

Soc. London. Serie A. 88. 549—60; C. 1913. II. 923) beschriebenen elektrischen Methode bestimmt, wobei das Natrium in einen Kupferkasten eingeschlossen war. Ein langsam aus dem fl. Zustande abgekühltes Präparat ergab folgende Werte:

Temp.	Spez. Wärme	Temp.	Spez. Wärme	Temp.	Spez. Wärme
0	0,2829	49,07	0,2950	85,65	0,3171
28,82	0,2910	67,79	0,3019	90,03	0,3209
49,38	0,2953	79,15	0,3083	95,53	0,3258
49,27	0,2953				

Für ein abgeschrecktes Präparat ergaben sich folgende Zahlen:

Temp.	Spez. Wärme	Temp.	Spez. Wärme
0	0,2870	82,15	0,3089
40,16	0,2931	94,02	0,3200
68,60	0,3040		

Für fl. Natrium wurden folgende Werte erhalten:

Temp.	Spez. Wärme	Temp.	Spez. Wärme
100,81	0,3234	127,53	0,3205
103,09	0,3232	138,47	0,3189
117,03	0,3217		

Die Schmelzwärme ergab sich in zwei Versuchen zu 27,54 und 27,50 g/cal. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 89. 561—74. 2/3. 1914. [26/11. 1913—29/1. 1914].)

MEYER.

N. Tschernaj, *Die Dichten und Ausdehnungskoeffizienten der bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Lösungen von Na_2SO_4* . (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem.

Tabelle I.

Temp.	100 g W.			Temp.	100 g W.		
	Gew. 1 ccm Lsg.	lösen $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Volumen der Lsg.		Gew. 1 ccm Lsg.	lösen $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Volumen der Lsg.
0°	1,040	12,16	107,86	25,0°	1,209	98,48	164,17
5,0°	1,058	—	—	26,0°	1,222	109,81	171,70
10,0°	1,078	21,04	114,14	30,0°	1,287	184,1	220,75
15,0°	1,109	35,96	122,60	33,0°	1,312	323,1	388,9
18,0°	1,137	48,41	130,53	34,0°	1,317	413,2	—
20,0°	1,156	58,35	136,98	35,0°	1,317	—	—

Tabelle II.

Sättigungs-temp.	Ausdehnungs-koeff. bei			Sättigungs-temp.	Ausdehnungs-koeff. bei		
	Temp. 20°	Temp. 35°	Temp. 50°		Temp. 20°	Temp. 35°	Temp. 50°
—1°	0,000 20	0,000 26	—	13,78°	0,000 31	0,000 36	—
—1°	0,000 16	0,000 24	—	14,85°	—	0,000 36	—
—0,87°	0,000 16	0,000 22	—	15,00°	0,000 26	0,000 37	0,000 43
+0,4°	—	0,000 26	0,000 33	20,50°	—	0,000 42	—
1,7°	0,000 23	0,000 25	—	23,90°	—	0,000 44	0,000 44
2,3°	0,000 20	0,000 20	0,000 33	23,70°	—	—	0,000 44
4,0°	0,000 26	0,000 28	—	27,60°	—	0,000 57	0,000 45
9,85°	0,000 29	0,000 31	—	33,6°	—	—	0,000 51

Ges. 44. 1565; C. 1913. I. 598.) Im Laboratoriumsbuch des verstorbenen Vfs. befinden sich die in der Tabelle I. von ihm ausgeführten Bestst. der DD. und Ausdehnungskoeffizienten gesättigter Lsgg. von Na_2SO_4 .

Die Verhältnisse der Zunahme des Gewichts der Lsgg. zu der Zunahme des Volumens $\frac{dp}{dv}$ sind: zwischen $0-10^\circ$ $\frac{dp}{dv} = 1,73$; zwischen $10-20^\circ$ $\frac{dp}{dv} = 1,55$ u. zwischen $20-30^\circ$ $\frac{dp}{dv} = 1,50$. Die Ausdehnungskoeffizienten der gesättigten Na_2SO_4 -Lsgg. sind die in der Tabelle II. angegebenen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 8-13. 24/2. Charkow. Technologisches Inst.) FISCHER.

T. Sseliwanow, *Beiträge zur Kenntnis der Calciumoxydhydrate*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 85. 329-53. — C. 1913. I. 778.) FISCHER.

Mil. Z. Lowitschitsch, *Über die Absorption der Kohlensäure der Luft durch Chromhydrat*. Chemisch reines Chromhydrat zieht aus der Luft CO_2 an. Nach 3-4 Wochen ist das Maximum der CO_2 -Absorption erreicht; das Prod. entspricht alsdann der Zus. $[\text{Cr}_2(\text{OH})_6]_2\text{CO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Cr}_2(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{1/2} + 4\text{H}_2\text{O}$. Dieses Monocarbonat ist, soweit der CO_2 -Gehalt in Frage kommt, bei 100° beständig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 872-74. [23/3.*]) DÜSTERBEHN.

Louis Benoist und Hippolyte Copaux, *Anwendung der Gesetze für die Durchlässigkeit der Materie gegenüber X-Strahlen auf die Festlegung einiger unsicherer Atomgewichte: der Fall des Thoriums und des Cers*. (Vgl. S. 1480.) Durch Best. des „Äquivalents der Durchlässigkeit“ eines Elementes für X-Strahlen von bestimmter Qualität wird dem Element eine bestimmte Stellung auf der Isotransparenzkurve der Elemente zugewiesen; in zweifelhaften Fällen ergibt sich aus der so erfolgten Einordnung des Elements zwischen Elemente von bekanntem At.-Gew. eine Entscheidung zwischen den für das betreffende Element in Betracht kommenden At.-Gew.-Werten. Das At.-Gew. des Thoriums könnte beispielsweise, je nachdem man als Normalvalenz Zwei- oder Vierwertigkeit annimmt, 116 oder 232 sein. Die Durchlässigkeit des Thoriums ist nur mit dem At.-Gew. 232 vereinbar. Für das Cer kommen die At.-Gew. 92 (Ce^{III}) und 140,25 (Ce^{IV}) in Betracht. Im ersten Falle würde das Cer auf der Isotransparenzkurve den Platz unmittelbar vor dem Silber, neben Zirkon und Molybdän einnehmen, während es im zweiten Fall sich neben Barium und Lanthan einordnet. Die Ermittlung des Durchlässigkeitsäquivalents entscheidet zugunsten des Wertes 140,25; auch die Änderung der Durchlässigkeit mit der Änderung der radiometrischen Qualität der Strahlen steht mit dieser Annahme im Einklang. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 689-92. [9/3.*]) BUGGE.

J. Arvid Hedvall, *Über Rinnmans Grün*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 201-24. 18/3. [9/2.] Chem. Lab. Univ. Upsala. — C. 1913. II. 1274.) BLOCH.

Ernald George Justinian Hartley, *α - und β -Trimethylkobaltcyanid*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 705; C. 1912. II. 329.) Erhitzt man 50 g Silberkobaltcyanid 8 Tage mit viel überschüssigem CH_3J auf $40-50^\circ$, so erhält man nach Entfernung des CH_3J einen stark nach Isonitril riechenden Rückstand, aus dem sich durch Ausziehen mit sd. A. und sd. W. zwei isomere Trimethylkobaltcyanide isolieren lassen, die als α - und β -Verb. unterschieden werden; der ölige Rückstand enthält u. a. Methylaminkobaltcyanid, dessen B. durch Einw. von CH_3J auf Methylcarbylamin (WADE, Journ. Chem. Soc. London 81. 1609; C. 1903. I. 127) zu erklären ist. *α -Trimethylkobaltcyanid*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6\text{Co} = (\text{CH}_3)_3\text{Co}(\text{CN})_6$, feine, weiße

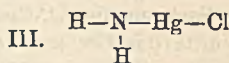
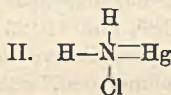
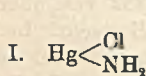
Fasern aus W., zers. sich oberhalb 100°, ohne zu schm.; 5 cem W. lösen bei 7,5° 0,008 g; 50 cem sd. A. lösen 0,02 g; unl. in Chlf., Aceton, Bzl.; aus der Lsg. in 10%ig. wss. AgNO₃ krystallisiert bald (CH₃)₃Co(CN)₆ · 2AgNO₃ in weißen, haarähnlichen Krystallen; fügt man zu einer Lsg. der α-Verb. ionisiertes Kobaltcyanid und ein l. Ag-Salz, so entsteht 3Ag₃Co(CN)₆ · 2(CH₃)₃Co(CN)₆ als weißer, amorpher Nd. — β-Trimethylkobaltcyanid, C₉H₉N₆Co, weiße Nadeln aus Propylalkohol; 5 cem W. lösen bei 7,5° 0,022 g; 50 cem A. lösen ca. 0,7 g; unl. in organischen Fl.; AgNO₃ erzeugt einen krystallinischen Nd., der etwa die Zus. 3(CH₃)₃Co(CN)₆ · 4AgNO₃ hat; in Ggw. von K₃Co(CN)₆ entsteht (CH₃)₃Co(CN)₆ · Ag₃Co(CN)₆ als weißer, amorpher Nd. — Mit CH₃J vereinigen sich die Isomeren nicht. (Journ. Chem. Soc. London 105. 521—26. März. Foxcombe bei Oxford. Lord BERKELEY'S Lab.)

FRANZ.

William Arthur Knight, *Das Altern der Legierungen von Silber und Zinn*. Da das Altern von Ag₃Sn (S. 747) weder von einer Gewichtszunahme begleitet ist, noch durch O₂ oder H₂O₂ veranlaßt wird, kann es nicht durch eine oberflächliche Oxydation der Legierung erklärt werden; auch durch H₂S wird die Aufnahmefähigkeit der Legierung für Hg nicht vermindert. Überschüssiges Ag vermindert wie überschüssiges Sn den Unterschied zwischen gealterter und nicht gealterter Legierung hinsichtlich der Menge des aufgenommenen Hg. Da die Legierung auch altert, wenn jede Berührung mit Fe vermieden wird, so kann der Vorgang keine Katalyse durch Fe sein. Beim Erhitzen in Leuchtgas auf 100° verläuft der Prozeß in 20 Minuten; ungealterte Feilspäne der Legierung haben D.²⁵ 9,78, gealterte D.²⁵ 9,89; dilatometrisch läßt sich während des Alterns eine Kontraktion von etwa 0,4% nachweisen. (Journ. Chem. Soc. London 105. 639—45. März. Bristol. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Haridas Saha und Kumud Nath Choudhury, *Konstitution des „unsmelzbaren“ weißen Präcipitats*. „Unsmelzbarer“ weißer Präcipitat kann betrachtet werden als Verb. der Strukturformel (I.). Die ausgeführten Unterss. sollten entscheiden, ob der Verb. die Formel II. oder III. zukommt. Kalte HCl zersetzt das



Präcipitat unter B. eines Gemisches von Mercurichlorid und Ammoniumchlorid im molekularen Verhältnis. HBr und HJ zers. es gleichfalls in der Kälte unter B. von Mercuri- und Ammoniumhalogeniden. In den beiden letzteren Fällen wurde Cl durch Br und J ersetzt. Bei Einw. k., wss. HF wird das Präcipitat zersetzt unter B. eines Gemisches von Mercurichlorid, Mercurifluorid u. Ammoniumfluorid. Daraus ergibt sich, daß das Cl am Hg und nicht am N gebunden ist. Mit einer verd. Lsg. von Platinchlorid gibt das Präcipitat in stark ammoniakalischer Lsg. einen gelben, krystallinischen Nd. der Zus. NH₂HgCl · PtCl₄. Demnach ist bewiesen, daß dieser Stoff kein Abkömmling von Ammoniumchlorid ist. Auf Grund der Ergebnisse schreiben die Vf. dem unsmelzbaren weißen Präcipitat die Formel III. zu. (Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 225—29. 18/3. [17/1.] Chem. Lab. Dacca Coll. Bengal. Indien.)

JUNG.

Haridas Saha und Kumud Nath Choudhury, *Einwirkung von Ammoniak auf Mercurocarbonat und Mercurosulfat*. Bei der Einw. von starkem Ammoniak auf Mercurocarbonat entsteht ein amorphes, leichtes, weiches, weißes Prod. der

Formel $(NH_2Hg)_2CO_3 \cdot 3HgO \cdot 5H_2O$, und bei Einw. von Ammoniak auf Mercur-sulfat entsteht ein ebenfalls amorpher, weißer, aber schwerer Körper der Zus. $(NH_2Hg)_2SO_4 \cdot 2HgO \cdot 2H_2O$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 239—40. 18/3. [17/1.] Chem. Lab. Dacca Coll. Bengal. Indien.)
JUNG.

A. P. Schleicher, *Über die Legierungen des Goldes mit Arsen*. Durch Zusammenschmelzen von 10—15 g Gold mit 50—60 g Arsen und Ausgießen in W. wurde die arsenreichste Legierung hergestellt, die einen Goldgehalt von 88,5% Au besitzt. Für gewöhnlich erhält man aber Prodd. mit 91—92% Au. Die erhaltenen Legierungen haben eine graue Bruchfläche, zeigen keine Saigerungserscheinungen und sind sehr spröde. Diese Legierung wurde dann nach Zusatz einer bestimmten Menge Gold im hessischen Tiegel eingeschmolzen und thermisch untersucht. Die Abkühlungen wurden von 1150—550° verfolgt. Auch einige Erhitzungskurven wurden aufgenommen. Nach dem Zustandsdiagramm, das aber nur bis 19,24% As verfolgt werden konnte, liegt der eutektische Punkt bei 665° und 46—47% As. Verbb. treten bis hierher nicht auf. Möglicherweise löst Gold etwas Arsen im festen Zustande auf. (Internationale Zeitschrift für Metallographie 6. 18—22. 30/3. [Januar.] Budapest. Lab. d. Kgl. Hauptpunzierungs- u. Metalleinlösungsamtes. Sep. v. Vf.)
MEYER.

Organische Chemie.

A. Gutbier und F. Flury, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Hexahalogenotellureate*. Vf. haben die früheren Verss. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 150; C. 1912. II. 898) fortgesetzt und berichten in vorliegender Arbeit über von V. Weinzierl bereitete Hexahalogenotellureate, so daß nunmehr eine lückenlose Reihe dieser Halogenosalze vorliegt. Die Darst. erfolgte durch Einw. von halogenwasserstoff-saurer Lsg. von TeO_2 , in der die Verbb. H_2TeCl_6 , bzw. H_2TeBr_6 enthalten sind, mit abgewogenen und in verd. Halogenwasserstoffsäure, bzw. in A. aufgelösten Mengen des betreffenden Ammoniumhalogenids bei gewöhnlicher Temp., wobei die Te-haltige Fl. und Halogenwasserstoff immer im Überschuß vorhanden war. Zum Umkrystallisieren wurden die erhaltenen Abscheidungen in Ggw. der Bestandteile, also unter der Mutterlauge, erhitzt u. durch vorsichtigen Zusatz der entsprechenden verd. Halogenwasserstoffsäure, event. mit etwas A., zur Lsg. gebracht und die Filtrate der freiwilligen Krystallisation überlassen. — Die Chlorosalze sind gelb, lassen das Licht u. Mk. gelb durchscheinen und liefern beim Zerreiben gelbe Pulver; die Bromosalze sind rot, scheinen rot durch und lassen sich zu roten Pulvern verreiben; alle Präparate sind wasserfrei, sie sind zum größten Teile an der Luft lange Zeit beständig und können im lufttrockenen Zustande analysiert werden. Die krystallographische Unters. wurde von V. WEINZIERL ausgeführt. Die meisten der Anlagerungsverbb. gehören dem rhombischen oder dem monoklinen Systeme an; als regulär wurden nur Tetramethylammoniumhexachloro- und -hexabromotellureat erkannt. Die einander entsprechenden Chloro- und Bromosalze krystallisieren vielfach im gleichen Systeme, doch wurden mit Ausnahme der eben erwähnten Salze niemals gleiche Krystallformen bei ihnen gefunden. Die Verbb. lösen sich alle in sehr geringen Mengen W., teils schon bei gewöhnlicher Temp., zu sehr schwach gelben, vielfach auch farblosen Fl. auf u. werden durch den geringsten Überschuß von W. schnell unter Abscheidung von telluriger S. zers., und zwar die Chlorosalze schneller als die Bromosalze. Die Halogenosalze sind ebenfalls sehr empfindlich gegen einen Überschuß von verd. Halogenwasserstoffsäure; 96%ig. A. bewirkt bei gewöhnlicher Temp. sehr weitgehende Zers. der Halogeno-

salze unter Abscheidung von telluriger S.; bei Siedehitze entstehen mit wenig A. farblose, bezw. schwach gelbe, klare Lsgg.

Experimenteller Teil. (Bearbeitet von Victor Weinzierl.) Alle Farben sind nach RADDE bestimmt. A. Chlorosalze. *Tetramethylammoniumhexachlorotellureat*, $[(\text{CH}_3)_4\cdot\text{N}]_2\text{TeCl}_6$, Kuboktaeder; Farbe: 9 Gelb r⁴. Ist an der Luft sehr beständig. — *Tripropylammoniumhexachlorotellureat*, $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\cdot\text{NH}]_2\text{TeCl}_6$, rhombische Prismen, u. Mk.; Farbe: 9 Gelb s. — *Di-i-butylammoniumhexachlorotellureat*, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\cdot\text{NH}_2]_2\text{TeCl}_6$, unregelmäßig ausgebildete Krystalle, zerfließt bald an der Luft; Farbe: 10 Gelbgrün t. — *Tri-i-butylammoniumhexachlorotellureat*, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\cdot\text{NH}]_2\text{TeCl}_6$, Nadelchen, aus der Mutterlauge größere Krystalle von nahezu modellartig ausgebildeten, tetragonalen, meist von der Basis abgestumpften Pyramiden; Farbe: 8 Gelb r. — *Allylammoniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{NH}_3]_2\text{TeCl}_6$, rechteckige bis quadratische Blättchen; zers. sich schnell an der Luft und selbst im geschlossenen Gläschen. — *Tri-i-nylammoniumhexachlorotellureat*, $[(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\cdot\text{NH}]_2\text{TeCl}_6$, monokline Krystalle; Farbe: 11 Gelbgrün n. — *Guanidiniumhexachlorotellureat*, $[\text{HN}:\text{C}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{H}]_2\text{TeCl}_6$, rhombische Nadeln; Farbe: 10 Gelbgrün r; zers. sich an der Luft innerhalb einiger Tage. — *m-Chloraniliniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}\cdot\text{NH}_2]_2\text{TeCl}_6$, monokline Krystalle; Farbe: 8 Gelb s; färbt sich an der Luft bald tiefer braun. — *p-Chloraniliniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}\cdot\text{NH}_2]_2\text{TeCl}_6$, monokline Nadeln; Farbe: 10 Gelbgrün r; beginnt sich an der Luft nach ca. 3 Wochen oberflächlich zu bräunen. — *i-Amylaniliniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}]_2\text{TeCl}_6$, rhombische, sehr einfach ausgebildete Krystalle; Farbe: 10 Gelbgrün t. — *Benzalaniliniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{H}]_2\text{TeCl}_6$, Nadelchen, die sich unter der Mutterlauge in Blättchen verwandeln, wahrscheinlich monoklin; Farbe: 10 Gelbgrün q. — *Äthylbenzylaniliniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2]_2\text{TeCl}_6$, monokline Kryställchen; Farbe: 8 Gelb s. — *Dimethyl-o-toluidiniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{H}]_2\text{TeCl}_6$, Nadelchen und größere, dem rhombischen System zugehörige Krystalle; Farbe: 9 Gelb s. — *Dimethyl-p-toluidiniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{H}]_2\text{TeCl}_6$, Nadelchen und stark gedrungene, ziemlich dunkle Krystalle (rhombisch); Farbe: 10 Gelbgrün r. — *Pseudocumidiniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\cdot\text{NH}_2]_2\text{TeCl}_6$, wahrscheinlich monoklin; Farbe: 8 Gelb s; zers. sich an der Luft nach einigen Tagen. — β -*Picoliniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3\cdot\text{NH}]_2\text{TeCl}_6$, Blättchen, monoklin; Farbe: 10 Gelbgrün m. — *Lutidiniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\cdot\text{NH}]_2\text{TeCl}_6$, Nadelchen, u. Mk. rhombische Prismen; Farbe: 12 Gelbgrün s. — *Kollidiniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\cdot\text{NH}]_2\text{TeCl}_6$, tetragonale Krystalle; Farbe: 8 Gelb s. — *Piperidiniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_5\text{H}_{10}\cdot\text{NH}_2]_2\text{TeCl}_6$, rhombische Krystalle; Farbe: 8 Gelb r. — *Isochinoliniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_6\text{H}_7\cdot\text{NH}]_2\text{TeCl}_6$, Nadeln, u. Mk. monokline Prismen; Farbe: 9 Gelb s. — *Benzylmethylammoniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3]_2\text{TeCl}_6$, wahrscheinlich monokline Nadeln; Farbe: 10 Gelbgrün r. — *Benzalmethylammoniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{NH}\cdot\text{CH}_3]_2\text{TeCl}_6$, Nadelchen, rhombische Prismen; Farbe: 9 Gelb s. — *Benzaläthylammoniumhexachlorotellureat*, $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{TeCl}_6$, Aggregate von faserigen, wahrscheinlich monoklinen Prismen; Farbe: 8 Gelb p.

B. Bromosalze. *Tetramethylammoniumhexabromotellureat*, $[(\text{CH}_3)_4\cdot\text{N}]_2\text{TeBr}_6$, reguläre, nahezu modellartig ausgebildete Kuboktaeder; Farbe: 4 Orange o. — *Tripropylammoniumhexabromotellureat*, $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\cdot\text{NH}]_2\text{TeBr}_6$, rhombische Pyramiden, die einzelnen Kryställchen sind miteinander meist zu Ketten verwachsen; Farbe: 3 Zinnober p. — *Di-i-butylammoniumhexabromotellureat*, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\cdot\text{NH}_2]_2\text{TeBr}_6$, rhombische Prismen; Farbe: 4 Orange o. — *Tri-i-butylammoniumhexabromotellureat*, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\cdot\text{NH}]_2\text{TeBr}_6$, Nadelchen und Blättchen, wahrscheinlich rhombisch; Farbe: 5 Orange q. — *Allylammoniumhexabromotellureat*, $[\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{NH}_3]_2\text{TeBr}_6$, monokline Krystalle; Farbe: 1 Zinnober k; die Krystalle verlieren bei längerem Liegen an der

Luft ihren Glanz. — *i-Amyl ammoniumhexabromotellureat*, $[C_5H_{11} \cdot NH_2]_2TeBr_6$, wahrscheinlich rhombische Blättchen; Farbe: 4 Orange *p*. — *Di-i-amyl ammoniumhexabromotellureat*, $[(C_5H_{11})_2 \cdot NH_2]_2TeBr_6$, krystallinischer Nd.; Farbe: 4 Orange *o*. Aus dem Filtrat rhombische Prismen; Farbe: 1 Zinnober *k*. — *Tri-i-amyl ammoniumhexabromotellureat*, $[(C_5H_{11})_3 \cdot NH]_2TeBr_6$, monoklin; Farbe: 5 Orange *g*. — *Guanidiniumhexabromotellureat*, $[HN : C \cdot (NH_2)_2 \cdot H]_2TeCl_6$, Nadelchen; Farbe: 4 Orange *o*. Aus dem Filtrat: rhombische Prismen; Farbe: 1 Zinnober *c*. — *Aminoguanidiniumhexabromotellureat*, $[HN : C \cdot NH_2 \cdot NH \cdot NH_2]_2TeBr_6$, unregelmäßig ausgebildete Krystalle, vereinzelt Individuen mit rhombischem Charakter; Farbe: 30 Carmin *i*; trübt sich schon nach verhältnismäßig kurzem Aufbewahren an der Luft. — *o-Chloraniliniumhexabromotellureat*, $[C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_2]_2TeBr_6$, monokline Kryställchen; Farbe: 3 Zinnober *m*; die Krystalle trüben sich oberflächlich an der Luft. — *m-Chloraniliniumhexabromotellureat*, $[C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_2]_2TeBr_6$, Blättchen, u. Mk. wahrscheinlich rhombische Prismen; Farbe: 4 Orange *o*. — *p-Chloraniliniumhexabromotellureat*, $[C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_2]_2TeBr_6$, nadelförmige Krystalle und wahrscheinlich rhombische Prismen; Farbe: 5 Orange *p*. — *Dichloranilinium-1,2,4-hexabromotellureat*, $[C_6H_3 \cdot Cl_2 \cdot NH_2]_2TeBr_6$, krystallinischer Nd.; Farbe: 5 Orange *p*. Aus dem Filtrat: wahrscheinlich trikline Krystalle; Farbe: 2 Zinnober *m*. — *o-Bromaniliniumhexabromotellureat*, $[C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_2]_2TeBr_6$, monokline Krystalle; Farbe: 1 Zinnober *k*; zers. sich an der Luft nach einiger Zeit. — *m-Bromaniliniumhexabromotellureat*, $[C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_2]_2TeBr_6$, Nadelchen, Farbe: 4 Orange *p*; aus dem Filtrat größere Krystalle, Farbe: 1 Zinnober *i*. — *p-Bromaniliniumhexabromotellureat*, $[C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_2]_2TeBr_6$, Nadeln, u. Mk. Prismen; wahrscheinlich rhombisch; Farbe: 4 Orange *o*. — *m-Nitraniliniumhexabromotellureat*, $[C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_2]_2TeBr_6$, wahrscheinlich trikline Prismen; Farbe: 1 Zinnober *k*; trübt sich an der Luft oberflächlich. — *i-Amylaniliniumhexabromotellureat*, $[C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot C_6H_{11}]_2TeBr_6$, rhombische Krystalle; Farbe: 5 Orange *m*; zers. sich an der Luft langsam im Laufe einiger Wochen.

Benzylaniliniumhexabromotellureat, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot C_6H_5]_2TeBr_6$, monokline Krystalle; Farbe: 3 Zinnober *m*. — *Methylbenzylaniliniumhexabromotellureat*, $[C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5]_2TeBr_6$, Nadeln, Prismen mit Schieferendigung; Farbe: 5 Orange *p*. — *Äthylbenzylaniliniumhexabromotellureat*, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot C_6H_5]_2TeBr_6$, kleine Kryställchen; Farbe: 2 Zinnober *m*. — *Benzalaniliniumhexabromotellureat*, $[C_6H_5 \cdot CH : NH \cdot C_6H_5]_2TeBr_6$, Blättchen, dünnprismatische Leistchen, anscheinend rhombisch; Farbe: 3 Zinnober *o*. — *Dimethyl-o-toluidiniumhexabromotellureat*, $[C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N(CH_3)_2 \cdot H]_2TeBr_6$, Nadelchen; Farbe: 4 Orange *o*; aus dem Filtrat monokline Prismen; Farbe: 1 Zinnober *k*. — *Dimethyl-p-toluidiniumhexabromotellureat*, $[C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N(CH_3)_2 \cdot H]_2TeBr_6$, Nadeln, Farbe: 4 Orange *p*. Aus dem Filtrat Nadeln, u. Mk. rhombische Prismen; Farbe: 1 Zinnober *i*. — *Pseudocumidiniumhexabromotellureat*, $[C_6H_2 \cdot (CH_3)_3 \cdot NH_2]_2TeBr_6$, Blättchen, aus der Mutterlauge Nadeln, u. Mk. monokline Prismen; Farbe: 3 Zinnober *o*. — *Diphenylammoniumhexabromotellureat*, $[(C_6H_5)_2NH_2]_2TeBr_6$, wahrscheinlich rhombische Blättchen; Farbe: 4 Orange *m*; färbt sich an der Luft nach einigen Tagen dunkler und ist nach 2 Wochen vollständig zers. — *Toluyldiammonium-1,2,4-hexabromotellureat*, $[C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot (NH_2)_2]_2TeBr_6$, trikline Krystalle; Farbe: 30 Carmin *i*. — *Toluyldiammonium-1,3,4-hexabromotellureat*, $[C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (NH_2)_2]_2TeBr_6$, u. Mk. Blättchen; Farbe: 2 Zinnober *m*. — *o-Phenetidiniumhexabromotellureat*, $[C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot NH_2]_2TeBr_6$, sechseckige, rhombische Blättchen; Farbe: 4 Orange *g*. — *p-Phenetidiniumhexabromotellureat*, $[C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot NH_2]_2TeBr_6$, rhombische Kryställchen; Farbe: 4 Orange *o*. — *β-Picoliniumhexabromotellureat*, $[C_5H_4 \cdot CH_3 \cdot NH]_2TeBr_6$, wahrscheinlich monokline Kryställchen; Farbe: 8 Orange *r*. — *Lutidiniumhexabromotellureat*, $[C_6H_3 \cdot N \cdot (CH_3)_2 \cdot H]_2TeBr_6$, wahrscheinlich rhombische Prismen; Farbe: 4 Orange *m*. — *Kollidiniumhexabromotellureat*, $[C_6H_2 \cdot (CH_3)_3 \cdot NH]_2TeBr_6$, krystallinisch; Farbe: 4 Orange *m*. Aus dem Filtrat rhombische Pyramiden;

Farbe: 3 Zinnober o. — *Piperidiniumhexabromotellureat*, $[C_6H_{10} \cdot NH_2]_2TeBr_6$, Kryställchen; Farbe: 4 Orange o. Aus dem Filtrat: rhombische Krystalle; Farbe: 1 Zinnober k. — *Benzoylpiperidiniumhexabromotellureat*, $[C_6H_{10} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5]_2TeBr_6$, monokline Nadeln; Farbe: 3 Zinnober m. — *Isochinoliniumhexabromotellureat*, $[C_8H_7 \cdot NH]_2TeBr_6$, Nadeln, wohl monokline Prismen; Farbe: 2 Zinnober m. — *Benzylmethylammoniumhexabromotellureat*, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2]_2TeBr_6$, u. Mk. Prismen; Farbe: 4 Orange q. — *Benzalmethylammoniumhexabromotellureat*, $[C_6H_5 \cdot CH : NH \cdot CH_3]_2TeBr_6$, wahrscheinlich rhombische Prismen; Farbe: 4 Orange o. — *Benzaläthylammoniumhexabromotellureat*, $[C_6H_5 \cdot CH : NH \cdot C_2H_5]_2TeBr_6$, Blättchen, aus dem Filtrat wahrscheinlich monokline Kryställchen; Farbe: 5 Orange q. (Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 169—95. 18/3. [9/2.] Stuttgart. Lab. f. Elektrochem. u. Techn. Chem. d. Techn. Hochschule, u. Würzburg.) BUSCH.

Félix Bidet, *Über die Hydrate der primären Amine*. Bringt man in eine in vertikaler Lage befindliche Röhre einige g reines, wasserfreies *Isoamylamin*, verschließt das obere Ende der Röhre mit einem Bausch Glaswolle und überläßt das Ganze bei 6—10° sich selbst, so beobachtet man nach 2 Tagen das Auftreten eines krystallinischen Hydrats, $C_6H_{11} \cdot NH_2 + 2H_2O$, welches im geschlossenen Röhrrchen bei 70° zu sublimieren beginnt und bei 95—96° unter B. eines Sublimats vom gleichen F. schm. Leitet man trocknes NH_3 -Gas 2 Stdn. lang durch wasserfreien, auf 0° abgekühlten Ä., in welchem fein pulverisiertes Isoamylaminchlorhydrat suspendiert ist, filtriert und läßt das Filtrat in einer Schale an der Luft stehen, so scheidet sich ein anderes Hydrat in größeren Krystallen ab, die im geschlossenen Röhrrchen bei 20—83° schm., unter B. eines Sublimats vom F. 82°. Die Krystalle des ersten Hydrats sind ll. in W. und Ä. und von stark alkal. Rk. Die Existenz dieser Hydrate hängt sehr von dem Verhältnis zwischen der vorhandenen Wasser- und Aminmenge ab; ein geringer Überschuß des einen oder anderen der beiden Bestandteile ruft sehr rasch den Übergang der Krystalle in eine farblose, leicht flüchtige Fl. hervor.

Das *n. Amylamin* bildet nach der erstere Methode in geringer Menge ein krystallinisches Hydrat, welches bei 78° schm. und sich bei 100° in farblose Tröpfchen verwandelt, die nach dem Wiedererstarren bei 65—66° schm. — *Isobutylamin* liefert unter den gleichen Bedingungen nur in sehr geringer Menge ein krystallinisches Hydrat, welches bei 74° unter B. eines Sublimats vom gleichen F. schm., in W. u. Ä. ll. ist und stark alkal. Rk. besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 876—78. [23/3.*]) DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Über die Verwendung von Manganoxydul für die Katalyse der Säuren; Darstellung der Alkyl- und Arylketone*. (Vgl. A. MAILHE, C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 219; C. 1913. II. 1132.) Das Manganoxydul, MnO , wie es durch Erhitzen von Manganocarbonat im CH_3OH -Dampf auf 400° in der Röhre selbst erhalten wird, ist ein ausgezeichneter Katalysator der SS. für die Darst. s. und gemischter Ketone. Man leitet die Dämpfe der Säure oder des Säuregemisches, bei hochschm. SS. mit Hilfe eines CO_2 -Stromes, bei 400—450° über eine etwa 60 cm lange Schicht von MnO . Essigsäure u. Propionsäure liefern quantitativ Aceton, bezw. Propion. Aus n. Buttersäure erhält man über 90% *Dipropylketon*, aus Isobuttersäure über 76% *Diisopropylketon*, aus n. Valeriansäure ca. 80% *Diäthylketon*, aus Isovaleriansäure bei 450° ca. 40%, bei 400—410° über 70% *Diisobutylketon*, aus Capronsäure über 75% *Dipentylketon*, $C_6H_{11} \cdot CO \cdot C_6H_{11}$, F. 14°, Kp. 225°, aus Isobutylessigsäure, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, ca. 85% *Diisoamylketon*, Kp. 224°, aus Önanthsäure, $C_7H_{14}O_2$, 78% *Dihexylketon*, $C_8H_{18} \cdot CO \cdot C_8H_{18}$, F. 31°, Kp. 258° (korr.), aus Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$, über 65% *Dioctylketon*, C_8H_{17} .

$\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_{17}$, F. 48°, aus Phenyllessigsäure 85%, *Dibenzylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, Prismen, F. 35°, Kp. 329°.

Wird Benzoesäure zusammen mit einer aliphatischen S. über das MnO geleitet, so entsteht das gemischte Keton, welches, wenn die aliphatische S. im Überschuß zugegen war, von dem durch Fraktionieren leicht zu trennenden s. aliphatischen Ketonen begleitet ist. So erhält man aus Benzoesäure und Essigsäure *Acetophenon*, aus Benzoesäure u. Propionsäure *Phenyläthylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, F. 15°, Kp. 216°, welches durch H in Ggw. von Ni bei 300° zu *Propylbenzol*, Kp. 157°, reduziert wird. Ein Gemisch von Benzoesäure u. Isobuttersäure liefert *Phenylisopropylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Kp. 218°, welches durch H in Ggw. von Ni bei 300° zu *Isobutylbenzol*, Kp. 170°, reduziert wird. — Ein Gemisch von Benzoesäure und Buttersäure, bezw. Isovaleriansäure liefert *Phenylpropylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, Kp. 229°, bezw. *Phenylisobutylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Kp. 235°, welche bei der Reduktion durch H in Ggw. von Ni bei 300° in *Butylbenzol*, Kp. 183°, bezw. *Isoamylbenzol*, Kp. 193°, übergehen. — Aus einem Gemisch von Benzoesäure und Capronsäure erhält man *Phenylpentylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$, F. 27°, Kp. 258—260°, dessen Reduktionsprod., das *Hexylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_{13}$, bei 215° sd. — Önanthsäure und Benzoesäure bilden *Phenylhexylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_{13}$, F. 17°, Kp. 273—275°, welches durch H in Ggw. von Ni bei 300° zu *Heptylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$, Kp. 240°, reduziert wird. — Ein Gemisch von Benzoesäure und Caprylsäure liefert *Phenylheptylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$, F. 22°, Kp. 285—290°, dessen Reduktionsprod., das *Octylbenzol*, bei 257° sd.

Aus einem Gemisch von Pelargonsäure und Benzoesäure erhält man *Phenyl-octylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_8\text{H}_{17}$, Krystalle, F. 46°, Kp. 298—300°; Semicarbazon, F. 115°. Durch Reduktion mittels H in Ggw. von Ni bei 300° liefert dieses Keton *Nonylbenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_9\text{H}_{19}$, farblose Fl., Kp. 275°. — Laurinsäure und Benzoesäure liefern *Phenylundecylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, F. 47°, Myristinsäure u. Benzoesäure *Phenyltridecylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, Krystalle, F. 55,5°; Semicarbazon, Blättchen, F. 75°. — Ein Gemisch von Stearinsäure und Benzoesäure liefert *Phenylheptadecylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, F. 59°, ein solches von Phenyllessigsäure und Benzoesäure *Phenylbenzylketon*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, F. 60°, ein solches von Hydrozimtsäure u. Benzoesäure *Phenylbenzoyläthan*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, F. 72°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 830—35. [23/3.*]) DÜSTERBEHN.

E. Kisslowska, *Über die Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf den Sebacin-säureester*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1885; C. 1911. II. 437.) *2,11-Dimethylidodekandiol-2,11*, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, aus 152 g Jodmethyl, 25 g Mg und 50 Sebacin-säureester nach GRIGNARD; Ausbeute 83%; F. 57,5—58°, lange Nadeln aus Ä.-PAe.; ll. — KW-stoff, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$ (I), aus obigem Glykol durch Erhitzen auf 140—150° mit der gleichen Menge entwässerter Oxalsäure; Kp. 239,5 bis 240°, farblose, unangenehm riechende Fl., addiert leicht Brom unter B. eines zersetzlichen Tetrabromids, sowie N_2O_4 unter B. eines grügefärbten Prod.; mit $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ entsteht ein voluminöser Nd., aus dem mit HCl der KW-stoff zurückerhalten werden kann; nach längerem Stehen zersetzt sich der KW-stoff beim Destillieren; D_4^{19} 0,7932, n_D^{19} 1,4535. — Für die Struktur dieses KW-stoffs

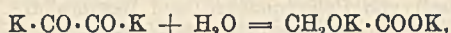
$$\text{I. } \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{C} : \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \text{OH} : \text{C} < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$$

sprechen seine Oxydationsprodukte, die durch Behandlung mit KMnO_4 bei 40° erhalten werden: *Aceton* (*Ameisensäure*, *Essigsäure*), *Korksäure*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1975—79. 30/12. [Oktober.] 1913. Kiew. Organ.-Lab. d. höheren Frauenkurse.) FRÖHLICH.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Einwirkung von Invertin auf Rohrzucker in Methyl- und Äthylalkohol von verschiedener Stärke*. (Vgl. BOURQUELOT, HÉRISSEY

und BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 233; C. 1913. I. 1338.) Invertin ist gegen die schädliche Wrkg. des Äthylalkohols weit widerstandsfähiger als gegen diejenige des Methylalkohols. Durch letzteren wird das Invertin bereits bei gewöhnlicher Temp. zerstört, sobald der Alkoholgehalt 60% erreicht. Die Schädigung des Invertins beginnt aber schon bei einem wesentlich niedrigeren Methylalkoholgehalt, während das Enzym in einem Äthylalkohol von 90% noch wirksam ist. — Das Drehungsvermögen der *Lävulose* beträgt bei 21° in 40%ig. Methylalkohol = $-77^{\circ} 81'$ (0,1992 g gel. in 15 ccm), in 60%ig. Methylalkohol = $-75^{\circ} 02'$ (0,3549 g gel. in 15 ccm), in 80%ig. Methylalkohol = $-68^{\circ} 82'$ (0,4140 g gel. in 15 ccm), bei 19° in 30%ig. A. = $-77^{\circ} 58'$ (0,1740 g gel. in 15 ccm), in 60%ig. A. = $-73^{\circ} 44'$ (0,1838 g gel. in 15 ccm), in 90%ig. A. = $-56^{\circ} 42'$ (0,2172 g gel. in 15 ccm). Das Drehungsvermögen der *Glucose* in 30-, 60-, 90%ig. Methylalkohol beträgt nach VERDON $+55^{\circ} 60'$, $+56^{\circ} 86'$, $+58^{\circ} 42'$, in 30-, 60-, 90%ig. A. nach COIRRE $+52^{\circ} 80'$, $+54^{\circ} 20'$, $+56^{\circ} 80'$. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 321—27. 1/4.) DÜSTERBEHN.

A. Joannis, *Über die Konstitution des Kaliumcarbonyls*. Wird das durch Einw. von CO auf Kaliumammonium erhaltliche Kaliumcarbonyl, KCO (C. r. d. l'Acad. des sciences 116. 1518; C. 93. II. 354), am besten in fl. NH₃-Gas suspendiert, sehr vorsichtig mit W. in Rk. gebracht, so bildet sich im Sinne der Gleichung: $K \cdot CO \cdot CO \cdot K + 2H_2O = CH_2OH \cdot COOK + KOH$ *Glykolsäure*. Das Kaliumcarbonyl wäre demnach als *Dikaliumglyoxal* aufzufassen. Wahrscheinlich geht dieser Rk. eine andere, bei der nur ein Mol. W. einwirkt:



voraus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 874—76. [23/3.*]) DÜSTERBEHN.

A. Thiel und B. Strohecker, *Über die wahre Stärke der Kohlensäure*. Es war früher (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 867; C. 1913. I. 2111) beobachtet worden, daß beim Zusatz immer kleinerer Mengen von Basen zu einer gegebenen, jedesmal frischen Menge von Kohlensäurelsg. an die Stelle der langsamen, mit Hilfe der allmählichen Verfärbung eines geeigneten Indicators leicht zu verfolgenden Rk. zwischen S. und Base, ein praktisch momentaner Verbrauch der letzteren tritt. Jene maximale Basenmenge, die noch momentan gebunden wird, ist äquivalent der in der wss. CO₂-Lsg. fertig gebildeten Verb. H₂CO₃ (einschließlich ihrer Ionen), also der eigentlichen Kohlensäure; die überschüssige Base greift dann das freie CO₂ an: $CO_2 + OH' \rightarrow HCO_3'$ u. verläuft langsamer. Besonders interessant ist die quantitative Best. der in Lsg. vorhandenen Verb. H₂CO₃; kennt man diese, so ist damit auch die wahre Stärke der Kohlensäure bekannt. Bisher fehlte es nur an einer Methode zur exakten analytischen Trennung der ungespaltenen Kohlensäure H₂CO₃ vom unveränderten Anhydrid.

Bezüglich der Einzelheiten des Experimentellen sei auf das Original verwiesen. Den Vers. liegt die Beobachtung zugrunde, daß es — eine geeignete Apparatur u. die nötige Übung vorausgesetzt — stets gelingt, eine völlige Vermischung u. Neutralisation der vorher getrennten Reagenslsgg. in fast genau 0,4 Sek. zu bewirken. Nach 0,3 Sek. war die Rk. noch nicht fertig, während 0,5 Sek. nicht voll beansprucht wurden. — Es zeigte sich, daß die Rk. zwischen äquivalenten Mengen von SS. und Basen, beurteilt nach dem Verschwinden der Färbung eines geeigneten Indicators, unabhängig von der Stärke der S. und Base ist; auch Konzentration u. Temp. (4° bis Zimmertemp.) spielen kaum eine Rolle. Als Indicator diente das *Phenoltetrachlorphthalein*, das außer anderen schätzenswerten Eigenschaften vor dem Phenolphthalein die sehr viel größere Färbekraft voraus hat. — Es wurde eine Neubestimmung der maximalen Menge NaOH u. NH₃ vorgenommen, die von einer

gegebenen Menge wss. CO_2 in derselben Zeit gebunden wird, wie sie zur Rk. zwischen gewöhnlichen SS. u. Basen erforderlich ist, d. h. innerhalb 0,4 Sek. Dabei ergab sich, daß 250 cem einer 0,00812-*m-n* Kohlensäurelag. die Basenlag. in 0,4 Sek. entfärbten, wenn diese entweder 0,93 cem 0,1-*n* NaOH oder 0,52 cem 0,1-*m* NH_3 enthält. Temp. $12^\circ \pm 1^\circ$. Bei 4° wurden nur 0,25 cem NaOH oder 0,14 cem NH_3 momentan verbraucht. Die Gesamtmenge der Kohlensäure verlangt 20,3 cem 0,1-*n* Base. Die Verss. führen zu dem Endergebnis, daß in einer 0,00812-*m-n* Kohlensäurelag. bei 4° nur 0,67% der Gesamtkonzentration wirkliche Kohlensäure ist, u. zwar ionisierte u. nichtionisierte, während der ganze Rest von über 99% als freies Anhydrid in Lsg. enthalten ist.

Mit Rücksicht hierauf berechnen Vff. die wahre Stärke der Kohlensäure zu $K_w = 5,0 \cdot 10^{-4}$. Das bedeutet aber, daß die Kohlensäure in Wirklichkeit mehr als doppelt so stark ist, wie die Ameisensäure. Berücksichtigt man, daß durch Beseitigung etwa noch vorhandener Fehlerquellen nur eine noch weitere Erhöhung der Affinitätskonstante eintreten kann, so sieht man, daß die wahre Stärke der Kohlensäure wenigstens qualitativ in der Richtung liegend gefunden worden ist, die noch allem, was bisher über den Zusammenhang zwischen Stärke und Konstitution bekannt war, erwartet werden mußte. Aus einer Zusammenstellung der Stärkeverhältnisse verwandter SS. ersieht man, daß der Kohlensäure als *Oxyameisensäure* in der Reihenfolge der SS. nunmehr wenigstens qualitativ der Platz zukommt, der ihr gebührt. — Das Beispiel der Kohlensäure macht es im höchsten Grade wahrscheinlich, daß auch in anderen Fällen, in denen die experimentell bestimmte (scheinbare) Affinitätskonstante die erwartete Beziehung zur Konstitution vermissen läßt, analoge Verhältnisse vorliegen. Das würde in erster Linie auf NH_3 u. die Alkylamine etc. zutreffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 945—53. 28/3. [11/3.] Marburg. Abt. f. physik. Ch. beim Ch. Inst. d. Univ.) JOST.

Julius Berend Cohen und Pavitra Kumar Dutt, *Die fortschreitende Bromierung des Toluols*. Die stufenweise Bromierung des Toluols verläuft nach

Toluol	→	<i>o</i> -, <i>p</i> -, (<i>m</i>)-	Bromtoluol
<i>o</i> -Bromtoluol	→	2,5-, 2,4-	Dibromtoluol
<i>p</i> - „	→	2,4-, 3,4-	„
<i>m</i> - „	→	2,5-, 3,4-, (3,5)-	„
2,3-Dibromtoluol	→	2,3,6-, 2,3,5-	Tribromtoluol
2,4- „	→	2,4,5-, (2,4,6)-	„
2,5- „	→	2,4,5-, (2,3,6)-	„
2,6- „	→	2,3,6-	„
3,4- „	→	2,4,5-, (3,4,5)-	„
3,5- „	→	2,3,5-	„

nebenstehendem Schema, in dem die Hauptprodd. an erster Stelle, nur spurenweise gebildete Stoffe in Klammern stehen. Beim *o*-Brom- und 2,3- und 2,5-Dibromtoluol verläuft die Bromierung deutlich anders als die Chlorierung der entsprechenden Chlorverbb. (COHEN, DAKIN, Journ. Chem.

Soc. London 81. 1324; C. 1902. II. 1178). Die B. einer kleinen Menge *m*-Bromtoluol bei Einw. von 26,5 cem Brom auf 46 g Toluol in Ggw. von 0,5 g Al-Hg-Paar wird durch Isolierung von *m*-Brombenzoesäure aus den Prodd. der Oxydation des gebromten Materials mit verd. HNO_3 bewiesen. Zur Unters. des Verlaufs der Bromierung der drei Monobromtoluole werden zunächst die sechs Dibromtoluole und hieraus die Mono- und Dinitroderivate, Sulfochloride, Sulfamide und Benzoesäuren dargestellt; diese Derivate dienen dann zur Identifizierung der Bromierungsprodd. Die Arbeitsweise war meist dieselbe wie bei den Chlorverbb. Die Tabelle auf folgender Seite gibt die FF. der erhaltenen Verbb.

Zur Bromierung der Bromtoluole wird 52 g Bromtoluol in 52 g CCl_4 bei 0° mit 12 cem Br im gleichen Volumen CCl_4 in Ggw. von 0,5 g Al-Hg-Paar behandelt;

die Prodd. werden sulfoniert, nitriert und oxydiert und die entstehenden Derivate durch fraktionierte Krystallisation isoliert.

	Dibrom- toluol	Mononitro- derivat	Dinitro- derivat	Sulfochlorid	Sulfamid	Dibrom- benzoesäure
2,3	30—31°	58—59°	107—109°	93°	214°	149—150°
2,4	fl.	79—80°	129—130°	86—88°	212—213°	168—169°
2,5	fl.	87—88°	142—143°	73—74°	210—211°	153°
2,6	5,5°	49—50°	161—162°	101°	204°	146—147°
3,4	fl.	86—87°	129—130°	104—105°	212°	229—230°
3,5	39°	124°	{156—157° 104,5—105°}	fl.	195°	213—214°

2,3,4-Tribromtoluol, Krystalle aus Eg., F. 45—46°. B. man nitriert 3-Brom-*p*-acetylulid mit rauchender HNO₃ und Eg. bei 5°, kocht das *3-Brom-5-nitro-p-acetylulid*, F. 210°, mit verd. H₂SO₄, diazotiert *3-Brom-5-nitro-p-toluidin*, F. 64—65°, ersetzt die Diazogruppe durch Br, reduziert *3,4-Dibrom-5-nitrotoluol*, F. 63—65°, mit Fe und Eg., acetyliert *3,4-Dibrom-m-toluidin*, F. 58—59°, bromiert die Acetylverb., F. 163,5—164°, in Eg., hydrolysiert *2,3,4-Tribrom-m-acetylulid* zu *2,3,4-Tribrom-m-toluidin* u. entamiert die Base. — *2,3,4-Tribromnitrotoluol*, C₇H₄O₂NBr₃, aus 5 g Tribromtoluol und 10 cem rauchende HNO₃ bei 0° in 1/2 Stde., Krystalle aus A., F. 107—108°. — *2,3,4-Tribromdinitrotoluol*, aus Tribromtoluol, rauchender HNO₃ und konz. H₂SO₄ auf dem Wasserbade in 1 Stde., Prismen aus A., F. 197—199°. — *2,3,4-Tribrombenzoesäure*, C₇H₃O₃Br₃, aus Tribromtoluol und verd. HNO₃ (1:4) bei 150—160° in 6 Stdn., farblose Nadeln aus Bzl., F. 197—198°.

2,3,5-Tribromtoluol, F. 53—54°. B. man bromiert *o*-Acetylulid in Eg. zu *5-Brom-o-acetylulid*, F. 156—157°, das nicht weiter bromiert werden kann, hydrolysiert zu *5-Brom-o-toluidin*, F. 58—59°, bromiert in Eg. zu *3,5-Dibrom-o-toluidin*, F. 45—46°, u. ersetzt NH₂ durch Br; oder man ersetzt in *3-Brom-5-nitro-o-toluidin*, Krystalle aus Eg., F. 180—181° (COHEN, RAPER, Journ. Chem. Soc. London 85. 1269; C. 1904. II. 1301) NH₂ durch Br, reduziert *2,3-Dibrom-5-nitrotoluol*, F. 104 bis 105°, mit Sn und HCl zu *2,3-Dibrom-m-toluidin*, F. 83—85°, und ersetzt NH₂ durch Br. — *2,3,5-Tribromnitrotoluol*, C₇H₄O₂NBr₃, aus 5 g Tribromtoluol u. 10 g rauchender HNO₃ in der Kälte in wenigen Minuten; durch Krystallisation aus A. trennt man die beiden Isomeren, F. 67—68° und F. 88,5—90°. — *2,3,5-Tribromdinitrotoluol*, C₇H₃O₄N₂Br₃, aus Tribromtoluol, rauchender HNO₃ und konz. H₂SO₄ auf dem Wasserbade in 1 Stde., Krystalle aus Eg., F. 209—210°. — *2,3,5-Tribrombenzoesäure*, aus Tribromtoluol und verd. HNO₃ (1:3) bei 135—140° in 6 Stdn., farblose Nadeln aus A., F. 193—194° (vgl. ROSANOFF, PRAGER, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1902; C. 1909. I. 648).

2,3,6-Tribromtoluol, farblose Nadeln aus A., F. 58—59°. B. man nitriert 2-Brom-*5*-acetylulid bei 5° mit rauchender HNO₃ und Eg., hydrolysiert *2-Brom-4-nitro-5-acetylulid*, Krystalle aus A., F. 125—125,5°, bromiert das *6-Brom-4-nitro-m-toluidin*, rotbraune Nadeln aus A., F. 179—181°, in Eg., ersetzt im *2,6-Dibrom-4-nitro-m-toluidin*, gelbe Nadeln aus A., F. 130—133°, NH₂ durch Br, reduziert *2,3,6-Tribrom-4-nitrotoluol*, Krystalle aus Eg., F. 106,5—107°, mit Fe und Eg. und entamiert *2,3,6-Tribrom-p-toluidin*, Krystalle aus A., F. 118—119°; oder man bromiert *6-Brom-o-acetylulid*, farblose Nadeln aus A., F. 159,5—161°, hydrolysiert *5,6-Dibrom-o-acetylulid*, Nadeln aus A., F. 165,5—166,5°, und ersetzt im *5,6-Dibrom-o-toluidin*, F. 58°, NH₂ durch Br. — *2,3,6-Tribromnitrotoluol*, strohfarbige Nadeln aus A., F. 91—92°. — *2,3,6-Tribromdinitrotoluol*, hellgelbe Prismen aus A., F. 202—203°. — *2,3,6-Tribromtoluol* konnte nicht zur entsprechenden Benzoesäure oxydiert werden.

2,4,5-Tribromtoluol, farblose Nadeln aus A., F. 112—113°. B. man nitriert 3-Brom-p-toluidin durch Eintragen des Nitrats in konz. H₂SO₄, ersetzt im 5-Brom-2-nitro-p-toluidin, braune Nadeln aus A., F. 118—119°, NH₃ durch Br, reduziert 4,5-Dibrom-2-nitrotoluol, Krystalle aus A., F. 83,5—84,5°, mit Sn und HCl und ersetzt im 4,5-Dibrom-o-toluidin, farblose Nadeln aus A., F. 96—97°, NH₃ durch Br; oder man bromiert 2-Brom-5-acettoluidin, F. 101—102°, in Eg., hydrolysiert 2,4-Dibrom-5-acettoluidin, F. 168—169°, und ersetzt NH₃ durch Br. — 2,4,5-Tribromnitrotoluol, farblose Krystalle aus A., F. 130—131,5°. — 2,4,5-Tribromdinitrotoluol, farblose Krystalle aus Alkohol, F. 278—279°. — 2,4,5-Tribrombenzoesäure, C₇H₅O₂Br₃, aus Tribrombenzol und verd. HNO₃ im Rohr, farblose Nadeln aus Bzl., F. 195—196°. — 2,4,6-Tribromtoluol, aus m-Toluidin beim Bromieren in Eg. und Entamidieren des Prod., farblose Nadeln aus A., F. 65—66°. — 2,4,6-Tribromnitrotoluol, C₇H₄O₂NBr₃, farblose Krystalle, F. 74—75,5°. — 2,4,6-Tribromdinitrotoluol, farblose Krystalle aus A., F. 217—218°. — 2,4,6-Tribrombenzoesäure, farblose Krystalle aus A., F. 186—187°. — 3,4,5-Tribromtoluol, farblose Nadeln aus A., F. 88 bis 89°. B. man bromiert 3-Brom-p-toluidin und ersetzt im 3,5-Dibrom-p-toluidin, F. 74—75°, NH₃ durch Br. — 3,4,5-Tribromnitrotoluol, farblose Krystalle aus A., F. 104—105°. — 3,4,5-Tribromdinitrotoluol, farblose Prismen, F. 211,5°. — 3,4,5-Tribrombenzoesäure, farblose Nadeln aus Bzl., F. 235°.

Zur Bromierung der Dibromtoluole werden 10 g mit 2,2 cem Br in Ggw. von 0,5 g Al-Hg-Paar teils in teils ohne CCl₄ behandelt. Die Tribromtoluole werden in der Regel als Dinitroderivate identifiziert. (Journ. Chem. Soc. London 105. 501—21. März. Leeds. Univ.)

FRANZ.

P. J. Montagne, *Friedel-Crafts'sche Synthese von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ketonen*. Vortrag auf der Sitzung des „Leidenschen Chemischen Vereins“ vom 11/11. 1913. Theoretische Betrachtungen und historischer Überblick. (Chemisch Weekblad 11. 308—22. 28/3.)

SCHÖNFELD.

H. J. Backer, *Über die Nitrierung von Methylharnstoff*. Nach DEGNER und V. PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 654; C. 97. I. 908) wird bei der Nitrierung von Methylharnstoff das Imino-N-Atom nitriert, während die Nitrierung von Äthylharnstoff (vgl. THIELE und LACHMAN, LIEBIGS Ann. 288. 285; C. 96. I. 301) am Amino-N-Atom stattfindet. Der Vf. erhielt jedoch durch Nitrieren von Methylharnstoff ein Gemisch von α,α - (40%) u. α,β - (55%) Methylnitroharnstoff. Durch Behandeln des rohen Nitrierungsprod. von Methylharnstoff mit NH₃ wird die α,α -Verb. zerstört unter B. von Methylnitramin, während α,β -Methylnitroharnstoff, H₃C-NH-CO-NH-NO₂, in das Ammoniumsalz übergeht u. durch Zusatz einer S. in reiner Form erhalten wird; F. 159°. In der Nitrierung von Methyl- u. Äthylharnstoff besteht demnach kein prinzipieller Gegensatz. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 16. 770—73. 12/2.)

SCHÖNFELD.

Frederic Stanley Kipping und Robert Robison, *Organische Derivate des Siliciums*. Teil XXI. *Die Kondensationsprodukte des Diphenylsilicandiols*. (Teil XX.: S. 1177.) *Diphenylsilicandiol* (Journ. Chem. Soc. London 101. 2125; C. 1913. I. 701), trikline (a : b : c = 0,5657 : 1 : 1,700; $\alpha = 90^\circ 2'$, $\beta = 111^\circ 20'$, $\gamma = 87^\circ 27'$; VERNON STOTT) Prismen aus Essigester, bei gewöhnlicher Temp. beständig, sehr empfindlich gegen SS. und Basen; verliert beim Erhitzen auf 140—180°, beim Kochen mit Xylol, bei Einw. von Piperidin oder NH₃ auf die Lsg. in Aceton W. unter B. höherer Kondensationsprod.; die B. von Diphenylsilicon konnte nicht nachgewiesen werden. — *Anhydrobisdiphenylsilicandiol*, aus Diphenylsilicandiol in Aceton und etwas wss. NH₃ bei gewöhnlicher Temp., trikline (a : b : c = 0,6536 :

1 : 1,868; $\alpha = 92^\circ 28'$; $\beta = 115^\circ 40'$; $\gamma = 86^\circ 24'$; STOTT) Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 113° , l. in 5%ig. KOH; liefert beim Erhitzen oder bei Einw. von Piperidin oder HCl, zum Teil nach vorheriger Hydrolyse höhere Kondensationsprodd. — *Dianhydrotris(diphenylsilicandiol)*, entsteht unter denselben Bedingungen wie Anhydrobis(diphenylsilicandiol), triklone ($a : b : c = 0,5068 : 1 : 1,491$; $\alpha = 90^\circ 42'$; $\beta = 106^\circ 56'$; $\gamma = 86^\circ 30'$; STOTT) Prismen aus Chlf. + PAe.; entsteht auch durch vorsichtige Hydrolyse von Trianhydrotris(diphenylsilicandiol) in Aceton + Ä. mit 3%ig. wss. NaOH in einigen Sekunden; ebenso aus der Trianhydroverb. in Chlf. + Aceton in Ggw. von wenig konz. HCl in 6 Stdn.; die letztere Rk. ist umkehrbar. — *Trianhydrotris(diphenylsilicandiol)*, aus Diphenylsilicandiol beim Erhitzen als Hauptprod. oder aus Dianhydrotris(diphenylsilicandiol) und anderen Kondensationsprodd. des Diphenylsilicandiols in Ggw. von etwas HCl, rhombische ($a : b : c = 0,7750 : 1 : 0,4993$; STOTT) Krystalle aus Essigester. — *Trianhydrotetraakis(diphenylsilicandiol)*, $C_{48}H_{44}O_8Si_4 = O[Si(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot Si(C_6H_5)_2 \cdot OH]_2$, aus Tetraanhydrotetraakis(diphenylsilicandiol) in Chlf. und 5–6 Mol. NaO·C₂H₆ in A.; man säuert nach höchstens 1 Min. mit sehr verd. Essigsäure an; farblose Prismen aus Ä. + PAe., F. $128,5^\circ$, ll. in Chlf., Aceton, wl. in k. A., unl. in PAe., 5%ig. KOH; wird beim Erwärmen der alkoh. Lsg. mit einer Spur KOH in Tetraanhydrotetraakis(diphenylsilicandiol), triklone ($a : b : c = 0,5614 : 1 : 0,5770$; $\alpha = 83^\circ 56'$; $\beta = 103^\circ 52'$; $\gamma = 96^\circ 44'$; STOTT) Tafeln aus Essigester, kann fast unzers. destilliert werden, verwandelt, das auch aus Diphenylsilicandiol u. einigen seiner Kondensationsprodd. in Ggw. von etwas Piperidin entsteht. (Journ. Chem. Soc. London 105. 484–500. März. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

John Arthur Meads und Frederic Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums*. Teil XXII. Die sogenannten Siliconsäuren. Nach dem Verhalten der Silicandiole $R_2S(OH)_2$, welche bei Abspaltung von W. nicht Silicone, R_2SiO , sondern Anhydride mehrerer Molekeln (vgl. vorst. Ref.) liefern, war von vornherein anzunehmen, daß auch die Prodd. der Hydrolyse der Trichloride $R \cdot SiCl_3$ und der Ester $R \cdot Si(OC_2H_5)_3$ nicht Siliconsäuren, $R \cdot SiO_2H$, als welche sie beschrieben sind (vgl. MELZER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3390; C. 1908. II. 1718), sondern Kondensationsprodd. ähnlich den aus den Diolen erhaltenen sind. Diese Annahme wird durch das Verhalten der sogenannten *Silicobenzoessäure* bestätigt, die je nach den Bedingungen der Hydrolyse des Phenylsiliciumtrichlorids sehr verschiedene Eigenschaften hat u. sicher ein sehr komplexes Gemisch ist, dessen Komponenten sehr verschiedene Löslichkeit und F. haben, so daß sie sich wohl auch erheblich im Mol.-Gew. unterscheiden werden. In der Zus. weichen die ll. Anteile nicht sehr von der Formel $C_6H_5 \cdot SO_2H$ ab; mit abnehmender Löslichkeit nähert sie sich immer mehr der Formel $(C_6H_5 \cdot SiO)_3O$. Das Mol.-Gew. der ll. Fraktionen in Eg. weist auf eine Kondensation von 4–5, das der weniger l. auf eine solche von 5–6 Molekeln Phenyltrioxysilicane hin. Durch alkal. Hydrolyse werden anscheinend alle Kondensationsprodd. des Phenyltrioxysilicane in phenylsiliconsäures Natrium, farblose Krystalle, verwandelt, doch steht noch nicht fest, ob es die Zus. $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot Na$ hat. (Journ. Chem. Soc. London 105. 679–90. März. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

Karl Öchslin, *Einwirkung des Arsen-trichlorids auf die monoalkylierten aromatischen Basen und die Phenylalkylglycinsäureester*. (Vgl. MICHAELIS u. RABINERSON, LIEBIGS Ann. 270. 141.) *Phenylmethylglycinsäurepropylester*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOC_3H_7$, aus Dimethylanilin und Chloressigsäurepropylester bei $150\text{--}225^\circ$, Kp.₂₄ 175° . Steigert man die Temp. auf 230° , so tritt CO₂-Entw. infolge Zers. eines Nebenprod. auf. — *Phenylmethylglycinsäureamylester*, gelbliches Öl, Kp.₁₇ $179\text{--}181^\circ$,

Kp. 300—302°. Der Destillationsrückstand entwickelt bei 230—234° CO₂ u. liefert nach beendigter Zers. eine Fraktion vom Kp.₁₇ 234—237° und eine solche vom Kp.₁₇ 300—305°. — *Phenyläthylglycinsäureamylester*, aus Diäthylanilin und Chlor-essigsäureamylester bei 240°, Kp.₁₈ 187°. — *Phenylamylglycinsäureamylester*, aus Amylanilin und Chloressigsäureamylester bei 175°, Kp.₂₀ 215—216°. — *Phenylmethylglycinsäure*, durch Verseifen eines der Ester mit h. rauchender HCl, Auflösen des sich bildenden krystallinischen Chlorhydrats in W. und Ausschütteln der Lsg., in welcher das Salz dissoziiert ist, mit Ä. Krystalle, F. 95—100°, zl. in W., ll. in A. und feuchtem Ä., weit weniger in absol. Ä., zers. sich laugsam bei gewöhnlicher Temp. in CO₂ und Dimethylanilin.

o-Nitrodimethylanilin reagiert mit Bromessigester bei 210° langsam unter Entw. von CO₂. — *o-Tolylmethylglycinsäureäthylester*, aus Dimethyl-*o*-toluidin und Bromessigester bei 180°, Kp.₁₈ 146—150°. — *o-Tolylmethylglycinsäureamylester*, aus Dimethyl-*o*-toluidin und Chloressigsäureamylester bei 200—225°, Kp.₁₇ 180—182°, Kp. 298°.

Phenylmethylglycinarsinsäureamylester, H₂AsO₃ · C₆H₄ · N(CH₃) · CH₂ · COOC₆H₁₁, aus Phenylmethylglycinsäureamylester und AsCl₃ in Ggw. von etwas Pyridin bei 108° und Behandeln des Reaktionsprod. mit H₂O₂, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus W. oder A., F. 118°, ll. in h. 40%_{ig}. Essigsäure, neben *Diphenylmethylglycinarsinsäureamylester*, HAsO₃[C₆H₄ · N(CH₃) · CH₂ · COOC₆H₁₁]₂, und dem *Amylester des Phenylmethylglycinarsinoxids*, AsO · C₆H₄ · N(CH₃) · CH₂ · COOC₆H₁₁, Krystalle aus Aceton, F. 133—134°, im Gegensatz zu den beiden vorhergehenden Estern unl. in Sodalsg., unl. ferner in Ä., W. und verd. SS., ll. in A., l. in Natronlauge unter Verseifung. — *Phenylmethylglycinarsinsäureäthylester*, F. 169°, *Phenylmethylglycinarsinsäurepropylester*, F. 154°, *o-Tolylmethylglycinarsinsäureamylester*, F. 107°. — *Phenylmethylglycinarsinsäure*, durch Verseifen eines der Ester mit Natronlauge bei 60°, Blättchen, zers. sich bei 180°, ohne zu schm., wl. in k. W., zl. in h. W., l. in Alkalien und genügend konz. HCl.

Arsenophenylmethylglycin, [As · C₆H₄ · N(CH₃) · CH₂ · COOH]₂, durch Reduktion der Phenylmethylglycinarsinsäure, gel. in n. Natronlauge, mit Natriumhydrosulfit bei 50—55°, gelbes, ziemlich luftbeständiges Pulver, ll. in Alkalien und Alkalicarbonaten. Aus der alkal. Lsg. fällt A. das Alkalisalz als hellgelbes, sehr beständiges, in W. mit goldgelber Farbe l. Pulver. — *Diphenylmethylglycinarsinsäure*, HAsO₃[C₆H₄ · N(CH₃) · CH₂ · COOH]₂, durch Verseifen des oben erwähnten Amylesters mit 15%_{ig}. Natronlauge bei 60°, Krystalle aus Eg., zers. sich bei 180—190°, ohne zu schm., wl. in h. W. und A., unl. in Ä. — *Phenyläthylglycinarsinsäure*, durch Verseifen der Ester, zers. sich bei 178°. — *Phenylamylglycinarsinsäure*, zers. sich bei 180°, ist in W. weniger l. als die niederen Homologen. — Die *Arsenoäthyl-* und *Arsenomyphenylglycine* gleichen in bezug auf Darst. und Eigenschaften dem Arsenomethylphenylglycin.

Die obige Arbeitsmethode läßt sich auch auf die monoalkylierten Aniline, wie Methyl-, Äthyl-, Amylanilin, und die Phenylglycinsäureester anwenden; sie führt zu Gemischen, welche in der Hauptsache Alkylaminophenylarsinsäure neben etwas Dialkylaminodiphenylarsinsäure enthalten. Aus Monoalkylanilin und AsCl₃ in Ggw. von Pyridin bei 108—110° erhält man die Methylaminophenylarsinsäure, *Äthylaminophenylarsinsäure* (zers. sich bei 190°) und *Amylaminophenylarsinsäure* (zers. sich bei 182°). Die *Phenylglycinarsinsäure* kann man aus AsCl₃ und den Phenylglycinsäureestern in Ggw. von Pyridin und Verseifen der Reaktionsprodd. leicht darstellen.

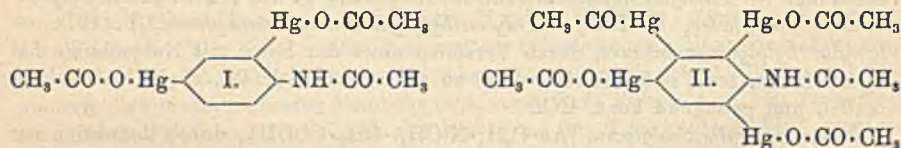
Nach LAVERAN ist das Arsenomethylphenylglycin in Mengen von 1 mg bei Mäusen ein wirksames Mittel gegen Trypanosomen. (Ann. Chim. [9] 1. 239—51. März. Lab. f. therap. Chem. Inst. PASTEUR.)

DÜSTERBEHN.

M. Raffo und G. Rossi, *Einwirkung von Pyridin auf einige schwefelhaltige, organische Verbindungen*. I. Mitteilung. Erhitzt man Schwefel mit Pyridin, so geht ersterer unter H_2S -Entw. in Lsg. Gleichfalls H_2S entwickelt sich, wenn man die Lsgg. S-haltiger organischer Verb. in Pyridin kocht. Wenn man auch im ersten Falle wohl annehmen muß, daß der Wasserstoff des H_2S aus dem Pyridin stammt, so sind doch im zweiten Falle Vff. der Ansicht, daß das Pyridin hier lediglich als Katalysator wirkt, u. daß sowohl der Schwefel wie auch der Wasserstoff auf Kosten der in der S-haltigen organischen Verb. enthaltenen Elemente gebildet werden. Der Rk. wurden unterworfen: *Thioacetamid*, *Thiobenzamid*, *Diphenylthioharnstoff* u. *o-Ditolylthioharnstoff*, welche bei längerem Kochen mit Pyridin *Acetonitril*, *Benzonitril*, *Orthotriphenylguanidin*, bezw. *o-Tritolylguanidin* lieferten. Die Rk. scheint übrigens (unter anderen Bedingungen natürlich) umkehrbar zu sein.

Orthotriphenylguanidin, $C(\cdot NH \cdot C_6H_5)_2 = N \cdot C_6H_5$, durch einen Monat langes Kochen von Diphenylthioharnstoff mit wenig Pyridin. — Als Nebenprod. der Rk. war etwas Anilin entstanden; Prismen aus A., F. 143° . — Analog entsteht neben *o-Toluidin* *o-Tritolylguanidin*, $C(\cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2 = N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, Prismen aus A., F. 131° , l. in A., unl. in W. (Gazz. chim. ital. 44. I. 104–8. 18/2. Bologna. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

M. Raffo und G. Rossi, *Kolloide organische Quecksilberverbindungen*. II. Mitteilung. (I. Mitt. vgl. Gazz. chim. ital. 42. II. 623; C. 1913. I. 700.) Das von PESCI hergestellte Acetat des 2,4-Dimercuroacetanilids (I.) zeigt keinerlei kolloide Eigenschaften. Dagegen erweist sich das Tetramercurosals (II.) analog wie das

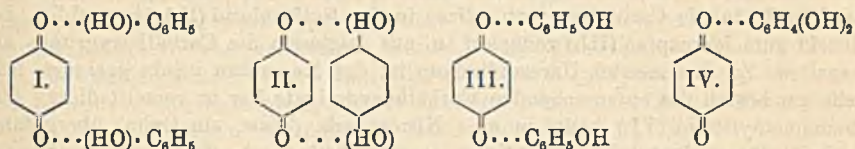


in der vorbergehenden Mitteilung erwähnten Pentamercurosals als wahres Kolloid; die Darst. eines Trimercurosalzes gelang nicht.

Acetat des Tetramercuroacetanilids, $C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \cdot (Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_4 \cdot H_2O$ (II.), durch Erhitzen von 12,72 g Mercuroacetat mit 1,35 g Acetanilid zuerst 1 Stde. auf 120° , dann unter Schütteln $\frac{1}{2}$ Stde. auf 150° . Behandelt man nach dem Abkühlen mit ca. 15 ccm W., so erhält man nach 24 Stdn. eine klare, viscose, leicht gelbliche Lsg. von saurer Rk., die beim Schütteln schäumt. Sehr konz. Lsgg. trüben sich nach einigen Wochen unter Abscheidung eines krystallinischen Prod., verd. sind haltbar. Im Gegensatz zu den Lsgg. des Pentamercurosals werden diese Lsgg. durch Zufügen von Essigsäure nicht koaguliert, doch werden sie wie jene beim Erhitzen auf 80° gefällt; beim Erkalten geht der Nd. wieder in Lsg. Konz. Lsgg. werden durch A. vollständig gefällt, der krystallinisch aussehende Nd. geht über H_2SO_4 ist eine glasartige, Gummi arabicum ähnliche M. über, die pulverisiert ein weißes, wasserl. Pulver bildet, das sich oberhalb 195° zers. Die Stellung des Hg im Kern wurde durch Überführung in das ORTONSche 2,3,4,6-Tetrabromacetanilid (Proceedings Chem. Soc. 18. 59; C. 1902. I. 864) vom F. 229° durch Behandeln mit $Br + KBr$ in wss. Lsg. festgestellt. Die Essigsäure ist für die Stabilität der kolloiden Lsgg. des Tetra- wie des Pentamercurosals wesentlich, aber auch zu großer Säuregehalt bringt die Kolloide zur Ausflockung. Zur Unters., ob die kolloiden Lsgg. in Wahrheit krystallinisch sind, wurde die von MALFITANO angegebene, auf Ultrafiltration der Kolloide beruhende Methode benutzt. Auf Grund eingehender Verss., die sich hier im Referat nicht wiedergeben lassen, kommen Vff.

für das Tetra- u. das Pentamercuroacetanilid zu einer *Bestätigung* der Ansichten von P. P. v. WEIMARN („Zur Lehre von den Zuständen der Materie“, Dresden 1908) über die *krystallinische Natur der Kolloide*. (Gazz. chim. ital. 44. I. 109—19. 18/2.; Kolloid-Zeitschrift 14. 131—36. März 1914. [14/12. 1913.] Bologna. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) CZSENSNY.

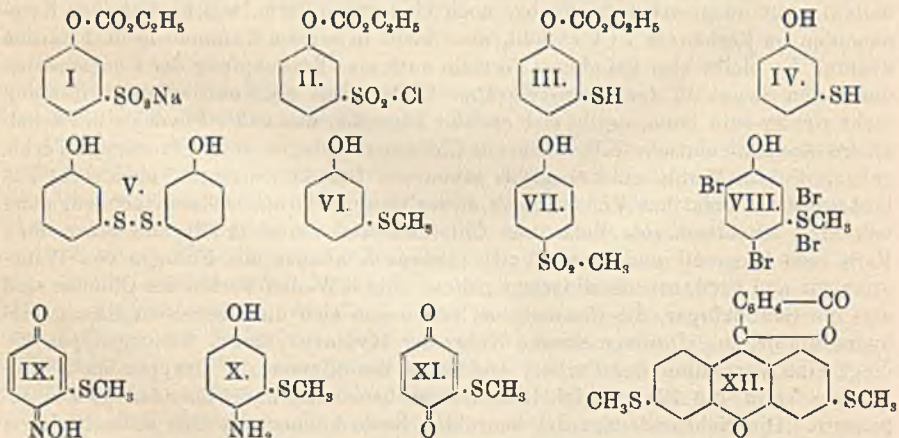
P. Pfeiffer, Zur Konstitution der Chinhydrone. Man ist in neuerer Zeit mehr und mehr zu der Ansicht gekommen, daß in den Chinhydrone typische Molekülverb. vorliegen. Von den vorgeschlagenen Nebenvalenzformeln haben die von WILLSTÄTTER und PICCARD am meisten Anklang gefunden, nach denen in den Chinhydrone die Hydroxylgruppen der benzoiden Komponente koordinativ an die Carbonylsauerstoffatome der chinoiden Komponente gebunden sind, entsprechend den Formeln I. für Phenochinon und II. für Chinhydrone. Diese Formeln erlauben



zwei Auffassungen, indem die Verknüpfung der chinoiden und benzoiden Komponente entweder durch den Hydroxylwasserstoff oder Hydroxylsauerstoff bedingt sein kann. Erstere Auffassung wird als unwahrscheinlich erwiesen, wenn es gelingt, ebenso wie Phenole auch Phenoläther mit Chinonen zu chinhydrontartigen Komplexen zu verbinden. Solche Verb. sind bereits von SCHLENK angenommen, aber noch nicht isoliert worden. Vf. konnte nun aus Chloranil und Diäthoxydinaphthostilben im Verhältnis 1 : 2 eine Verb. in schwarzen, blauglänzenden Krystallen erhalten. Außerdem existiert offenbar noch eine grüne Verb., welche dieselben Komponenten im Verhältnis 1 : 1 enthält, aber nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte. Es bleibt also bei obigen Formeln noch eine Verknüpfung der Komponenten durch den Sauerstoff der Hydroxylgruppe übrig. Daß aber auch diese Auffassung nicht richtig sein kann, ergibt sich aus der Tatsache, daß außer Phenolen u. Phenoläthern auch aromatische KW-stoffe mit Chinonen typische, chinhydrontartige Verb. geben. Solche Verb. sind ebenfalls schon von HAAKH vermutet, aber nicht isoliert worden. Jetzt hat Vf. auch aus dieser Gruppe Verb. isolieren können, nämlich eine leuchtend rote Verb. aus Chloranil und Durol (1 : 2) und einer roten Verb. aus Bromanil und Durol (1 : 1). Hiernach können die Formeln von WILLSTÄTTER und PICCARD als widerlegt gelten. Die KW-stoff-Verb. der Chinone sind also die Grundkörper, die Chromogene, von denen sich die Phenol- und Aminchinhydrone ableiten. Die auxochrome Natur der Hydroxyl-, bezw. Aminogruppen bedingt eine Vertiefung der Farbe. Außerdem beeinflussen die Gruppen mehr oder weniger stark die Binfestigkeit zwischen benzoider und chinoider über Komponente. Die Nebenvalenzen der benzoiden Reste können von den aromatisch gebundenen Wasserstoffatomen nicht ausgehen, weil auch Hexamethylbenzol mit Chloranil ein Chinhydrone liefert. Sie müssen also von den ungesättigten Kohlenstoffatomen ausgehen. Hierfür spricht die Existenz eines Chinhydrone aus Chloranil und Dimethylbutadien. Die Chinhydrone lassen sich also in ihrer überwiegenden Mehrzahl auf die beiden Schemata III. für Phenochinon und IV. für Chinhydrone beziehen. Ein wesentlicher Vorteil der neuen Chinhydrone Theorie ist, daß sie erlaubt, die nahen Beziehungen der Chinhydrone zu den Metallsalz- u. Säureverb. der Ketone und den Molekülverb. der Nitrokörper auch in den Formeln klar zum Ausdruck zu bringen. Dies wird im Original noch näher ausgeführt.

Experimenteller Teil. *Verb.* $C_{26}H_{28}O_2Cl_4 = C_6Cl_4O_2 \cdot 2C_6H_2(CH_3)_4$. Aus Chloranil und Durol in Eg. Rote Täfelchen. Zerfällt bei gewöhnlicher Temp. allmählich, bei 80° oder mit Ä. oder Eg. schnell. *Verb.* $C_{16}H_{14}O_2Br_4 = C_6Br_4O_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_4$. Aus Bromanil und Durol. Rote Nadeln von gleichem Verhalten. *Verb.* $C_{58}H_{48}O_6Cl_4 = C_6Cl_4O_2 \cdot 2C_2H_5O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OC_2H_5$. Aus Chloranil und p,p'-Diäthoxydinaphthostilben. Derbe, schwarze Krystalle mit blauem Oberflächenglanz. Grün l. in h. Bzl. *Verb.* $C_{58}H_{48}O_6Br_4 = C_6Br_4O_2 \cdot 2C_2H_5O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OC_2H_5$. Aus Bromanil und p,p'-Diäthoxydinaphthostilben. Schwarze Krystalle von blauem Oberflächenglanz. Grün l. in Bzl. (LIEBIGS Ann. 404. 1—20. 27/3. [14/2.] Zürich. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Th. Zincke und C. Ebel, *Über 1-Phenol-3-mercaptan*. Zur Darst. des 1,3-Phenol-mercaptans oder Monothioresorcins (nicht Oxythioresorcins nach SZATHMARY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2485; C. 1910. II. 1292) wurde das 1,3-phenolsulfosaure Natrium (I.) in die Carbäthoxyverb., diese in das Sulfochlorid (II.) übergeführt, das Chlorid zum Mercaptan (III.) reduziert u. aus letzterem die Carbäthoxygruppe abgespalten. Zu den meisten Umwandlungen ist das Mercaptan wenig geeignet, man stellt am besten die entsprechenden Carbäthoxyderivate her u. verseift diese. Das Phenolmethylsulfid (VI.) kann in eine Nitrosoverb. (bezw. ein Oxim) übergeführt werden. Durch Reduktion geht dieses in eine Aminoverb. über, welche bei der Oxydation ein Chinon gibt. Die so erhaltenen Verb. sind identisch mit den von ZINCKE und MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1777; C. 1913. II. 355) aus dem 1-Dimethylaminophenyl-3-methylsulfid dargestellten; es kommen ihnen demnach die Formeln IX., X. und XI. zu. — Aus 1,3-Phenolmercaptan und 1,3-Phenolmethylsulfid lassen sich geschwefelte Fluoresceine herstellen. Das weiße Fluorescein aus dem Methylsulfid (vgl. XII.) gibt mit starken Mineralsäuren rote, wenig beständige (besonders gegen W.) Salze, welche als Oxoniumsalze aufzufassen sind.



Experimenteller Teil. 1-Carbäthoxyphenol-3-sulfosaures Natrium, $Na \cdot C_6H_3O_6S$ (I.); aus 1,3-phenolsulfosaurem Na in $2\frac{1}{2}$ -n. NaOH u. chlorkohlensaurem Äthyl; weiße, asbestartige Nadeln (aus A.); II. in Methylalkohol und W.; liefert mit PCl_5 1-Carbäthoxyphenol-3-sulfochlorid, $C_6H_3O_6ClS$ (II.); Krystalle (aus w., leichtflüchtigem Bzn.); F. $30-31^\circ$; geht mit Anilin über in das Sulfanilid (Prismen aus Eg., F. $89-90^\circ$), mit Zinkstaub u. A. und konz. HCl bei $30-40^\circ$ in 1,3-Carbäthoxyphenolmercaptan (III.); fast farbloses, lichtbrechendes Öl von unangenehmem Geruch; ruft auf der Haut Entzündungen hervor; mit Wasserdämpfen flüchtig;

zers. sich beim Erhitzen; konz. H_2SO_4 l. mit grüner Farbe, welche nach einiger Zeit in Blau übergeht. — Benzoylverb., $C_{16}H_{14}O_4S$; Nadeln (aus Bzn.); F. 60—61°. — Das Carbäthoxymercaptan geht beim Sieden mit $\frac{2}{1}$ -n. NaOH in *1,3-Phenolmercaptan*, C_6H_5OS (IV.) über; lichtbrechendes Öl von durchdringendem, unangenehmem Geruch und ätzenden Eigenschaften; Kp.₇₆ 168°; strahlig-krystallinische M., welche sich bei 16—17° verflüssigt; mit Wasserdämpfen flüchtig; etwas l. in W., sonst ll. außer in Bzn.; konz. H_2SO_4 l. mit gelber Farbe, welche in Grün und zuletzt in Blau übergeht; ist in reinem Zustande beständig, färbt sich feucht dunkler unter B. von Disulfid. — Dibenzoylverb., $C_{20}H_{14}O_3S$; Blättchen (aus A.); F. 78°; ll. in Ä. — *1,1'-Phenol-3,3'-disulfid*, $C_{12}H_{10}O_2S_2$ (V.); aus *1,3-Phenolmercaptan*, gel. in $\frac{1}{1}$ -n. Alkali, und 4 Tln. Ferricyankalium; Nadeln (aus Bzn.); F. 94—95°; ll. in A., Ä. und Bzl., l. in h. W.

Carbäthoxyphenolmethylsulfid; aus *1,3-Carbäthoxyphenolmercaptan*, gel. in A., mit $\frac{2}{1}$ -n. Sodalösung und Dimethylsulfat; dickes, bräunliches Öl; geht mit A. und $\frac{2}{1}$ -n. NaOH auf dem Wasserbad über in *1,3-Phenolmethylsulfid*, C_7H_8OS (VI.); lichtbrechendes Öl von schwachem Geruch; ruft leicht Hautentzündung hervor; Kp. 224° unter geringer Zers.; Kp.₁₄ 148—151°; strahlig-krystallinische M., welche bei 15° schm.; mit Wasserdampf leicht flüchtig; ll. außer in Bzn. — Benzoylverb., $C_{14}H_{12}O_2S$; zu Büscheln vereinigte, ll. Nadeln (aus PAe.); F. 56—57°. — *1-Phenol-3-dimethylsulfoniumjodid*, $C_8H_{11}OJS$; aus *1,3-Phenolmethylsulfid* und CH_3J im Wasserbad nach 2—3 Stdn.; körnige Krystalle (aus Eg.); F. 97—98° unter Zersetzung; ll. in A. und W., unl. in Ä. Das entsprechende Hydroxyd bildet einen farblosen Sirup, das Chloroplatinat, $(C_6H_{11}OS)_2PtCl_6$, hellgelbe Spieße, welche unter Zersetzung bei 148—149° schm. — *1-Phenol-3-methylsulfoxyd*; aus Carbäthoxyphenolmethylsulfid, gel. in Eg., mit Perhydrol unter Kühlung; man kocht die Carbäthoxyverb. mit $\frac{2}{1}$ -n. NaOH; Öl. — Benzoylverb., $C_{14}H_{12}O_3S$; ll. Kryställchen (aus Bzn.); F. 83—84°. — *1-Carbäthoxyphenol-3-methylsulfon*; aus Carbäthoxyphenolmethylsulfid in Eg. mit Perhydrol ohne Kühlung; perlmutterglänzende Blättchen (aus Bzn.); F. 59°; ll. in A., Ä. und Chlf., geht bei kurzem Kochen mit $\frac{2}{1}$ -n. NaOH über in *1-Phenol-3-methylsulfon*, $C_7H_8O_3S$ (VII.); spießige Nadeln (aus Bzl.); F. 84 bis 85°; ll. in A., Eg. und Chlf. — Aus *1-Phenol-3-methylsulfid* u. Brom in Chlf.-Lsg. entsteht das *Monobromderivat* desselben; bräunliches Öl. — Benzoylverb. der Monobromverb.; weiße Kryställchen (aus leichtflüchtigen Bzn.); F. 112—113°; ll. in Ä., A. u. Bzl. — *1-Phenol-4,6-dibrom-3-methylsulfid*, $C_7H_6OBr_2S$; aus *1-Phenol-3-methylsulfid*, gel. in 5—6 Tln. Chlf., mit 4 Tln. Brom unter Kühlung; zur Entfernung des vorhandenen Perbromids reibt man mit Natriumbisulfatlsg.; Blättchen (aus verd. Eg.); F. 83—84°; ll. in Ä. und A., wl. in Bzn., geht, gel. in Chlf., mit wenig überschüssigem Brom über in das Perbromid, *1-Phenol-4,6-dibrom-3-methylsulfiddibromid*, $C_7H_6OBr_4S$ (VIII.); wenig beständige, rotbraune Täfelchen oder Blättchen; gibt leicht Br ab.

Disulfmethylfluorescein, $C_{22}H_{16}O_3S_2$ (XII.); aus *1-Phenol-3-methylsulfid*, Phthalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ bei 170—180° nach $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn.; Blättchen (aus Methylalkohol); F. 179°; ll. in Ä., Chlf. und Bzl., wl. in Bzn. und A.; wl. in k., verd. NaOH; bei Ggw. von A. zeigen die alkal. Lsgg., namentlich die ammoniakalischen, grüne Fluorescenz. — Nitrat; rote, bronzeglänzende Blättchen. — Sulfat; rote, goldglänzende, spießige Blättchen. — Chlorid; rote, bronzeglänzende Blättchen; zerfällt im luftverd. Raum unter Abgabe von HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 923—33. 28/3. [7/3.] Chem. Inst. Marburg.)

BLOCH.

C. G. Hutchison und S. Smiles, *Über Benzylmercaptoacetal und β -Phenylmercaptoacetaldehyd*. Die Vf. versuchten, durch Einw. von Kondensationsmitteln auf Benzylmercaptoacetal u. auf den β -Phenylmercaptoacetaldehyd zu schwefel-

haltigen cyclischen Verbb. zu gelangen, hatten aber keinen Erfolg dabei. — *Benzylmercaptoacetal*, $C_{13}H_{20}O_2S = C_6H_5CH_2 \cdot S \cdot CH_2CH(OC_2H_5)_2$; aus äquivalenten Mengen Na-Benzylmercaptid in alkoh. Lsg. u. Chloracetal nach dreistündigem Sd.; stechend riechendes Öl; Kp.₃₀ 192—195°; mit Wasserdampf flüchtig. — *1-Phenylmercapto-propylenglykol-(2,3)*, $C_6H_5O_2S = C_6H_5S \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$; man kocht eine konz. Lsg. von Na-Phenylmercaptid mit der äquivalenten Menge Glycerin- α -chlorhydrin 3 Stdn.; Blättchen (aus Bzl.); F. 65—67°; l. in k. W. und den gebräuchlichen organischen Solvenzien; ist in sd. Bzl. stark assoziiert; geht bei 3—4stündigem Sd. mit 50% ig. wss. H_2SO_4 in eine augenscheinlich *trimolekulare Form des β -Phenylmercapto-propionaldehyds*, $(C_6H_{10}OS)_3 = (C_6H_5 \cdot S \cdot CH_2CH_2CHO)_3$ über; Blättchen (aus h. Bzl.); F. 163°; swl. in A. und Ä.; zeigt nicht die gewöhnlichen Aldehydrkk., läßt sich aber durch Behandeln mit Mineralsäuren oder durch Dest. partiell zur monomolekularen Form aufspalten. Aus der äth. Lsg., welche von den krystallinischen Anteilen des Rohprod. abfiltriert worden war, ließ sich eine *isomere trimolekulare Form des β -Phenylmercapto-propionaldehyds*, $(C_6H_{10}OS)_3$, isolieren; Nadeln (aus A.); verflüss. sich bei 110°; ll. in k. Ä. u. Bzl.; zeigt ebenfalls nicht die bekannten Aldehydrkk., läßt sich aber auch zum Teil depolymerisieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 805—7. 28/3. [19/2.] Univ. Coll. London.) BLOCH.

A. Haller und Ed. Bauer, *Synthesen mit Hilfe von Natriumamid. Darstellung der sich von den Alkylacetophenonen und dem Pinakolin ableitenden Allylketone.* (Vgl. Ann. Chim. et Phys. 28. 394; C. 1913. I. 1873.) *Dimethylallylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, Kp.₁₆ 134—136°, Kp. 255—256° ohne Zers., bildet kein Oxim. — *Phenyl-1-dimethyl-2,2-penten-4-ol-1*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, aus dem vorübergehenden Keton und Na in alkoh. Lsg., farbloses, sehr dickliches, etwas pfefferartig riechendes Öl, Kp.₁₃ 133—134°; Phenylurethan, weiße Nadeln, F. 105—106°. — *Phenyl-1-dimethyl-2,2-pentan-ol-1*, erhalten durch Reduktion von Propyldimethylacetophenon mittels Na und A., ölige Fl., Kp.₁₆ 141—142°; Phenylurethan, Krystallwarzen, F. 86°. — *Methyläthylallylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, aus Methyläthylacetophenon, Na-Amid und Allyljodid oder aus Allyläthylacetophenon, Na-Amid und CH_3J , ziemlich bewegliche Fl., Kp.₁₆ 140—142°, bildet kein Oxim. — *Diäthylallylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$, aus Diäthylacetophenon und Allyljodid in Ggw. von Na-Amid, bewegliche Fl., Kp.₁₄ 155—157°, bildet kein Oxim. — *Methylallylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$, aus Methylacetophenon, Na-Amid und Allyljodid, bewegliche Fl., Kp.₁₆ 130—132°, neben *Methyldiallylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5)_2$, Öl, Kp.₁₄ 155—156°, welches auch aus Methylallylacetophenon, Na-Amid und Allyljodid erhalten werden kann. — *Äthylallylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_2H_5$, aus Äthylacetophenon, Na-Amid u. Allyljodid, bewegliche Fl., Kp.₁₅ 138—140°, bildet nach dem Verf. von CRISMER ein Oxim, dickliche Fl., Kp.₁₅ 198°. — *Äthyldiallylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(C_2H_5)_2$, aus Äthylallylacetophenon, Na-Amid und Allyljodid, ölige Fl., Kp.₁₄ 160—162°, bildet kein Oxim. — *Triallylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_3$, aus Monoallylacetophenon, Na-Amid und Allyljodid, wobei die Fraktionen von Kp.₁₃ unterhalb 160° von neuem mit Na-Amid und Allyljodid behandelt werden, stark lichtbrechende Fl., Kp.₁₈ 168—170°, bildet kein Oxim.

Methylallylbenzylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_7) \cdot C_6H_5$, aus *Methylbenzylacetophenon*, Kp.₁₅ 187—188°, Na-Amid und Allyljodid, wenig bewegliches Öl, Kp.₁₇ 205—208°. — *Äthylallylbenzylacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(C_2H_7) \cdot C_6H_5$, aus Äthylbenzylacetophenon, Na-Amid und Allyljodid, wenig bewegliches Öl, Kp.₃₀ 212—214°. *Äthylbenzylacetophenon*, aus Äthylacetophenon, Na-Amid und Benzylchlorid, Fl., Kp.₁₇ 191—192°, neben *Äthyldibenzylacetophenon*, Nadeln aus Bzl., F. 67—68°, Kp.₁₃ 158—159°, unl. in PAe., wl. in A., l. in Ä. und Bzl.

Monoallylpinakolin, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_5$, aus Pinakolinnatrium und Allyljodid in Ggw. von Ä., sehr bewegliche Fl. von durchdringendem Geruch, Kp_{14-15} 60—85°, neben *Diallylpinakolin*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$, bewegliche, stark riechende Fl., Kp_{14-15} 83—86°, welche sich an der Luft unter B. eines pechartigen Prod. zu oxydieren scheint, und einer geringen Menge einer Verb. vom Kp_{14-15} oberhalb 86°, in der offenbar das *Triallylpinakolin* vorliegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 168. 825—30. [23/3.]*.)
DÜSTERBEHN.

Hans Stobbe, *Die Farbe des Dianisalacetons und des Dibenzalacetons*. Vf. hat früher (LIEBIGS Ann. 370. 100; C. 1910. I. 354) aus der spektroskopischen Unters. der beiden genannten Verbb. geschlossen, daß das *Dianisalaceton* dunkler ist, als das *Dibenzalaceton*. Die Gültigkeit dieser Annahme ist von STRAUS (LIEBIGS Ann. 374. 59; C. 1910. II. 563) bezweifelt worden. Vf. hat jetzt die Absorptionsspektren beider Verbb. in drei verschiedenen Lsgg. genau untersucht und hat seine frühere Annahme bestätigt gefunden. Das Beispiel zeigt, daß bei nicht sehr großen Differenzen ein Vergleich der Farbe von Krystallen keine sichere Beurteilung der wahren Eigenfarbe chemischer Verbb. zuläßt. (LIEBIGS Ann. 404. 46—49. 27/3. [10/2.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

J. Masurewitsch, *Darstellung von Semicarbazonen und Semicarbazidsemicarbazonen der Cyclohexenone*. Die Darst. der Semicarbazidsemicarbazone aus ungesättigten Ketonen und 2 Mol. Semicarbazid gelingt leicht in alkoh. Lsg. in Ggw. von Natriumacetat. Die schwerlöslichen Verbb. werden am besten auf dem Filter mit h. W., absol. A. u. absol. Ä. gewaschen, worauf ein genügend rein sind. — *Semicarbazon des 3-Methyl- Δ_2 -keto-R-hexens*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$, aus Semicarbazidchlorhydrat, dem Keton und Natriumacetat durch kurzes Erwärmen und Stehenlassen. F. 174—176° unter Zers. (VORLÄNDER, F. 199—201°), hellgelbe Krystalle. — *Semicarbazon des 3,5-Dimethyl- Δ_2 -keto-R-hexens*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$, aus Dimethylcyclohexanon wie oben; F. 168 bis 171° unter Zers. (KNÖVENAGEL, F. 179—180° oder 174—174,5°) gelbe Krystalle. — *Semicarbazon des 3-Methyl-5-äthyl- Δ_2 -keto-R-hexens*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$, aus Methyläthylcyclohexanon wie oben; F. 162—168°, unter Zers., farblose Blättchen. — *Semicarbazon des 3-Methyl-5-propyl- Δ_2 -keto-R-hexen*, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$, aus dem Keton wie oben; F. 150—153° unter Zers., Tafeln aus A. — *Semicarbazon des 3-Methyl-5-isopropylcyclohexenons*, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$, aus dem Keton wie oben; F. 164—167° unter Zers. Krystalle aus A. — *Semicarbazon des 3-Methyl-5-isobutyl- Δ_2 -keto-R-hexens*, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$, aus dem Keton wie oben. F. 163—167° unter Zers.; Blättchen aus absol. A. — *Semicarbazidsemicarbazon des 3-Methyl- Δ_2 -keto-R-hexens*, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_6$, aus 2 g Keton, 4,2 g Semicarbazidchlorhydrat und 2,4-Natriumacetat bei Zimmertemp., in 20 ccm A. und 10 ccm W., hellgelbe Krystalle, F. 174—179° unter Zers. — *Semicarbazidsemicarbazon des 2,5-Dimethyl- Δ_2 -keto-R-hexens*, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_6$, aus dem Keton wie oben. F. 182—185° unter Zers., farblose Krystalle. — *Semicarbazidsemicarbazon des 3-Methyl-5-äthyl- Δ_2 -keto-R-hexens*, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_6$, aus dem Keton wie oben; farblose Krystalle, F. 183—186° unter Zers. — *Semicarbazidsemicarbazon des 3-Methyl-5-propyl- Δ_2 -keto-R-hexens*, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_6$, aus dem Keton wie oben; farblose Krystalle, F. 183—186° unter Zers. — *Semicarbazidsemicarbazon des 3-Methyl-5-isopropyl- Δ_2 -keto-R-hexens*, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_6$, aus dem Keton wie oben, farblose Krystalle, F. 186,5 bis 190° unter Zers. — *Semicarbazidsemicarbazon des 3-Methyl-5-isobutyl- Δ_2 -keto-R-hexens*, $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_6$, aus dem Keton wie oben, F. 185—188° unter Zers. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1925—36. 30/12. [15/9.] 1913. Kiew. Organ. Lab. d. Univ.)
FRÖHLICH.

E. Rimini, *Neue Untersuchungen in der Camphergruppe*. IV. Mitteilung. (III. Mitt. vgl. Gazz. chim. ital. 39. II. 196; C. 1909. II. 1646.) Vf. hat seine
XVIII. 1. 113

Unterss. über die Terpenone der Camphergruppe wieder aufgenommen und hat dabei folgendes beobachtet: Manchmal bilden sich bei der Darst. von Brompernitrosocampher Spuren eines Prod. der wahrscheinlichen Formel $C_{10}H_{16}Br_3$. *Isocampher* bildet bei der Reduktion mit kolloidalem Palladium Dihydroisocampher. Bei der Oxydation liefert er Aceton, Bernsteinsäure und α -Ketoglutarensäure.

Auf Grund dieser Rkk. ist dem *Isocamphenon* die Konstitutionsformel I. und demgemäß dem *Isocampher* selber die schon von WALLACH für wahrscheinlich



erklärte Formel II. zuzuerteilen. (Rend. della Soc. Chim. Ital. 1914. 27—28. 6/4. [15/2.*] 2 SS. Sep. v. Vf.) CZENSZNY.

Schimmel & Co., Ätherische Öle. *Ceyloncitronellöl* enthält zwischen 5,4 und 10,5% *Citronellal* und zwischen 26,7 und 38,8% *Geraniol*; *Javacitronellöl* hat zwischen 23,4 und 50,1% *Citronellal* und zwischen 26 und 44,4% *Geraniol*. Die Öle mit hohem Citronellalgehalt zeichnen sich durch besonders feinen Geruch aus und sind sehr leicht. — *Copaivabalsamöl*. In dem Vorlauf des afrikanischen *Copaivabalsamöles* ist ein linksdrehendes *Sesquiterpen* enthalten (Kp. 246—251°; D_{20}^{15} 0,9077; $n_D^{20} = 1,48943$; $\alpha_D = -13^\circ 21'$), das in seinen Konstanten vom *Cadinen* abweicht, aber doch bei Behandlung mit HCl-Gas *l-Cadinenchlorhydrat* liefert, aus dem sich *Cadinen* regenerieren läßt. Dieses *l-Sesquiterpen*, Kp. 246—251°, steht wahrscheinlich in naher Beziehung zum *Cadinen*. Ferner wurde nachgewiesen *d-Cadinen* und β -*Caryophyllen*. — *Öl von Dacryodes hexandra Griseb.* Gelbes Öl von angenehm aromatischem Geruch; D_{20}^{15} 0,8875; $\alpha_D = -13^\circ 20'$; SZ. 1,2; EZ. 11,2; EZ. nach Acetylierung 56,0. In der Fraktion 156—160° wurde α -*Pinen* nachgewiesen. Aus der Fraktion 168—171°, D_{20}^{15} 0,8640; $\alpha_D = -22^\circ 0'$, wurde durch Einleiten von HCl-Gas in die äth. Lsg. *l-Sylvestrenchlorhydrat*, F. 68°; $\alpha_D = -19,5^\circ$ (in 6,6%ig. äth. Lsg.), gewonnen, das mit der gleichen Menge *d-Sylvestrenchlorhydrat*, F. 71°; $\alpha_D = +19,5^\circ$, gemischt und aus Methylalkohol krystallisiert inaktives *Carvestrenchlorhydrat*, F. 52°, lieferte. Das aus dem *l-Sylvestrenchlorhydrat* durch Erhitzen mit Anilin regenerierte *l-Sylvestren* hatte Kp. 172—180°; D_{20}^{15} 0,8604; $n_D^{20} = 1,47838$; $\alpha_D = -45^\circ 0'$; es neigte zu Verharzung und gab die bekannte Blaufärbung mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 . *Regeneriertes d-Sylvestren* aus dem *d-Chlorhydrat*, F. 71°, hatte D_{20}^{15} 0,8659; $n_D^{20} = 1,47936$; $\alpha_D = +54^\circ 17'$. Das *V. von l-Sylvestren* wurde bisher bei keinem Öl beobachtet.

Neroliöl. In den Anteilen Kp.₄₋₆ 127° und höher konnte mit Phthalsäureanhydrid bei 120° *Farnesol*, $C_{15}H_{26}O$, isoliert werden; Kp.₃₋₄ 140—141°; D_{20}^{15} 0,8934; $n_D^{20} = 1,48991$; $\alpha_D = +0^\circ$. — *Öl von Ocimum canum*; D_{20}^{30} 1,0431; l. in 1 Vol. und mehr 80%ig. A.; $n_D^{30} = 1,55611$; $\alpha_D = -2^\circ 25'$; SZ. 0,6; EZ. 289,8. Gelbes Öl, das bei Zimmertemp. reichliche Mengen *Methylcinnamat* abscheidet, F. 36°. *Öl von Ocimum gratissimum*; hellbraunes Öl von thymianartigem Geruch; D_{20}^{15} 0,9055; l. in 9 Vol. und mehr 80%ig. A.; $n_D^{20} = 1,49373$; $\alpha_D = +0^\circ 50'$; SZ. 0,4; EZ. 3,5. Enthielt 35% *Thymol*. — *Pagsainquinöl*. Blaßgrünes Öl; D_{20}^{15} 0,8627; l. in 3 Vol. und mehr 90%ig. A.; $n_D^{20} = 1,47245$; $\alpha_D = +11^\circ 3'$. Enthält als Hauptbestandteil β -*Pinen*, daneben *p-Cymol* und *Camphen* (?). — *Perubalsamöl*. Aus einem Öl D_{20}^{15} 1,1200; l. in 0,5 Vol. und mehr 90%ig. A.; $n_D^{20} = 1,57177$; $\alpha_D = +0^\circ 55'$; SZ. 36,4; EZ. 228,2, wurde nach der Verseifung durch Dest. mit Wasserdampf neben Benzylalkohol ein leichtes Öl von charakteristischem, bal-

samischem Geruch erhalten, Kp. 125—127°; D_{15}^{15} 0,8987; $n_D^{20} = 1,48982$; $\alpha_D = +12^\circ 22'$, das in seinen Eigenschaften einerseits mit dem *Peruvial*, $C_{15}H_{22}O$ (vgl. H. THOMS, Arch. der Pharm. 237. 274; C. 99. II. 315), andererseits mit dem *Nerolidol*, $C_{15}H_{26}O$ (vgl. HESSE und ZEITSCHL, Journ. f. prakt. Ch. [2] 66. 481; C. 1903. I. 516) übereinstimmt. Die Werte der Elementaranalyse weisen auf einen *Sesquiterpenalkohol*, $C_{15}H_{26}O$, hin. Das *Phenylurethan*, $C_{22}H_{31}O_2N$, F. 37—38°, das nach 3 Wochen krystallisierte, gab mit einem *Phenylurethan des Nerolidols* keine Depression des F. Das *Nerolidol* wurde aus einer hochsd. verseiften Nerolölfraktion gewonnen und besaß denselben Geruch wie der Alkohol aus Perubalsamöl. Wahrscheinlich ist das *Peruvial* identisch mit *Nerolidol*, $C_{15}H_{26}O$.

Petitgrainöl. Als neuer Bestandteil wurde *l-β-Pinen* nachgewiesen durch Darst. der Nopinsäure, F. 126—127°. — *Öl von Salvia cyprica*. Die auf Cypern wachsende Pflanze liefert ein blaßgelbes Öl von campherähnlichem Geruch; D_{15}^{15} 0,9263; $\alpha_D = -6^\circ 31'$; VZ. 13,9; EZ. nach Acetylierung 38,9; l. in 1 Vol. u. mehr 80%ig. A. Ein anderes Muster hatte D_{15}^{15} 0,925; $\alpha_D = -22^\circ 23'$; VZ. 8; EZ. nach Acetylierung 36. Die Öle unterscheiden sich von gewöhnlichem Salbeiöl durch ihre Linksdrehung. — *Weihrauchöl*. Die Terpenfraktion des rechtsdrehenden Olibanumöles (D_{15}^{15} 0,9439; $n_D^{20} = 1,49459$; $\alpha_D = +4^\circ 10'$) besteht fast ausschließlich aus α -Pinen und *Camphen* neben wenig *Dipenten* und *p-Cymol*. Phellandren war in dem Öl nicht nachweisbar.

Als Neuheiten werden beschrieben: *Aschantipfefferöl*. Aus den Früchten der in Westafrika heimischen Pflanze 11% farbloses Öl von pfefferähnlichem und zugleich süßem Geruch. I. D_{15}^{15} 0,8733; l. in 8 Vol. und mehr 90%ig. A. mit Trübung; $n_D^{20} = 1,48905$; $\alpha_D = -3^\circ 43'$; SZ. 0,6; EZ. 5,5. II. D_{15}^{15} 0,8788; l. in 9 Vol. und mehr 90%ig. A.; $n_D^{20} = 1,48847$; $\alpha_D = -5^\circ 34'$; SZ. 0,9; EZ. 4,2; EZ. nach Acetylierung 22,1. Enthält *Phellandren*. — *Öl von Cathetus fasciculata* (Süchina). Bläulichgrünes Öl von Cajeputölgeruch; D_{15}^{15} 0,8897; $\alpha_D = -4^\circ 34'$; $n_D^{20} = 1,47544$; SZ. 1,9; EZ. 3,7; EZ. nach Acetylierung 44,8; l. in 0,5 Vol. u. mehr 90%ig. A. Enthält *Cineol*, *Cymol* (?) und *Linalool* (?). — *Machilusöl* (Japan). Gelbliche M., F. 58°; D_{15}^{15} 0,9482; $[\alpha]_D = +27^\circ 50'$ (in 10%ig. alkoh. Lsg.); SZ. 1,2; EZ. 5,4; EZ. nach Acetylierung 155,5; l. in 3 Vol. und mehr 70%ig. A. Der krystallinische Bestandteil bildet, aus A. umkrystallisiert, Nadeln, F. 82°; $[\alpha]_D = +38^\circ 26'$, und ist anscheinend ein *Sesquiterpenalkohol*. Das Öl erinnert im Geruch an Guajac-holzöl. — *Öl von Pelargonium tomentosum*. Bräunliches Öl von Menthon- oder Pulegongeruch. (Geschäftsbericht April 1914. Miltitz bei Leipzig.) ALEFELD.

Ludwig Paul, *Über wasserlösliche Harzsäuren im amerikanischen Kolophonium*. Bei der Behandlung von amerikanischem *Kolophonium* mit Petroleum in der Kälte wurde dasselbe in einen in Petroleum l. Teil und in einen unl. Teil (KR = Kolophoniumrückstand) zerlegt. KR ist l. in verd. Sodalsg., der l. Teil ist sl. in Soda. — Aus der sodahaltigen Lsg. des Kolophoniums scheidet sich das Na-Salz der Hauptarzsäure (KS), der Abietinsäure, in Form schmieriger, geronnener Massen ab. KS entspricht dem in Petroleum l. Teil des Kolophoniums. Es ist aber nicht immer der Hauptbestandteil des Kolophoniums; je nachdem große, glasartige Kolophoniumstücke oder Staub angewandt wird, kann dieser Hauptbestandteil zum Nebenprod. herabgedrückt werden. KS ist l. in W. oder bildet damit seifenartige Emulsionen; mit HCl wird die KS-Harzsäure in Form käsiger Massen gefällt. Aus dem sodahaltigen Filtrat von KS wurde eine in Sodalsg. ll. Harzsäure KL gewonnen. KL ist wie KR unl. in Petroleum. Der KS-Harzsäure ist eine gummiartige M. beigemischt (GH), welche durch Umlösen sich von KS beseitigen läßt. Durch diese Behandlung mit Sodalsg., bezw. mit Petroleum wird also eine Trennung zweier Hauptbestandteile des Kolophoniums erreicht; die Methode kann auch

zur Erkennung des Hauptbestandteiles des Kolophoniums dienen. Durch widerholtes Umlösen von KS in A. und verd. Sodalg. und Fällen mit HCl konnte das Filtrat nicht gänzlich von KL befreit werden. Es läßt sich daraus schließen, daß KL immer wieder aus KS gebildet wird, etwa wie ein Hydrat aus seinem Anhydrid. Ebenso wenig gelang die vollständige Umwandlung von KS in KL. Ein Teil der KL-Harzsäure wird durch Auswaschen mit W. in in W. l. KL (KLw) umgewandelt. Eine bequemere Methode zur Trennung der Hauptbestandteile des Kolophoniums besteht in der Behandlung mit (der doppelten Gewichtsmenge) Petroleum. Große, glasartige Kolophoniumstücke ergaben 2% KR, der Staub dagegen bis zu 50% KR. KR besteht in der Hauptsache aus KLw (KL) und kleinen Mengen KS, die durch GH verpappt sind.

Destillation des Kolophonium-Petroleumfiltrats. (Dasselbe bildet unausgewaschen eine sirupdicke Fl., D. ca. 0,87.) Oberhalb 320° tritt die Erscheinung des Spratzens ein, d. h. es wurden kleine Mengen W. explosionsartig abgegeben. Wichtig erwiesen sich die Fraktionen „Spatzen“ und darüber, u. zwar zunächst eine leicht bewegliche Fl. „leichter Balsam“, u. darauf eine fadenziehende Fl. „schwerer Balsam“. Ersterer schied nämlich bei längerem Stehen farblose Krystalle ab (PD). Aus der Verschiedenheit der bei der Dest. von Kolophonium (Harzöl) und Kolophoniumpetroleum erhaltenen Fraktionen (näheres im Original), schließt der Vf., daß während Harzöl ein Gemenge ist, die mittels Petroleum erhaltenen Prodd. einheitliche Körper zu sein scheinen. — Läßt man die in Petroleum l. KS-Harzsäure offen stehen, so bilden sich immer größere Mengen in Petroleum unl. Rückstandes. Der Vf. erklärt dies durch B. von KR aus KS unter Aufnahme von W. Die B. dieser hydratischen KR-Harzsäure und der Zerfall der großen, glasartigen Kolophoniumstücke zu Staub, scheinen auf demselben Vorgange zu beruhen. F. der KS-Harzsäure (welche in Form eines schneeweißen Pulvers erhalten werden konnte) 74—75°, F. der PD-Krystalle: 150—160°; diese Substanz scheint der von TSCHIRCH erhaltenen γ -Abietinsäure gleich zu sein; sie ist nur in geringer Menge im Kolophonium enthalten und für dieses nicht charakteristisch. Charakteristisch für dasselbe ist die KS-Harzsäure. Der F. von KS steigt mit der Zeit. F. von KL ist wechselnd, meistens über 100°. Chemisch gleicht KS dem Kolophonium. Durch Auswaschen wird die in HCl unl. KS-Harzsäure durch Wasseraufnahme und Abbau in l. Form übergeführt, vor allem aber das in einer Art gequollenem Zustande aufgenommene W. verwertet, um in W. ll. Prodd., wie KLw, zu bilden. Dieses Verhalten erinnert lebhaft an Stärke. — Der Hauptbestandteil des amerikanischen Kolophoniums, die KS-Harzsäure, wird also durch W. in eine Reihe von Substanzen übergeführt, die mehr oder minder im Kolophonium bereits vorgebildet waren. Das Wesen des Vorganges ist in der Wasserlöslichkeit dieser Substanzen zu suchen, wodurch das Kolophonium allmählich in Lsg. geht, womit es vielleicht den Abbau seines komplizierten Mol. erfährt; es stellt sich somit als Prod. der pflanzlichen Zelle der Stärke zur Seite. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 21. 5—8. Januar. 36—39. Februar. 53—56. März. 78—80. April. Straßburg i. E.)

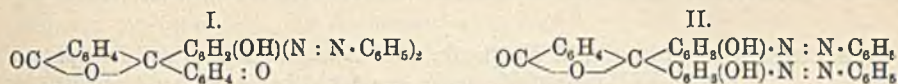
SCHÖNFELD.

G. Steimmig, *Beiträge zur Kenntnis des synthetischen Kautschuks aus Isopren*. (Vgl. HARRIES, S. 1183.) Wenn man das Ozonid eines Kautschuks spaltet und aus dem Destillat nach Zusatz von essigsäurem Phenylhydrazin und darauffolgendem Versetzen des Öls mit Mineralsäure das Phenylmethylidhydroxydiazin sofort fest erhält, so ist dies kein Beweis dafür, daß ausschließlich das 1,5-Dimethylcyclooctadien vorgelegen hat. Die Wasserdampfdest. wurde daher nicht etwa angewendet, um festes, reines Pyridazin abzuscheiden, sondern um die durch die Mineralsäure in Lsg. gehaltene Phenylhydrazinverb. des Acetonylacetons in das flüchtige Phenyl-

aminodimethylpyrrol überzuführen u. so zu isolieren. Wenn man jedoch der mineral-sauren Lsg. keine weitere Beachtung schenkt, wie dies bisher geschah, so mußte sich das Acetonylaceton der Beobachtung entziehen. — Bei dem verwendeten *Isopren* ist der Vf. auf seine Reinheit besonders bedacht gewesen. Es wurde aus dem Trimethyläthylendichlorid die Salzsäure im Vakuum abgespalten, eine Rk., die im Gegensatz zum Arbeiten bei gewöhnlichem Druck außerordentlich glatt verläuft; es zeigte Kp. 33,5–34° und D.^{18,5}₄ 0,6785. — Der Vf. ist der Überzeugung, daß bei Innehaltung der angegebenen Methode zur Trennung der gebildeten Spaltungsprodd. sich in jedem Fall die Angabe bestätigen lassen wird, wonach alle nach den bisherigen Verf. aus dem *Isopren* gewonnenen kautschukähnlichen Prodd., im Gegensatz zum Naturkautschuk, Gemische von Polymeren des 1,5-Dimethylcyclooctadiens-(1,5) und 1,6-Dimethylcyclooctadiens-(1,5) sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 852–53. 28/3. [28/2.] Lab. der Badischen Anilin- u. Sodafabrik Ludwigs-hafen.)

BLOCH.

Bernardo Oddo, *Über die Konstitution der Bisazophenolphthaleine und der farbigen Salze des Phenolphthaleins. 3. Mitteilung über Phthaleine.* (2. Mitteilung s. Gazz. chim. ital. 43. II. 175; C. 1913. II. 1305.) Die Mitteilung von SCHESTAKOW und NOCKEN (S. 885) veranlaßt den Vf., nochmals Plan u. Ergebnis seiner Unters. über die Kupplung von Phenolphthalein mit Diazoniumsalzen zu besprechen. Anschließend an eine Prioritätsreklamation unterzieht der Vf. die Unters. der genannten Autoren einer eingehenden Kritik und kommt zu dem Schluß, daß die Arbeit von SCHESTAKOW und NOCKEN keinen bindenden Beweis für die unsymm. Formel des *Bisbenzolazophenolphthaleins* (I.) und seiner Analogen enthält, daß viel-



mehr diesen Verbb. die von dem Vf. aufgestellte symm. Formel (II.) zukommt. Es sind daher auch die von den genannten Autoren aufgestellten unsymm. Formeln des *Dinitro-* und *Diaminophenolphthaleins* unhaltbar. — Das *Bisbenzolazophenolphthalein* wird gewonnen, wenn man 1 Mol. Phenolphthalein mit 2 Mol. Alkali u. 2 Mol. Benzoldiazoniumsalz unter Erhaltung der Alkalinität während des Zusatzes des Diazoniumsalzes zur Rk. bringt. Es schm. bei 234–235° u. liefert ein orangefarbenes Acetylderivat vom F. 204°. Bei Abänderung der obigen Reaktionsbedingungen wird eine bei 154° schm. Verb. erhalten, deren nähere Unters. noch aussteht. Die Verb. von SCHESTAKOW und NOCKEN zeigt ganz andere Eigenschaften, was nach dem abweichenden Darstellungsverf. zu erwarten ist. Ein Vergleich der Resultate des Vfs. mit den der genannten Autoren läßt sich bei der wenig eingehenden Unters. der letzteren nicht durchführen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 967–72. 28/3. [2/3.] Pavia. Univ.-Inst. f. allg. Chem.)

SCHMIDT.

James Kenner und Annie Moore Mathews, *2-Hydrindamin. Hydrinden-2-carbonsäureäthylester*, C₁₂H₁₄O₃, aus der S. u. alkoh. H₂SO₄, farblose, stark lichtbrechende Fl., Kp.₁₁₁ 195°. — *Hydrinden-2-carbonsäurehydrazid*, C₁₀H₁₂ON₂, aus dem Ester, weiße Nadeln, F. 152,5°, l. in h. W., Chlf., Bzl., unl. in Ä. — *2-Hydrindylurethan*, C₁₂H₁₆O₂N = C₆H₄ <(CH₂)₂> CH·NH·CO₂C₂H₅, aus 5 g Hydrazid in 50 ccm Ä., 1,25 g HCl in 10 ccm Ä. und 3,8 g Amylnitrit bei 0°; nachdem bei gewöhnlicher Temp. alles gel. ist, kocht man; als Nebenprod. entsteht viel *Hydrinden-2-carbonsäureäthylester*; rechtwinklige Tafeln aus PAe., F. 67°. — *2-Hydrindamin*, C₆H₄ <(CH₂)₂> CH·NH₂, aus dem Urethan und konz. HCl bei 150° in 6 Stdn., farbloses Öl, Kp.₇₅₃ 229,5°, an der Luft wenig beständig. C₆H₁₁N·HCl,

farblose Tafeln aus konz. HCl, F. 240—241°, äußerst ll. in W.; bewirkt ähnlich dem β -Phenyläthylamin Steigerung des Blutdruckes (H. H. DALE). $(C_6H_{11}N)_2H_2PtCl_6$, goldgelbe Blättchen aus W., schm. nicht bis 300°. — *Acetylderivat*, $C_{11}H_{13}ON$, Nadeln aus verd. A., F. 126—127°. — *Benzoylderivat*, $C_{18}H_{15}O_2N$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, Tafeln aus verd. A., F. 155°, zwl. in A. — *Phenylthiocarbamid*, $C_{16}H_{18}N_2S$, sechseckige Prismen, F. 182°, wl. in A. — *o-Chlortoluol-p-sulfo-derivat*, $C_{16}H_{10}O_2NClS$, sechseckige Tafeln aus A., F. 139—140°. (Journ. Chem. Soc. London 105. 745—48. März. Sheffield. Univ.) FRANZ.

N. Andrejew, *Einige Derivate der Naphthylarsinsäure*. *p-Nitronaphthylarsinsäure*, $NO_2C_{10}H_8 \cdot AsO(OH)_2$, aus α -Naphthylarsinsäure und HNO_3 (D. 1,4), kleine, hellgelbe Krystalle; l. in Methylalkohol, A.; wl. in W.; die Alkalisalze sind in A. wl.; beim Erhitzen mit HCl auf 120° 3—4 Stdn. lang wird α -Nitronaphthalin abgespalten; durch Schmelzen mit KOH entsteht α -Naphthol; mit PCl_5 *1,4-Nitrochloronaphthalin*. — *Diaminoarsenonaphthalinchlorhydrat*, $HCl \cdot NH_2 \cdot C_{10}H_8As : AsC_{10}H_8 \cdot NH_2 \cdot HCl$, aus Nitronaphthylarsinsäure mit $SnCl_2$ in salzsaurer Lsg., wobei nach einigen Stdn. in der Wärme das Salz auskristallisiert; wl. in W., oxydiert sich leicht an der Luft und wird von W., sowie A. hydrolytisch gespalten. — *1,4-Aminonaphthylarsinsäure*, $C_{10}H_8(NH_2)AsO(OH)_2$, aus trockenem α -Naphthylamin und Arsensäure bei 175° kurze Zeit; die Verb. wird über das Natriumsalz gereinigt. — *Diaminodioxyarsenonaphthalindichlorhydrat*, $HCl \cdot NH_2 \cdot (OH)C_{10}H_8As : AsC_{10}H_8(OH)NH_2 \cdot HCl$, aus Nitrooxynaphthylarsinsäure mit $SnCl_2$ u. HCl in Lsg. von Methylalkohol unter Erwärmung; krystallinisches Pulver; wird von W. und A. hydrolysiert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1980—85. 30/12. Biochem. Lab. d. Veterinalverwaltung.) FRÖHLICH.

A. Tschitschibabin und S. Korjagin, *Über Dinaphthylketone und Dinaphthylketimine*. Zur Darst. von Dinaphthylketonen erweist sich die Methode von BLAISE mit gewissen Abänderungen von MOUREU und MIGNONÆ (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1801; C. 1913. II. 497) als die beste, wobei, je nach den Bedingungen, auch Ketimine in guten Ausbeuten erhalten werden. — *Di- β -naphthylketimin*, $C_{21}H_{15}N$, aus 30 g β -Bromnaphthalin u. 4 g Mg nach GRIGNARD mit 15 g β -Naphthonitril, zum Schluß wird erwärmt; die ausgeschiedene Komplexverb. wird abfiltriert und mit einem Gemisch von Eis und NH_4Cl zersetzt; zwecks Reinigung wird in Lsg. von Bzl. oder Chlf. das *Chlorhydrat* (kryst. Pulver) hergestellt, das mit NH_3 , auch in Lsg., reines Ketimin gibt; Ausbeute 22,3 g. F. 121,5—122,5°, Blättchen aus Bzl.; wl. in PAe., Lg., absol. A. u. Methylalkohol, l. in Ä., ll. in Bzl., Aceton, Chlf., Essigester. — *Pikrat*, F. 230,5—232° unter Zers.; gelbe Nadeln aus Essigester. — *Di- β -naphthylketon*, durch Zers. obigen Komplexes mit verd. SS. in der Wärme; F. 163—164°, Krystalle aus Chlf. und Ä. — *α, β -Dinaphthylketimin*, $C_{21}H_{15}N$, aus 30 g α -Bromnaphthalin, 4 g Mg u. 15 g β -Naphthonitril wie oben; Ausbeute 21,5 g; F. 103—104°; Prismen aus Essigester; wl. in PAe., Lg., wl. in absol. A. u. Methylalkohol, l. in Ä., ll. in Bzl., Essigester, Aceton und Chlf. — *Chlorhydrat*, gelbes, krystallinisches Pulver. — *Pikrat*, F. 223,5—225,5° unter Zers.; gelbe Nadeln aus Essigester. — *α, β -Dinaphthylketon*, aus dem Ketimin oder dem obigen Komplex mit verd. SS. in der Wärme; F. 136—137°, Krystalle aus Essigester. — *Di- α -naphthylketimin*, $C_{21}H_{15}N$, aus 30 g α -Bromnaphthalin, 4 g Mg und 15 g α -Naphthonitril wie oben; Ausbeute 20,7 g; F. 87—88°. Prismen aus Essigester; wl. in PAe., Lg., l. in A. u. Methylalkohol, Ä., Bzl., Essigester, Aceton, Chlf. — *Chlorhydrat*, gelbes, krystallinisches Pulver; l. in Chlf., wl. in Ä. — *Pikrat*, F. 191—192,5°, gelbes, krystallinisches Pulver aus Essigester; wl. — *Di- α -naphthylketon*, aus dem Komplex mit verd. SS. in der Wärme; F. 96—97°, Krystalle aus Eg. — *Pikrat*, F. 121,5 bis

122°, Prismen aus A. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1823—29. 20/11. 1913. Moskau. Organ. Lab. d. Technischen Schule.) FRÖHLICH.

Fritz Weigert und Ludwig Kummerer, *Über die Lichtempfindlichkeit von Anthracenderivaten. I. Die Anthracencarbonsäuren.* Die Polymerisierung des Anthracens im Licht ist eine wahre umkehrbare photochemische Rk.; bei der Umwandlung wird Strahlungsenergie in chemischer Form aufgespeichert. Diese wird dann bei der Rückverwandlung im Dunkeln wieder frei. Vff. berichten jetzt über ähnliche Verss. mit den drei Anthracencarbonsäuren. — Für die Bestrahlungen wurde fast ausschließlich künstliches Licht verwendet, und zwar das von Bogenlampen (40 Volt, 5 Amp.). Um eine möglichst vollständige Ausnutzung der Strahlung zu erreichen, wurden besondere Gefäße hergestellt. Sie bestehen aus einem etwa 100 ccm fassenden Rundkolben mit langem Hals, der nach unten mit einem ringelschwanzartigen Ansatz versehen ist; Material: Jenaer Geräteglas. Zur Verwendung können natürlich nur Lsgg. kommen, welche sich durch die Wärmestrahlung zum Sieden erhitzen; so daß trotz der unmittelbaren Nähe des heißen Bogens die Temp. konstant bleibt.

Anthracencarbonsäure-9, nach LIEBERMANN, ZSUFFA aus Anthracen u. Oxalylchlorid gewonnen, schm. bei 213—214° unter CO₂-Entw. Eine alkal. Lsg. der S. ist bei Luftzutritt äußerst lichtempfindlich und zerfällt unter Abscheidung von Anthrachinon. Die Lösung trübt sich im diffusen Tageslicht innerhalb weniger Minuten, 20 cm von der Hg-Lampe schon nach 1 Min., in der Dunkelkammer nach einigen Tagen. Das Rk.-Prod., *Anthrachinon*, C₁₄H₈O₂ (Krystalle aus Bzl., F. 279°), gewinnt man am besten durch Stehenlassen der Sodalsg. in einer offenen Schale. Der Sauerstoff wird bei der Oxydation aktiviert. Ebenso wie die Sodalsg. verhält sich die neutrale Lsg. der Anthracencarbonsäure-9. — Bei Luftabschluß findet eine zweite photochemische Rk. statt, mit welcher die Oxydation offenbar irgendwie verknüpft ist. Wird die Sodalsg. im evakuierten, zugeschm. Glasrohr längere Zeit belichtet, so fällt beim Ansäuern eine farblose S.; Krystalle aus A.; färbt sich bei ca. 180° gelb u. schm. unscharf zwischen 209 u. 218° unter CO₂-Entw. Das Prod. läßt sich bequemer durch Belichten der S. in nicht wss. Lösungsmitteln darstellen.

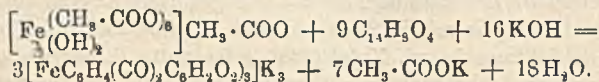
Beim Belichten einer 1%ig. Lsg. in Eg. vor der Hg-Lampe oder dem Kohlebogen scheiden sich bald derbe Krystalle ab; praktisch unl. in Eg., Bzl., Toluol, Xylol, Chlf., bei kurzem Erhitzen in Phenetol, Nitrobenzol; l. beim Sieden in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, wl. in Ä. Das Prod. aus A. bildet durchsichtige, sternförmig gruppierte Prismen und derbe, rhomboedrische Platten, die allmählich bei 100° schon nach 5 Minuten verwittern und undurchsichtig werden. — Der *photo-Anthracencarbonsäure-9* kommt die Formel C₂₀H₂₀O₄ (DIMER) zu; sie hat die charakteristische Eigenschaft, mit allen möglichen Lösungsmitteln Krystallverb. zu liefern, und zwar krystallisiert sie mit je 2 Mol. A. und Eg. und mit je 1 Mol. Toluol und Xylol. — Bei Belichtung in sd. Xylol (138°) erfolgt die B. der *photo-S.* u. ebenso die Rückbildung der Anthracencarbonsäure-9, wenn man im Dunkeln sd.; schon nach 15 Min. wird die Suspension des farblosen Prod. gelblich, und die Xylollsg. zeigt zunehmende Fluoreszenz. Es liegt also eine wahre umkehrbare, also arbeitsspeichernde photochemische Rk. vor. In sd. Phenetol (170°) erfolgt die Rückbildung aus dem *photo-Prod.* schon in 15 Min.; eine B. der *photo-S.* in diesem Mittel war nicht zu beobachten. Auch beim Schmelzen erfolgt Rückbildung.

Anthrachinoncarbonsäure-2, aus β-Methylantracen durch Oxydation mit Eg. und Chromsäure u. weitere Oxydation des β-Methylantrachinons mit K-Dibromat und H₂SO₄ (1½, Stdn. bei 110°); hellgelbe Krystalle aus A.; F. 271—277°. Bei Belichtung einer 1%ig. Lsg. der S. in Eg. im Ringelschwanzkolben schied sich schon nach wenigen Minuten die *photo-Anthracencarbonsäure-2* als unl., weißer

Nd. ab; wird bei 200° gelblich, bei 260° dunkel; schm. bei 279° unter Zers. Wahrscheinlich liegt auch hier ein dimeres Produkt, $(C_{15}H_{10}O_2)_2$, vor. Unl. in Äthyl- u. Amylalkohol, Eg., Bzl., Toluol, Xylol, Ohlf., CCl_4 ; spurenweise l. in Ä. Bei der Entstehung in sd. Eg. und Toluol bildet sich der Körper in mkr. Blättchen. In sehr verd., alkoh. Lsgg. bildet er sich im Tageslicht in mkr., an der Wand haftenden sechseckigen Blättchen. In hochsd. Lösungsmitteln, sowie beim Schm. wird die gelbe Anthracencarbonsäure-2 zurückgebildet. Löst sich in NH_3 u. Alkalien ohne Fluorescenz. Barytwasser fällt aus der NH_3 -Lösung ein weißes Ba-Salz. Durch SS. aus den alkal. Lsgg. gefällt, kommt das Prod. gallertartig heraus. Sublimiert beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern unter Zers. in die gewöhnliche gelbe S. Bei Belichtung in sd. Phenetol bildet sich das Prod. und wird durch fortgesetztes Sieden im Dunkeln wieder rückverwandelt.

Anthracencarbonsäure-1, nach LIEBERMANN aus α -Anthrachinonsulfosäure durch sukzessives Überführen in die Anthracensulfosäure, das Anthracen- α -nitril u. Verseifen des letzteren; Krystalle aus Bzl.; sintert bei 240°, schm. bei 246°. Liefert wie die Isomeren durch Bestrahlung in Lsg. die *photo-Säure* $(C_{15}H_{10}O_2)_x$ (wahrscheinlich dimer); farblose, mkr. Rhomben; unl. in den meisten gebräuchlichen Mitteln, außer in Ä., der ziemlich leicht aufnimmt. L. in NH_3 und Alkalien zu einer nicht fluoreszierenden Lsg., aus welcher durch SS. das Prod. in farblosen Flocken wieder gefällt wird. Wird oberhalb 220° gelblich und schm. bei 294° zu einer gelbbraunen Fl., die beim Abkühlen in gelben Nadeln erstarrt. Auch hier liegt eine arbeitsspeichernde Rk. vor, da bei 133° in Xylol sowohl die B. des Photoprod. wie seine Rückwandlung eintrat. — Sämtliche fünf bis jetzt bekannten arbeitsspeichernden photochemischen Rkk. haben mehrfache gemeinsame Eigenschaften. Z. B. liegen die FF. der Photoprod. stets höher als die der Ausgangsstoffe; beim Schmelzen findet in allen Fällen Rückbildung der Anthracenderivate statt. Im Moment des Schmelzens ist das Prod. nie mehr rein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 898—908. 28/3. [28/2.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) Jost.

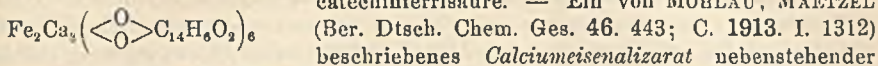
B. F. Weinland und Karl Binder, *Über Eisenverbindungen der Phenole*. VI. *Über Salze einer Alizarinferrisäure*. Anschließend an frühere Unters. über Ferrisäuren von Dioxyverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1113; C. 1912. I. 1821), berichten Vf. über Salze einer Ferrisäure des *Alizarins*. Diese S. entspricht der roten Tribrenzcatechinferrisäure; sie enthält auf 1 Fe 3 Alizarin und ist daher wie jene dreibasisch: $\{Fe[C_6H_4(CO)_2C_6H_2O_2]_3\}H_3$. Es wurden K-, Na- u. NH_4 -Salz kristallisiert gewonnen. Zur Darst. fügt man zur alkoh. Lsg. von Ferriacetat und Alizarin eine ebenfalls alkoh. Lsg. von K- oder Na-Hydroxyd, bezw. NH_3 in bestimmter Menge:



Die Salze bilden dunkelschwarzrote, krystallinische Pulver, je nach Größe der Krystalle mehr oder weniger bronzeglänzend. Ihre violettrote wss. Lsg. wird bei mäßiger Verdünnung mißfarbig; bei sehr starker tritt Entfärbung ein. Die alkoh. Lsg. ist tiefviolett mit einem Stich ins Rote und ändert die Farbe beim Verd. mit A. nicht. Die rote Farbe der wss. Lsg. der sauren Alkalialzariate verschwindet schon bei mäßiger Verdünnung der Lsg., indem unter Abscheidung von Alizarin völlige Hydrolyse und Entfärbung eintritt. Lsgg. von Alizarin in überschüssigen Alkalien sind purpurviolett.

Aus der wss. Lsg. fällen Alkalien kein Eisenhydroxyd; das komplexe Anion ist in alkal. Lsg. ganz beständig. Dagegen wirken auch verd. SS. ($1/10$ -n. HCl und

$\frac{1}{2}$ -n. Essigsäure) schon bei gewöhnlicher Temp. sogleich völlig zers.; die Lsg. entfärbt sich unter Abscheidung von Alizarin. Analog verhält sich die rote Tribrenzatechinferrisiure. — Ein von MÖHLAU, MAETZEL



beschriebenes *Calciumeisenalizarat* nebenstehender

Formel konnte der Zusammensetzung nach das Ca-Salz der Trializarinferrisiure sein: $\{\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2]_3\}\text{Ca}_2$. Gegen diese Auffassung sprach nur die Angabe jener Autoren, daß das Salz gegen n. HCl bei gewöhnlicher Temp. beständig sei. Vff. haben das Ca-Salz nach MÖHLAU, MAETZEL und nach einer anderen Methode dargestellt und nach beiden Methoden Salze erhalten, die nach der Zus. identisch waren. Im Toluolbade bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wurden sie nicht wasserfrei. $\frac{1}{10}$ -n. HCl und $\frac{1}{2}$ -n. Essigsäure zers. sogleich unter Abscheidung von Alizarin. Demnach dürfte obige Ca-Verb. das Ca-Salz der Trializarinferrisiure vorstellen. — Vff. zweifeln daran, daß das Ca-Salz dieser säureempfindlichen Trializarinferrisiure identisch ist mit dem säurebeständigen Farblack der Faser, und möchten es daher nicht als Farblack bezeichnen. — Bei den Verss., das Monokaliumalizarat aus alkoh. Lsgg. von Alizarin und K-Acetat darzustellen, wurde festgestellt, daß bei Anwendung der von MÖHLAU, MAETZEL angegebenen Mengen der Komponenten ein übersaures Kaliumalizarat sich ausscheidet. Das ebenfalls braunrote Monokaliumalizarat erhält man dagegen, wenn man für dieselbe Menge K-Acetat nur den zehnten Teil der angegebenen Menge Alizarin nimmt. — Durch Versetzen der alkoh. Lsg. von Alizarin mit alkoh. KOH erhält man ein Trikaliumdializarat: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OK})_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{OH}), 4\text{H}_2\text{O}$. Das übersaure Salz löst sich in A. rot, das Monokaliumalizarat tief rotviolett und das Trikaliumdializarat violett. Die wss. Lsgg. sind rot u. werden beim Verd. unter Abscheidung von Alizarin entfärbt.

Trializarinferrisiure. K-Salz, $\{\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2]_3\}\text{K}_3, 8\text{H}_2\text{O}$; schwarzrotbraunes, krystallinisches, glänzendes Pulver; u. Mk. rot durchscheinende Kryställchen von spitzovaler Form, die häufig büschelförmig aggregiert sind; langsam l. in k. W., schneller in h. mit violetter Farbe, ebenso in h. A. — Na-Salz, $\{\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2]_3\}\text{Na}_3, 12\text{H}_2\text{O}$; rotbraunes Pulver; u. Mk. kurze, keulenförmige, rot durchscheinende Stäbchen; sonst wie das K-Salz. — NH_4 -Salz, $\{\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2]_3\}(\text{NH}_4)_3, 4\text{H}_2\text{O}$; bronzeglänzendes Pulver; u. Mk. violettrot durchscheinende, lanzettlich zugespitzte, häufig büschelig aggregierte dünne Blättchen; l. in W. und A. wie die anderen Salze. — Ca-Salz (MÖHLAU, MAETZEL, l. c.), $\{\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2]_3\}_2\text{Ca}, 3\text{H}_2\text{O}$; braunrotschwarzes, glanzloses Pulver; u. Mk. sind keine Krystalle zu bemerken; einzelne Teilchen sind rot durchscheinend; spurenweise l. in W. (blaßrot); $\frac{1}{10}$ -n. Lauge löst violettrot; $\frac{1}{10}$ -n. HCl u. $\frac{1}{2}$ -n. Essigsäure zers. rasch unter Abscheidung von Alizarin. — *Alizarinsalze*. Übersaures Kaliumalizarat, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OK})(\text{OH}) + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$; bronzeglänzendes, schwarzrotes, krystallinisches Pulver; u. Mk. hell durchscheinende, rechtwinklige, lange Tafeln; zerrieben rotbraun; l. in w., k. und h. W. (rot); beim Verd. erfolgt Hydrolyse unter Abscheidung von Alizarin. — Monokaliumalizarat, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OK})(\text{OH})$; bronzeglänzendes, schwarzbraunes Krystallpulver; u. Mk. rot durchscheinende Nadeln; l. in A. tief rotviolett, in W. rot. — Trikaliumdializarat, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OK})_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OK})(\text{OH}), 4\text{H}_2\text{O}$; dunkelviolettes Pulver; u. Mk. kugelige Aggregate; l. in A. violett, in W. rot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 977–85. 28/3. [16/3.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

H. Hérissey und A. Aubry, *Biochemische Synthese der α, d -Galaktoside*. II. α -Äthylgalaktosid. (Vgl. S. 886.) In derselben Weise wie das α -Methylgalaktosid läßt sich das α -Äthylgalaktosid aus Galaktose, A. und α -Galaktosidase darstellen.

Angewandt wurden 95–100 g d-Galaktose, 2000 ccm eines 5%ig. wss. Auszuges von untergäriger, an der Luft getrockneter Bierhefe, 1933 ccm A. und W. ad 10000 ccm. Nach 5 Monaten wurde die Reaktionsflüssigkeit in üblicher Weise aufgearbeitet. Farb- und geruchlose, süßlich schmeckende, wasserfreie Krystalle aus A., F. 140–142° (Capillare korr.), 142° (MAQUENNEScher Block), $\alpha_D = +185^\circ 52'$ (0,2470 g gel. in 25 ccm W.), $= +185^\circ 41'$ (0,1800 g gel. in 15 ccm W.). Reduziert FEHLINGSche Lösung nicht, wird durch verd. Mineralsäuren, langsam auch durch die α -Galaktosidase gespalten. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 327–31. 1/4.)

DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Biochemische Synthese des Glykol- β -monoglucosids mit Hilfe von Emulsin*. (Vgl. S. 149. 792. 886. 1085.) Ein Gemisch von 261 g Glykol, 39 g W., 60 g Glucose und 3 g Emulsin änderte sein Drehungsvermögen in 5 Monaten von $+21^\circ 34'$ in $-6^\circ 24'$. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsprod. stellte sich heraus, daß nur das β -Monoglucosid des Glykols, $C_8H_{16}O_7$, entstanden war. Hygroskopische Krystalle aus absol. A. + Ä., ll. in W., zl. in A., fast unl. in Ä. und Essigester, Geschmack anfangs süßlich, weiterhin schwach bitter, $\alpha_D = -30^\circ 55'$ (1,1045 g gel. in 25 ccm W.). Reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht, wird durch 3%ig. H_2SO_4 bei 110°, ebenso durch Emulsin in die Komponenten gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 898–900. [23/3.*]) DÜSTERBEHN.

Leo F. Iljin, *Über die Zusammensetzung des Tannins. III*. (II. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3318; C. 1912. I. 137.) Der Vf. hat seine Verss. zur Darst. eines Tannins mit einem größtmöglichen Drehungswert fortgesetzt. Von den bisher vorgeschlagenen Reinigungsmethoden des Tannins gab nur das Verf. von TRIMBLE ein brauchbares Resultat. Die in dieser Richtung ausgeführten Verss. zeigen, daß ein Tannin von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D = +75^\circ$ keine einheitliche Verb. ist, sondern aus einem Gemisch von zwei Körpern gleicher Zus., aber verschiedener Drehung besteht. Die Isolierung der Verb. nach der Methode von TRIMBLE (s. TRIMBLE, The tannins, vol. I. 85) führte aber nicht immer zum Ziele; der Vf. hat daher ein bequemeres Isolierungsverf. ausgearbeitet. Auf Grund seiner Resultate kommt der Vf. zu dem Schluß, daß die Menge der Komponenten in käuflichem Tannin erheblichen Schwankungen unterworfen ist. Die Verb. mit dem höheren Drehungsvermögen ist vielleicht als eine Pentadigalloylglykose anzusprechen. — Die Methode von TRIMBLE besteht in einer partiellen Fällung einer Tanninlsg. durch Bleiacetat und Extraktion des nicht gefällten Teiles durch Essigäther. Durch wiederholte Anwendung des Verf. auf dem Rückstande der Essigesterlsg. wird aus einem Tannin SCHERING ein weißes Pulver von der Zus. C 53,72% und H 3,24% erhalten, das den Drehungswert $[\alpha]_D^{21,5} = +116,67^\circ$ zeigt u. durch H_2SO_4 zu Gallussäure und Glykose hydrolysiert wird. Ein ähnliches Prod. erhält man bei der Anwendung des TRIMBLEschen Verf. auf ein zuvor mittels NaOH gereinigtes Tannin. Zerlegt man den Bleind. der TRIMBLEschen Fällung mit H_2S in W. und wendet auf das hierbei erhaltene Prod. wiederholt die TRIMBLEsche Methode an, so liefert die letzte Fällung nach der Behandlung mit H_2S ein Prod. von der Zus. C 53,37%, H 3,31%, $[\alpha]_D^{19,8} = +28,91^\circ$. Es ist demnach möglich, das Tannin durch fraktionierte Fällung mittels Pb-Acetat in zwei Fraktionen von verschiedener optischer Drehung zu zerlegen. Die Spaltung läßt sich aber nur sehr langsam bewerkstelligen. Bequemer wird sie mittels Zinkacetat erreicht. Zu diesem Zwecke werden 100 g Tannin in 2 l W. gelöst, 350 ccm einer 6%ig. Zn-Acetatlsg. hinzugegeben und der Zinknd. abfiltriert. Der Zinknd. liefert nach der Zerlegung mittels verd. H_2SO_4 , Ausschütteln der erhaltenen Lsg. mit Essigester u. Verdampfen des Essigesters die Fraktion I. Schüttelt man das Filtrat der Zinkfällung mit Essigester und verdampft letzteren im Vakuum, so erhält man die

Fraktion II. Die Fraktion I., die bei Verwendung eines Tannins „KAHLBAUM“ den Drehungswert $[\alpha]_D^{18.8} = +35,45^\circ$ besitzt, wird nach dem obigen Verf. wiederholt fraktioniert; die nach 5-maligem Fraktionieren erhaltene Zinkverb. gibt bei der Zerlegung ein Prod. von der Zus. C 53,93%, H 3,18%, das das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{21.1} = +5,16^\circ$ zeigt und in W. zwl. ist. Die Fraktion II. ($[\alpha]_D^{18.8} = +88,59^\circ$) liefert nach 7-maliger Fällung eine Essigesterlsg., aus der man ein in W. ll. Prod. von der Zus. C 53,65%, H 3,30% erhält, das die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20.5} = +137,85^\circ$ zeigt. Beide Prodd. geben bei der Hydrolyse Gallussäure und Glykose. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 985—93. 28/3. [12/3.] St. Petersburg.) SCHMIDT.

F. Silberfarb, *Über das β -Aceto- α, α_1 -thiozen*. Verfasserin hat ein α -Aceto- α, α_1 -thiozen nach dem Verf. von PAAL hergestellt unter geringen Abänderungen. α, α_1 -Thiozen wurde aus Acetonylacetone und P_2S_5 durch Kochen am Rückflußkühler hergestellt. Aus 11,8 g Acetylchlorid und 15 g α, α_1 -Thiozen in Lg. mit 22 g $AlCl_3$ auf dem Wasserbad $1\frac{1}{2}$ Stdn. entsteht β -Aceto- α, α_1 -thiozen, $C_8H_{10}SO$, Kp. 223—224,5°; das Prod. ist nicht ganz rein und wurde in das Semicarbazon übergeführt, das mit verd. HCl ein reines Prod. liefert; $D.^{18.5}_4$ 1,0979, $D.^{17}_4$ 1,0973, $n_D^{18.5}$ 1,5441; $F. 4,5^\circ$. — Semicarbazon, $C_8H_{11}SON_3$, farblose Krystalle aus A., F. 197°. — Oxim, $C_8H_{11}SON$, aus dem Keton, Hydroxylaminchlorhydrat u. Natriumalkoholat in der Wärme; farblose Nadeln aus A., F. 83°. — Das dargestellte β -Aceto- α, α_1 -thiozen ist, seinen Eigenschaften nach, nicht identisch mit dem aus dem Steinkohlenteer gewonnenen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1936—40. 30/12. [Oktober] 1913. Kiew. Organ. Lab. der Höheren Frauenkurse.) FRÖHLICH.

K. Fries, *Über bicyclische Verbindungen und ihren Vergleich mit dem Naphthalin*. (Zweite Mitteilung.) (Forts. von LIEBIGS Ann. 389. 305; C. 1912. II. 260.) Vf. hat in der ersten Mitteilung (I. c.) einige Rkk. geschildert, die, auf vergleichbare Derivate des Benzols und des Naphthalins angewandt, zu ganz verschiedenen Ergebnissen führen. Bei ihrer Übertragung auf bicyclische Verb. mit einem Benzolkern läßt der Verlauf der Rkk. erkennen, ob der Sechskohlenstoffring sich in dem gleichen Zustand befindet wie über Bzl., oder ob er, durch die Kondensation mit dem zweiten Ring, eine Zustandsänderung erleidet, die derjenigen im Naphthalin entspricht. Diese Verss. hat Vf. jetzt auf die Reihen des Cumarins und des Indazols übertragen. Als Ausgangsverb. dienten das 6-Oxy- und 7-Oxy-4-methylcumarin (I. und II.) und das 6-Oxyindazol (III.), die formal alle dem β -Naphthol vergleichbar sind. Eine wirkliche Übereinstimmung mit dem β -Naphthol, wie sie früher bei Derivaten des Pseudoazimidobenzols beobachtet wurde, zeigt keine dieser Verb. Die beiden Cumarinderivate verhalten sich wie Oxyverb. der Benzolreihe. Nur darin nähern sie sich dem β -Naphthol, daß Substitution zunächst in der der Hydroxylgruppe benachbarten α -Stellung stattfindet. Das Oxyindazol nimmt eine Mittelstellung ein, indem hier einzelne Rkk. in zwei Richtungen verlaufen, einmal wie beim β -Naphthol, gleichzeitig aber wie bei Phenolen der Benzolreihe.

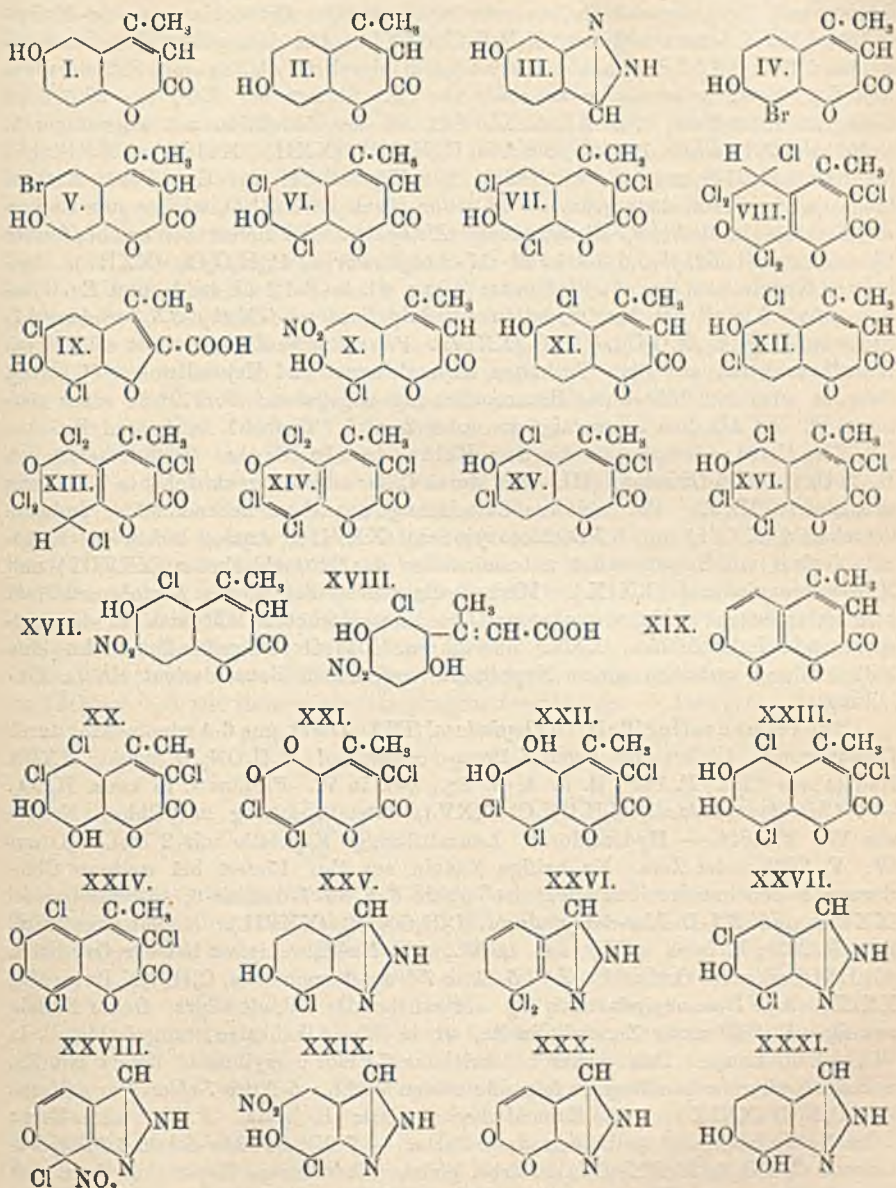
VI. Untersuchungen in der Reihe des Cumarins. (Mitbearbeitet von H. Lindemann.) Daß das 7-Oxy-4-methylcumarin (β -Methylumbelliferon) (II.) bei der Bromierung in 8-Stellung bromiert wird (IV.), ergibt sich daraus, daß die entstehende Verb. mit der aus 4-Bromresorcin und Acetessigester dargestellten (V.) nicht identisch ist. Die Analogie des β -Methylumbelliferons mit den Benzolderivaten zeigt sich darin, daß bei der weiteren Einw. von Chlor auf das Monochlorderivat (analog IV.) nicht unmittelbar ein Ketochlorid gebildet wird wie beim

α -Chlor- β -naphthol, sondern daß zunächst weitere Substitution stattfindet. Auch das Verhalten des Monochlor- und Monobrommethylumbelliferons gegen Salpetersäure zeigt die tiefgehende Verschiedenheit zwischen Umbelliferon und β -Naphthol. Es tritt nicht wie in der Naphthalinreihe B. eines Nitrohalogenketons oder eines Chinons, sondern Substitution ein. Das 6-Oxy-4-methylcumarin (I.) zeigt bezüglich der hier erörterten Fragen keine Unterschiede der 7-Oxyverb. gegenüber.

Experimenteller Teil. 4-Bromresorcinmonobenzoat, $C_{13}H_9O_3Br$. Aus Resorcinmonobenzoat und Brom in Eg. Nadeln aus Bzl. oder Eg., F. 165°, swl. in W., sl. in A., ll. in Sodalg. 4-Bromresorcin, $C_6H_3O_2Br \cdot \frac{1}{2}H_2O$. Aus dem Benzoat durch Verseifung mit A. und konz. Salzsäure. Sehr hygroskopische, farblose Fl., Kp.₁₂ 155°. Liefert mit Acetessigester und Schwefelsäure 4-Methyl-6-brom-7-oxycumarin, $C_{10}H_7O_3Br$ (V.), Täfelchen aus A., F. 284°, zll. in Eg., zwl. in A. Die Alkalisalze sind gelb und fluorescieren in wss. Lsg. bläulich. — β -Methylumbelliferon (II.) liefert bei der Bromierung 4-Methyl-8-brom-7-oxycumarin, $C_{10}H_7O_3Br$ (IV.), Nadelchen aus A., F. 204°, zwl. in Eg. Konz. H_2SO_4 gibt bläulich fluorescierende Lsg. Die Alkalisalze sind gelb und ll. in W. — 4-Methyl-8-chlor-7-oxycumarin, $C_{10}H_7O_3Cl$ (analog IV.). Analog mit Chlor. Nadeln aus A., F. 195°, wl. in Bzl., zwl. in Eg. Alkalisalze hellgelb, ll. in W. Liefert bei weiterer Einw. von Chlor 4-Methyl-6,8-dichlor-7-oxycumarin, $C_{10}H_5O_3Cl_2$ (VI.). Längliche Tafeln aus A., F. 240°. Alkalisalze hellgelb, ll. in W. mit stark blauer Fluorescenz. Liefert bei weiterer Chlorierung 4-Methyl-3,6,8-trichlor-7-oxycumarin, $C_{10}H_3O_3Cl_3$ (VII.), Krystalle aus Eg., F. 268°, zwl. in Eg. und A. Alkalisalze intensiv gelb. Liefert bei weiterer Chlorierung 4-Methyl-3,5,6,6,8,8-hexachlor-7-keto-5,6,7,8-tetrahydrocumarin, $C_{10}H_4O_3Cl_6$ (VIII.), Prismatische Krystalle aus Eg., F. 186°, zll. in Eg. Macht aus Jodkalium Jod frei. Liefert mit Zinnchlorür das vorher beschriebene Trichlorprod. Dieses Trichlorprod. liefert beim Kochen mit Kalilauge 5,7-Dichlor-6-oxy-3-methyl-2-cumarilsäure, $C_{10}H_6O_4Cl_2$ (IX.), Nadelchen aus Eg., F. 268° unter Zers. Konz. H_2SO_4 löst beim Erwärmen violett, dann tiefblau. — 4-Methyl-6-nitro-8-chlor-7-oxycumarin, $C_{10}H_6O_3NCl$ (X.). Aus 4-Methyl-8-chlor-7-oxycumarin und HNO_3 . Prismatische Krystalle aus Eg. oder A., F. 225°. Na-Salz. Gelbrot, ll. in W. — 4-Methyl-8-brom-6,7-dinitro-7-oxycumarin, $C_{10}H_5O_7N_2Br$. Aus 4-Methyl-8-brom-7-oxycumarin und HNO_3 . Gelbe, prismatische Krystalle aus Eg., F. 236–239°, zll. in Eg., zwl. in A. Alkalisalze gelb, ll. in W. — 4-Methyl-8-amino-7-oxycumarin. Aus 2-Aminoresorcin und Acetessigester. Dieselbe Verb. entsteht auch durch Reduktion von Nitro- β -methylumbelliferon.

4-Methyl-6-oxycumarin (I.) liefert bei der Chlorierung 4-Methyl-5-chlor-6-oxycumarin, $C_{10}H_7O_3Cl$ (XI.). Prismatische Krystalle aus Eg., Nadeln aus A., F. 195 bis 201° unter Zers. Alkalisalze gelb, ll. in W. Liefert bei weiterer Chlorierung 4-Methyl-5,7-dichlor-6-oxycumarin, $C_{10}H_5O_3Cl_2$ (XII.). Prismatische Krystalle aus Eg. oder A., F. 246°. Alkalisalze gelb, ll. in W. Liefert bei noch weiterer Chlorierung 4-Methyl-3,5,5,7,7,8-hexachlor-6-keto-5,6,7,8-tetrahydrocumarin, $C_{10}H_4O_3Cl_6$ (XIII.). Sechseckige Täfelchen aus Eg., F. 138–140° unter Gelbfärbung. Macht aus Jodkalium Jod frei. Liefert mit Eg. und Natriumacetat 4-Methyl-3,5,5,7,8-pentachlor-6-keto-5,6-dihydrocumarin, $C_{10}H_3O_3Cl_5$ (XIV.). Gelbe Täfelchen aus Eg., F. 135–136°, ll. in A., zll. in Eg. In Alkalien mit grünlicher Farbe unter Zers. l. Das Hexachlorketochlorid liefert mit Zinnchlorür und Eg. 4-Methyl-3,5,7-trichlor-6-oxycumarin, $C_{10}H_5O_3Cl_3$ (XV.). Nadeln mit Krystalleisessig aus Eg., F. 197°, zwl. in Eg. und A. Alkalisalze gelb. Das Pentachlorketochlorid liefert mit Zinnchlorür und Eg. 4-Methyl-3,5,7,8-tetrachlor-6-oxycumarin, $C_{10}H_4O_3Cl_4$ (XVI.). Prismatische Krystalle aus Eg. oder A., F. 227–230°. Alkalisalze orange gelb. — 4-Methyl-5-chlor-7-nitro-6-oxycumarin, $C_{10}H_6O_3NCl$ (XVII.). Aus 4-Methyl-5-chlor-6-oxycumarin und Salpetersäure in Eg. Gelbe Nadeln aus Bzl., Blättchen aus Eg.,

F. 187° unter Zers. Natriumsalz rot. Beim Stehen mit Ätzalkalien färbt sich die Lsg. blauviolett unter B. von β -Methyl-4-nitro-5-oxy-6-chlor-2-cumarsäure, $C_{10}H_8O_6NCl$ (XVIII.). Gelbe, prismatische Krystalle aus Bzl., F. 155° unter Zers. Derbe, gelbe Krystalle mit 1 Mol. H_2O aus W. Alkalisalze tiefblau, durch viel W. hydrolysiert.



4-Methyl-7,8-dioxy-cumarin (Methyl-daphnetin) liefert mit Bleisuperoxyd in Aceton 4-Methyl-7,8-cumarinichinon, $C_{10}H_8O_4$ (XIX.). Rote, prismatische Krystalle aus Aceton. Sintert bei 175°. F. 200° unter Zers. Rote Täfelchen mit 1 Mol. Eg. aus Eg.; wl. in Ä., zll. in Eg. Beim Kochen mit W. oder A. Zers. Wird von

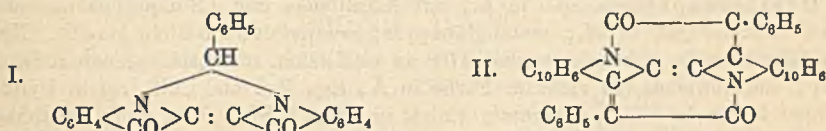
Sodalsg. tief grün gefärbt, aber nicht gel. Wird leicht wieder zu Methyldaphnetin reduziert. Beim Chlorieren liefert Methyldaphnetin *4-Methyl-3,5,6-trichlor-7,8-dioxyumarin*, $C_{10}H_5O_4Cl_3$, H_2O (XX.). Nadeln aus A. oder Eg. F. 245—249° unter Zers. Das aus Eg. umkristallisierte Prod. enthält 1 Mol. H_2O . Alkalisalze rötlich. Liefert mit Oxydationsmitteln ein sehr unbeständiges Orthochinon. — *4-Methyl-3,7,8-trichlor-5,6-cumarinchinon*, $C_{10}H_3O_4Cl_3$ (XXI.). Aus dem weiter oben beschriebenen *4-Methyl-3,5,7,8-tetrachlor-6-oxycumarin* durch Oxydation mit Salpetersäure und Eg. Rote, prismatische Krystalle aus Eg. Sintert bei 200°, bei 270° Zers. Gelbgrün unter Zers.; l. in Alkali. Liefert bei der Reduktion mit schwefliger S. *4-Methyl-3,7,8-trichlor-5,6-dioxyumarin*, $C_{10}H_5O_4Cl_3$ (XXII.). Nadeln aus A. Sintert bei 200°. F. 212° unter Zers. Nadeln mit Krystall-Eg. aus Eg. Verd. Natronlauge löst braunrot, dann grün. Wird schon durch verd. HNO_3 wieder zum Chinon oxydiert. — *4-Methyl-6,7-dioxyumarin (Methyläsculetin)* liefert bei erschöpfender Chlorierung *4-Methyl-3,5,8-trichlor-6,7-dioxyumarin*, $C_{10}H_3O_4Cl_3$ (XXIII.). Eg.-haltige Nadeln aus Eg. F. 225° unter Zers.; wl. in Bzl., zll. in A. und Eg. Na-Salz gelb. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure *4-Methyl-3,5,8-trichlor-6,7-cumarinchinon*, $C_{10}H_3O_4Cl_3$, $\frac{1}{2}H_2O$ (XXIV.). Prismatische Krystalle mit schwarzem Oberflächenglanz aus Bzl. Enthalten Krystallbenzol und Krystallwasser ($\frac{1}{2}$ Mol.). Ersteres wird bei 100° unter Braunrotfärbung abgegeben. F. 179° zu einer tiefroten Fl. In Alkalien schmutziggelb unter Zers. l. Tiefrot l. in A. und Eg.

VII. Untersuchungen in der Reihe des Indazols. (Mitbearbeitet von E. Roth.) Das *6-Oxyindazol* (III.) wird durch Chlor oder Brom zunächst in 7-Stellung substituiert (XXV.). Bei weiterer Chlorierung entstehen nebeneinander Indazol-ketochlorid (XXVI.) und 5,7-Dichloroxyindazol (XXVII.). Analog liefert das Monochlorderivat mit Salpetersäure nebeneinander das Nitrochlorketon (XXVIII.) und Nitrochloroxyindazol (XXIX.). Merkwürdigerweise liefert das Monobromderivat kein entsprechendes Nitrobromketon. Das Nitrochlorketon läßt sich in das entsprechende Indazolchinon (XXX.) überführen. Das Oxyindazol nimmt also eine Mittelstellung zwischen einem Naphthalin- und einem Benzolderivat ein (s. Einleitung).

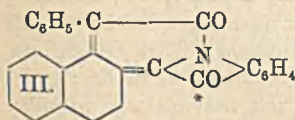
Experimenteller Teil. *6-Oxyindazol* (III.). Darst. aus 6-Aminoindazol durch Diazotierung. Liefert mit Brom *7-Brom-6-oxyyindazol*, $C_7H_5ON_2Br$ (analog XXV.). Nadeln aus Chlf. F. 182°; ll. in A. u. Eg., zwl. in W. Farblos l. in konz. H_2SO_4 . — *7-Chlor-6-oxyyindazol*, $C_7H_5ON_2Cl$ (XXV.), entsteht analog mit Chlor. Nadeln aus W. F. 184°. — Hydrochlorid. Lanzettförmige Krystalle mit 2 Mol. H_2O aus W. F. 206° unter Zers. Eg.-haltige Nadeln aus Eg. Liefert bei weiterer Chlorierung nebeneinander das nicht isolierbare 6-Keto-7-dichlor-6,7-dihydroindazol (XXVI.) und *5,7-Dichlor-6-oxyyindazol*, $C_7H_4ON_2Cl_2$ (XXVII.). Nadeln aus verd. Eg. F. 203°; ll. in A. u. Eg., swl. in W., l. in NaOH. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 ein rotes Orthochinon. — *5-Nitro-7-brom-6-oxyyindazol*, $C_7H_4O_3N_3Br$ (analog XXIX.). Aus Bromoxyindazol in Eg. mit rauchender Salpetersäure. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 239° unter Zers.; ll. in A., wl. in W. Alkalisalze orangefarbig, ll. in W., wl. in Lauge. Das vorher beschriebene 7-Chlor-6-oxyyindazol liefert mit Eg. u. Salpetersäure nebeneinander folgende beiden Verb.: *5-Nitro-7-chlor-6-oxyyindazol*, $C_7H_4O_3N_3Cl$ (XXIX.). Gelbe Kryställchen aus Bzl; zll. in Bzl. F. 281° unter Zers.; ll. in Natronlauge mit gelblichbrauner Farbe. — *7-Nitro-7-chlor-6-keto-6,7-dihydroindazol*, $C_7H_4O_3N_3Cl$ (XXVIII.). Derbe, gelbe, unbeständige Krystalle. Zers. sich beim Erwärmen mit Lösungsmitteln. Färbt sich bei ca. 80° dunkler, bei 98° Zers., bei 300° noch nicht geschm. Tiefgrün l. in Laugen, gelb in konz. H_2SO_4 . Liefert beim Erwärmen mit Bzl. *6,7-Indazolchinon*, $C_7H_4O_3N_2$ (XXX.). Rote, prismatische Kryställchen. Färbt sich bei 160° dunkelrot, bei 200° schwarz. Bei 300° noch nicht geschm.; swl. in sd. Bzl., ll. in A., zll. in Eg., l. in verd. Natronlauge mit

olivgrüner, dann dunkelgrüner und schließlich brauner Farbe. Geht am Licht in eine dunkelbraunrote Verb. über. Liefert bei der Reduktion mit schwefeliger S. 6,7-Dioxyindazol, $C_7H_6O_2N_2$ (XXXI.). Farblose Kryställchen aus Ä. Färbt sich beim Erhitzen langsam violett bis schwarz. Bei 300° noch nicht geschm.; II. in W., A. und Eg., wl. in Bzl. Verfärbt sich an der Luft. Die Lsg. in Natronlauge färbt sich sofort olivgrün, dann blaugrün und schließlich braun. (LIEBIGS Ann. 404. 50—92. 27/3. [18/2.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

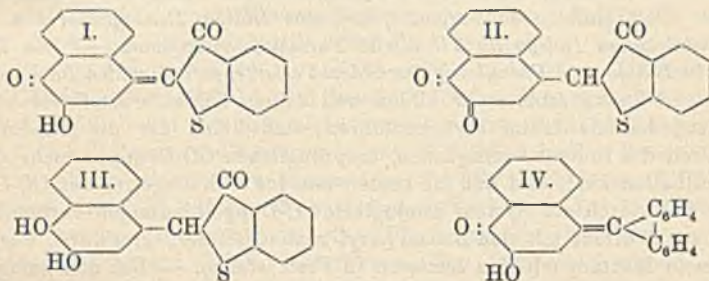
G. Engi, *Über neue Derivate des Indigos und anderer indigoider Farbstoffe.* (Vgl. DRPP. 246 837. 254 684. 257 973. 259 145. 260 243. 263 470; C. 1912. I. 1938; 1913. I. 358. 1316. 1743; II. 108. 1004.) Theoretische Behandlung der Entstehungsweise der von ENGI u. FRÖHLICH durch *Einw. von aromatischen Säurehalogeniden oder ähnlich wirkenden Substanzen auf Indigo u. gewisse Derivate desselben* (Homologe oder Substitutionsprodd.) in Ggw. von Kondensations- und Lösungsmitteln (z. B. Kupfer, bezw. Nitrobenzol) aufgefundenen gelben Küpenfarbstoffe (*Indigogelb 3G, Cibagelb G und 5R, Lackrot Ciba B etc.*). In diesen Farbstoffen liegen die ersten Repräsentanten von aus Indigo selbst dargestellten indigoiden Farbstoffen vor, welche eine vom Ausgangsmaterial völlig verschiedene Nuance aufweisen. Dem einfachsten Vertreter, dem aus *Indigo, Benzoylchlorid u. Kupferpulver* entstehenden *Indigogelb 3G* dürfte Formel I. zukommen. — Die Tatsache, daß die aus *Indigo und Phenylelessigsäurechlorid erhaltenen indigoiden Farbstoffe* keine alkalilöslichen Leukoverbb. mehr bilden und keinen Küpenfarbstoffcharakter mehr zeigen, ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß keine der die Küpenfarbstoffeigenschaften des Indigos bedingenden, ursprünglichen CO-Gruppen mehr als solche im Mol. enthalten sind, und daß die beiden neu ins Mol. eingetretenen CO-Gruppen, die unter sich durch ein System konjugierter C-Doppelbindungen verbunden sind, ihrerseits nicht direkt mit den Benzol-(Aryl-)resten, sondern erst durch Vermittlung von je einem N-Atom mit den letzteren in Verb. stehen. — Bei den halogenierten Pigmentfarbstoffen dieser Reihe nimmt im Gegensatz zu den bisherigen Erfahrungen die Lichtechtheit mit steigendem Halogengehalt rapide ab. — Der grüne β -Naphth-



indigo liefert in analoger Weise mit Phenylelessigsäurechlorid einen roten Pigmentfarbstoff von der voraussichtlichen Formel II. — Beim Farbstoff aus 2-Thionaphthen-2-indolindigo und Phenylelessigsäurechlorid zeigt sich wieder eine Abweichung von einer für indigoide Farbstoffe sonst allgemein gültigen Regel: die Färbungen auf Wolle zeigen schlechtere Lichtechtheit als diejenigen auf Baumwolle. Dieser Farbstoff zeigt noch die typischen Eigenschaften eines Küpenfarbstoffs, was daraus erklärt werden kann, daß noch 1 CO-Gruppe des Ausgangsmaterials vorhanden ist. — Durch Erhitzen von 2-Naphthalin-2-indolindigo mit Phenylelessigsäurechlorid entsteht ein roter Küpenfarbstoff III.; leuchtend rote Kryställchen, l. in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner bis kirschroter Farbe, in 24%ig. Oleum mit blauer Farbe; l. in Bzl., Nitrobenzol etc. mit gelbroter Farbe und schwachgelber Fluorescenz. Die Verküperbarkeit ist auf die Anwesenheit der CO*-Gruppen zurückzuführen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 144—48. 10/3. [7/2. 29/11.* 1913.] Ges. f. chem. Industrie Basel.) BLOCH.



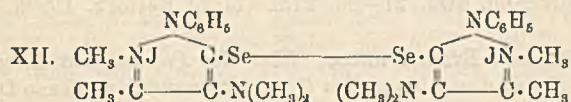
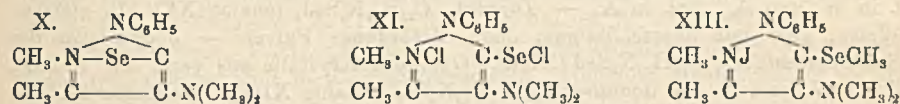
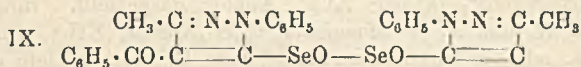
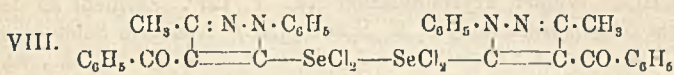
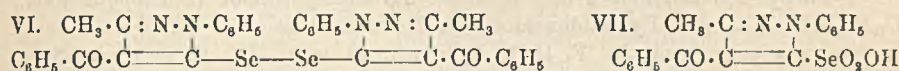
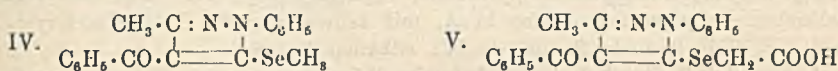
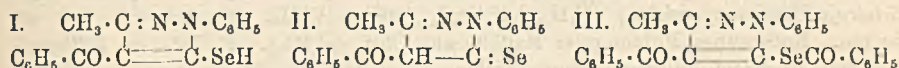
Franz Sachs und L. Öholm, *Über Kondensationen der 1,2-Naphthochinon-sulfosäure-(4)*. IV. *Oxythionaphthen und Fluoren*. (Vgl. SACHS, BERTHOLD, Ztschr. f. Farbenindustrie 6. 141; C. 1907. I. 1749.) 1,2-Naphthochinonsulfosäure kondensiert sich auch mit Oxythionaphthen und Fluoren als Methylenkomponenten. In beiden Fällen ist die Methylengruppe Glied eines Ringes. Das Kondensationsprod. mit Oxythionaphthen ist vermöge seiner indigoiden Struktur I. ein Küpenfarbstoff; der Farbstoff löst sich in alkal. Natriumhydrosulfid mit hellgelber Farbe leicht auf und zieht glatt auf Baumwolle. Beim Verhängen an der Luft geht die Färbung rasch in ein tiefes, dem Indigo nicht an Schönheit nachstehendes Blau über. Dieses Blau ist aber gegen SS. sehr empfindlich und schlägt schon durch verd. Essigsäure nach Rot um. Konstitutiv erklärt sich der Farbumschlag so, daß der Farbstoff in alkal. Lsg. p-chinoid-indigoid (I.) konstituiert ist, während der sauren Verb. die tautomere o-chinoide, nicht indigoide Formel II. zukommen dürfte. — Von den bisher bekannten indigoiden Farbstoffen, welche Naphthalin als Komponente enthalten, unterscheidet sich der Farbstoff dadurch, daß der Eintritt der Thiophenkomponente in p-Stellung zur CO-Gruppe erfolgt ist, während bis jetzt nur die Derivate des α -Naphthols mit in 2-(o-)Stellung befindlichem Thionaphthenrest bekannt waren.



Experimentelles. *2-Oxy-1,4-naphthalin-2-thionaphthenindigo*, $C_{18}H_{10}O_3S$ (I.); aus Oxythionaphthen, gel. in A., mit Alkalilauge und 1,2-naphthochinonsulfosaurem Alkali, gel. in W.; metallglänzende, braunviolette Nadeln (aus A., Xylol oder Nitrobenzol); sublimieren von 170° an und schm. im geschlossenen Rohr bei 224° ; l. mit rötlicher bis violetter Farbe in Ä., Eg., Bzl. und Chlf., rot in Pyridin, reinblau in alkoh. Alkali, schmutzig violett in konz. H_2SO_4 ; färbt auch auf Beizen; wird in h. Eg.-Lsg. durch Zinkstaub reduziert zur Leukoverb. — *4-[Oxythionaphthenyl]-1,2-dioxynaphthalin*, $C_{18}H_{12}O_3S$ (III.), fast farblose Nadeln (aus h. W.); werden beim Umkrystallisieren aus Eg. schwach violett; F. 196° ; sublimieren schon bei tieferer Temp.; l. in Ä., Chlf., Essigester und Pyridin, A. und Aceton; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist dunkelgelb. — *Methyläther des 2-Oxy-1,4-naphthalin-2-thionaphthenindigos*, $C_{18}H_9O_2S \cdot OCH_3$; rotbraune Nadeln (aus A. oder Xylol); F. 240° . — *Azin des 2-Oxy-1,4-naphthalin-2-thionaphthenindigos*, $C_{24}H_{14}ON_2S$; aus molekularen Mengen des Farbstoffs in A. u. o-Phenylendiaminacetat in Eg.; gelbe Nadeln (aus Eg. oder A.); F. 264° ; l. in alkoh. Alkali mit tiefvioletter, in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe. — *2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-[bi-o-phenylenmethid]*, $C_{28}H_{14}O_2$ (IV.); aus in A. aufgeschlammtem, feinpulverisiertem naphthochinonsulfosaurem Alkalisalz mit Fluoren und 1 Mol. alkoh. Alkali nach kurzem Kochen; braunviolette Nadeln (aus Eg.); F. 240° ; ll. in Chlf., Pyridin (mit roter Farbe), A. und Essigester; die Lsg. in alkoh. Alkali ist blau, in konz. Schwefelsäure grün; der Farbstoff zieht auf Beizen. Durch Reduktion mit Zinkstaub in h. Eg.-Lsg. entsteht die *Leukoverb.*, $C_{28}H_{16}O_2$; Krystalle (aus Eg.); F. 175° ; l. in konz. H_2SO_4 mit schwach grüner Farbe. — Methyläther des 2-Oxy-1,4-naphthochinon-4-[bi-o-

phenylenmethids], $C_{24}H_{10}O_2$; carmosinrote Nadeln (aus A.); F. 201°; die Lsgg. sind rot bis rotgelb, die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist grün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 955—61. 28/3. [14/3.] Chem. Lab. Univ. Berlin.)
BlOCH.

A. Michaelis und Paul Langenkamp, *Über ein Selenopyrazolon und über das Selenopyramidon*. Im Anschluß an die Darst. der Thiopyrazolone (LIEBIGS Ann. 361. 251; C. 1908. II. 519) haben die Vf. versucht, Selenopyrazolone u. das Selenopyramidon darzustellen. Während letzteres leicht gelingt, versagen die für den ersteren Zweck verwendbaren Rkk. meist. Nur bei dem *1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-4-benzoylpyrazol* gelang es, das Chloratom gegen den Rest SeH auszutauschen. Das so erhaltene *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-selenopyrazolon* (I. oder II.) existiert in zwei Modifikationen, deren eine rot ist und bei 96° schm., während die andere gelbe den F. 116° hat. Beide lösen sich in NaOH. Aus der Lsg. wird mit HCl stets die rote Modifikation gefällt. Bei vielen Rkk. verhält sich das Selenopyrazolon analog den Thiopyrazolonen, indem es in der Enolform reagiert.



Experimenteller Teil. *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol*. Darst. aus 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolon beim Kochen mit Phosphoroxychlorid. Krystalle aus A. oder Bzl. + Lg. F. 83°. Liefert mit einer alkoh. Lsg. von Kaliumhydroselenid *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-selenopyrazolon*, $C_{17}H_{14}ON_2Se$ (I. oder II.). Existiert in zwei Modifikationen. Rote Nadeln vom F. 96°. Gelbe Nadeln vom F. 116°. Beide sind unl. in W. u. verd. SS., ll. in Alkalien u. Soda. Aus der alkal. Lsg. wird durch S. immer die rote Modifikation gefällt, ll. in Chlf., Bzl., Lg., Eg. Läßt sich nicht umkrystallisieren. Die Lsg. in A. oder Ä. scheidet die unten beschriebene Bisverb. ab. — $Hg(SeCl_7H_{13}N_2O)_2$. Weiße Krystalle aus Toluol. F. 195°, wl. in A., Ä., Eg. — $C_{17}H_{13}ON_2Se, HgCl$. Weiße Krystalle. F. 220°, l. in h. A., unl. in W. und Ä. — *Benzoylverb.*, $C_{24}H_{18}O_2N_2Se$ (III.). Weiße Nadeln aus A. F. 111°, ll. in Bzl. u. h. A., wl. in Ä., unl. in W. — *Methyläther*, $C_{18}H_{16}ON_2Se$ (IV.). Weiße Nadeln aus Bzl. + Lg. F. 70°, ll. in A. und Ä. — *Äthyläther*, $C_{19}H_{18}ON_2Se$ (analog IV.). Derbe Krystalle. F. 84°. — *Benzyläther*,

$C_{24}H_{30}ON_2Se$ (analog IV.). Weiße Krystalle. F. 146°. — *Glykolsäureäther*, $C_{19}H_{16}O_3N_2Se$ (V.). Aus der alkal. Lsg. des Selenopyrazolons mit Chloressigsäure. Weiße Nadeln aus Bzl. F. 157°, unl. in W. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-diselenopyrazolon*, $C_{24}H_{26}O_2N_4Se_2$ (VI.). Aus dem oben beschriebenen Selenopyrazolon durch den Sauerstoff der Luft. Entsteht daraus schon durch einfaches Lösen in A. Goldgelbe Nadeln aus A. F. 141°, ll. in Eg. und Bzl., wl. in k. A. u. Ä., unl. in Alkalien und SS. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-selenosäure*, $C_{17}H_{14}O_3N_2Se$ (VII.). Aus vorstehender Verb. in Eg. mit Wasserstoffsperoxyd. Farblose Krystalle aus Bzl. + Lg. F. 152°, l. in A. und Ä., swl. in W., ll. in Alkalien. Gibt mit Salzsäure freies Chlor. Bläut Jodkaliumstärke. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-tetrachlordiselenopyrazolon*, $C_{24}H_{26}O_2N_4Se_2Cl_4$ (VIII.). Aus dem 5-Diselenopyrazolon in Chlf. beim Einleiten von Chlor. Farblose Nadeln aus Bzl. + PAe. F. 125°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-tetrabromdiselenopyrazolon*, $C_{24}H_{26}O_2N_4Se_2Br_4$ (analog VIII.). Analog mit Brom dargestellt. Gelbrote Nadeln aus Chlf. + PAe. F. 201°. Liefert mit verd. A. das Diselenopyrazolon zurück. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-tetraioddiselenopyrazolon*, $C_{24}H_{26}O_2N_4Se_2J_4$ (analog VIII.). Analog mit Jod erhalten. Rotbraunes Pulver oder Nadeln aus Chlf. + PAe. F. 78°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-dioxydiselenopyrazolon*, $C_{24}H_{26}O_4N_4Se_2$ (IX.). Aus der vorher beschriebenen Pyrazol-selenosäure in A. mit schwefliger S. Goldgelbe Krystalle aus A. F. 126°, ll. in h. A., unl. in W., Alkalien und SS.

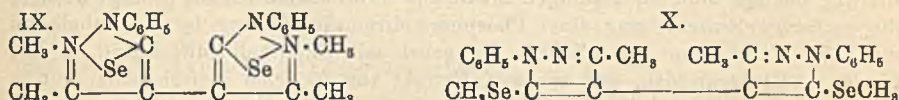
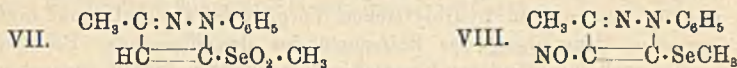
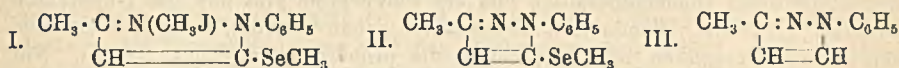
1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-2,5-selenopyrazolon (Selenopyramidon), $C_{18}H_{17}N_3Se$ (X.). Aus Pyramidonchlorid u. Kaliumhydroselenid. Hellgelbe, derbe Nadeln aus sehr verd. A. F. 196°, ll. in A., wl. in k. W., ll. in verd. SS. — $C_{18}H_{17}N_3Se, HCl$. Weißer, krystallinischer Nd. F. 177°. Zerfließt an der Luft. — *Dichlorid des Selenopyramidons*, $C_{18}H_{17}N_3SeCl_2$ (XI.). Aus dem Selenopyramidon in Chlf. mit Chlor. Gelbe Krystalle aus A. F. 197°, l. in W. und A., wl. in Ä. — *Dibromid*, $C_{18}H_{17}N_3SeBr_2$ (analog XI.). Analog dargestellt. Rotgelbes Pulver. F. 203°, swl. in W. und A. — *Monojodid*, $C_{26}H_{26}N_3Se_2J_2$ (XII.). Aus dem Selenopyramidon in A. mit der berechneten Menge Jod. Gelbrote Nadeln aus A. F. 190°, l. in W. und A., unl. in Ä. — *Dijodid*, $C_{18}H_{17}N_3SeJ_2$ (analog XI.). In gleicher Weise, aber mit überschüssigem Jod. Rotbraunes Pulver. — *Jodmethylat des Selenopyramidons*, $C_{14}H_{20}N_3SeJ$ (XIII.). Gelbliche Krystalle aus verd. A. F. 208°, ll. in W. und A. — *Jodäthylat*, $C_{15}H_{22}N_3SeJ$ (analog XIII.). Hellgelbe Nadeln. F. 170°. (LIEBIGS Ann. 404. 21—36. 27/3. [21/2.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

A. Michaelis und Ernst Duntze, *Über das Pseudo- und Bisselenopyrin. II.* Aus dem Jodmethylat des *Selenopyrins* (I.) entsteht durch trockene Destillation, wie beim Thiopyrin, ein *Pseudoselenopyrin* (1-Phenyl-3-methyl-5-methylselenopyrazol) (II.), das sich im Gegensatz zum Pseudothiopyrin mit 2 Atomen Halogen verbindet. Die Dibromverb., deren beiden Bromatome am Selen stehen, geht mit Soda in eine am Kohlenstoff bromierte Monobromverb. über. Aus dem Jodmethylat des Bis-1-phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols läßt sich mit Kaliumhydroselenid ein *Bisselenopyrin* erhalten, das ebenfalls in eine Pseudoverb. überführbar ist.

Experimenteller Teil. *Jodmethylat des Selenopyrins* (I.). Aus Selenopyrin und Methyljodid (*Methylenjodidverb. des Selenopyrins*, F. 205°. *Äthylbromidverb. des Selenopyrins*, F. 181—188°). Das Jodmethylat liefert beim Erhitzen im Vakuum *Pseudoselenopyrin* (1-Phenyl-3-methyl-5-selenomethylpyrazol), $C_{11}H_{12}N_3Se$ (II.). Hellgelbe Fl., Kp_{11} 181°. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln, unl. in W., l. in SS. — $C_{11}H_{12}N_3Se, HCl$. Krystalle aus A., F. 81°. Zerfällt durch W. — $(C_{11}H_{12}N_3Se, HCl)_2PtCl_4$. Braungelber, krystallinischer Nd. Sintert bei 147° und zers. sich bei höherer Temp., l. in h. A. — $C_{11}H_{12}N_3Se, HgCl_2$. Weiße Nadelchen aus A., F. 125°. — $C_{11}H_{12}N_3Se, HNO_3$. Weiße, große Krystalle aus A. + Ä. Wird durch W. zer-

legt. — $C_{11}H_{11}N_2Se, AgNO_3$. Weiße Nadeln aus A., F. 175—176°. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° zerfällt das Pseudoselenopyrin in Selen, Methylchlorid und 1-Phenyl-3-methylpyrazol, $C_{10}H_{10}N_2$ (III.). Krystallmasse, F. 36—36,5°. Kp. 253°. — Jodmethylat des Pseudoselenopyrins. Identisch mit dem Jodmethylat des Selenopyrins. — Jodäthylat des Pseudoselenopyrins, $C_{13}H_{17}N_2SeJ$. Weiße Blättchen aus A., F. 185°. Zerfällt bei der trockenen Destillation in Methyljodid und Äthylpseudoselenopyrin (1-Phenyl-3-methyl-5-äthylselenopyrazol), $C_{12}H_{14}N_2Se$ (IV.). Fl., Kp., 182°. — Dibromid des Pseudoselenopyrins, $C_{11}H_{11}N_2SeBr_2$ (V.). Aus Pseudo-



selenopyrin in Chlf. mit Brom. Rote Nadeln aus A., F. 110°; l. in A., unlöslich in W. — Dichlorid (analog V.). Analog mit Chlor; gelbe Krystalle; F. 128°. Das vorher beschriebene Dibromid liefert beim Erhitzen mit Sodalg. 4-Monobrompseudoselenopyrin, $C_{11}H_{11}N_2SeBr$ (VI.). Gelbe Blättchen aus A., F. 147°; ll. in A., unl. in W. — Selenon des Pseudoselenopyrins (1-Phenyl-3-methyl-5-dioxyethylselenopyrazol), $C_{11}H_{12}O_2N_2Se$ (VII.). Aus Pseudoselenopyrin und Wasserstoffsperoxyd. Farblose Nadeln aus Bzl. + Lg. F. 126°; ll. in A. und Ä., unl. in W., Alkalien u. SS. — 4-Nitrosopseudoselenopyrin, $C_{11}H_{11}ON_2Se$ (VIII.). Aus Pseudoselenopyrin in salzsaurer Lsg. beim Einleiten von nitrosen Gasen. Große, dunkelgrüne Krystalle aus absol. A. oder Essigester, F. 117,5°; ll. in Ä., unl. in W. oder verd. SS.

Bisselenopyrin, $C_{22}H_{22}N_4Se_2$ (IX.). Aus dem Jodmethylat des Bis-1-phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols u. Kaliumhydroselenid. Hellgelbe Nadeln aus A. + Chlf. F. 270—271°; ll. in Eg., wl. in A. — Jodmethylat, $C_{24}H_{28}N_4Se_2J_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 249°; ll. in A. und h. W. Liefert beim Erhitzen im Vakuum Bispseudoselenopyrin, $C_{22}H_{22}N_4Se_2$ (X.). Weiße Nadeln aus A., F. 115°; ll. in A. u. in konz. SS. (LIEBIGs Ann. 404. 36—45. 27/3. [21/2.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

K. G. Dernby, Über eine empirische Formel für die enzymatische Eiweißspaltung. Trägt man die Zeit (t = Stunden) als Abszisse, den durch Autolyse plasmolysierter Hefe frei gewordenen Aminostickstoff (x = % N_2) als Ordinate in einem Diagramme auf, so erhält man eine Kurve, die nicht logarithmisch und auch nicht linear verläuft. Rechnet man den Verlauf der Autolyse nach den bekannten Formeln enzymatischer Rkk., so findet man, daß sie mit der Konstante K_S der SCHÜTZschen Regel sehr gut übereinstimmt, weniger gut mit K_A von ARRHENIUS, gar nicht mit K_H von HENRI. Letztere sinkt mit zunehmenden t -Werten. Bei Verss. mit vorbehandelter Hefe stimmt K_A ziemlich gut, K_S weniger, K_H nimmt stark ab. K_H nimmt in beiden Fällen annähernd kontinuierlich ab, d. h. die Konstanten verhalten sich annähernd umgekehrt wie die Quadratwurzel aus den Zeiten. Der Verlauf der enzymatischen Eiweißspaltung läßt sich also durch die Formel darstellen: $k = \frac{1}{\sqrt{t}} \ln \frac{a+x}{a-x}$. Berechnungen eigener Verss. und Um-

rechnungen von Verss. aus der Literatur ergaben die Brauchbarkeit der Formel. Betreffs Einzelheiten, besonders wegen des Tabellenmaterials, sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 425—31. 17/3. [24/1.] Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochschule.) GRIMME.

Peter Bergell, *Die Anwendung der β -Naphthalinsulfochloridmethode zur Erkennung der partiellen Hydrolyse von Fleischeinweiß.* β -Naphthalinsulfochlorid ist ein Gruppenreagens auf Aminosäuren und Aminosäureverkettingen. Die Mehrzahl der einbasischen Monoaminosäuren und der Polypeptide gibt mit dem Naphthalinsulfoclorid wl. Verb., Diaminomono-carbonsäuren geben wl. Ndd., basische Monaminsäurederivate reagieren mit ihm, sofern die primäre Aminogruppe frei ist. Nur freie zweibasische Monaminsäuren geben keine wl. Derivate, während ihre Halbamide wl. Verb. geben. Da die Mehrzahl der Aminosäuren und der Polypeptide mit dem Reagens wl. Derivate gibt, so eignet sich dasselbe ausgezeichnet zur Erkennung von unvollständigen hydrolytischen Vorgängen, sie ergibt auf einfachem Wege daher eine Beurteilung des Reifezustandes des Fleisches. Bei der Ausführung der Rk. muß für ständigen Ersatz des verbrauchten Alkalis gesorgt werden, die vorherige Einschiebung einer Phosphorwolframsäurefällung ist unstatthaft, da die Ndd. Substanzen einschließen, die sonst mit Naphthalinsulfochlorid in Rk. treten. — Es ergab sich, daß ein wss. Extrakt von frischem Fleisch ohne weitere Konzentrierung so gut wie keine Rk. gibt; wurde die Fleischlg. zuvor konzentriert, so gibt sie eine sehr deutliche Rk., so daß sich die Rk. des Vfs. sehr gut zur Unterscheidung von frisch hergestellter Fleischbouillon und einer Lsg. von Fleischextrakt eignet. Je weiter die Autolyse des Fleisches vorgeschritten war, desto höher werden die gefundenen Werte. Vergleichende Bestst. wurden ausgeführt mit frischer Fleischbouillon, Lsgg. von selbsthergestelltem, zur Trockne verdampften Extrakt sowohl aus frischem, wie aus autolytiertem, resp. bakteriell zersetztem Fleische und Lsgg. von LIEBIGS, KEMMERICH'S (Bullox) und ARMOURS Fleischextrakt des Handels. Die erhaltenen Werte sind tabellarisch zusammengestellt, dieserhalb muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 465—74. 17/3. [14/2.]) GRIMME.

P. Glagolew, *Über die Oxyproteinsäuren.* Zwecks vorläufiger Unters. der Konstitution der Oxyproteinsäuren wurde auf die aus Pferdeharn erhaltenen Bariumsalze der Oxyproteinsäure (weißes, hygroskopisches Pulver, Ba = 29,6%, N = 13,1%, S = 0,6%) und Alloxyproteinsäure (wenig hygroskopisches, weißes Pulver, Ba = 31,0%, N = 9,59%, 1,89%) die Methode von VAN SLYKE zur Unters. von Spaltprodd. der Proteine angewandt; hierbei wurde der N der NH_2 -Gruppen vor und nach der Hydrolyse bestimmt, indem die Hydrolysenprodd. durch Phosphorwolframsäure gefällt wurden; in der Fraktion, welche die durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Stoffe enthielt, wurde der Gesamt-N und die Gesamtziffer des NH_2 -N bestimmt, in der Fraktion der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Stoffe außerdem noch Arginin und Cystin. — Die wesentlichsten Resultate sind die folgenden:

Die Oxyproteinsäuren stellen polypeptidartige Stoffe vor, da sie eine bestimmte Menge NH_2 -Gruppen enthalten, welche durch Hydrolyse anwächst. — Die Oxyproteinsäure enthält eine sehr große Menge NH_2 -Gruppen; bei Best. nach VAN SLYKE enthält sie 44,3% des Gesamt-N an Aminostickstoff. — Die Hauptmenge (etwa 80%) der bei hydrolytischer Spaltung der Oxy- u. Alloxyproteinsäure entstehenden stickstoffhaltigen Prodd. sind durch Phosphorwolframsäure nicht fällbare Stoffe (Aminosäuren und andere). — Sowohl in der Oxy-, als auch in der Alloxyproteinsäure gelang es, nach der Methode von VAN SLYKE Arginin und Cystin nachzu-

weisen. — Die Hydrolyse mit 25%ig. Fluorwasserstoff nach HUGOUNEQ u. MOREL (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1146; C. 1909. I. 194) hat den Vorzug, daß Melanine nicht gebildet werden, und die Ammoniakmenge sogar bei 48-stdg. Hydrolyse bei der Temp. des sd. Wasserbades geringer ist als bei 9 stdg. Hydrolyse mittels 20%ig. sd. HCl. (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 432—40. 17/3. [4/2.] Chem. Lab. Inst. f. experim. Medizin St. Petersburg.) BLOCH.

Arthur Geake, *Caseinogen und Casein*. (Vgl. VAN SLYKE und BOSWORTH, Journ. of Biol. Chem. 14. 203; C. 1913. I. 2043.) Es sollte versucht werden, ob sich aus der Elementaranalyse und den HAUSMANNschen Zahlen ein Unterschied zwischen *Caseinogen* u. *Casein* feststellen lasse. Das Caseinogen war KARLBAUMsches „Casein nach HAMMARSTEN“, das Casein wurde daraus durch Einw. von Lab und Reinigung nach HAMMARSTEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 7. 220; 9. 273) gewonnen. Es wurden folgende Elementaranalysenwerte im Durchschnitt:

	C %	H %	N (DUMAS) %	N (KJELDAHL) %	S %	P %
Caseinogen .	53,20	7,09	15,63	15,61	1,015	0,731
Casein . . .	53,05	7,03	15,81	15,62	1,009	0,809

und folgende HAUSMANNsche Zahlen erhalten:

	NH ₂ -N	Melanin-N	Diamino-N	Monoamino-N
Caseinogen, % vom Total-N .	10,23	1,53	22,94	65,31
Casein, % vom Total-N . . .	10,31	1,66	24,63	63,90

Die Unterschiede zwischen beiden Caseinsubstanzen sind zu gering, um daraus Schlüsse auf verschiedene chemische Individuen ziehen zu können. (Biochem. Journ. 8. 30—37. Februar 1914. [29/11. 1913.] Univ. of Bristol.) FRANCK.

Lucius L. van Slyke und Orrin B. Winter, *Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften der Caseinate des Magnesiums*. (Vgl. VAN SLYKE, BOSWORTH, Journ. of Biol. Chem. 14. 203. 207. 211. 227. 231; C. 1913. I. 2043. 2044.) Durch Auflösen von aschefreiem Casein in einer Lsg. von Mg(OH)₂, welche fein verteiltes MgO suspendiert enthält, Behandeln dieser Lsg. mit HCl und Dialysieren kann man die folgenden vier Mg-Caseinate erhalten: Basisches Mg-Caseinat mit 1,06% Mg; 1 g Mg ist in diesem Salz mit 0,000872 g-Äquivalenten Mg verbunden. Dies Salz ist l. in W., und seine Lsg. ist neutral gegenüber Phenolphthalein. — Neutrales Mg-Caseinat mit 0,71% Mg; neutral gegen Lackmus; 1 g Casein ist mit 0,000584 g-Äquivalenten Mg verbunden. — Di-Mg-Caseinat mit 0,24% Mg; wl. in W.; 1 g Casein ist mit 0,000214 g-Äquivalenten Mg verbunden. — Mono-Mg-Caseinat mit 0,13% Mg; unl. in W.; 1 g Casein ist mit 0,001125 g-Äquivalenten Mg verbunden. (Journ. of Biol. Chem. 17. 287—91. März. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Physiologische Chemie.

C. Ulpiani, *Anwendung der Thermodynamik auf die Biologie*. Theoretische Erwägungen über die Zusammenhänge und Übergänge von der anorganischen zur organischen, lebenden Welt. (Annali chim. appl. 1. 143—71. Portici. Landwirtschaftl.-chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) GRIMME.

Arthur James Ewins, *Acetylcholin, ein neues aktives Prinzip des Mutterkorns*. (Vgl. BARGER, Journ. Chem. Soc. London 95. 1123; C. 1909. II. 834; BARGER u.

DALE, Journ. of Physiol. 38. Proc. 72; Journ. Chem. Soc. London 97. 2592; C. 1911. I. 493; BARGER und EWINS, Journ. Chem. Soc. London 97. 284; C. 1910. I. 1363.) Vf. isolierte aus dem wss. Extrakt des *Mutterkorns*, der entsprechend den Vorschriften des britischen Pharmakopöe hergestellt war, als pharmakologisch wirksame Substanz das *Acetylcholin*. Es wirkt herzlähmend u. erregend auf die Darmmuskulatur. Über Einzelheiten der Isolierungsmethode muß das Original eingesehen werden. — *Acetylcholinchloroplatinat*, $(C_7H_{16}O_2NCl)_2PtCl_4$, polyedrische Krystalle aus W., F. 256—257°. (Biochem. Journ. 8. 44—49. Februar. [7/1.] Wellcome Physiological Research Lab. Herne Hill.) FRANCK.

R. J. Anderson, *Die organische Phosphorsäureverbindung des Baumwollsamensmehls*. II. (Zugleich V. Mitteilung über Phytin; Forts. von Journ. of Biol. Chem. 13. 311; C. 1913. I. 818.) Durch Extraktion von Baumwollsamensmehl mit 0,2%ig. HCl u. Behandlung des Extrakts mit $BaCl_2$, HCl, $Ba(OH)_2$ und Alkohol wurde ein Tri-Ba-Inosithexaphosphat, $Ba_3C_6H_{12}O_{24}P_6$, als schneeweißes, krystallinisches Pulver gewonnen. Löste man dasselbe in verd. HCl, versetzt mit $Ba(OH)_2$, erhitze und ließ erkalten, so resultierte ein Hepta-Ba-Inosithexaphosphat, $Ba_7(C_6H_{12}O_{24}P_6)_2$, gleichfalls ein weißes, krystallinisches Pulver. Die entsprechende S., *Inosithexaphosphat*, $C_6H_{12}O_{24}P_6$, war ein farbloser Sirup. Einheitliche Ag-Salze konnten nicht erhalten werden. (Journ. of Biol. Chem. 17. 141—50. März. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

R. J. Anderson, *Phytin in Hafer*. (VI. Mitteilung über Phytin.) Durch Extraktion von Hafer mit 0,2%ig. HCl u. Behandlung des Extrakts mit $BaCl_2$, HCl, $Ba(OH)_2$ und A. wurde ein weißes, amorphes Pulver erhalten, aus welchem durch Umkrystallisieren mittels k. W. zwei Ba-Salze gewonnen wurden. Das eine war krystallinisch und erwies sich als Tri-Ba-Inosithexaphosphat, $Ba_3C_6H_{12}O_{24}P_6$; das zweite war amorph u. soll noch näher untersucht werden. (Journ. of Biol. Chem. 17. 151—63. März. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

R. J. Anderson, *Phytin in Mais*. (VII. Mitteilung über Phytin.) Durch Extraktion von Mais mit 0,2%ig. HCl u. Behandlung des Extraktes mit $BaCl_2$, HCl, $Ba(OH)_2$ und A. wurde Tri-Ba-Inosithexaphosphat, $Ba_3C_6H_{12}O_{24}P_6$, erhalten. (Journ. of Biol. Chem. 17. 165—70. März. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

R. J. Anderson, *Beitrag zur Chemie des Phytins*. I. *Zusammensetzung von Bariumphytat und Phytinsäure*. II. *Die Eigenschaften der Phytinsäure und ihre Zersetzungsprodukte*. (VIII. Mitteilung über Phytin.) Durch wiederholtes Auflösen des Ba-Salzes aus käuflichem Phytin (vgl. Journ. of Biol. Chem. 11. 471; 12. 97; C. 1912. II. 504. 825) in verd. HCl und Wiederausfällen mit $Ba(OH)_2$ und Behandlung des Prod. mit W. und A. gelang es, krystallisiertes Ba-Phytat zu erhalten. Das Salz hatte die Zus. $Ba_3C_6H_{12}O_{24}P_6$, erwies sich demnach als Tri-Ba-Inosithexaphosphat und war identisch mit dem aus Baumwollsamensmehl, Hafer u. Mais gewonnenen Prod. *Phytinsäure* besitzt also nicht die Zus. $C_6H_{12}O_{27}P_6$, wie bisher angenommen, sondern es kommt ihr die Formel $C_6H_{12}O_{24}P_6$ zu, und sie ist entweder als *Inosithexaphosphat* oder als Isomeres dieser Verb. aufzufassen. — Wird Phytinsäure im Vakuum bei 105° getrocknet, so erfolgt langsam Zers. unter Freierwerden von Phosphorsäure. Inosit wird unter diesen Bedingungen nicht gebildet. (Journ. of Biol. Chem. 17. 171—90. März. Geneva, New York. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

A. Blanchet, *Über die Wirksamkeit der Lipodiastase der Ricinussamen bei niedriger Temperatur.* Die Lipodiastase der Ricinussamen, welche bei 17° in zwei Stunden 67% des Ricinusöles verseifte, zerlegte bei 0° in 24 Stdn. noch 42%, bei -5° in 48 Stdn. noch 30% dieses Öles. Die Wirksamkeit des genannten Enzyms nimmt also ständig mit sinkender Temp. ab, doch dürfte eine völlige Wirkungslosigkeit erst weit unter -5° eintreten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 895—96. [23/3.*].) DÜSTERBEHN.

Frank Tutin und Hubert William Bentley Clewer, *Die Bestandteile von Solanum angustifolium: Isolierung eines neuen Glucoalkaloids, Solangustin.* Der alkoh. Extrakt der Blätter, Zweige und Blüten von Solanum angustifolium, Ruiz und Pavon, liefert bei der Dest. mit Dampf eine Spur eines äth. Öles, während im Destillationsgefäß eine dunkelbraune, wss. Lsg. und ein dunkelgrünes Harz zurückbleiben. Aus der wss. Lsg. krystallisiert nach dem Ausschütteln mit Chlf. *Rutin*, $C_{27}H_{30}O_{16} + 3H_2O$ (CLARKE, Journ. Chem. Soc. London 97. 1833; C. 1910. II. 1388). Hierauf wird die Lsg. erst einmal und dann 14 mal mit Amylalkohol ausgezogen; aus dem letzteren scheidet sich beim Einengen ein gelbes, wl. Material ab, das mit sd. 7,5%ig. H_2SO_4 hydrolysiert wird, nachdem ein anfangs sich abscheidender, dunkel gefärbter Stoff abfiltriert ist. Die saure Lsg. wird mit Ä. extrahiert und mit KOH gekocht, worauf sich etwas *3,4-Dioxyzimtsäure* isolieren läßt. Der dunkle Stoff ist das Sulfat eines Alkaloids, das mit Na_2CO_3 zers. wird; die Base, die zu 0,062% in der Droge vorkommt, bildet gelbliche Krystallkrusten aus Amylalkohol, F. 235° (Zers.) nach dem Dunkelwerden bei ca. 225°, nur in Pyridin ll.; sie hat die Zus. $C_{33}H_{53}O_7N + H_2O$ und wird *Solangustin* genannt; nimmt das ausgetriebene Krystallwasser an der Luft wieder auf; enthält kein Methoxyl. $(C_{33}H_{53}O_7N)_2 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$, farblose Nadeln, bei 325° noch beständig, swl. in sd. Eg., sonst unl., ist entwässert äußerst hygroskopisch. Solangustin ist ein Glucoalkaloid, denn es zerfällt beim 6-stg. Kochen (5 g) mit 500 cem Amylalkohol, 50 cem 15%ig. HCl und einer zur völligen Mischung ausreichenden Menge A. in 1 Mol. Glucose und 1 Mol. *Solangustidin*, $C_{27}H_{43}O_3N$, amorph. $C_{27}H_{43}O_3N \cdot HCl$, Tafeln aus alkoh. HCl, schm. nicht bis 325°, wl. in Amylalkohol, sd. A., unl. in W. und anderen Fll. $C_{27}H_{43}O_3N \cdot HBr$, farblose Tafeln aus alkoh. HBr, F. 320° (Zers.), unl. in W. $C_{27}H_{43}O_3N \cdot HNO_3$, farblose Blättchen aus verd. A., F. 290° (Zers.) nach dem Braunwerden bei 260°, unl. in W. $(C_{27}H_{43}O_3N)_2 \cdot H_2SO_4$, farblose Blättchen, schm. nicht bis 330°, swl. in sd. A., unl. in W. Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 250° (Zers.). — *Acetylsolangustidin*, $C_{29}H_{45}O_3N$, aus dem Hydrochlorid bei 1-stdg. Kochen mit Acetanhydrid, farblose Nadeln mit $\frac{1}{2}H_2O$ aus Essigester, F. 256°, verliert das W. bei 130° und nimmt es an der Luft wieder auf; sehr beständig gegen Alkali. — Die wss. Lsg. enthält noch *l-Asparagin* und einen Zucker, wahrscheinlich Fructose.

Der PAe.-Extrakt des Harzes enthält ein *Phytosterolin*, $C_{28}H_{58}O_6$, farblose Krystalle aus verd. Pyridin, F. 300°; *Tetraacetylderivat*, Krystalle aus A., F. 168 bis 169°, $[\alpha]_D = -25,7^\circ$ (0,3885 g in 20 cem Lsg. in Chlf.); *Benzoylderivat*, in Pyridin dargestellt, farblose Nadeln aus Chlf. + A., F. 200°; ferner *Triacontan*, $C_{30}H_{62}$, ein *Phytosterin*, $C_{27}H_{46}O + H_2O$, farblose Tafeln, F. 134°, Acetylderivat, farblose Blättchen, F. 121°, und Fette, aus denen Linol-, Linolen-, Palmitin-, Stearinsäure, *Cluytinsäure*, $C_{21}H_{42}O_2$ (Journ. Chem. Soc. London 103. 1283; C. 1913. II. 1414) und Cerotinsäure erhalten wurden. Der swl. Anteil des äth. Harzextraktes scheint Melissinsäure oder ein niederes Homologes zu sein. — Der alkoh. Extrakt der Droge oder reines Solangustin haben nach H. H. DALE keine nachweisbare physiologische Wrkg. (Journ. Chem. Soc. London 105. 559—76. März. London. The Wellcome Chem. Research Labb.) FRANZ.

Em. Perrot, Fetthaltige Samen von Dumori und Djavé. Aus einem Werk von I. J. Fournier, CLERMONT-FERRAND, 1913, werden auszugsweise einige Angaben über die nachstehenden Sapotaceensamen und deren Fette mitgeteilt. — *Dumoria Heckelli* A. Chev. Die im Mittel 23,10 g schweren Samen der Früchte des an der Elfenbeinküste einheimischen Baumes enthalten einen im Mittel 7,87 g schweren Kern, der durch Extraktion 53,25% eines halbfesten, weißen Fettes von süßem Geschmack und schwach aromatischem Geruch liefert. D.¹⁵ 0,909, F. 42°, E. 36,1°, Refraktometerzahl bei 50° = -35, bei 45° = -34, SZ. 50, VZ. 192, Jodzahl 49,8, REICHERT-MEISSLSche Zahl 2,34, HEHNERsche Zahl 96,39. Die unl. Fettsäuren zeigen den F. 50,8°, den E. 38,2°, die Jodzahl 45,8. Der Ölkuchen ist giftig, saponinhaltig, er ist reich an N-Substanz u. Kali, aber arm an P₂O₅. — *Baillonella toxisperma* Pierre. Die Samen sind bereits unter dem Namen Djavé bekannt; sie wiegen im Mittel 11,10 g u. enthalten einen 7,85 g schweren Kern, der 56,64% eines weißen, aromatischen Fettes liefert. D.¹² 0,916, F. 44,4°, E. 38,8°, Refraktometerzahl bei 50° = -17, SZ. 53,3, VZ. 190, Jodzahl 58,6, REICHERT-MEISSLSche Zahl 2,64, HEHNERsche Zahl 93,9. Die unl. Fettsäuren zeigen den F. 49°, den E. 43,5°, die Jodzahl 60,96. Der Ölkuchen ist gleichfalls saponinhaltig und giftig. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 21. 173-76. März.) DÜSTERBEHN.

Wunschendorff, Zusammensetzung der Bockshornsamen und ihrer Asche. Die Samen enthalten 5,43% W., 7,36% Fett, 40,72% Stärke u. Zucker, ber. als Glucose, 4,627% Gesamt-N, daraus berechnet 28,918% N-Substanz u. Eiweißstoffe, 13,12% Cellulose, 3,0038% Asche. Durch PAe. werden den Samen 7,588%, durch Ä. 0,806%, durch Aceton 2,835%, durch A. 9,958%, durch W. 20,228% Extraktivstoffe entzogen. Die Asche enthält 5,81% Cl, 14,194% P₂O₅, 7,087% SO₃, 4,759% SiO₂, 2,2041% Fe₂O₃, 8,374% CaO, 7,123% MgO, 33,710% K₂O, 5,304% Na₂O, Spuren von MnO u. 11,4349% Rest (nicht bestimmt). (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 345 bis 346. 1/4. Algier.) DÜSTERBEHN.

J. L. Vidal, Über die Anpassung der Weinrebe an die durch das Schneiden zu verschiedenen Zeiten geschaffenen Lebensbedingungen und ihre Folgen auf die Entwicklung der Reservekohlenhydrate. Durch das Schneiden der Reben (Entfernen der Ranken) bemerkt man eine Verminderung der Reservestoffe, welche eine die Knospung verzögernde physiologische Rk. zur Folge hat. Die Ranken u. Blätter der spät geschnittenen und spät treibenden Pflanzen enthalten bis nach der Blüte eine reichlichere Menge Kohlenhydrate, welche in den Wurzeln sich trotz eines rascheren Wachstumes nicht schneller erschöpfen. Der Assimilationsapp. der spät geschnittenen Pflanze scheint also in der Zeiteinheit eine größere Menge Kohlenhydrate zu fixieren. Zweimaliges Schneiden, ebenso wie sehr spätes Schneiden hat eine sehr unregelmäßige Ernährung und Entw. zur Folge. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 881-84. [23/3.*]) GUGGENHEIM.

William Alexander Osborne und Hilda Estelle Kincaid, Osmotische Erscheinungen des Eigelbs. Das Verhalten des Eidotters sollte zur Illustrierung des osmotischen Verhaltens von roten Blutkörperchen dienen. Wird ein unverletztes Eigelb in destilliertes W. geworfen, so schwillt es langsam, sein Inhalt wird wolkig, u. die Membran platzt schließlich. In 0,9%ig. Kochsalzlg. ist keine Veränderung zu beobachten, während das Eigelb in Glycerin zusammenschrumpft und runzelig wird. Soweit stimmt also das Verhalten des Eigelbs mit dem der Erythrocyten überein. In 10%igen oder höher %igen NaCl-Lsgg. dagegen tritt wieder Erwärmen kein Schrumpfen ein, sondern ein Anschwellen. Da natürlich das Lecithoprotein des Eidotters in starken Salzlösungen l. ist, so geht es nur sehr schwer

durch die Vitellinmembran durch. Bei einer 50%ig. CaCl_2 -Lsg. tritt hingegen wieder Schrumpfung ein wegen der Exosmose des W. aus dem Eigelb. Vf. beschreibt noch das Verhalten des unverletzten Eidotters gegen $\bar{\text{A}}$, Chlf., CS_2 , A., PAe., Bzl., Aceton, Olivenöl und Harnstofflsg. $\bar{\text{A}}$, Chlf., CS_2 , PAe., Bzl. verhalten sich ähnlich, indem eine allmähliche Diffusion des Dialysierungsmittels durch die Membran nach ihnen stattfindet, die gelegentlich zum Bersten der Membran führt; die A.- u. Acetonlsgg. färben sich langsam, während die isotonische Harnstofflsg. zur Schwellung führt. (Biochem. Journ. 8. 28—29. Februar 1914. [21/11. 1913.] Physiological Lab. University of Melbourne.)

FRANCK.

Georg Eisner und Ulrich Friedemann, *Über das Verhalten sensibilisierter Blutkörperchen gegenüber physikalisch-chemischen Einflüssen*. Sensibilisierte Rinderblutkörperchen werden durch Schwermetallsalze, besonders Kupfer- und Zinksalze, leichter agglutiniert als n. oder mit n. Kaninchenserum sensibilisierte Blutkörperchen. Diese Unterschiede können mehr als das hundertfache betragen. Sie sind auch empfindlicher gegenüber dem Einfluß von NaOH , NH_3 u. Pyridin als n. oder mit n. Kaninchenserum sensibilisierte Blutkörperchen. Bei SS. wurden keine Differenzen zwischen n. und sensibilisierten Blutkörperchen beobachtet. Amboceptor-mengen, die an der Grenze des hämolytischen Nachweises stehen, können noch mit der CuSO_4 -Methode nachgewiesen werden; diese dürfte geeignet erscheinen, zum Nachweis von Zellantikörpern ausgebaut zu werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. 21. 520—28. 14/3. [25/2.] Berlin. Bakteriolog. Abtlg. d. Städt. Krankenh. Moabit.)

PROSKAUER.

Ernst Nathan, *Über die Beziehungen der Komponenten des Komplements zu den amboceptorbeladenen Blutkörperchen*. Beim Digerieren von Cobraserum mit amboceptorbeladenen roten Blutkörperchen in der Wärme tritt eine erhebliche Bindung der beiden im Cobraserum enthaltenen Komplementfraktionen (Mittelstück und Endstück) ein. Im Gegensatz dazu bleibt das wirksame Prinzip des Cobraserums in der Kälte durch die amboceptorbeladenen Blutkörperchen fast vollständig unbeeinflusst. Bei hinreichend starkem Überschuß an Amboceptor wird auch in der Kälte das Cobraserum durch Behandlung mit amboceptorbeladenen Blutkörperchen funktionsfähig; augenscheinlich findet hierbei eine isolierte Mittelstückbindung statt. Auch das im inaktiven Schweineserum enthaltene, zusammen mit Cobraserum zur Hämolyse führende Agens von sensibilisierten roten Blutkörperchen wird nicht gebunden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. 21. 259—76. 14/3. [19/2.] Frankfurt a/M. Inst. f. exper. Therap.)

PROSKAUER.

V. Dungern, *Über Assoziation bei der Produktion von Antikörpern*. Bei Kaninchen, die gleichzeitig mit Plasma von Maja und Octopus vorbehandelt waren, trat auf die Einspritzung von Majaplasma hin auch Octopuspräcipitin auf, obgleich keine gemeinschaftlichen Antigene vorhanden waren. Es scheint bei der Vorbehandlung eine Assoziation der beiden spezifischen Prozesse stattgefunden zu haben. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. 21. 326—30. 14/3. [21/2.] Hamburg. Aus der zool. Stat. Neapel.)

PROSKAUER.

C. H. Browning und T. J. Mackie, *Studien über die Komplementwirkung mit spezieller Beziehung zur Fraktionierung des Komplements mittels Ammoniumsulfat*. Das hämolytische Komplement vom Meerschweinchenserum wurde durch Ammoniumsulfat fraktioniert gespalten und das Mittelstück und Endstück nach der CO_2 -Methode gewonnen. Bei der Fraktionierung des ganzen Serums enthält der Pseudoglobulinanteil zuweilen das ganze Komplement; in anderen Fällen war der Zusatz

des Albumins notwendig zur Entw. der Komplementwrkg. des nativen Serums. Albumin und Euglobulin wirken jedes an und für sich gar nicht, jedoch übt das Gemisch dieser Bestandteile eine gewisse Komplementwrkg. aus. Bei der Fraktionierung des Mittel- und Endstückes durch Ammoniumsulfat wurde das ganze Euglobulin u. eine kleine Menge von Pseudoglobulin im Mittelstück gefunden; das Endstück enthielt das ganze Albumin und den größten Teil des Pseudoglobulins. Die Bedeutung dieser Befunde für die verschiedenen Theorien der Konstitution des Komplements wird besprochen. — Die Serumkieselsäurehämolysen beruht auf dem Gehalt des Serums an hämolytischem Komplement. Es besteht ein gewisser Parallelismus zwischen der Giftigkeit verschiedener Seren auf mit Immunkörper sensibilisierten und gekieselten Blutkörperchen. Die Fällung eines Gemisches von Serum- und Kieselsäure durch CO_2 bewirkt den Übergang der ganzen Cobragift aktivierenden Kraft des Serums in das Präcipitat.

Die hämolysbefördernde Wrkg. von Serum auf Gemischen verschiedener Di- und Triphenylmethanfarbstoffe (Brillantgrün usw.) u. Blutkörperchen beruht nicht auf Komplement. Die Dialyse des nativen Serums gegen Leitungswasser, sowie die Dialyse des durch Sättigung mit Ammoniumsulfat gefällten Serums führt zu einer erheblichen Verminderung der Deviability des Komplements, ohne daß eine Verminderung der hämolytischen Kraft eintritt. Diese letztere u. die Deviability scheinen also zwei verschiedene Funktionen des komplementhaltigen Serums zu sein. — Eingefrorenes Komplement behält seine hämolytische Dosis, sowie seine Deviability lange unverändert bei. Diese Methode läßt sich zur Gewinnung eines Standardkomplements verwenden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Tl. 21. 422—46. 14/3. [16/2.] Glasgow. Patholog. Lab. d. Univ.) PROSKAUER.

Sigismund Blaha, *Beitrag zur Kenntnis des Fettes vom Wasserhuhn (Fulica atra); der Grund des eigentümlichen Geruches und Geschmackes des Fleisches dieser Tiere.* Wasserhuhnfett, gewonnen durch Ausschmelzen von Unterhautbindegewebe und Darmgekröse bei 30° , bildet ein hellgelbes, weiches Fett, welches sich nach einiger Zeit in einen weißen, festen und einen gelben, fl. Anteil scheidet. Geruch und Geschmack sind eigentümlich widerlich und erinnern sehr an Süßlardellen. SZ. 10,21—10,4, VZ. 193,8, REICHERT-MEISZLSche Zahl 2,29—2,66, HEHNERSche Zahl 95,1—95,3, Jodzahl 104,8—105,1, Jodzahl der Fettsäuren 84,5—96,9, Acetylzahl der Fettsäuren 19,5—20,1, Acetylverseifungszahl 212,2—212,7, Cholesterin 1,31%. Das zum Vergleich herangezogene *Muskelfett* hatte VZ. 189,5—189,9, Jodzahl 111 bis 114. Es ergab sich kein Anhaltspunkt dafür, daß der eigentümliche Geruch und Geschmack der Wasserhühner in der Beschaffenheit der Fette zu suchen wäre, vielmehr ist die Annahme berechtigt, daß dieselben durch die Anwesenheit von flüchtigen Basen im Fleische bedingt werden. Es gelang denn auch, nach näher beschriebenen Verf. aus dem Prod. der Wasserdampfdestillation *Monomethylamin* (12 mg auf 1 kg Fleisch) zu isolieren, identifiziert als Pt-Doppelsalz. (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 456—64. 17/3. [15/2.] Wien. Lab. f. med. Chemie der tierärztl. Hochschule.) GRIMME.

Leroy S. Palmer und C. H. Eckles, *Carotin; der wichtigste natürliche gelbe Farbstoff des Milchfettes; seine Beziehungen zum Pflanzencarotin und zum Carotin des Körperfettes, des Corpus luteum und des Blutserums. I. Die chemische und physiologische Beziehung des Pigmentes des Milchfettes zum Carotin und zum Xanthophyll der grünen Pflanzen.* Butterfett wurde mittels 20%ig. alkoh. KOH verseift, die Seife in W. gel., mit Ä. ausgeschüttelt, der Ä. verdampft u. das resultierende Pigment hinsichtlich seiner Löslichkeitsverhältnisse, seiner Adsorptionsfähigkeit gegenüber CaCO_3 und spektroskopisch verglichen mit Carotin u. Xanthophyll aus

Alfalfaheu und aus Möhren. Es zeigte sich, daß das Pigment des Butterfettes ein Gemisch von *Carotin* u. *Xanthophyll* darstellt. Die Farbstoffe werden nicht etwa im Organismus der Kuh aufgebaut, sondern sie entstammen der Nahrung u. gehen aus dieser in das Milchfett über. Wurde carotin- und xanthophyllarme Nahrung an Kühe verfüttert, so nahm der Pigmentgehalt des Butterfettes ab; wurde alsdann carotin- u. xanthophyllreiche Nahrung verabfolgt, so stellte sich der ursprüngliche Pigmentgehalt des Fettes alsbald wieder her. (Journ. of Biol. Chem. 17. 191—210. März. University of Missouri.) HENLE.

Leroy S. Palmer und C. H. Eckles, *Carotin. II. Die Pigmente des Körperfettes, des Corpus luteum und der Hautsekretion der Kuh.* In der im vorstehenden Referat angegebenen Weise ließ sich nachweisen, daß auch das Pigment, welches im Körperfett, im Corpus luteum und in der Hautsekretion der Kuh enthalten ist, ein Gemisch von *Carotin* mit Xanthophyllen darstellt. Eine Kuh, welche nach längerem Fasten mit carotin- und xanthophyllreicher Kost ernährt wurde, besaß nach Ablauf der Versuchszeit intensiver gefärbtes Körperfett als eine andere Kuh, die ebenfalls gefastet und sodann carotin- und xanthophyllarme Nahrung erhalten hatte. (Journ. of Biol. Chem. 17. 211—21. März. University of Missouri.) HENLE.

Leroy S. Palmer und C. H. Eckles, *Carotin. III. Das gelbe Lipochrom des Blutserums.* Auch das im Blutserum der Kuh enthaltene gelbe Pigment erwies sich als ein Gemisch von *Carotin* mit geringen Mengen Xanthophyll. Das Blutserum von Kühen, die mit carotin- und xanthophyllreicher Kost ernährt wurden, zeigte einen höheren Gehalt an Carotin als das Serum von Kühen, denen carotin- und xanthophyllarme Nahrung verabfolgt war. Das Carotin scheint im Blut an ein Albumin gebunden zu sein, welches *Carotoalbumin* genannt werden soll; für diese Annahme spricht der Umstand, daß das Carotin aus dem Serum durch Lösungsmittel, in denen es ll. ist, nicht herausgezogen werden kann, daß vielmehr vor der Extraktion eine Behandlung des Serums mit A. zwecks Zerstörung der Albumin-Carotinbindung erforderlich ist. (Journ. of Biol. Chem. 17. 223—36. März. University of Missouri.) HENLE.

Leroy S. Palmer und C. H. Eckles, *Carotin. IV. Das Schicksal des Carotins und der Xanthophylle während der Verdauung.* Es wurde die Einw. verdauender Fll. auf Carotin und Xanthophyll aus grünen Pflanzen studiert; ferner wurden die pigmenthaltigen Extrakte aus dem Inhalt verschiedener Stellen des Darmtrakts einer Kuh untersucht, u. endlich wurden die Faeces einer mit Möhren gefütterten Kuh auf ihren Gehalt an Carotin u. Xanthophyll analysiert. Die Verss. sprechen für die Annahme, daß das Vorherrschen des Carotins gegenüber dem Xanthophyll im Fett der Kuh durch größere Widerstandsfähigkeit des Carotins gegen die verdauenden Prozesse zu erklären ist. (Journ. of Biol. Chem. 17. 237—43. März. University of Missouri.) HENLE.

Leroy S. Palmer und C. H. Eckles, *Carotin. V. Die Pigmente des menschlichen Milchfettes.* Im Fett der menschlichen Milch wurden *Carotin* u. *Xanthophylle* nachgewiesen, und zwar waren letztere in annähernd gleicher Menge zugegen wie Carotin. (Journ. of Biol. Chem. 17. 245—49. März. University of Missouri.) HENLE.

Leroy S. Palmer und Leslie H. Cooledge, *Lactochrom, das gelbe Pigment der Milchmolke; seine wahrscheinliche Identität mit Urochrom, dem spezifischen gelben Pigment des normalen Harns.* Nach der von BLYTH (Journ. Chem. Soc. London 1879. 530) angegebenen Methode wurde *Lactochrom* aus Milchmolke isoliert. Das-

selbe erwies sich durch seine Löslichkeitsverhältnisse und durch seine chemischen und spektroskopischen Eigenschaften als identisch mit *Urochrom*. (Journ. of Biol. Chem. 17. 251—63. März. University of Missouri.) HENLE.

E. Salkowski, *Über die Bindungsformen des Schwefels im Harn*. In der vorliegenden Abhandlung wird hauptsächlich das V. von Thiosulfat im Harn, besonders bei mit Weißkohl gefütterten Kaninchen, behandelt, und es wird der Nachweis und die Best. des Thiosulfats im Harn eingehend besprochen und ein geeigneter Arbeitsgang dafür angegeben. Die wesentlichsten Resultate werden folgendermaßen zusammengefaßt:

Der Harn der Kaninchen enthält bei Fütterung mit Weißkohl regelmäßig eine beträchtliche Menge *Thiosulfat*, ferner in Bestätigung der Angaben von RUBNER (Arch. f. Hyg. 19. 117) Spuren von *Mercaptan*. Der Schwefel des Thiosulfats verhält sich zum Schwefel der Sulfate (Ätherschwefelsäure einbegriffen) wie 1:2,97 bis 1:1,82. — Der Harn ist bei Fütterung mit anderen Futtermitteln, namentlich aber mit Mohrrüben, frei von Thiosulfat und Mercaptan. — Beim Erhitzen von thiosulfatfreiem Harn mit Silbernitratlg. bildet sich stets eine bestimmbare Menge Schwefelsilber. Der Schwefel abspaltende Körper kommt auch in thiosulfathaltigem Harn neben Thiosulfat vor. Er ist vermutlich Cystin oder ein Cystinderivat. — Der sogenannte *neutrale Schwefel* besteht aus einem Anteil, welcher mit sd. Silberlg. Schwefelsilber bildet — man könnte diesen Anteil vielleicht Cystinschwefel oder Silberschwefel nennen — und einem anderen Anteil, welcher von kochender Silberlg. nicht angegriffen wird. — Der sogenannte neutrale Schwefel ist der Regel nach aus der Differenz zwischen Gesamtschwefel und Sulfatschwefel zu ermitteln, bei thiosulfathaltigen Harnen ergibt diese Best. aber nicht den neutralen Schwefel im engeren Sinn, sondern die Summe des neutralen Schwefels und Thiosulfatschwefels, welche der Vf. Nichtsulfatschwefel zu nennen vorschlägt in Analogie mit dem Ausdruck „Nichteiweißstickstoff“.

Da die ohne besondere Vorsichtsmaßregeln hergestellten Harndestillate stets — auch bei Menschenharn — mehr oder weniger schwefelige S. enthalten, muß dieser Umstand beim *Nachweis* und mehr noch bei der quantitativen *Best.* der *Ameisensäure* berücksichtigt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 485—510. 17/3. [12/2.] Chem. Abt. Pathol. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

B. Dörr und B. Pick, *Eiweißantigene ohne Artspezifität im normalen Harne des Menschen und verschiedener Tiere*. Durch Immunisierung von Kaninchen mit n. Pferde- oder Menschenharn erhält man präcipitierende Immunsere. Das Pferdeharnantiserum präcipitiert auch Hundeharn, ein Menschenharnantiserum auch Kaninchen-, Pferde- und Hundesera; die Präcipitogene der n. Harne sind also nicht artspezifisch. Ein Menschenharnantiserum reagiert nicht mit Menschenserum, wohl aber geben sehr hochwertige Präcipitine für Menschenserum mit n. Menschenharnen schwache Ndd. Wahrscheinlich beruht diese Erscheinung auf einer Gruppenreaktion. Menschen- und Tierharne können dialysable Stoffe enthalten, welche die Präcipitation hemmen. Da die Harnpräcipitogene nicht dialysabel sind, so erhöht die Dialyse die Präcipitierbarkeit solcher Harne. Die Präcipitogene des n. Menschenharnes werden durch Kochen zerstört. Die Permeabilität des Nierenfilters für Bluteiweiß hat auf den Gehalt an nichtspezifischem Präcipitogenen keinen Einfluß. Ein Menschenharnantiserum reagiert nur mit dem Extrakt menschlicher Niere, nicht aber mit den Extrakten anderer Organe. Die quantitativen Verhältnisse machen es wahrscheinlich, daß die Präcipitogene der n. Harne in den Nierenzellen entstehen, vielleicht aus dem Eiweiß des Blutplasmas. (Ztschr. f.

Agnes Ellen Porter, *Über das Verhalten von Trypsin in Gegenwart eines spezifischen Niederschlags.* (Vgl. S. 1589.) Verfasserin setzt ihre Unterss. über die Auffindung eines Komplementersatzes zur Erkennung des Antikörpers am *Trypsin* fort. *Trypsin* wird in Ggw. von 10%ig. Ochsen Serum nur zum Teil in seiner Wrkg. gehemmt. Es wird aber vollständig durch den Nd. gebunden, der in 10%ig. Ochsen Serum durch Sättigung mit CO₂ entsteht, und die Entfernung dieses Nd. ist identisch mit der Entfernung des Ferments. Das Ferment wird zum Teil durch die Ggw. von Proteinen aus dem Nd. wieder frei gemacht, namentlich in Lsgg. Diese Wiederherstellung der Wirksamkeit durch Proteine in Lsg. reicht nicht aus, um den Unterschied zwischen der Hemmung in 10%ig. unbehandeltem Ochsen Serum und der in 10%ig. gefälltem Ochsen Serum zu erklären. In Ggw. eines spezifischen Nd. (immunes Kaninchenserum und Eiereiweiß) wird *Trypsin* stärker gehemmt als durch immunes Serum allein oder durch Normalserum + Eiereiweiß. Dies ist besonders der Fall, wenn *Trypsin* mit festem Protein nachgewiesen wird, jedoch auch bei Anwendung von Protein in Lsg. Innerhalb der aus den Verss. sich ergebenden Einschränkungen kann die *Trypsin*absorption zur Auffindung des Antikörpers dienen. (Biochem. Journ. 8. 50—58. Febr. 1914. [17/12. 1913.] Royal College of Physicians Lab. Edinburgh.)
FRANCK.

W. Stawraky, *Zur Frage nach der fermentativen Tätigkeit des Blutes und der Gewebe bei Pankreasexstirpation.* I. Mitteilung. *Über das Antitrypsin.* Es wird der Antitrypsingehalt des Serums bei Hunden zu verschiedener Zeit nach Pankreasexstirpation verfolgt u. der Antitrypsingehalt in den Organen der zu verschiedener Zeit durch Blutentnahme getöteten Versuchstiere bestimmt. Die Verss., welche auch Unterss. zur Aufklärung der Antitrypsinnatur einschließen, hatten folgende Resultate:

1. Die fermentativen Eigenschaften des Antitrypsins sind nicht widerlegt. —
2. Das Antitrypsin des Blutes wird in Verdünnungen von 1 : 10, 1 : 100 u. 1 : 500 bei 68° im Laufe einer Stunde vollständig inaktiviert. —
3. Die Inaktivierung des Antitrypsins bei einer Temp. von 73° und höher oder durch Aufkochen der Lsg. führt zu Trübungen und zur vollständigen Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Lsg. und zu dadurch bedingten Fehlschlußfolgerungen. —
4. Das Antitrypsin ist nicht dialysabel und gehört deshalb zu den Kolloiden. —
5. Bei pankreaslosen Hunden findet bei Fett- u. Lipoidzunahme Antitrypsinverminderung statt. —
6. Nichts spricht für die Auffassung des Antitrypsins als einer Lipoidweißverb. —
7. Unter dem Einfluß der Pankreasexstirpation findet bei Hunden eine kurz nach der Operation beginnende Abnahme der hemmenden Eigenschaft des Blutes u. aller Organe statt, welche ihr Maximum zum Schluß des Lebens erreicht, aber nicht vollständig verschwindet. —
8. Der Reiz zur Antitrypsinbildung wird vom *Trypsin* gegeben; von nicht geringerer Bedeutung sind offenbar das Leukoferment und die Gewebsproteasen. Das Antitrypsin ist ein Reaktionsprod. des Organismus gegen diese proteolytischen Fermente und müßte als *Antitryptase* (OPENHEIMER) bezeichnet werden. —
9. Bei Gelbsucht findet nur in den ersten Tagen eine bald vorübergehende Antitrypsinsteigerung des Serums statt. —
10. Die Unterkieferspeicheldrüse (Gland. submax.) zeigt im Vergleich zu den anderen Organen auffallend starke hemmende Eigenschaften gegen die verdauende Wrkg. des *Trypsins*. (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 381—407. 17/3. [2/2.] Chem. Lab. Kaiserl. Inst. f. exp. Medizin St. Petersburg.)
BLOCH.

R. H. Jesse, *Die Zusammensetzung von unlöslichen Gasen, gebildet bei der Zersetzung von organischer Substanz*. Die Ursachen einer Gasexplosion in einem Faulraum von Highland-Park (Illinois) gaben Veranlassung, die Zus. der Gase mit der in anderen Tanks entstehenden zu vergleichen. Der *Methangehalt* betrug in dem betreffenden Faulraum 85%, in den damit verglichenen Tanks 70—73%. Weiterhin wurden die von anderen Forschern erhaltenen Ergebnisse untereinander verglichen; die Zus. der Gase ist anscheinend, besonders was den Stickstoff und die Kohlensäure anbelangt, sehr schwankend. Vf. gibt die Methode des Auffangens der Gase an und beschreibt deren Analyse; die Resultate werden in Tabellen und graphisch angegeben. Der Prozeß der Zers. besteht einmal in einer Hydrolyse der komplexen Eiweißkörper, die sowohl peptonisiert, als auch zu Aminosäuren, Leucin, Tyrosin und aromatischen Verbb. abgebaut werden. Bei diesem Prozesse findet keine Gasentw. statt. Ferner werden die Aminosäuren in Fettsäuren oder aromatische SS. umgewandelt, wobei sich N und NH₃ bilden. Die beim Zerfall des Eiweißes entstehenden SS. werden unter Entw. von H und CH₄ noch weiter abgebaut zu einfachen SS. Der Harnstoff wird zu CO₂ und Ammoniak, das sich in das Carbonat verwandelt; Cellulose geht unter Entw. von CO₂, H oder CH₄ in Fettsäuren über. Die Stärke, Zucker und Gummiarten werden zu Buttersäure und Milchsäure umgewandelt, wobei sich ebenfalls, neben W., CO₂ u. H bildet. Außerdem wird Fett aerob zers., und H₂S und Mercaptan aus den organischen Schwefelverbb. gebildet. (University of Illinois, Bulletin 9. 47—61. 25/3. 1912. Sep.)

PROSKAUER.

J. J. R. Macleod und R. G. Pearce, *Weitere Beobachtungen über die Geschwindigkeit des Verschwindens von Zucker aus dem Blut eingeweidefreier Tiere*. Es werden Verss. beschrieben ähnlich denen, über welche vor kurzem (Amer. Journ. Physiol. 32. 184; C. 1913. II. 599) berichtet worden ist. Die Ergebnisse sind die gleichen wie die der früheren Verss. (Amer. Journ. Physiol. 33. 378—81. 2/3.)

HENLE.

J. H. Robertson, *Der Einfluß der Geschwindigkeit des Harnflusses auf die Harnsäuresekretion*. Es wurde die Geschwindigkeit des Harnflusses und der Gehalt des Harns an Harnsäure bei Hühnern und Hunden bestimmt. Im allgemeinen wurde zwischen Geschwindigkeit des Harnflusses und Harnsäuregehalt des Harns ein gewisser Parallelismus beobachtet; worauf derselbe beruht, ließ sich nicht feststellen. (Amer. Journ. Physiol. 33. 324—34. 2/2. University of Toronto.)

HENLE.

Frank P. Underhill, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel*. Teil III. *Der Einfluß des Hydrazins auf den Glykogenvorrat im Organismus und auf die Zusammensetzung des Blutes*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 10. 159. 271; C. 1911. II. 1702. 1950.) Es wurde der Glykogengehalt der Leber und der Muskeln und der Gehalt des Blutes an Trockensubstanz, Zucker u. Asche bei hydrazinisierten u. bei normalen Hunden bestimmt. Der Glykogengehalt der Leber der hydrazinisierten Hunde war gleich Null; der Glykogengehalt der Muskeln der hydrazinisierten Hunde war geringer als der der Muskeln der normalen Hunde. Der Gehalt des Blutes an Trockensubstanz war bei den hydrazinisierten Hunden höher als bei den normalen, der Gehalt an Zucker niedriger. (Journ. of Biol. Chem. 17. 293—94. März. New Haven, Connecticut. YALE University.)

HENLE.

Frank P. Underhill, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel*. Teil IV. *Zeigen Hydrazinderivate die typische Hydrazinwirkung betreffend den Gehalt des Blutes an Zucker?* Es wurde die Einw. der subcutanen Injektion von Methylhydrazin, Phenylhydrazin, Methylphenylhydrazin, Diphenylhydrazin und Semicarbazid auf den Zuckergehalt des Blutes von Hunden untersucht. Eine Herabsetzung des Zucker-

gehalts wie unter der Einw. von Hydrazin selbst (UNDERHILL, FINE, Journ. of Biol. Chem. 10. 271; C. 1911. II. 1950) erfolgte unter dem Einfluß der genannten Substanzen nicht. (Journ. of Biol. Chem. 17. 295—98. März. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Frank P. Underhill und A. L. Prince, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel*. Teil V. *Das Verschwinden von Zucker aus Lösungen, die das Herz des normalen Kaninchens oder fastender und hydrazinisierten Tiere durchströmen*. Isolierte Herzen von normalen u. von hydrazinisierten Kaninchen wurden mit dextrosehaltiger LOCKE'scher Lsg. durchströmt, und es wurde das Verschwinden des Zuckers aus diesen Lsgg. stündlich ermittelt. Eindeutige Resultate hat die Unters. nicht ergeben. (Journ. of Biol. Chem. 17. 299—304. März. New Haven, Connecticut.) HENLE.

A. I. Ringer, *Die Chemie der Zuckerbildung im Organismus*. VII. *Das Schicksal der Brenztraubensäure beim Stoffwechsel*. (Forts. von S. 1203.) Vf. bleibt gegenüber P. MAYER (Biochem. Ztschr. 55. 1; C. 1913. II. 1420) bei seinen früheren Angaben und weist aus seinen früheren Verss. nach, daß Brenztraubensäure ihre glucogenetischen Eigenschaften deshalb besitzt, weil bei ihrem intermediären Stoffwechsel Acetaldehyd und Milchsäure gebildet werden. (Journ. of Biol. Chem. 17. 281—85. März. Philadelphia.) HENLE.

Hans Euler und K. G. Dernby, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung und Bildung der Enzyme*. XI. Mitteilung. (X. Mitteilung vgl. S. 1099). EULER hat in früheren Veröffentlichungen gezeigt, daß durch Vorbehandlung von Hefe mit zuckerhaltigen Nährsgg. die Inversionsfähigkeit der Hefe bedeutend gesteigert wird, was vermutlich auf einer Erhöhung des Invertasegehaltes beruht. Die Enzyymbildung ist unabhängig von der Natur des Zuckers. Die vorliegende Arbeit der Vf. bezweckt die Ermittlung, ob unter der gleichen Vorbehandlung auch andere Enzymrkk. eine Verstärkung erfahren. Da in bezug auf die Nucleinsäurespaltung ein positives Resultat erhalten war, so wird das Hauptaugenmerk zunächst auf die *Entw. der proteolytischen Enzyme* gerichtet, wobei an erster Stelle die Abspaltung von Aminostickstoff u. gel. N in plasmolysierter Hefe unter Einw. der proteolytischen Enzyme in Betracht kommt.

Versuchsmethodik. Zu allen Verss. diente plasmolysierte Hefe. Die Plasmolyse wurde in der Weise ausgeführt, daß je 10 g gewaschene und abgepreßte Brauereihefe mit 10 cem Glycerin 3 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen wurden. Versetzen der verflüssigten M. mit 10 cem Chlf.-Wasser und 50 cem W., nach Verschuß mit Watte im Thermostaten von 37° halten. Nach gewisser Zeit wird die Rk. durch Zusatz von einigen Tropfen Eg. u. Eintauchen in sd. W. abgebrochen. Hierdurch werden die Enzyme abgetötet und Eiweiß koaguliert. Fl. auf 100 cem auffüllen, filtrieren u. im Filtrat einerseits Gesamt-N nach KJELDAHL, andererseits Amino-N nach JESSEN-HANSEN (vgl. ABDERHALDENS Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden, 6. 270) bestimmen. In der Ausgangshefe wurde außerdem N nach KJELDAHL und der Gehalt an Trockensubstanz bestimmt. Es ergab sich, daß die Konzentration des Glycerins von tiefem Einfluß auf die Eiweißhydrolyse ist. Bei Zugabe von nur 10 cem W. zur Glycerinmischung betrug die Hydrolyse 16%, bei Zugabe von 60 cem W. 70%. Dagegen scheint die Dauer der Plasmolyse ohne besonderen Einfluß zu sein. Oxydationsmittel (KNO₃, KClO₃, H₂O₂) bewirken eine geringfügige Erhöhung der Endotryptasewrkg., dagegen wirken Antiproteasen (Hefepreßsaft) merkbar hemmend auf die Autoproteolyse.

Einfluß der Vorbehandlung auf die Wirkung der Endotryptase. Die Vorbehandlung geschah in der Weise, daß 15 g Hefe auf 1500 cem LINDNER'Scher Nähr-

lsg. (0,25 g $MgSO_4$, 5,00 g H_2KPO_4 , 4,00 g Asparagin und 20,00 g Rohrzucker im Liter) geimpft wurden. Nach 48 Stdn. Hefe abfiltrieren, waschen und auf Ton trocknen. Es ergab sich, daß die Endotryptasewrkg. durch die Vorbehandlung bedeutend erhöht wird (36%), der Gehalt an Endotryptase steigt deutlich, die Temp. der Vorbehandlung ist ohne Einfluß. Das Ansteigen der tryptischen Wrkg. ist von einem starken Abfall der Gärkraft begleitet. Im Gegensatz zu IWANOW (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 464; C. 1904. II. 1331) wurde konstatiert, daß die Phosphate keinen Einfluß auf den Verlauf der tryptischen Verdauung ausüben, ebensowenig konnten die Angaben EFFRONTs über die Wrkg. des NaF auf die Endotryptase bestätigt werden. — Die Vf. ziehen aus ihren Verss. folgende Schlüsse: Die Beschleunigung der enzymatischen Proteolyse ist als eine Enzyymbildung aufzufassen. Es ist jedoch auch denkbar, daß unter dem Einfluß der Vorbehandlung Eiweißkörper entstehen, die leichter als die älteren, bereits in der Hefe vorhandenen, gespalten werden und dadurch die größere Geschwindigkeit der B. freier Aminogruppen und l. N überhaupt veranlassen. — Ein Nachtrag bringt Verss. über den *Aminostoffwechsel während der Vorbehandlung von Hefe mit NaF*, die ergaben, daß in Ggw. von NaF aus der gärenden, NH_4 -haltigen Nährlsg. weniger N von der Hefe aufgenommen wird, als in NaF-freier Lsg. Gleichzeitig mit der Gärung wird also die N-Assimilation verzögert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 408—24. 17/3. [24/1.] Stockholm. Biochem. Lab. der Hochschule.) GRIMME.

William Salant und J. B. Rieger, *Der Einfluß des Kaffeins auf die Ausscheidung des Kreatins und Kreatinins*. Es wurde der Kreatin- u. Kreatiningehalt des Harns fastender und nichtfastender Hunde u. Kaninchen nach subcutaner Verabfolgung von Kaffein bestimmt. Nur bei fastenden Kaninchen ließ sich ein Einfluß des Kaffeins auf die Kreatinausscheidung feststellen, und zwar in dem Sinne, daß dieselbe gesteigert wurde. (Amer. Journ. Physiol. 33. 186—203. 1/1.) HENLE.

M. S. Petersen und H. S. Gasser, *Die Einwirkung chemischer Produkte der Muskeltätigkeit auf Frequenz und Kraft des Herzschlages*. Isolierte Katzenherzen wurden mit LOCKEScher Lsg. durchströmt, welcher Extrakt aus ermüdeten u. aus nichtermüdeten Katzenmuskeln zugesetzt war, und es wurde die Frequenz u. die Ausgiebigkeit des Herzschlages aufgezeichnet. Die Frequenz wurde durch die Ermüdungsprodd. nicht merklich beeinflußt, dagegen war die Kraft des Herzschlages unter der Einw. der Ermüdungsprodd. etwas gesteigert. (Amer. Journ. Physiol. 33. 301—12. 2/2. Univ. of Wisconsin.) HENLE.

Ralph S. Lillie, *Die die Zellteilung bei Secigeleiern unterdrückende Wirkung verschiedener Anästhetica*. Es wurden von verschiedenen Anästheticis die Konzentrationen bestimmt, welche erforderlich sind, um die Spaltung befruchteter Eier von *Arbacia punctulata* vollständig oder widerruflich zum Stillstand zu bringen. Es zeigte sich, daß gewisse Anästhetica (*Alkohole, Urethane, Chloralhydrat*) diese Wrkg. hervorbringen in Konzentrationen ähnlich denen, welche typische neuro-muskuläre Anästhesie bei *Arenicolalarven* erzeugen. Diese letztere steht in enger Beziehung zu Änderungen, welche die Plasmamembranen der reizbaren Elemente erfahren; Änderungen, die einen gesteigerten Widerstand gegen ändernde oder permeabilitätsteigernde Wrkgg. von Salzsgg. mit sich bringen. Die gleichen Verhältnisse scheinen bei der die Spaltung hemmenden Wrkg. der Anästhetica obzuwalten, da in Konzentrationen, welche die Zellteilung verhindern, die Anästhetica unbefruchtete Eier sowohl gegen die cytolytische, wie gegen die die Spaltung einleitende Wrkg. von Salzsgg. schützen. (Journ. of Biol. Chem. 17. 121—40. März.) HENLE.

Felix Boenheim, *Über die Einwirkung von Oxychinolin und einiger Derivate auf den Purinstoffwechsel.* Acetylsalicylsäure-8-oxychinolin, 8-Oxychinolinglycerinäther und Oxychinolinchlorhydrat wurden an Hunden auf ihren Einfluß auf Harnsäure- und Allantoinausscheidung geprüft. Kleine Dosen von Acetylsalicylsäure-8-oxychinolin erwiesen sich als wirkungslos, nach mittleren Dosen erscheint die Harnsäure etwas vermindert, die Allantoinmenge vermehrt, ebenso nach großen Dosen von 5 g, während nach 10 g am ersten Tag ein erheblicher Rückgang des Allantoins erfolgt. Toxische Wrkgg. wurden nicht beobachtet. 8-Oxychinolinglycerinäther bewirkte Vermehrung der Harnsäure- u. Verminderung der Allantoinausscheidung. Phenyleinchoninsäureäthylester verursacht geringe Verminderung der Harnsäure u. Steigerung des Allantoins, Oxychinolin Abnahme der Harnsäure und des Allantoins. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 15. 379—84. 16/3. Berlin. II. Med. Klinik d. Kgl. Charité.) GUGGENHEIM.

J. Zadek, *Über die Ursachen der Nitritvergiftung durch Bismutum subnitricum.* Auf Grund früherer Beobachtungen, sowie der anlässlich eines Falles von tödlicher Vergiftung mit Bismutum subnitricum neu beobachteten Tatsachen gelangte Vf. zu der Anschauung, daß für die Pathogenese der typischen Nitritintoxikation nicht allein quantitative Verhältnisse angeschuldigt werden können. Von prinzipiell ausschlaggebender Bedeutung sind stets jeweilig pathologische Fäulnis begünstigende Einflüsse im Magendarmkanal, die die Nitritresorption mit ihren Folgeerscheinungen fördern, u. schließlich die Beschaffenheit des zur Verwendung kommenden Präparates. In bezug auf letzteren Punkt konnte Vf. nachweisen, daß unter den im Handel vorkommenden Präparaten von Bismutum subnitricum bisweilen nitrithaltiges Wismut vorkommt, ein Umstand, der den Ausschluß dieser Substanz vom Handverkauf angebracht erscheinen läßt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 15. 498 bis 516. 16/3. Neukölln. Innere Abt. d. städt. Krankenhauses.) GUGGENHEIM.

William Salant, J. B. Rieger und E. L. P. Treuthardt, *Resorption und Schicksal des Zinns im Körper.* Kaninchen, Katzen, Hunden und Ratten wurde subcutan, intravenös und per os Zinn in Form von Sn-Tartrat verabfolgt; Harn u. Faeces der Tiere wurden auf ihren Gehalt an Zinn untersucht. In einigen Fällen wurden auch Mageninhalt, Darminhalt, Blut, Leber u. Haut analysiert. Die Vers. lehren, daß der Magen-Darmtraktus das Hauptorgan für die Eliminierung des Zinns ist und die Niere eine weniger hervorragende Rolle spielt. Die Eliminierung des Metalles erfolgt sehr langsam. (Journ. of Biol. Chem. 17. 265—73. März. Washington, Columbia. U. S. Department of Agriculture.) HENLE.

G. H. Whipple, *Fibrinogen. I. Eine Untersuchung betreffend seinen Ursprung und seine Zerstörung im Körper.* Es wurde der Fibrinogengehalt des Blutes von Hunden und Menschen unter normalen und pathologischen Bedingungen bestimmt. Der Fibrinogengehalt des normalen Hundebutes war wenig konstant u. schwankte zwischen 0,2 und 0,85%. Beim Menschen betrug der Fibrinogengehalt normalerweise 0,3—0,6%. Bei akuten Leberschädigungen war der Fibrinogengehalt stark herabgesetzt und zuweilen gleich Null. Auch bei chronischen Erkrankungen der Leber war der Fibrinogengehalt herabgesetzt. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, daß die Leber eine wesentliche Rolle bei der B. des Fibrinogens spielt. Bei Sarkomatose, Nephritis, Miliartuberkulose und anderen schweren Krankheiten kam es vor, daß der Fibrinogengehalt außerordentlich niedrig, aber die Leber völlig unverändert war. Die Anlegung einer ECKschen Fistel mit gleichzeitiger Abbindung der Arteria hepatica beeinflusste den Fibrinogengehalt des Blutes nicht. Bei gewissen aplastischen Anämien war der Fibrinogengehalt normal, wogegen das

Knochenmark völlige Aplasie zeigte. Die Verss. lehren, daß das Knochenmark mit der Fibrinogenbildung nichts zu tun hat, daß aber außer der Leber noch ein oder mehrere andere Organe an der Fibrinogenbildung beteiligt sein müssen. (Amer. Journ. Physiol. 33. 50—69. 1/1. Baltimore. JOHNS HOPKINS Medical School.)

HENLE.

E. W. Goodpasture, *Fibrinogen. II. Das Zusammenwirken der Leber und des Darms bei der Regeneration des Fibrinogens.* (Vgl. vorst. Ref.) Jungen Hunden wurde ihr Blut entzogen, u. statt dessen defibriniertes Blut anderer Hunde infundiert; von Zeit zu Zeit wurde alsdann der Fibrinogengehalt des Bluts der jungen Hunde bestimmt einmal unter im übrigen normalen Umständen, bei anderen Verss. nach Abbindung der Arteria hepatica, u. wieder bei anderen Verss. nach Abbindung des Darms. Die Abbindung der Arteria hepatica hatte eine merkliche Verzögerung in der Regeneration des Fibrinogens zur Folge; die Abbindung des Darms hatte die gleiche Wrkg., aber in noch ausgesprochenerem Maße. Die Fibrinogenbildung ist demnach das Werk der gemeinsamen Tätigkeit des Darms und der Leber; der Darm ist zur Regeneration des Fibrinogens nicht unbedingt erforderlich, trägt aber in wesentlichem Maße zu seiner raschen B. bei. (Amer. Journ. Physiol. 33. 70—85. 1/1. Baltimore. JOHNS HOPKINS Medical School.)

HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner und Siegfried Skrap, *Ist die Enzymtheorie der Gärung einzuschränken?* Nach M. RUBNER handelt es sich bei der Gärung um zwei verschiedene Vorgänge nebeneinander, um einen vitalen u. einen enzymatischen Zerfall des Zuckers; der ganz überwältigende Anteil soll auf Zellwrkg. beruhen. Vff. erachten die Beweisführung RUBNERS nicht für überzeugend. — Die Befunde bezüglich der Einw. von NaCl, bezw. Gerbsäure auf die Gärung bieten nichts Überraschendes; es handelt sich bei der Hefe um lebende Zellen, bei denen Ein- und Austritt von Stoffen durch die Zellmembran und die Plasmahaut geregelt werden, und der Gärungsvorgang spielt sich nur im Inneren der Zellen ab. Da Gerbsäure nicht in das Zellinnere eintritt, und Zymase nicht aus der Zelle heraus, so ist eine schädliche Einw. der Gerbsäure ausgeschlossen; nur bei Zertrümmerung der Zellen kann sie auf deren Inhalt einwirken. Daß ferner ein Zusatz von 12% NaCl die Gärung durch lebende Hefe verhindert, war vorausszusehen. Aber schon ein NaCl-Zusatz von 4% drückt die Gärung um etwa 38% herab; steigende Salzzusätze bewirken demnach keine sprungweise Änderung der Einw. In 12%ig. NaCl-Lsg. (bei gleichzeitiger Anwesenheit von 20% Rohrzucker) verliert Hefe 14—20% W. Hierdurch wird der Eintritt des Zuckers in das Zellinnere verhindert, und die Gärung unterbleibt, tritt jedoch wieder ein, wenn man den NaCl-Gehalt durch Zuckerlsg. auf 4% heruntersetzt; die Zymase war also erhalten geblieben.

Als Maßstab für die Gärwrkg. benutzt RUBNER die Gärwärme, welche auf mikrocalorimetrischem Wege in WEINHOLD- oder DEWAR-Kölbchen u. in Thermostaten direkt an Thermometern abgelesen wird. Wegen der hohen Temp. (30 bis 38°) benutzt RUBNER für seine Verss. Oberhefe, trotzdem sich diese zum Nachweis der Zymasewrkg. wenig eignet. Die Einwände gegen die Kohlensäureverlustmethode sind unbegründet. Sämtliche Wägungen erfolgen nur auf Zentigramme genau; da bei 22° gearbeitet wird, ist ein Erkaltenlassen der Kölbchen unnötig. — Zur Durchführung des Gedankens einer direkten Trennung zwischen enzymatischer und vitaler Gärung müßte man zum Töten der Hefe eine Methode benutzen, bei welcher alle Enzyme erhalten bleiben. Die durch Zusatz von Toluol zur gärenden Fl. erhaltene Toluolhefe enthält die Enzyme nicht mehr unbeschädigt. Ver-

gleichsvers. zeigen, daß Acetondauerhefe häufig eine $2\frac{1}{2}$ –3-fach größere Gärwrkg. ausübt, als die gleichzeitig aus derselben Hefe hergestellte Toluolhefe. Die Mißerfolge mit dem Acetonverf. sind entweder auf die Anwendung einer ungeeigneten Hefe oder auf die Benutzung von unreinem Aceton oder auf nicht genaue Einhaltung des Darstellungsverf. zurückzuführen.

Entweder kann die schlechte Wrkg. der Toluolhefe darauf beruhen, daß durch Toluol die Aufnahmefähigkeit der Zellen für den Zucker gestört wird, oder daß die Grenzschichten, welche die verschiedenen Arbeitsstätten im Zellinneren abtrennen, Schaden erleiden, wodurch das regelmäßige Spiel der Enzyme in Unordnung gerät. Durch Koenzym- oder Kochsaftzusatz wird die Gärwrkg. von Toluolhefe sehr stark erhöht. Eine gewaltige Steigerung der Wrkg. tritt noch auf, wenn man zu Acetonhefe Kochsaft setzt. — Zymase besteht zum mindesten aus zwei unentbehrlichen Agenzien: aus einem nicht diffundierenden, hitzeempfindlichen, durch proteolytische Enzyme zerstörbaren Teil, der eigentlichen Zymase, u. aus dem sogenannten Koenzym, das leicht diffundiert und ziemlich kochfest ist, aber durch die Lipase der Hefe außerordentlich schnell zerstört wird. Die Eigenschaften dieses Koenzyms sind für die Darst. steriler Dauerpräparate besonders ungünstig, da sie seinen Verlust schon während der Darst. oder später während des Gärungsvorganges begünstigen. Für den Gärakt ist das Koenzym aber notwendig. Ferner wird die Gärwrkg. eines Hefepreparates durch den Gehalt an Endotryptase beeinflusst, welche die Zymase im engeren Sinne zerstört. In der Hefe scheint sich eine Art von Schutzstoff gegen die Verdauungswrkg., eine Antiprotease, vorzufinden, welche ebenso wie das Koenzym auch noch in aufgekochtem Auszug aus frischer Hefe, in Kochsaft, vorhanden ist. Der einzige Weg, die Wrkg. der Zymase der Präparate voll auszunutzen, dürfte deshalb darin bestehen, daß man durch Zusatz von Kochsaft immer für die Ggw. überschüssigen Koenzyms u. genügender Antiprotease Sorge trägt. So läßt sich die Gärwrkg. der Dauerhefe abermals auf das Dreifache steigern. Auch die Wrkg. der Toluolhefe läßt sich durch Kochsaftzusatz sehr erhöhen.

Das Wichtigste bei der Scheidung von Zell- u. Enzymwrkg. ist der Umstand, daß in der lebenden Hefe höchstwahrscheinlich fortwährend Neubildung der Gärungsenzyme erfolgt. Außerdem kann bei der Gärung durch lebende Hefe Koenzym gebildet werden, das jedenfalls viel einfacher gebaut ist als die eigentliche Zymase, wahrscheinlich keinen N enthält und vielleicht einen Zuckerphosphorsäureester vorstellt. Es ist aber für den Gärungsvorgang notwendig und wird in den sterilen Präparaten rasch zerstört, schneller als die Zymase selbst. — Übrigens liegen hierüber schon Verss. vor; sie führten zur Aufstellung des Satzes: Aufgefrischte Hefe ist nicht solche, die viel Zymase vorrätig enthält, sondern solche, welche dieses Enzym rasch zu bilden vermag. Die aufgefrischte Hefe liefert, wenn man sie bei ganz niederer Temp. lagern läßt, beträchtlich gärkräftigere Dauerpräparate.

Die Verss. ergaben, daß beim Auffrischen innerhalb 6 Stdn. eine erhebliche Abnahme von Zymase eintritt, die beim darauffolgenden Lagern in eine Zunahme an jenem Enzym, also eine Neubildung, umschlägt, die auf Kosten des Zellinhaltes erfolgen muß. Es schließt demnach die Abwesenheit von Stickstoffnahrung die B. von Zymase nicht aus und noch weniger selbstverständlich die von Koenzym. Sehr wahrscheinlich erfolgt in der lebenden Hefe bei längerer Dauer der Gärung Neubildung der Gärungsenzyme. — Die Beobachtung, daß lebende Hefe in 5- bis 20%ig. Zuckerlsg. unter sonst gleichen Bedingungen dieselbe Wärmemenge erzeugt (Selbstregulation des Zuckerverbrauches), ist durch OVERTONS Feststellung zu erklären, daß die Konzentration der Kohlenhydrate innerhalb der Muskelfasern niemals einen recht geringen Wert überschreiten kann, wie hoch auch die Konzen-

tration derselben im umgebenden Medium steigen mag. Hefezellen verhalten sich ebenso. Die Temperaturerhöhung kommt in einer Beschleunigung der chemischen Vorgänge auch dem Lebensprozeß zugute. Da der Gärakt sich innerhalb der Zellen, also in nächster Nähe des lebenden Protoplasmas abspielt, können gewisse Zwischenprodd. des Zuckerzerfalles recht wohl für die Ernährung des lebenden Plasmas nützliche Verwendung finden und so der Energiegehalt des Zuckers den Lebensprozessen dienstbar werden. Daß beim Gärungsvorgange die ganze Wärmemenge des Zuckers mikrocalorimetrisch gefunden wird, widerlegt eine solche Annahme nicht. — Bezüglich der Zahlenergebnisse der einzelnen Versuchsreihen, die in Tabellen zusammengestellt sind, sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 853—70. 28/3. [23/2.*] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

W. Palladin und G. Milljak, *Über die Einwirkung des elektrischen Stromes auf die Fermenttätigkeit bei der Hefegärung*. Vff. untersuchten diese Einw., um die Rolle des W. bei dem chemischen Prozesse zu ermitteln. Zur Unters. kamen Hefanol und getrocknete Hefe nach LEBEDEV, sowie Saccharose und Pyroweinsäure als Nährstoffe. — Bei Anwendung konstanten Stromes ist bei Saccharose eine Verminderung der Hefewrkg. zu konstatieren; durch Zusatz von Methylblau läßt sich jedoch diese paralyisierende Wrkg. beträchtlich aufheben. Wechselstrom dagegen wirkt eher günstig ein. — Bei Anwendung von Pyroweinsäure ist ein Einfluß auf die Fermentwrkg. der Carboxylase bei Wechselstrom nicht zu konstatieren; bei konstantem ist keine Tätigkeit an der Kathode und eine normale an der Anode zu beobachten. (Bull. Acad. St. Pétersburg 1914. 247—65. 22/1. Petersburg.) FRÖHLICH.

John H. Shaxby und E. Emrys-Roberts, *Untersuchungen über die Brownsche Bewegung*. I. *Über die Brownsche Bewegung der Sporen von Bakterien*. Es war in einer früheren Abhandlung (Brit. Med. Journ. 1912. 1305) gezeigt worden, daß die Sporen gewisser Bakterien, die in verschiedenen Fl. suspendiert waren, keine BROWNSCHE Bewegung zeigten. Während die Sporen von *Bacillus anthracis*, *B. subtilis* u. a. ihre BROWNSCHE Bewegung nach der Suspension in W. bald einstellen, bleibt sie bei *Staphylococcus aureus* z. B. unter denselben Bedingungen erhalten. Die Unbeweglichkeit ist unabhängig von der Temp. und vom Suspensionsmittel. Lebende u. tote Sporen verhalten sich gleich. Nur durch Behandeln der unbeweglichen Sporen mit *Antiformin*, einem Gemisch von NaOH und NaClO, kann die BROWNSCHE Bewegung wieder hervorgerufen werden. — Eine weitere Unters. zeigt nun, daß die ruhenden Sporen auf den zur Unters. gelangenden Tropfen eine zusammenhängende Schicht bilden, die eine Spore dick ist. Durch Zerstoßen dieser Schicht wird die BROWNSCHE Bewegung wieder hervorgerufen. — Dieselbe Erscheinung beobachtet man auch, wenn Sporen in einer Wasser-Ölemulsion suspendiert werden u. sich in der Trennungsfläche der beiden Medien ansammeln. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 89. 544—54. 2/3. 1914. [19/11. 1913 bis 29/1.* 1914.] Abteil. f. Pathol. u. Bakteriologie. University College. Cardiff.) MEYER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

O. Casagrandi und B. Binaghi, *Untersuchung von Röhren aus Gußeisen und anderem eisenhaltigen Material mit Hinblick auf die Bildung von Eisenoxydwucherungen und auf die Erweichung des Materials von Trinkwasserleitungen*. Durch Unters. verschiedener Trinkwasserleitungen, sowie durch experimentelle Anordnungen (vgl. Original) gelangten die Vff. zu folgenden Schlüssen: Die Eisenoxyd-

ablagerungen finden sowohl in gußeisernen Röhren, wie auch in solchen von Gußstahl, weichem oder verzinktem Fe statt. Die Tätigkeit sogen. Eisenbakterien (*Clamidotrix ocracea*, *Beggiatoa ferrigena* etc.) ist für die Genese der Fe-Wucherungen nicht unbedingt nötig, wohl aber der Gasgehalt des W. Wahrscheinlich reagiert das CO_2 des W. mit dem Fe des Röhrenmaterials unter B. von FeCO_3 . Letzteres bildet mit weiterer CO_2 , $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, welches durch W. in $\text{Fe}(\text{OH})_2$ u. CO_2 dissoziiert. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ oxydiert sich zu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und FeO_3 . — Die Schwammkrankheit oder Erweichung des Eisens ist zurückzuführen auf eine allmähliche Lsg. des Fe durch die SS. des W. und des umgebenden Erdmaterials. Die erweichten Röhren sind arm an Fe und reich an Si und C. (Relazione al II. Congresso dell'Associazione degli Igienisti italiani [5.—8/10.* 1913.] 17/3. 1914. Milano. Sep. v. d. Vf. 24 SS. u. Rivista di Igiene e di Sanità 24. [1913.] 17/3. 1914. Sep. v. Vf. 29 SS. Cagliari. Hyg. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

F. Jadin und A. Astruc, *Das Mangan in einigen Quellen des Vogesenmassivs*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 338; C. 1913. II. 1247.) Die Manganbest. in einer Reihe von Mineralwässern der Vogesen ergaben folgendes. Der Mangan-gehalt dieser WW. ist durchaus nicht der gleiche in dem ganzen Gebiete der Vogesen. Die Glaubersalzquellen von Luxeuil u. die Dicarbonatquellen von Bussang sind weit manganreicher, als die lothringischen Mineralwässer. Der Mangan-gehalt eines W. scheint in direkter Abhängigkeit von dem Eisengehalt desselben zu stehen. Diese Manganbest. können bei gewissen Mineralwässern zu deren Identifizierung dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 903—5. [23/3.*]) DÜSTERBEHN.

L. Cavel, *Über die Fortführung von Mikrobenkeimen in der Luft durch Zerstäubung von verunreinigtem Wasser*. Wie Vf. experimentell nachzuweisen vermochte, werden bei der biologischen Wasserreinigung, besonders dort, wo sog. Wasserzerstäuber benützt werden, Mikrobenkeime, welche sich in diesen feinen Wassertröpfchen befinden, durch die über den Bakterienlagern in Bewegung befindliche Luft mit fortgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 896—98. [23/3.*]) DÜSTERBEHN.

Lilias Charlotte Jackson und Arthur Cecil Hamel Rothera, *Die Milch — ihr Milchzucker, Leitfähigkeit und Gefrierpunktsdepression*. (Vgl. S. 909.) Vf. diskutieren die Resultate der Anwendung von *Gefrierpunkts-, Leitfähigkeits- u. Milchzuckergehaltsbestimmungen* auf Milch verschiedener Herkunft vom physiologischen Standpunkte aus. In Milchproben, die aus den verschiedenen Zitzen des Kuheuters und aus den linken und rechten Brüsten bei Frauen entnommen wurden, ergab die Best. der elektrischen Leitfähigkeit und des Milchzucker-gehalts eine genaue Reziprozität dieser Konstanten, vorausgesetzt, daß die Milchproben der gleichen Periode der Lactation entsprachen. Die Milchproben einer gleichen Periode stehen also im Gegensatz zu den Schwankungen des osmotischen Blutdrucks nach Nahrungsaufnahme usw. Sie haben alle den gleichen osmotischen Druck, und wenn in einer Probe der Milchzucker-gehalt höher ist als in einer anderen, so ist die elektrische Leitfähigkeit geringer. Diese Reziprozität gilt auch für pathologische Drüsen, sowie für die Milch verschiedener Spezies der gleichen Tiere. Die unter dem Einfluß des Melkens oder Saugens gewonnene Milch ist verschieden von der vorher entnommenen. Dies wird durch die Veränderungen der Blutzusammensetzung erklärt. Morgen- u. Abendproben von Kuhmilch unterscheiden sich durch die Leitfähigkeit, die abends in der Regel größer ist. Der Einfluß der Proteine der Kuhmilch auf die Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit wurde genau bestimmt, und zwar wird die Leitfähigkeit für je 1% Protein in der Milch um 2,76% herabgesetzt. Die zur Best. einer Veränderung angestellten Dialysierungs-

versuche zeigten keinen Unterschied zwischen frischer roher Milch und solcher, die 1 Stde. gekocht hatte. Es hat also das Kochen keinen Einfluß auf Ionisationszustand der löslichen Ca-Salze. Der Einfluß klimatischer Veränderungen wurde an einer Herde holsteinischer Kühe beobachtet: heißes, trocknes Wetter erhöht, kaltes und feuchtes Wetter setzt die Leitfähigkeit herab. (Biochem. Journ. 8. 1 bis 27. Februar 1914. [18/11. 1913.] Biochemical Lab. University of Melbourne.)

FRANCK.

H. Pfau, *Beitrag zur Kenntnis der Baseler Milchverhältnisse*. Dauernde Kontrollanalysen von Milch, die in Basel ohne Wissen des Lieferanten entnommen war, ergaben, daß in genannter Stadt die Milchverhältnisse sehr gut sind. Alle Proben ergaben Werte, die über den gesetzlichen Mindestwerten liegen. Betreffs des Tabellenmaterials sei auf das Original verwiesen. (Schweiz. Welschr. f. Chem. u. Pharm. 52. 189—91. 26/3. Basel, Albanvorstadt. Physiol.-chem. Lab. von H. PFAU.)

GRIMME.

G. Biró, *Beiträge zur Zusammensetzung der Schafmilch*. 262 Proben Schafmilch des Kecskeméter Marktes ergaben:

	niedrigster Gehalt	höchster Gehalt	Mittel
D. der Milch	1,0326	1,0406	1,0361
D. des Serums	1,0302	1,0355	1,0330
Trockensubstanz	17,09%	22,98%	19,70%
Fett	5,65%	10,45%	7,87%
Asche	0,68%	0,88%	0,75%

(Vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 292; C. 1913. I. 1449.) (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. 397. 1/3. 1914. [4/11. 1913.] Kecskemét. Chem. Unters.-Stat. d. Hauptstadt.)

RÜHLE.

Georg Wiegner, *Über die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Kuhmilch vom Dispersitätsgrade ihrer Einzelbestandteile. II. Beitrag zur Kolloidchemie der Milch*. (I. vgl. Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 534; C. 1912. I. 364.) Der früher (l. c.) bereits abgeleitete Satz, daß die Einzelbestandteile der Trockenmasse der Kuhmilch um so konstanter in ihrer Menge auftreten und um so weniger täglichen Schwankungen unterworfen sind, je weitgehender und damit gleichmäßiger ihre Zerteilung ist, wird an Hand des sehr ausgedehnten Beobachtungsmaterials einer zu anderem Zwecke ausgeführten Arbeit von NILS HANSSON (FÜHLINGS Landwirtschaftliche Zeitung 62. 697) sowohl an Mischmilch mehrerer Kühe, als auch an Einzelmilchen bestätigt gefunden. Da diese Unterss. 15 verschiedene Rassen und die Veränderungen umfassen, die die Zus. der Milch während des Laktationsjahres u. infolge Veränderungen in der Fütterung der Kühe erleidet u. sich auf Einzel- u. Mischmilch erstrecken, so muß dem obengenannten Satze weitgehende Allgemeingültigkeit zukommen, welcher Schluß auch durch das gesamte Material der Refraktometrie, das ACKERMANN, MAI und ROTHENFUSZER u. a. geliefert haben, gestützt wird. Es wurde z. B. gefunden bei Mischmilch von 15 Kühen während der Jahre 1905—1911 als Zuwachs bei der fettreichsten Milch, bezogen auf Bestandteile der fettärmsten Milch:

auf 100 g gesamte Trockensubstanz	29,19 g
„ 100 g fettfreie Trockensubstanz	7,97 g
„ 100 g Milchzucker + Asche	1,58 g
„ 100 g Fett	87,39 g
„ 100 g Eiweiß	19,20 g.

Es sind davon Milchzucker + Asche in maximaldisperssem Zustande in der

Milch vorhanden, Fett in grobdispersem und Eiweiß in kolloiddispersem Zustande. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 27. 425—38. 15/3. 1914. [15/12. 1913.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Eidgenössischen Techn. Hochschule.) RÜHLE.

O. Krug und Chr. Schätzlein, *Untersuchung der 1913er Moste der Pfalz*. Untersucht wurden 475 Weißmoste und 93 Rotmoste. Die roten Gewächse weisen im Durchschnitt ein mittleres bis kleines Mostgewicht bei etwa normalem Säuregehalt auf, die weißen ein mittleres bis kleines Mostgewicht bei mittlerem bis hohem Säuregehalt. Es wurde beobachtet, daß die Weine leicht und weitgehend den biologischen Säureabbau erleiden. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 27. 394—97. 1/3. 1914. [7/12. 1913.] Speyer. Landwirtsch. Kreisvers.-Stat. u. öffentl. Unters.-Anst. u. Neustadt a. d. H. Chem. Station d. Kgl. Lehr- u. Vers.-Anst. f. Wein- u. Obstbau.) RÜHLE.

E. Bertainchand, *Untersuchung der tunesischen Weine von 1913*. Es werden die Analysenergebnisse von 132 Weinen des Jahres 1913 mitgeteilt. Diese Weine zeichnen sich durch einen hohen Alkoholgehalt u. eine relativ starke fixe Acidität aus. Weine, deren Alkoholgehalt unter 11° liegt, sind als verdächtig zu bezeichnen. (Ann. des Falsifications 7. 133—45. März. Tunis.) DÜSTERBEHN.

C. von der Heide und W. J. Baragiola, *Der Unterschied zwischen Säuregehalt und Säuregrad des Weines, dargelegt an zwei praktischen Beispielen*. Es wurden zwei Weine von demselben Weinberg aus den Jahren 1909 u. 1910 untersucht. Der 1909er war geschmacklich bedeutend saurer als der 1910er. Umgekehrt zeigte der erstere weniger titrierbare S. als der letztere. Das beweist, daß der Säuregrad, d. h. die H-Konzentration der Weine, nicht ihrem Säuregehalt proportional zu sein braucht. Die chemische und physikalische Unters. führt zu dem Ergebnis, daß die Bindungszustände der organischen SS. in den beiden Weinen derartige sind, daß vom 1909er eine stärkere Dissoziation der freien S. und daher ein saurerer Geschmack zu erwarten ist. Die aus der häufig zugeführten schwefligen S. gebildete H_2SO_4 hat einen großen Teil der Fruchtsäuren des Weines aus ihren Salzen frei gemacht; eine Erhöhung des Säuregrades entsteht nicht etwa durch die Ggw. von freier H_2SO_4 oder von Bisulfaten, sondern durch die Ggw. einer größeren Menge freier, organischer SS. und durch den Umstand, daß die Menge freier S. auch noch stärker dissoziiert ist, weil der Menge freier, organischer S. eine geringere Menge organischer Salze gegenübersteht. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 249—60. 3/3. Önochem. Versuchsstation Geisenheim u. chem. Abt. d. Schweizer. Versuchsanst. Wädenswil.) JUNG.

Peters, *Schwartenextrakt*. Ein so bezeichnetes Wurstbinde- und Zusatzmittel war eine gelblich opalisierende Agargallerte mit einem Wassergehalt von 97,7%. Extrakte aus Schwarten oder anderen tierischen Teilen waren darin nicht enthalten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 27. 397. 1/3. 1914. [7/11. 1913.] Worms. Chem. Unters.-Amt. d. Stadt.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

A. I. Ringer, *Studien über Diabetes. I. Theorie des Diabetes mit Berücksichtigung des Mechanismus der Antiketogenese und der Acidosis*. Die Arbeit ist theoretischer Natur und sucht eine gemeinsame Erklärung für die beim Diabetes und bei der Acidosis auftretenden Erscheinungen. Es wird angenommen, daß

Glucose und β -Oxybuttersäure normalerweise im Organismus eine glucosidartige Bindung eingehen, und daß bei Acidosis die Fähigkeit des Individuums, diese glucosidartige Bindung zu vollziehen, nicht besteht. Auch die Unfähigkeit des Diabetikers, Glykogen zu bilden, die daraus resultierende Hyperglykämie, die Unfähigkeit, Glucose zu verbrennen, und die Störung in der Verbrennung der niederen Fettsäuren lassen sich unter Zugrundelegung dieser Theorie erklären. (Journ. of Biol. Chem. 17. 107—19. März. Philadelphia.) HENLE.

Luquet, *Die Stickstoffumwandlung in einem Falle von schwerem Erbrechen in der Schwangerschaft*. Vf. verfolgte in dem Harn einer schwer erbrechenden Schwangeren den Gehalt an NH_3 , Oxy- u. Aminosäuren. Die bezüglich des NH_3 und der β -Oxysäuren erhaltenen Resultate stehen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von TIFFENEAU u. LEPAGE. Der Koeffizient von ARTHUS-MAILLARD erreichte ein Maximum von 54,8. Die β -Oxysäuren und Ketosäuren zeigten etwa die gleichen Schwankungen wie das NH_3 . Bezüglich der Aminosäuren beobachtete Vf. nur relativ geringe Schwankungen, bezogen auf absol. Werte. Der Deaminierungskoeffizient, welcher Aufschluß über die Unvollständigkeit der Deaminierung geben soll, verläuft nach den Beobachtungen des Vfs. nicht immer parallel mit dem Koeffizienten von ARTHUS-MAILLARD. Die Aminosäuren im allgemeinen zeigen Schwankungen, welche anscheinend denjenigen der Acetessigsäure entgegengesetzt sind. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 21. 143—49. März. Hospital Boucicaut. Lab. von TIFFENEAU.) DÜSTERBEHN.

V. Iwanow, *Experimentelle Beiträge zur Frage der Zuckerzerstörung bei Diabetes*. (Der respiratorische Quotient beim Pankreasdiabetes und die aktuelle Blutreaktion unter dem Einflusse von Strychnininjektionen.) Um zu entscheiden, ob bei Pankreasdiabetes das Zuckerverbrennungsvermögen vollständig erloschen ist, hatten BRUGSCH und PLESCH (Kongreß f. inn. Med. 1912) Verss. am pankreasdiabetischen Hund ausgeführt und gefunden, daß dieser bei Vergiftung mit Strychnin mit einer Steigerung des Respirationsquotienten reagiert, welche nur auf Kohlenhydratverbrennung zurückgeführt werden konnte. Vf. gibt eine Wiederholung und Bestätigung dieser Verss. Es wurde auch gezeigt, daß die Steigerung des Respirationskoeffizienten nicht durch eine Zunahme der SS. im Blut und eine dadurch bewirkte Austreibung von CO_2 bedingt ist, die Best. der Konzentration der H- u. OH-Ionen ergab vielmehr, daß die aktuelle *Rk. des Blutes* auch im Pankreasdiabetes, bezw. unter Strychninwirkung annähernd die gleiche bleibt wie vorher. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 15. 359—69. 16/3. Berlin. II. Med. Klinik d. Kgl. Charité.) GUGGENHEIM.

Konrad Helly, *Leberglykogen und Diabetes mellitus*. Aus einer kritischen Betrachtung früherer Arbeiten, sowie aus eigenen Verss. an Hunden mit totaler u. partieller Pankreasexstirpation ergaben sich folgende Schlußfolgerungen. Die Pankreastotalexstirpation schafft kein adäquates Bild zum natürlichen Diabetes mellitus; dagegen läßt sich hieran eine bessere Anpassung durch die Partialexstirpation unter Belassung eines darmständigen Restes in natürlicher Verb. mit seiner Mündung erzielen. Falls im Verlaufe des natürlichen oder experimentellen Diabetes ein Glykogenschwund in der Leber eintritt, stellt er eine Parallel-, Sekundär- oder Komplikationserscheinung der Erkrankung dar, nicht aber eine notwendige Grundbedingung oder Erklärungsmöglichkeit für deren Zustandekommen überhaupt. Anatomische u. experimentelle Beobachtungen zeigen, daß selbst schwere Diabetesformen mit bisweilen recht erheblichem *Glykogengehalt der Leber* verlaufen können. Theoretische Erwägungen u. bereits bekannte experimentelle Erfahrungen sprechen

dafür, daß der pathologischen Zuckerausscheidung im Diabetes im wesentlichen eine Zuckerverbrauchsstörung zugrunde liegt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 15. 464—75. 16/3. Würzburg. Pathol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Alfred Lindemann, *Zur Frage der Stoffwechselerkrankungen. I. Mitteilung. Purinstoffwechseluntersuchungen bei Gicht, Erythema nodosum, Purpura haemorrhagica (Quinckeschem Ödem), Psoriasis, Asthma bronchiale, Colitis membranacea.* Unterss. über die Anomalien der B. u. Ausscheidung von Harnsäure bei den im Titel genannten Krankheiten. Näheres vgl. Original. (Ztschr. f. exp. Path. u. Ther. 15. 409—35. 16/3. Berlin. VIRCHOW-Krankenhaus. 1. Innere Abteil. und chem. Inst.) GUGGENHEIM.

Alfred Lindemann, *Zur Frage der Stoffwechselerkrankungen. II. Mitteilung. Kalkstoffwechseluntersuchungen bei chronischen deformierenden Gelenkerkrankungen.* Bei nicht zu reichlicher Zufuhr von CaO (tägliches Optimum zwischen 1500 und 2500 mg bei vorwiegender Milchnahrung) stellt sich der gesunde menschliche Organismus in ein Kalkgleichgewicht ein, derart, daß sich die Ca-Ausfuhr in Harn u. Kot in gewissen Grenzen mit der Einfuhr deckt. Auf Grund der in Harn und Kot ausgeführten Ca-Bestst. ließ sich in vielen Fällen chronischer deformierender Knochen- u. Gelenkerkrankungen eine Störung der Ca-Bilanz nach der positiven Seite nachweisen. In Fällen von chronischer Gicht oder von subakutem Gelenkrheumatismus kann eine Ausschwemmung von Ca beobachtet werden. Therapeutisch empfiehlt sich in Fällen, in denen im exakten Stoffwechselforschung eine Ca-Retention nachgewiesen worden ist, eine diätetische Behandlung in Form einer Ca-armen Ernährung. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 15. 436—63. 16/3. Berlin. RUDOLF VIRCHOW-Krankenhaus. I. Innere Abteil. u. chem. Inst.) GUGGENHEIM.

G. Baermann, *Über Pneumokokkenpneumonie und deren Chemotherapie.* Die an einem zahlreichen Krankenmaterial ausgeführten Unterss. zeigten, daß das *Äthylhydrocuprein* auch bei der menschlichen Pneumonie eine unverkennbare heilende Wrkg., namentlich in Kombination mit Immunsorum, besitzt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 15. 476—97. 16/3. Petoemboekan. Sumatras Ostküste. Zentralhospital.) GUGGENHEIM.

Theodor Mironescu, *Die Wirkung einiger pharmazeutischer Substanzen auf die Entwicklung des experimentellen Krebses.* Vf. untersuchte die Wrkg. von Neosalvarsan, Chinindisulfat und Opium auf die Entw. eines an Mäusen überimpften Adenocarcinoms. Eine geringe Dosis von Neosalvarsan scheint die Vitalität des Tumors zu vergrößern und die B. der Metastasen zu begünstigen. Chinin besitzt eine ausgesprochen hemmende Wrkg., während sich der Opiumextrakt ohne jede Wrkg. erwies. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 893—94. [23/3.*]) GUGGENHEIM.

Pharmazeutische Chemie.

J. S. Meulenhoff, *Die Pharmakotherapie und Rezeptur in den letzten 50 Jahren.* Historisch-kritische Betrachtungen. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 422—48. 3/4.) SCHÖNFELD.

E. Verschaffelt, *50 Jahre Pharmakognosie.* Bericht über die Entw. der Pharmakognosie in den letzten 50 Jahren. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 351—60. 3/4.) SCHÖNFELD.

Fritz Wischo, *Über die Bereitung des destillierten Wassers, bezw. der physiologischen Kochsalzlösung für Salvarsaninjektionen.* Zur Klarstellung der reich-

haltigen Literatur über den sogen. *Wasserfehler bei der Salvarsantherapie* bringt Vf. die experimentelle Nachprüfung einiger Fragen u. schließt aus seinen Unters.: 1. Die üblichen Destillationsapp. aus Metall genügen vollständig, Dest. aus Jenenser Glas ist nur eine Übervorsicht, die jedoch keineswegs nötig ist. — 2. Sterilisiertes W., resp. NaCl-Lsg. ergaben auch nach einer einmonatlichen Aufbewahrung keine Temperaturerhöhung nach der Injektion der damit bereiteten Salvarsanlsgg. — 3. Selbst eine Keimleichenzahl von 340000000 (in 200 ccm) wurde gut vertragen, ein krasser Widerspruch zu der geltenden WECHSELMANNschen Wasserfehlertheorie. Ebensowenig wirkte ein 3 Wochen altes sterilisiertes W. (event. Zers. der Eiweißstoffe der Keimleichen) schädlich. — 4. Schlimmer als der Wasserfehler ist der sog. Glasfehler (Abgabe von Alkali aus den verwendeten Gläsern). — Vf. macht Angaben über Herrichtung einwandfreier Gläser, Aufbewahrung und Dest. des W., wobei gleichzeitig ein praktischer App. an der Hand einer Abbildung beschrieben wird. Bezugsquelle: G. EGER in Graz. Betreffs Einzelheiten in der Anstellung der Verss. muß auf das Original verwiesen werden. (Pharm. Post 47. 145—51. 28/3. Graz. Lab. d. Landeskrankenhausapotheke.) GRIMME.

A. C. Barbano, *Beitrag zur Herstellung von Kalk-Eisenlactophosphatsirup*. Nach Unters. des Vfs. ist es von größter Wichtigkeit, bei der Herst. von Kalk-Eisenlactophosphatsirup den zuerst durch Rk. von Natriumphosphat und FeSO_4 erhaltenen Nd. von Ferrophosphat quantitativ vom gleichzeitig gebildeten Na_2SO_4 durch Auswaschen zu befreien, da sonst letzteres beim Zusatz von Milchsäure und Tricalciumphosphat mit letzterem unter B. von CaSO_4 reagiert, so daß das fertige Prod. stets gipshaltig ist. (Giorn. Farm. Chim. 63. 105—7. März. [Januar.] Turin.) GRIMME.

Agrikulturchemie.

O. Laza, *Über die Bedeutung der Wiesen und Weiden für die Milchwirtschaft*. Vf. bespricht zunächst den Wert der Wiesen und Weiden für die Milchwirtschaft vom chemischen Standpunkte aus; er weist darauf hin, daß die chemische Zus. der Wiesenvegetation abhängt von der Art des Bodens und der Wiesenflora, der Düngung, dem Wetter, dem Zeitpunkte der Ernte, sowie von der Art des Trocknens des Heus und seiner Aufbewahrung. Damit im Zusammenhange steht der Einfluß der Wiesenvegetation u. deren Heu auf Art u. Menge der gewonnenen Milch. Von besonderem Einflusse ist dieser Zusammenhang bei der Erzeugung von Kindermilch, für die durch behördliche Anordnung Verfütterung industrieller Abfallstoffe (Schlempe, Rübenblätter usw.) verboten u. die Verfütterung gewöhnlich von Heu, seltener Grünfütter, in vorherrschender Menge neben Kraftfuttermitteln angeordnet wird. Eine auf diese Weise gewonnene Milch ist bekömmlicher und besser als die durch Verwendung anderer Futtermittel erzielte Milch, u. ist auch für die Butter- und Käsebereitung von besonderem Werte. Insbesondere in der Käserei finden die Wiesen und Weiden in chemischer Beziehung ihre höchste Bewertung, nicht minder aber auch in bakterieller Beziehung, und zwar mittelbar dadurch, daß auf der Weide die Gewinnung durch Bakterien wenig verunreinigter Milch leichter möglich ist als im Stalle, unmittelbar durch die Art der Bakterien, die auf Wiese und Weide in die Milch gelangen u. sich meist als vorteilhaft für die Verarbeitung der Milch erweisen und etwaige schädliche Bakterien nicht aufkommen lassen. Demgegenüber wird durch andere Futtermittel häufig ein großer Überschub an Milchschildingen herbeigeführt, die die weitere Verarbeitung der Milch beeinträchtigen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 43. 145—53. 15/3. 1914. [13/12.* 1913.]) RÜHLE.

Tadeusz Oryng, *Kritische Bemerkungen zur Frage der Bestimmung des Adsorptionsvermögens des Bodens.* (Kolloid-Zeitschrift 13. 9—14 u. 14—16; C. 1913. II. 1451.) Die von VAN BEMMELEN angewendete Methode, den aktiven Bestandteil des Bodens, die verwitterten Silicate (Silicat + Humuskomplexe) zu ermitteln, ist unzureichend. Dem jetzigen Stande der Wissenschaft entsprechend, müssen einerseits die Koagulations- und Peptisationsphänomene des Ackerbodens untersucht werden, andererseits muß seine Adsorptionskraft quantitativ verfolgt werden. Die Ansicht vieler Autoren, durch Best. des Adsorptionsvermögens des Ackerbodens seinen Gehalt an „Kolloiden“ ermitteln zu können, ist unrichtig, da hier die Begriffe „kolloid“ und „amorph“ verwechselt worden sind. Wenn man die Adsorptionskraft eines Bodens nach der Färbemethode bestimmen will, so darf man das colorimetrische Verf. nicht anwenden. Zum Schluß polemisiert der Vf. gegen die von M. GORSKI nach der colorimetrischen Färbemethode erhaltenen Adsorptionsergebnisse, denen bedeutende methodische und experimentelle Fehler anhaften. (Kolloid-Zeitschrift 14. 105—8. Februar. Dublany bei Lemberg. Landwirtschaftl. Versuchsstation.) MEYER.

William McGeorge, *Die Wirkung von Hitze auf die Löslichkeit der mineralischen Bodenbestandteile.* Vergleichende Analysen von lufttrockenem u. von bei 100° u. bei 250° getrocknetem Boden. Der Bodenauszug wurde entweder mit der 5-fachen Menge W. oder $\frac{1}{5}$ -n. HNO₃ hergestellt. Folgende Resultate wurden erzielt: Mangan. Die Löslichkeit in W. war bei den geglühten Proben am höchsten, desgleichen in HNO₃. — CaO und MgO. Die Löslichkeit in W. sinkt mit dem Grade der Erhitzung, HNO₃ löste CaO am besten aus den Proben von 100°, am schlechtesten aus den geglühten Proben. — Kali. Die Löslichkeit war am besten in den geglühten Proben, bei P₂O₅ war sie am schlechtesten in der lufttrockenen Substanz, während Erhitzung auf die Löslichkeit der Sulfate fast keinen Einfluß hatte. Bicarbonate erleiden eine geringe Verbesserung ihrer Löslichkeitsverhältnisse. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 223—27. März 1914. [5/11. 1913.] Honolulu. Hawaii Experim. Station.) GRIMME.

Oskar Nagel, *Vorschläge zur Herstellung neuer und billiger Futter- und Nährstoffe.* Um die zu Düngezzwecken verwendeten Ricinusölkuchen zu Futterzwecken benutzen zu können, muß das giftige Ricin daraus entfernt werden, was durch Auswaschen mit 5—10%ig. Kochsalzlsg. leicht geschieht. Aus den übrigen Ölkuchen könnte man das Eiweiß herauslösen u. konzentrieren, um es als Nährstoff verwendbar zu machen. Neben den pflanzlichen Albuminen kommen auch die pflanzlichen Caseine, als Nahrungsmittel in Betracht, z. B. ist die Gewinnung von Casein aus dem fettfreien Sojakuchen durch Behandlung mit verd. alkal. Lsg. einfach und lohnend. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 208. 7/4. [6/3.]) JUNG.

Analytische Chemie.

N. Schoorl und J. J. L. Zwikker, *Die pharmazeutische und analytische Chemie in den letzten 50 Jahren.* Es werden die Neuerungen auf diesen Gebieten u. ihre Bedeutung für den Apotheker besprochen. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 360 bis 365. 3/4.) SCHÖNFELD.

A. Leclère, *Fehlerquellen in der Jodometrie.* Vf. weist auf die Notwendigkeit hin, die jodometrischen Bestst. in neutraler Lsg. auszuführen, da Titrationen in Ggw. von Carbonaten, Dicarbonaten, Dinatriumphosphat und Borax ungenaue Resultate

liefern. Er schlägt vor, zuerst in einer abgemessenen Menge der Lsg. das freie Jod durch Thiosulfat zu entfernen, dann die Fl. in Ggw. von Helianthin genau zu neutralisieren und die dabei verbrauchte Säuremenge einem zweiten, gleichgroßen Volumen der zu titrierenden Fl. zuzusetzen, um dann die jodometrische Best. in der neutralen Fl. in üblicher Weise durchzuführen. (Journ. Pharm et Chim. [7] 9. 341—45. 1/4.)

DÜSTERBEHN.

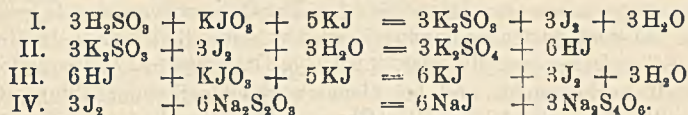
François und Lormand, *Laboratoriumsnotizen. Über die Bestimmung des Jods in den Eisenjodürpillen.* Eine größere Reihe von Vorvers., die eingehend beschrieben werden, führte zu folgendem Verf. Man übergießt 10 Pillen mit 10 ccm 10%ig. AgNO_3 -Lsg. u. erhitzt die M. über einer kleinen Flamme, um sie zum Zerfallen zu bringen, das Eisenjodür in AgJ zu verwandeln u. einen Teil des W. zu entfernen. Nach dem Erkalten setzt man 50 ccm rauchende HNO_3 hinzu, erhitzt etwa 3 Stdn. auf dem Wasserbade, bis das AgJ die bekannte blaßgelbe Farbe angenommen hat, verd. mit ca. 200 ccm W., filtriert, trocknet den Nd., wäscht ihn auf dem Filter mit Ä., um das von der HNO_3 nicht zerstörte Harz zu entfernen, und wägt. In sorgfältig zubereiteten Pillen wird man pro Pille 0,0335 g Jod anstatt 0,041 g finden. — Bei Pillen, welche entgegen der Vorschrift unl. Mineralstoffe, z. B. Talk, enthalten, ist die Methode nicht anwendbar. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 332—41. 1/4.)

DÜSTERBEHN.

A. Sander, *Pikrinsäure als Urtitersubstanz für die Jodometrie und Acidimetrie und über die jodometrische Titration von Säuren.* Als Urtitersubstanz, die in gleicher Weise zur Einstellung der jodometrischen wie der acidimetrischen Normalallgg. verwendet werden kann, eignet sich besonders *Pikrinsäure*. Pikrinsäure verhält sich einer Lsg. von Kaliumjodid u. Kaliumjodat gegenüber wie eine Mineralsäure. Für 6 Mol. Pikrinsäure werden 3 Mol. Jod ausgeschieden, denen 6 Mol. Thiosulfat entsprechen. Die Rk. eignet sich also zur Einstellung von Natriumthiosulfat auf Pikrinsäure. Ebenso lassen sich acidimetrische Normalallgg. auf Pikrinsäure einstellen. Es empfiehlt sich jedoch, hierbei nicht direkt mit Alkali zu titrieren und Methylorange oder Lackmus als Indicator zu verwenden, weil der Farbumschlag nicht deutlich wird, sondern man erhält bessere Werte, wenn man der Pikrinsäure zunächst eine gemessene Menge Alkali zugebt und den Überschuß unter Zusatz von Lackmuslg. mit HCl zurücktitriert. Zweckmäßiger ist jedoch die jodometrische Einstellung der Normalensäure und des Normalalkalis mit Hilfe einer $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlg., die unter Verwendung von Pikrinsäure hergestellt war. Man gibt der einzustellenden HCl ein Lsg. von Kaliumjodid-Kaliumjodat zu und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. 1 Mol. Thiosulfat entspricht 1 Mol. HCl . Diese *jodometrische Säurebest.* ist besonders für die Titration in gefärbten Fl. zu empfehlen, weil man auf keinen Indicator angewiesen ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 192—94. 31/3. [23/2.] Chem.-Inst. d. Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.) JUNG.

A. Sander, *Über eine einfache Methode zur Bestimmung von freier schwefliger Säure neben Thiosulfat, bezw. neben Schwefelsäure.* Es wird das Verf. von FELD (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 293; 26. 286; C. 1911. I. 970; 1913. II. 382) der *Best. von freier schwefliger Säure neben Thiosulfat* in einem Gemisch beider Stoffe vereinfacht, insofern, als die beiden Bestst. auf jodometrischem Wege ausgeführt werden. Die Genauigkeit wird dabei insofern erhöht, als beide Titrationen mit der gleichen Normalallgg. (Thiosulfat) ausgeführt werden und die Verwendung der Natronlauge wegfällt. Es wird zunächst wie bei FELD der Gesamtjodverbrauch ermittelt, indem das Gemisch in eine gemessene Menge Jod einlaufen gelassen und das überschüssige Jod mit Thiosulfat zurücktitriert wird. Dann gibt man zur farb-

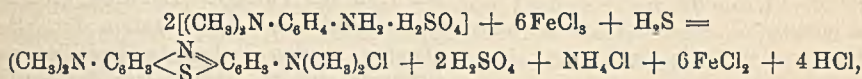
losen Lsg. einen beliebigen Überschuß einer Jodid-Jodatlg. (vgl. vorst. Ref.) hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod abermals mit Thiosulfat. — Die jodometrische Titrationsmethode kann noch in anderen Fällen mit Vorteil Anwendung finden, so zur *Best. von schwefliger Säure*. Man läßt diese in überschüssige Jodid-Jodatlg. einfließen und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Die bei dem üblichen Verf. außerdem nötige Normaljodlg. wird so entbehrlich. — Die Rk. vollzieht sich nach den Gleichungen I.—IV. Auf 1 Mol. schwefliger S. sind also schließlich auch hier 2 Mol. Thiosulfat erforderlich.



Zur *Best. der Komponenten in einem Gemisch von Schwefelsäure und schwefliger Säure* titriert man in einer Probe mit Jodlg. die schweflige S. allein und in einer zweiten Probe mit Hilfe von Jodid-Jodatlg. die beiden SS. zusammen. Oder vereinfacht (vgl. oben) oxydiert man zuerst die schweflige S. mit Jod zu Schwefelsäure und bestimmt hierauf in derselben Lsg. die Gesamtsäure durch Zusatz von Jodid-Jodat und Zurücktiteren des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat. — Auch *Bisulfate* können nach dieser Methode *bestimmt* werden; diese verhalten sich gegenüber einer Jodid-Jodatlg. genau wie freie Schwefelsäure, nur mit dem Unterschied, daß für 1 Mol. Bisulfat nur 1 Mol. (statt 2 Mol. für 1 Mol. H_2SO_4) Thiosulfat erforderlich ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 194—95. 31/3. [23/2.] Chem.-techn. Inst. Techn. Hochschule Karlsruhe i/B.)

BLOCH.

Werner Mecklenburg und Felix Rosenkränzer, *Über eine Methode zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Schwefelwasserstoffmengen*. Die zum qualitativen Nachweis des Schwefelwasserstoffes benutzte *B. von Methylenblau* durch Einw. geringer Mengen von Dimethyl-p-phenyldiaminsulfat und Ferrichlorid auf die salzsaure Schwefelwasserstofflgg. (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2234) kann unter bestimmten Voraussetzungen auch zur *colorimetrischen Best. der Schwefelwasserstoffmenge* dienen. Verwendet man nämlich bei der Rk., welche nach der nebenstehenden Gleichung verläuft:



für das gleiche Volumen Schwefelwasserstoffwasser konstante Mengen von Diaminsulfat und Ferrichlorid — für andere Volumina entsprechend größere oder kleinere Mengen der beiden Reagenzien — und hält die Temp. und die Salzsäurekonz. annähernd konstant, so ist die Intensität der bei der Rk. entstehenden Blaufärbung dem H_2S -Gehalt der Lsg. proportional. Da die Intensität der Blaufärbung von den Versuchsbedingungen abhängt und sich die entstehenden Lsgg. besonders bei stärkerer Verdünnung (weniger als 600 μg H_2S im Liter) nicht gegen reine Lsgg. des käuflichen Methylenblaus colorimetrieren lassen, muß man unter denselben Versuchsbedingungen, unter denen später die Analysen ausgeführt werden sollen, eine Reihe von 10—20 Normalvergleichslsgg. mit einem H_2S -Gehalt von 10—3000 μg im Liter unter Benutzung eines Schwefelwasserstoffwassers von jodometrisch ermitteltem Gehalt oder vielleicht auch des reinsten käuflichen Natriumsulfidhydrats, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, herstellen. Als zweckmäßige Reagensmengen empfehlen sich, wenn man mit 500 ccm des Schwefelwasserstoffwassers arbeiten will, 10 ccm HCl (D. 1,19), 25 mg stets frisch abzuwägendes Diaminsulfat und 2,5 ccm Ferrichloridlsg. (0,1-molare Lsg.

durch Auflösen von 27,0 g „krystallisiertem Eisenchlorid zur Analyse“ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 500 ccm konz. HCl u. Verdünnen zu 1000 ccm Gesamtvolumen hergestellt), die bis zu einer Maximalkonz. von 3000 μg H_2S im Liter ausreichen. Handelt es sich im wesentlichen um verdünntere Lsgg. bis zu 1000 μg H_2S im Liter, so verwendet man neben 10 ccm konz. HCl besser nur 10 mg Diaminsulfat und 1,0 ccm der Ferrichloridlsg., aber auch bei geringeren Schwefelwasserstoffkonz. nicht noch kleinere Mengen der Reagenzien. Die Reihe der Normalvergleichslsgg. muß mit derselben Menge der Reagenzien hergestellt oder durch Ermittlung eines Umrechnungsfaktors, welcher die Beziehung zwischen der Intensität der Blaufärbung und der H_2S -Konz. ausdrückt, auf die veränderten Bedingungen geeicht sein. Reihenfolge der Reagenzienzugabe: 1. Schwefelwasserstoffwasser, 2. HCl , 3. Diaminsulfat, 4. Ferrichlorid; möglichst schnell nacheinander und bei ziemlich gleichbleibender Temp. (Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 143—53. 18/3. [4/1.] Chem. Lab. Bergakademie Clausthal i. H.)

BLOCH.

Rob. Hottinger, *Einige Abänderungen der Methode der Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl*. Zur Erhöhung der Genauigkeit u. der Geschwindigkeit der KJELDAHLSchen Best. hat sich dem Vf. folgende Anordnung seit längerer Zeit sehr gut bewährt. Der zur Dest. benutzte Kolben

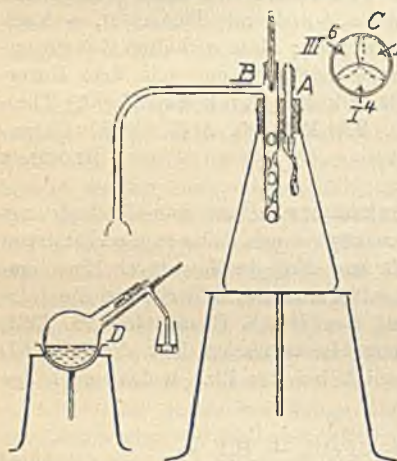


Fig. 32.

(Fig. 32) ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen. Durch die eine Öffnung A führt ein kurzes Rohr, das in ein langes Lippenventil ausläuft. Dadurch wird ein Zurücksteigen der vorgelegten S. völlig verhindert. Durch die zweite Öffnung bei B führt der Destillationsaufsatz. Sein in den Kolben ragendes Ende ist mit Einbuchtungen versehen, die so gestellt sind, daß je drei, wie C in der Figur zeigt, von oben gesehen, das Lumen verschließen. Durch diese Anordnung wird ein Mitreißen der Lauge verhindert. Das kurze Destillationsrohr taucht mit einem verbreiterten Ende in die Vorlage. Dadurch wird erreicht, daß keine Kondensation der NH_3 -Dämpfe in den Teilen des Destillationsaufsatzes eintritt. Der Zusatz der NaOH

kann durch das Ventilrohr, also ohne Öffnung des Kolbens, erfolgen. Eine Ersparnis um etwa zwei Drittel der sonst nötigen Zeit wird dadurch erzielt, daß der Lsg. vor der Dest. A. im Verhältnis 1 : 2 zugefügt wird, so daß die Alkoholkonzentration annähernd 33% beträgt. Das NH_3 destilliert mit dem A. vollständig über, und die Dest. ist beendet, sobald das im oberen Ende des Aufsatzes angebrachte Thermometer 1° unter dem Kp. des W. steht; man kann also am Thermometer den Stand der Dest. ablesen. Es erübrigt sich, Talkum zuzusetzen, da unter den angegebenen Bedingungen kein Stoßen auftritt. Bei geeigneter Größe des Verbrennungskolbens (mindestens 500 ccm) und modifizierter Biegung des Destillationsrohres (siehe D in der Fig.) kann man auch direkt aus jenem Kolben destillieren. Die Genauigkeit der Best. ist merklich größer, als bei Benutzung des alten App. von WAGNER, insbesondere sind auch die Abweichungen vom Mittelwert bei Parallelbest. erheblich geringer. (Biochem. Ztschr. 60. 345—51. 21/3. 1914. [23/12. 1913.] Sao Paulo, Brasilien. Biol.-zootechn. Inst. Escola Polytechnica.)

RIESSER.

H. D. Dakin und H. W. Dudley, *Grenzen der Kjeldahlschen Methode*. Pyrrol-, Pyridin-, Piperidin-, Chinolin- und Pyrazolderivate wurden auf ihren Gehalt an N nach KJELDAHL analysiert. Bei vielen der untersuchten Verbb. erwies sich längeres Erhitzen (2—3 Stdn. lang) zur Erzielung richtiger Resultate als erforderlich; andere Verbb., nämlich die Pyridin- und Pyrazolderivate, erwiesen sich als nach der KJELDAHL'schen Methode unanalysierbar. (Journ. of Biol. Chem. 17. 275—80. März. New York. HERTER Laboratory.) HENLE.

L. Moreau und E. Vinet, *Über eine Methode zur Bestimmung von Spuren von Arsen in Mengen von Tausendstel von Milligrammen*. Das Verf. beruht auf folgender Rk.: $12\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_3\text{As} + \text{H}_2\text{O} = 12\text{HNO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{Ag}$. Man schlägt das Ag auf der Wandung einer Röhre in Form eines Ringes nieder und bestimmt dessen Wert durch Vergleich mit Silberringen, welche man mit Hilfe von Typslgg. von Natriumarseniat erhalten hat. 1 Teil As entspricht 8,64 Tln. Ag. — Der bei diesen Bestat. benutzte App., welcher im Original abgebildet ist, besteht aus folgenden Teilen. 1. Aus einer Flasche *F* von etwa 150 ccm Rauminhalt, in welcher H entwickelt wird; diese steht mit einer U-Röhre *A* in Verb., welche 10 ccm verd. AgNO_3 -Lsg. enthält und als Waschflasche dient. 2. An diese schließt sich eine zweite U-Röhre *B* von 1 cm innerem Durchmesser u. 14—15 cm Höhe an, in welcher der AsH_3 entw. wird; der eine Schenkel dieser Röhre steht mit *A* in Verb. u. trägt einen kleinen, in eine Capillare auslaufenden Tropftrichter. 3. Aus einer doppelt gebogenen Röhre *C* von etwa 0,5 cm innerem Durchmesser, deren Schenkel ungleich (ca. 7 u. 15 cm) lang und 3—4 cm voneinander entfernt sind; diese dient zur Aufnahme des Silberringes. Der kleinere Schenkel dieser Röhre enthält an seinem Ende ein Stückchen Watte und ist durch einen Gummischlauch mit einer einfach gebogenen, ebenfalls mit etwas Watte beschickten Röhre verbunden, die mit der U-Röhre *B* in Verb. steht. In dem längeren Schenkel von *C* befindet sich ein ausgezogener Glasstab, welcher verhindern soll, daß die Fl., welche durch den Gasstrom mitgerissen wird, entweicht.

Man verdrängt die Luft aus dem App. durch gereinigten H und bringt nach etwa 10 Minuten in die Röhre *C* 0,5 ccm einer durch Essigsäure schwach angesäuerten $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lsg. In die U-Röhre *B* gibt man 0,5 g reines, frisch platinirtes Zn u. einige Tropfen W. u. läßt dann 0,5 ccm 20%ig. H_2SO_4 zutropfen. Man reguliert den Gasstrom in *F* u. *B* derart, daß in *C* pro Minute 15—20 Gasblasen auftreten. Nach 10 Minuten langer Entw. — ein sichtbarer Silberring darf in *C* nicht auftreten — gibt man die zu prüfende, das As in konz. Lsg. enthaltende Fl. durch den Tropftrichter langsam in die U-Röhre *B* und wäscht mehrfach mit einigen ccm 20%ig. H_2SO_4 nach. Nach etwa 5 Minuten beginnt die B. des Silberringes, u. nach ca. 1 Stde. ist sie beendet. Man trennt die Röhre *C* vorsichtig vom App., läßt die Fl. abfließen, trocknet sie mit Hilfe eines Wattebauches und vergleicht am besten, erst am anderen Tage, den Silberring mit solchen von Typslgg. — H_3Sb gibt einen tiefschwarzen, aber nicht metallisch glänzenden, H_2S , welcher übrigens in der Arsenlg. nicht zugegen sein kann, einen anfangs gelblichen, später graubraun werdenden, metallisch glänzenden Ring. — Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 869 bis 871. [23/3.*].) DÜSTERBEHN.

F. Lehmann und M. Berdau, *Zur Prüfung von Stibium sulfuratum aurantiacum*. Das Prinzip derselben ist folgendes: Antimonpentasulfid wird in konz. Salzsäure unter Entw. von H_2S und Abscheidung von S zu Antimontrichlorid gelöst: $\text{Sb}_2\text{S}_5 + 6\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{S} + 2\text{SbCl}_3$. Mittels H_2O_2 wird das dreiwertige Antimonion zu fünfwertigem oxydiert, und letzteres maßanalytisch nach dem von

RUPP und MIELCK (Apoth.-Ztg. 21) für Antimonsäure veröffentlichten Verf. bestimmt, die auf der quantitativen Reduzierbarkeit der Antimonsäure mittels Jodkalium in stark saurer Lösung beruht: $\text{Sb}_2\text{O}_5 + 4\text{HJ} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 4\text{J} + 2\text{H}_2\text{O}$. Das hierbei abgeschiedene Jod wird mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat und Stärkelsg. titriert. Etwa 0,2 g *Goldschwefel* werden mit 25 ccm 25%ig. HCl auf dem Drahtnetz erhitzt, bis die Rotfärbung verschwunden u. bis auf eine Abscheidung von Schwefel Lsg. erfolgt ist. Die Fl. wird mit 10 ccm offizineller Wasserstoffsperoxydlösung versetzt, bis auf ca. 5—10 ccm eingekocht und durch einen Glaswollepfropfen in einen Glasstopfen-Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt (Jodzahlkolben) filtriert. Kolben und Trichter werden mit 25 ccm 25%ig. HCl in kleinen Portionen nachgewaschen. Zu der vollständig erkalteten salzsauren Lsg. fügt man 1—2 g Jodkalium hinzu und titriert nach einer $\frac{1}{2}$ Stde. das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat und Stärkelsg. mit der Vorsicht, daß man gegen Schluß der Titration nach jedem Thiosulfatzusatz kräftig durchschüttelt; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat = 0,006 g Sb = 0,01 g Sb_2O_3 .

Die Unters. von 8 Proben des Handels (Sb_2S_3 -Gehalt 24,38—97,3%) zeigt, wie außerordentlich minderwertige Präparate im Handel vorkommen. Die Verfälschungen mancher Proben gibt sich schon beim Auflösen in HCl zu erkennen, wenn sich hierbei reichliche Mengen gelben, pulverigen Schwefels abscheiden, während beim normalen Präparat nur ein geringer Rückstand von gelbbraunem, zähem Schwefel übrig bleibt. Manche Proben enthalten bis 68,2% Gips. — Als Ergänzungsproben für Stibium sulfuratum aurantiacum werden eine Antimonhaltsbest. nach dem oben angegebenen Verf. u. als Orientierungsvorprobe der Lösungsverf. in Schwefelammonium in Vorschlag gebracht. (Apoth.-Ztg. 29. 186—87. 4/3. Pharmaz.-chem. Inst. d. Univ. Königsberg. von Prof. RUPP.)

BLOCH.

R. Belasio und M. Marchionneschi, *Über die Analyse von Deltametall durch Elektrolyse*. Das von DICK erfundene, sehr widerstandsfähige und elastische Deltametall besitzt ungefähr folgende Zus.: 55—62% Cu, 38—39% Zn, 0,5—3,0% Mn, 0,4—1,2% Fe, 0,02—2,5% Al, 0,02—0,5% Pb und 0—3,0% Sn. Zur Best. der einzelnen Komponenten der Legierung verfahren die Vf. wie folgt: 1 g der fein geraspelten Probe wird in einem bedeckten Becherglase unter Erwärmen mit 10 bis 12 ccm HNO_3 (D. 1,2) behandelt. Eventuell ausfallende Metazinnssäure wird abfiltriert u. nach üblicher Methode identifiziert. Filtrat in einer Schale nach Zusatz von 5 ccm H_2SO_4 durch Erwärmen auf dem Wasserbade HNO_3 -frei machen, sodann auf dem Sandbade bis zum Auftreten weißer H_2SO_4 -Dämpfe konz. Nach dem Erkalten in 30 ccm W. unter Erwärmen auf dem Wasserbade die gebildeten Sulfate des Cu, Zn, Mn, Fe u. Al in Lsg. bringen, unter Schütteln 5 ccm A. (95%) zugeben und 1 Stde. stehen lassen. PbSO_4 fällt aus, wird abfiltriert u. mit einer Mischung aus 60 ccm W., 10 ccm A. und 0,5 ccm H_2SO_4 ausgewaschen. Trocknen und wägen. Filtrat fast zur Trockne verdampfen, mit W. auf 150 ccm gel. u. in der Kälte zur Best. des Cu mit WINKLERScher Elektrode 15—16 Stdn. mit einem Strom von 0,1—0,2 Amp. u. 1,7—2,0 Volt elektrolysieren. Kathode mit W., A. u. Ä. abspülen und Trocknen bei 70°. Die Anode wird bei Anwesenheit von Mn durch Ausscheidung von MnO_2 geschwärzt erscheinen. Zusatz von 3—4 Tropfen Perhydrol u. Erwärmen bringen dasselbe wieder in Lsg. Nach Entfernen der mit W. abgespülten Anode wird die Cu-freie Lsg. auf 30—40 ccm konz. Zugeben unter beständigem Umschütteln 10 g carbonatfreies NaOH, gel. in 30—40 ccm W. u. umfüllen in eine Pt-Schale. Fe und Mn fallen als Oxydhydrate aus, während Zn u. Al als Natriumzinkat, resp. -aluminat in Lsg. bleiben. Abfiltrieren in 100 ccm 20%ig. H_2SO_4 , Nd. mit schwach alkal., w. W. auswaschen. Nd. + Filter in der zur Fällung benutzten Schale warm mit 10—15 ccm 10%ig. H_2SO_4 unter Zusatz

von 3—4 Tropfen Perhydrol behandeln, Lsg. abfiltrieren, mit H_2SO_4 -haltigem w. W. waschen, Filtrat eingießen in NaOH und Oxyhydrate nach dem Aufkochen filtrieren in das erste alkal. Filtrat. Die Trennung von Fe und Mn erfolgt durch Versetzen der schwefelsauren Lsg. (oxydieren mit Perhydrol) mit NH_3 bis Beginn des Ausfallens von $Fe(OH)_3$, wieder auflösen durch Zusatz von H_2SO_4 , Zusatz von 6—7 g Ammoniumoxalat und 5—6 ccm 2%ig. Hydrazinsulfatlsg., verd. auf 200 ccm und elektrolysieren 2—4 Stdn. bei 0,7 Amp. u. 4—4,5 Volt. Während der Dauer der Elektrolyse muß Hydrazinsulfatlsg. ständig zugetropft werden (8—10 Tropfen in der Min.). Lsg. auf 70—80 ccm konz., 10 g Ammoniumacetatlsg. u. 1,5 g Chromalaun zugeben, nach dem Erwärmen filtrieren und nach Zusatz von 3 ccm NH_3 (D. 0,94) in mattierter CLASSENScher Schale elektrolysieren, Temp. 70—80°, 0,5 bis 0,6 Amp., 2—3 Volt, Dauer ca. 2 Stdn. — Trennung von Zn und Al. Zn und Al finden sich in der alkal. Lsg.; letztere mit H_2SO_4 ansäuern, auf 200—250 ccm konz., wieder schwach alkalisieren, mit 25%ig. Ameisensäure schwach ansäuern u. zwecks Best. des Zn nach INGHAM mit rotierenden Elektroden (Kathode verkupfert) elektrolysieren. Aus der Zn-freien Lsg. wird das Al durch Zusatz von NH_4Cl u. NH_3 gefällt. (Annali chim. appl. 1. 127—33. Rom. Chem. Zentrallab. der Zollverwaltung.) GRIMME.

B. Belasio und M. Marchionneschi, Volumetrische Nickelbestimmung in Argentan, nickelhaltiger Bronze und Messing und in Nickelstählen. Nach einer Reihe von Vorvers., betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß, geben die Vff. nachsehende Arbeitsmethoden: 1. Best. von Ni in Argentan und nickelhaltigen Bronzen und Messing. 0,25 g Argentan, resp. 2 g Bronze oder Messing werden in gewogenem Kolben (500 ccm) in 5—10 ccm, resp. 15 bis 20 ccm HNO_3 (D. 1,2) gel., nach dem Erkalten mit NH_3 neutralisiert, mit HCl schwach angesäuert. Cu durch Zugabe von Sn ausfällen, mit NH_3 schwach alkalisieren, auffüllen und filtrieren. 20 ccm mit Diacetyldioximlsg. (1,582 g, F. 234,3°, gel. in 1500 ccm A., auffüllen auf 2000 ccm mit W., 1 ccm = 0,0002 g Ni) titrieren. Wiederholen mit steigenden und fallenden Mengen Reagens, bis der wahre Endpunkt erreicht ist. Verbrauchte ccm $\times 2 = \%$ Ni in Argentan, $\times 0,25 = \%$ Ni in Messing oder Bronze. — 2. Best. von Ni in Nickelstählen. 0,5 g der fein gepulverten Probe in einem 1 l-Kolben in HCl unter Zusatz von wenig HNO_3 gel., nach dem Erkalten NH_3 zugeben bis zur hellrotbraunen Trübung, zugeben von neutralisierter Ammoniumacetatlsg. bis zur tiefbraunroten Farbe, sodann versetzen mit wss. Natriumsuccinatlsg. (auf 0,4 g Fe 2 g Natriumsuccinat). Leicht erwärmen, Fe fällt als orangeroter, krystallinischer Nd., auffüllen nach dem Erkalten und filtrieren. In 20 ccm wie bei 1 Ni titrieren. Verbrauchte ccm $\times 2 = \%$ Ni. (Annali chim. appl. 1. 133—38. Rom. Chem. Zentrallab. d. Zollverwaltung.) GRIMME.

B. Belasio, Über die Analyse von Handelsaluminium und seiner leichten Legierungen. Handelsaluminium ist in der Regel verunreinigt mit Fe, Cu, C, Si u. Na. In seinen leichten Legierungen findet man die verschiedensten Metalle, wie 10% Sn (Barbouzelegierung), 3—6% Cu (Aluminiumbronze), Zn in verschiedenen Mengen (Ziskon), 5% Ni (Nickelaluminium), 2,3% Mn (Manganaluminium, welches hauptsächlich in der Autoindustrie Verwendung findet), 2—3% Pb (Bleialuminium), 3—6% Co (Kobaltaluminium) und 2—15% Mg (Magnalium, welches hauptsächlich seiner Leichtigkeit wegen geschätzt wird). Legierungen mit mehreren Metallen finden sich unter den verschiedensten Bezeichnungen, so z. B. Duraluminium (mit 0,5% Mg, 3,5—5,5% Cu und 0,5—0,8% Mn), Zisium (mit wechselnden Mengen Zn, Cu und Sn), Aluman (mit 10—20% Sn und 4—6% Cu) und andere mehr.

Die Methode des Vfs. zur Unters. von Al und Al-Legierungen zerfällt in zwei Teile, die Best. der das Al begleitenden Metalle und die Best. des wahren Al-Gehaltes und des Mg. 1. Bestimmung des das Al begleitenden Metalles. Je nach erwartetem Gehalte an Begleitmetallen werden 2—4 g fein geraspelte Al-Späne in einem 1-l-Becherglase mit der 5-fachen Menge krystallisierter Weinsäure gemischt und mit wenigen ccm W. befeuchtet. Tropfenweises Zugeben von wenig HCl, verd. mit der gleichen Menge W., Beginn der Rk. durch gelindes Erwärmen einleiten, regulieren durch zeitweiliges Eintauchen in k. W., nach und nach mehr HCl gleicher Stärke zugeben, bis alles Al gel. ist. Sodann unter Erwärmen auf dem Wasserbade zufügen von 2—3 ccm konz. HNO_3 , versetzen mit 50%ig. NaOH, bis ausgeschiedenes $\text{Al}(\text{OH})_3$ wieder gel. ist, und einleiten von H_2S , Aufkochen u. im gewogenen Becher filtrieren. Nd. mit h., stark verd. Na_2S -Lsg. auswaschen. Der Nd. enthält die Sulfide des Cu, Pb, Fe, Mn, Zn und Co, die Lsg. Al und Sn. Ist viel Sn vorhanden, so empfiehlt es sich, den Nd. in HNO_3 oder Königswasser zu lösen und wie oben in Ggw. von Weinsäure abermals zu fällen. Das Filtrat wird mit dem ersten vereinigt. Die Metalle des Nd. werden nach den üblichen Methoden bestimmt. Zur Best. des Sn werden ca. 100—150 ccm der Lsg. in einem Literbecherglase unter Bedecken mit HCl angesäuert, man gibt noch 25—30 ccm konz. HCl hinzu und kocht nach Zusatz von wenig KClO_4 bis zur Lsg. des ausgeschiedenen Zinnsulfids. Lsg. nach Zugabe von 25—30 g Ammoniumoxalat auf 250 bis 300 ccm verd. u. elektrolysieren unter Verwendung einer verkupferten WINKLERschen Kathode bei 50—60° mit 1 Amp. und 3—3,5 Volt. Dauer ca. 6 Stdn. Vermutet man in der Probe Ni, so muß dieses vor der Ausfällung der Sulfide entfernt werden. Zu diesem Zwecke wird die erste HCl- und HNO_3 -haltige Lsg. von ausgeschiedenem C und Si klar filtriert, alkalisieren mit NH_3 bis zur Wiederlg. des $\text{Al}(\text{OH})_3$ unter eventuellem Erwärmen, versetzen mit 1%ig. alkoh. Diacetyldioximlg. in geringem Überschuß. Ist gleichzeitig Cu vorhanden, so wirkt dies als Indicator, indem die blaue Cu-Farbe nach Ausfällen des Ni in Schmutzviolett übergeht. Kurze Zeit auf dem Wasserbad stehen lassen, Nd. in gewogenem Goochtiigel sammeln u. mit w. W., welches wenig NH_3 u. Ammoniumtartrat enthält, auswaschen, dann mit w. W. bis zur neutralen Rk. u. trocknen bei 120°. Nickeloxim $\times 0,2032 =$ Nickel. Das Filtrat wird alkoholfrei gekocht u. dann wie oben mit H_2S behandelt.

2. Bestimmung des Aluminiums. Zur direkten Al-Best. werden 0,3 g feine Al-Späne in verd. HCl (1 : 1) gelöst, die Lsg. in einer Pt-Schale bei 110° mehrere Male zur Abscheidung von Si abgedampft, aufnehmen in HCl-haltigem W., Filtrat mit H_2S behandeln. Abfiltrieren, Nd. und Fällungskolben mit H_2S -haltigem W. waschen, H_2S aus dem Filtrat wegkochen unter Zusatz von einigen Tropfen HNO_3 , zur Oxydation des Fe und nach dem Abkühlen auf 300 ccm auffüllen. 100 ccm = 0,1 g Metall in Platinschale mit überschüssigem NH_4Cl u. NH_3 alkalisieren. Kurze Zeit kochen, Nd. abfiltrieren, waschen und glühen. Man erhält so die Oxyde des gesamten Al und Fe. War Fe nicht nach 1 bestimmt, so kann man es in Ggw. von Al entweder elektrolytisch oder mit Kupferron bestimmen. In letzterem Falle nimmt man 100 ccm der Al-Fe-Lsg. und fällt unter beständigem Umschwenken mit 6%ig. Kupferronlg. (NH_4 -Salz des Nitrosophenylhydroxylamins), wobei das Auftreten eines weißen Nd. anzeigt, daß alles Fe ausgefällt ist. 15 bis 20 Min. stehen lassen, Nd. abfiltrieren mit 2-n. HCl, dann der Reihe nach mit W., stark verd. NH_3 und W. waschen, trocknen und glühen. Rückstand = Fe_2O_3 .

Mg wird in gewohnter Weise in der Al- u. Fe-freien Lsg. bestimmt. Zur Bestimmung des Si löst man 1 g Al in 300 ccm einer Mischung von 100 ccm HNO_3 (D. 1,42), 300 ccm HCl (D. 1,2) und 600 ccm 25%ig. H_2SO_4 Lsg. auf dem Sandbade bis zum Entweichen von H_2SO_4 -Dämpfen konz., nach dem Erkalten lösen in H_2SO_4 -haltigem W., Nd. abfiltrieren und auswaschen mit verd. H_2SO_4 und W. (Ist Pb

vorhanden, muß mit konz. HCl ausgewaschen werden.) Auf dem Filter bleiben Si, SiO₂, Graphit und wenig Al₂O₃. Schmelzen mit Soda, Schmelze in HCl-haltigem W. gel. und mehrmals mit HCl zur Trockne verdampfen und schließlich bei 105 bis 110° trocknen. Lösen in verd. HCl, filtrieren, Rückstand trocknen u. glühen u. wägen, abrauchen mit H₂SO₄ und HF, zur Trockne verdampfen, glühen u. wieder wägen. Differenz beider Wägungen = SiO₂, welches durch Multiplikation mit 0,4702 auf Si umgerechnet wird. — Bestimmung des Kohlenstoffes. 1—2 g fein gepulvertes Al werden mit einer Lsg. von CuCl u. KOH behandelt (auf 1 g Al 12 g des Doppelsalzes gel. in 40 ccm W. + 5 ccm HCl). ¼ Stde auf 50—60° erwärmen und Lsg. durch Goochtiiegel filtrieren. Nd. + Asbest in Pt-Schiffchen im Rohre im O₂-Strome glühen und CO₂ auffangen. — Bestimmung von Na. 5 g Al in HNO₃ (D. 1,15) unter gelindem Erwärmen gel., Lsg. zur Trockne verdampfen, auf dem Sandbade bis zum Verschwinden nitroser Dämpfe, nach dem Erkalten in sd. W. aufnehmen, Filtrat noch zweimal mit HNO₃ behandeln wie vorher und wieder in sd. W. aufnehmen. Lsg. mit wenig HCl abdampfen und auf ca. 300° erhitzen. Rückstand, unreines NaCl, in W. gel. und HCl mit AgNO₃ fällen. Berechnen als NaCl. — Vf. bringt Beispiele für die Brauchbarkeit seiner Methode. (Anuali chim. appl. 1. 101—10. Rom. Chem. Zentrallab. der Zollverwaltung.)

GRIMME.

A. Nestler, *Ein einfaches Verfahren zum Nachweise von Magnesiumsulfat in Safran*. Ein Stückchen einer Narbe wird nach Zusatz eines Tropfens Chloralhydrat (5:2) auf einem Objektträger zerdrückt, mit einem Deckgläschen bedeckt. u. unter Mk. betrachtet. Bei Ggw. von MgSO₄ bilden sich fast sofort feine Nadeln und Prismen, deren Zahl in 1—2 Minuten so zunimmt, daß sie die Zellen der Safran- narbe fast bedecken. Um nachzuweisen, daß diese Krystalle MgSO₄ sind, zerreibt man einige Narben mit etwas W., filtriert u. läßt das Filtrat bei Zimmertemp. eindunsten, bis es dickflüssig geworden ist. Eine kleine Menge dieser Lsg. gibt dann mit Chloralhydrat die erwähnte Krystallbildung; durch Abspülen der Krystalle mit absol. A. befreit man sie von Chloralhydrat u. Farbstoff. Zum Nachweise des Mg versetzt man dann die Krystalle u. Mk. mit 0,1%ig. Phosphorsalzlgg. unter Einw. von NH₃-Dämpfen (Krystalle von „Schneeflocken“ u. anderen Formen) und zum Nachweise der H₂SO₄ mit CaCl₂ (Gipsnadeln). — Derartig verfälschter Safran und Mischungen solchen mit unverfälschtem Safran kommen zurzeit wahrscheinlich sehr oft im Handel vor. — Zum Schluß wird noch die zuerst von WASICKY (Pharm. Post 45. 461; C. 1912. II. 376) aufgefundene Verfälschung von Safran mit Onopordon *Acanthium* L. kurz besprochen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 27. 388—91. 1/3. 1914. [1/12. 1913.] Prag. K. K. Unters.-Anst. f. Lebensmittel [Deutsche Univ.].)

RÜHLE.

A. Ipiens, *Über die Luxsche Methode zur Bestimmung des Bleiperoxyds*. Bei Verss., 1/10-n. Oxalsäure in salpetersaurer Lsg. und bei Anwesenheit von Bleinitrat mit Permanganat zu titrieren, ergab es sich, daß nach dem von CHWALLA und CALLE verbesserten LUXschen Verf. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 209; C. 1911. I. 1717) der Permanganatverbrauch kleiner war, als der Theorie entsprach. In mit Salpetersäure angesäuerten Lsgg. mit oder ohne Zusatz von H₂SO₄, aber ohne Bleisalz, kann man die Titration sehr genau ausführen, ebenso bei mit H₂SO₄ angesäuerten Fl., die Bleisulfat oder -acetat enthalten; nur die Verb. von Blei mit Salpetersäure wirkt störend auf die Titration. Um den Einfluß der Salpetersäure zu vernichten, wurde versucht, die Lsgg., welche Bleinitrat, Oxalsäure und H₂SO₄ enthielten, einzudampfen. Man erhält mit diesem Verf. bessere Resultate, wenn man nicht so weit eindampft, daß die Oxalsäure durch die Schwefelsäure angegriffen wird. Viel genauere Resultate erzielt man dagegen, wenn man die Fl. mit

Kali- oder Natronlauge neutralisiert und nachher mit H_2SO_4 ansäuert. Im Anschluß an diese Verss. wurde die elektrolytische Fällung einer stark HNO_3 -haltigen Bleinitratlsg. studiert, um die Zus. des entstehenden Nd. festzustellen. Aus den Resultaten kann man schließen, daß die durch Maßanalyse erhaltenen Zahlen niedriger sind, als die durch Gewichtsanalyse erhaltenen. Der Gewichtsüberschuß wird nach Ansicht des Vfs. durch das am elektrolytischen Nd. haftende Bleinitrat bewirkt (vgl. FISCHER und VOSSEN „Elektroanalytische Schnellmethoden“). Es ist indessen anzunehmen, daß außerdem die Wasserspuren, die nach SMITH bei der angewandten Temp. sehr schwer zu verjagen sind, mit ein Grund für den Gewichtsüberschuß sind. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 261—65. 3/3. Barcelona. Lab. de Quimica) JUNG.

H. L. Visser, *Schilderung der Entwicklung der Nahrungsmitteluntersuchung in den Niederlanden von 1864—1914*. Historischer Überblick. (Chemisch Weekblad 11. 400—22. 3/4.) SCHÖNFELD.

Christo D. Manzoff, *Eine Farbenreaktion zum Nachweise von Methylalkohol*. Die Rk. beruht darauf, daß Nitromethan u. NH_3 bei Ggw. von etwas Vanillin beim Erwärmen sich rot färben, u. zwar um so tiefer, je höher die Temp. ist; beim Abkühlen verschwindet die Färbung, um bei erneutem Erwärmen wieder aufzutreten. Zum Nachweise des Methylalkohols destilliert man 200 ccm des zu prüfenden A. nach Zusatz von 5 ccm konz. H_3PO_4 . Die ersten 10 ccm des Destillates werden in einem Kolben (60 ccm Inhalt) mit 5 g rotem P und nach und nach mit 20 g gepulvertem Jod versetzt, am Rückflußkühler 20 Minuten auf dem schwach sd. Wasserbade erhitzt und abdestilliert. Das Destillat wird in einem kleinen Fraktionierkölblein mit 3 g gepulvertem $AgNO_3$ versetzt und langsam destilliert. Die ersten 5 Tropfen des Destillates werden in einem Reagensglase mit gleichviel Tropfen NH_3 und etwa 0,01 g Vanillin versetzt. Bei Ggw. von Methylalkohol im A. tritt beim Erwärmen Rotfärbung ein. Es ist hiernach noch 1 Teil Nitromethan in 100000 Teilen Nitroäthan nachzuweisen. Mit der Menge des Vanillins nimmt bis zu einem gewissen Grade die Stärke der Rötung zu. Andere aliphatische und aromatische Aldehyde u. Ketone, die an Stelle des Vanillins Verwendung fanden, gaben keine Färbung, mit Ausnahme des *p*-Oxybenzaldehyds, der eine orangerote, bei gewöhnlicher Temp. wieder verschwindende Färbung gab. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 27. 469—70. 15/3. 1914. [20/12. 1913.] Sofia. Chem. Zentrallab. d. Finanzministeriums.) RÜHLE.

Vl. Staněk, *Über eine wenig beachtete Fehlerquelle bei der Zuckerbestimmung nach Clerget*. Vf. hat in Übereinstimmung mit Beobachtungen anderer gefunden, daß auch bei genauer Einhaltung der Vorschriften HERZFELDS für die Inversion eine 15—20 Minuten andauernde Verzögerung der endgültigen Ablenkung der invertierten Saccharoselösungen stattfindet. Um den Einfluß der zwischen Auffüllung und Polarisation der invertierten Lsg. liegenden Zeit kennen zu lernen, bestimmte Vf. neuerdings nach der HERZFELDSchen Vorschrift die Inversionskonstante. Vf. gibt das von ihm befolgte Verf. genau an und faßt die Ergebnisse seiner 16 Verss. in Tabellen zusammen. Danach wird die Inversionskonstante von der zwischen Auffüllen u. Polarisation verfloßenen Zeit beeinflusst; der Unterschied betrug bis 0,4% der ursprünglichen Pluspolarisation. 15 Minuten nach dem Auffüllen bleibt die Konstante weitere 15 Minuten innerhalb der Beobachtungsfehler von $\mp 0,03^\circ$ konstant. Die Konstante betrug 15—20 Minuten nach dem Auffüllen bei 20° für das halbe Normalgewicht bei reiner Saccharose im Mittel von 6 Verss.

132,95 (Fehler \mp 0,04); für das Viertelnormalgewicht wurden bei 20° nach 15 bis 30 Minuten die Werte 132,65—132,69 gefunden. Die Unterschiede zwischen den von verschiedenen Forschern gefundenen Inversionskonstanten dürften, wenigstens teilweise, eine Folge der Biration der Dextrose sein. Die zurzeit benutzte HERZFELD'sche Konstante 132,66 entspricht der vom Vf. 5 Minuten nach dem Auffüllen gefundenen. Die von LANGGUTH-STEUERWALD (S. 823) für 7 g Zucker auf 100 ccm bei 20° gefundene Inversionskonstante von 132,62 stimmt gut mit der vom Vf. gefundenen überein, wenn die Polarisation 15—30 Minuten nach dem Auffüllen der Lsg. stattfand. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 38. 289—98. März. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

J. Gerum, *Bestimmung von Steinnuß in Mehlen und Futtermehlen*. Sie geschieht, indem man 5 g Mehl mit Chlf. schüttelt, 6 Stdn. im SPAETH'schen Sedimentierglase absitzen läßt und das Sediment nach $\frac{1}{2}$ -stünd. Trocknen bei 105° wägt; um annähernd den Gehalt an zugesetzter Steinnuß zu finden, werden zu dem erhaltenen Gewichte noch 10% davon — entsprechend dem Wassergehalte frischer Steinnuß — hinzugefügt. Es ist notwendig, das Sediment u. Mk. darauf zu prüfen, ob es nur aus Steinnuß besteht. Verdorbene Mehle scheiden bei der Behandlung mit Chlf. auch ohne Gehalt an Steinnuß ein Sediment ab, wodurch überhaupt ein Gehalt an Steinnuß oder ein größerer, als vorhanden ist, vorgetäuscht werden kann. In solchem Falle ist eine Behandlung des Sediments mit 3%ig. Na_2CO_3 -Lsg. nach BERTARELLI (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 484; C. 1907. I. 1641) zur quantitativen Best. der Steinnußbestandteile nötig. Vgl. auch NOTTBOHM (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 144; C. 1913. I. 1128) und SPAETH (Pharm. Zentralhalle 54. 379; C. 1913. I. 1834). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. 392—94. 1/3. 1914. [5/11. 1913.] Erlangen. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

F. Doepmann, *Über Malzkaffee*. Vf. bespricht zusammenfassend über an Hand der darüber vorliegenden Literatur die Herst. von Malz und geröstetem Malz, die Einteilung und Kennzeichnung des im Handel befindlichen Malz- und Getreidekaffees, die Unterscheidung von geröstetem Malz und gerösteter ungemälzter Gerste u. die Beurteilung des Malzkaffees. Zurzeit gelingt es nicht, auf chemischem Wege eine Unterscheidung von Malz- und Gerstenkaffee zu treffen; Vf. empfiehlt dazu auf Grund eigener Unters. die morphologische Unters., die mit Sicherheit gestattet, die Frage zu entscheiden, ob ein Röstprod. aus normalem Malze hergestellt worden ist oder nicht, und den Grad der Keimung oder Mälzung annähernd zu bestimmen. Wegen der Einzelheiten vgl. Original. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. 453—66. 15/3. 1914. [13/12. 1913.] Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

Richard Windisch, *Beiträge zur Refraktometrie des Milchserums nach Ackermann*. Die Unters. erstreckten sich von Oktober 1912 bis Oktober 1913 auf 32 Kühe, von denen monatlich 17—22, im Mittel 19 Kühe gemolken wurden. Es wurden 106 Proben Mischmilch, je 53 Proben Abend- u. Morgenmilch, geprüft; der mittlere Refraktionswert war 39,4; die einzelnen Werte waren:

	Abendmilch		Morgenmilch	
	Zahl der Proben	%	Zahl der Proben	%
höher als 40	13	24,52	8	15,09
39—40	30	56,60	28	52,83
38—39	9	16,98	16	30,18
37,9	1	1,88	1	1,88

Bei Einzelmilch von 8 altmilchenden Kühen derselben Herde lagen die höchsten Werte über 40, der höchste war 41,25, der niedrigste Wert lag bei einer Kuh bei 38,70, bei den 7 anderen über 39 und unter 40. Bei 8 frischmilchenden Kühen war der Refraktionswert der Milch einer jeden einzelnen Kuh im Mittel höher als 38, aber niedriger als 39; das Mittel dieser 8 Mittel war 38,63. Von 167 Proben Handelsmilch hatten 82,2% einen Refraktionswert über 38. Von diesen Proben waren 8 gewässert, 1 gewässert und entrahmt; bei 2 dieser Proben lag der Refraktionswert über 36, bei den 7 anderen zwischen 33—36. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 27. 466—69. 15/3. 1914. [22/12. 1913.] Keszthely [Ungarn.] Agrikulturchem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

A. Devarda, *Welchen Wert hat die Alizarolprobe für die Untersuchung der Milch zum Zwecke der Marktkontrolle?* (Vgl. MORRES, Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 22. 459; C. 1911. II. 1968.) Vf. gelangt im Gegensatz zu MORRES (Österr. Molkerei-Ztg. 1913. 331 u. 349) erneut zu dem Schlusse, daß durch die Alizarolprobe eine reine Lab- oder eine gemischte Gärung der Milch nicht zu erkennen ist, und daß sich der diagnostische Wert der Alizarolfarbenprobe auf eine empirische Prüfung der Milch, insbesondere auf ihre Eignung zu Käseerzwecken, beschränkt, ein Verf., daß bereits EUGLING 1882 empfohlen hat. Für die Marktkontrolle genügt als Prüfung auf Haltbarkeit die Alkoholprobe. (Österr. Molkerei-Ztg.; Milchwirtschaftl. Zentralblatt 43. 154—58. 15/3.) RÜHLE.

Georges Rodillon, *Über ein Verfahren zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Telmonschen Reaktion zum Nachweis von Blut in den organischen Flüssigkeiten.* Eine mindestens 100fache Erhöhung der Empfindlichkeit der TELMONSchen Rk. zum Nachweis von Blut im Harn erzielt man in folgender Weise. Man versetzt ca. 10 ccm der fraglichen Fl. mit etwa 2 ccm des völlig farblosen MEYERSchen Reagenses und einigen Tropfen H_2O_2 und mischt vorsichtig. Hierauf überschichtet man die Fl., ohne zu mischen, mit 2—3 ccm 90%ig. A. Bei Ggw. von Blut erscheint an der Berührungsstelle der beiden Fl. ein rosafarbener bis roter Ring, dessen Intensität von der vorhandenen Blutmenge abhängt. Ein weiterer Vorteil dieser Modifikation besteht darin, daß ein eitriger, blutfreier Harn, welcher nach dem alten Verf. eine positive Rk. gibt, nicht mehr reagiert, wenn man ihn so weit verdünnt, daß er nach dem alten Verf. eben noch positiv reagiert, und ihn dann nach nochmaliger Verdünnung mit der zehnfachen Menge W. nach der neuen Methode prüft. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 21. 156—57. März. Sens.) DÜSTERBERN.

Oskar Kraus, *Bemerkung zu der Mitteilung von L. Michaelis: „Eine neue Mikroanalyse des Zuckers“.* L. MICHAELIS (S. 823) hat übersehen, daß ein ähnliches Verf. zur Mikroanalyse des Zuckers im Blute, wie das von ihm beschriebene, schon vor zwei Jahren vom Vf. zusammen mit M. ADLER (Berl. klin. Wechschr. 18/11. 1912) empfohlen worden ist. (Biochem. Ztschr. 60. 344. 13/3. [13/2.]) RIESSER.

Raoul Bayeux und Paul Chevallier, *Vergleichende Bestimmung des O und der CO_2 im arteriellen und venösen Blut in Paris, Chamonix und auf dem Mont Blanc.* Die an Menschen und Kaninchen in Paris, Chamonix und auf dem Mont Blanc ausgeführten Blutgasbestimmungen ergaben, daß der O_2 -Gehalt des Blutes in Chamonix größer ist als in Paris; zwischen Chamonix und dem Mont Blanc variiert er nur wenig. Auch der CO_2 -Gehalt nimmt von Paris nach Chamonix zu und steigt weiterhin von Chamonix nach dem Mont Blanc sehr beträchtlich. Die während der Bergkrankheit ausgeführten Blutgasbestimmungen zeigten, daß der

CO₂-Gehalt nicht wesentlich verändert ist, hingegen ist der O₂-Gehalt des venösen Blutes stark vermindert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 958—60. [30/3.*.]

GUGGENHEIM.

H. Sachs und W. Georgi, *Die Verwertbarkeit der Amboceptorbindung durch koktostabile Receptoren zur Erkennung von Fleischarten.* (Ein neues Hilfsmittel zum Pferdefleischnachweis.) Die Verteilung der koktostabilen, Hammelblutamboceptoren bindenden Organreceptoren in der Tierreihe ermöglicht es, gewisse Nahrungsmittel tierischer Herkunft zu unterscheiden. Vor allen Dingen ist es möglich, auf diesem Wege Pferde- (resp. Meerschweinchen-, Hund-, Katze-, Huhn-, Schildkröte- und Mäuse-) Organbestandteile von solchen des Schweines u. Rindes (resp. des Kaninchens, Hammels und der Ziege) zu unterscheiden. Danach ließ sich Pferdewurst und gewöhnliche Wurst durch die Bindung von Hammelblutamboceptoren aus Organantiserum differenzieren. Die Identifizierung von Pferdewurst war derart auch nach solcher Erhitzung, welche einen Nachweis mittels der Präcipitnrk. nicht mehr gestattete, möglich. Die Koktostabilität der Hammelblutamboceptoren bindenden Organreceptoren bedeutet demnach für die Differenzierung einen wesentlichen Vorteil.

Die Aufhebung der Amboceptorwrkg. durch Pferdewurst ist die Folge einer spezifischen Amboceptorbindung. Aus einer Mischung verschiedenartiger Amboceptoren werden nur die auf Organreceptoren wirkenden Hammelblutamboceptoren entfernt; die Rinderblutamboceptoren sind annähernd vollständig erhalten geblieben. Bei einer serodiagnostischen Verwertung ist dadurch die Möglichkeit einer Kontrolle in jedem Einzelfalle gegeben. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Ther. I. Tl. 21. 342—57. 14/3. [23/2.] Frankfurt a/M. Inst. f. exper. Ther.) PROSKAUER.

W. Lüring, *Die Bestimmung des verseifbaren Gesamtfettes in abfallenden Fetten und Ölen.* Der Vf. hat das verseifbare Gesamtfett in verschiedenen Abfallölen nach verschiedenen Methoden bestimmt und gefunden, daß die besten Resultate nach der STIEPELSchen Methode (vgl. S. 499) erzielt werden. (Seifensieder-Ztg. 41. 58—59. 21/1.) SCHÖNFELD.

K. Fischer und J. Wewerinke, *Über den Nachweis von Talg in Schweineschmalz nach den Verfahren von Polenske und Bömer.* I. Bereits früher haben FISCHER u. ALPERS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 181; C. 1909. I. 1200) die von POLENSKE für das „Differenzzahlverfahren“ aufgestellten Grenzen als erweiterungsbedürftig bezeichnet. Die Nachprüfung dieses Verf. haben Vff. aus Anlaß von anderer Seite festgestellter niedriger Differenzzahlen nochmals aufgenommen. Das Ergebnis ist: die Annahme POLENSKES, daß ein Talgzusatz den E. eines Schmalzes stets erhöht, ist nicht durchaus berechtigt; es hängt vielmehr von der Beschaffenheit des Schmalzes oder Talges ab, ob eine Erhöhung oder Erniedrigung des E. oder F. eintritt, so daß unter Umständen ein Talgzusatz die Differenzzahl von Schmalz erhöhen kann. Bereits die erfolglosen Verss. BÖMERS und LIMPRICHS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 367; C. 1913. I. 1622), das POLENSKESche Verf. der Differenzzahl empfindlicher zu gestalten, lassen erkennen, daß die Ggw. der ölsäurehaltigen Glyceride von größtem Einflusse sein muß. Dem POLENSKESchen Verf. der Differenzzahl kommt also nicht in allen Fällen eine ausschlaggebende Bedeutung zu; eine normale Differenzzahl (über 19) beweist einerseits nicht immer die Reinheit eines Schmalzes, andererseits kann man ein Schmalz, das von einem oder einigen Schweinen stammt und eine niedrige Differenzzahl, selbst unter 18, besitzt, allein auf Grund seiner niedrigen Differenzzahl nicht als mit Talg verfälscht ansprechen. Vff. haben ein reines Schmalz mit der Differenzzahl 17,4 in Händen gehabt.

II. Im Anschluß an diese Nachprüfung haben Vf. auch das neue BÖMERSche Verf. der Schmelzpunktdifferenz (S. 1461) an ihrem Untersuchungsmaterial nachgeprüft. Sie fanden dabei, daß ein Zusatz von 5% Premier jus in einigen Fällen, ein solcher von 10% in allen Fällen sicher nachzuweisen war. Der Wert $Sg + 2d$ war bei allen untersuchten reinen und unverdächtigsten Schmalzen weit höher als der von BÖMER als vorläufiger Grenzwert angenommene Wert 71; meist lag er zwischen 74 u. 76, nur bei 3 Schmalzen bei 73,9, 73,8 u. 73,6. Dem BÖMERSchen Verf. kommt nach allen Ergebnissen eine größere Empfindlichkeit als dem POLENSKESchen Verf. zu, vor dem es auch wegen seiner einfacheren, schnelleren und sicheren Ausführungsart den Vorzug verdient, abgesehen davon, daß es sich nicht auf willkürlich durch die Art der Unters. gewonnene Zahlenwerte, sondern auf analytische Kennzeichen bestimmter Glyceride des Schweineschmalzes und Talges gründet. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. 361—78. 1/3. 1914. [9/12. 1913.] Benthaim. Chem. Lab. d. Auslandfleischschau.) RÜHLE.

W. Arnold, *Über Margarinen und deren Butterfettgehalt.* (Vgl. S. 498.) Als die Margarinen noch allein mit Fetten, wie Rindstalg und Öle, hergestellt wurden, die geringe REICHERT-MEISZLSche Zahlen besitzen, war ein Gehalt an Butterfett einfach an der Höhe dieser Zahlen zu erkennen. Seitdem jedoch Cocosfett und Palmkernfett verwendet werden, und auch auf Benzoesäure Rücksicht zu nehmen ist, liegt der Schwerpunkt der Beurteilung butterfettartig sein sollender Margarine in dem analytischen Nachweise, daß eine REICHERT-MEISZLSche Zahl ganz oder teilweise auf Ggw. von Butterfett zurückzuführen ist; es muß somit die Art der diese Zahl bedingenden Fettsäuren festgestellt werden. Dazu eignen sich das Anreicherungsverfahren (vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 14. 147; C. 1907. II. 1099) u. die Best. des Mol.-Gew. der wasserlöslichen Fettsäuren; von dem nach ersterem gefundenen Alkoholfette und vom ursprünglichen Fette sind die VZ., REICHERT-MEISZLSche und POLENSKESche Zahl zu bestimmen. Die Refraktion ist von untergeordneter Bedeutung. Vf. gibt Vorschriften für die technische Behandlung von REICHERT-MEISZLSchen Destillaten und die Ergebnisse der Unters. zahlreicher, verschieden zusammengesetzter Margarinen. Für Margarinen ohne Butter- u. Palmfette gelten folgende Durchschnittswerte für:

	Ursprüngliches Fett	Alkoholfett
VZ.	193—198	188—198
REICHERT-MEISZLSche Zahl.	0,3 —0,6	0,6—1,5
POLENSKESche Zahl	0,45—0,6	0,6—0,8.

Ferner für Margarinen mit Butterfett:

	Ursprüngliches Fett	Alkoholfett
VZ.	194—200	190—207
REICHERT-MEISZLSche Zahl.	0,7—2,5	1,5—12
POLENSKESche Zahl	0,5—0,6	0,5—1,1

Mol.-Gew. der wasserlösli. Säuren 97—107.

Die Ggw. von Palmfetten wird an der über 0,6 liegenden POLENSKESchen Zahl und dem über 130 (bis 144) liegenden Mol.-Gew. der wasserlöslichen Fettsäuren erkannt. Für die Frage, ob Cocosfett oder Palmkernfett vorliegt, ist das Verhältnis der REICHERT-MEISZLSchen zur POLENSKESchen Zahl von Bedeutung. Wegen aller Einzelheiten der Erörterungen muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. 379—88. 1/3. 1914. [29/11. 1913.] München. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

Chr. Barthel und Klas Söndén, *Nachweis von Cocosfett in Butterfett mittels der Destillationsmethode von Polenske und der Phytosterinprobe von Bömer*. An Hand eines umfangreichen Beobachtungsmaterials wird gezeigt, daß das POLENSKEsche Verf. nicht hinreicht, um unter allen Verhältnissen mit Sicherheit entscheiden zu können, ob eine Verfälschung der Butter mit Cocosfett vorliegt oder nicht. Das Phytosterinacetatverfahren kann, wenn das POLENSKEsche Verf. nicht ausreicht, dieses ergänzen; Zusätze unter 10% lassen sich allerdings unter allen Umständen oft sehr schwer oder nicht mit Sicherheit nachweisen. Betreffs Berechnung der zugesetzten Menge Cocosfett vgl. SUNDBERG, *Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel* 26. 422; C. 1913. II. 2008. (*Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel* 27. 439—53. 15/3. 1914. [20/12. 1913] Stockholm.) RÜHLE.

C. Stiepel, *Die Schaumzahl der Seifen*. Es wird ein App. und eine Methode beschrieben, mittels welcher die Schaumfähigkeit und somit die Waschkraft von Seifen und Seifenpräparaten ermittelt werden kann. Der App. (Abbildung im Original) besteht aus einem langhalsigen 2 l-Kolben. Am oberen Ende des Halses befindet sich eine 50 ccm fassende Erweiterung; die Flasche wird durch Glasstopfen mit flacher Decke verschlossen. Der Kolbenhals ist in 50 ccm eingeteilt, und zwar mit umgekehrt eingetzter Graduierung. Die Ermittlung der *Schaumzahl der Seifen* findet statt in einer Seifenlg., welche 0,6 g Fettsäurehydrate in 100 g W. enthält. Die Schaumzahl gibt an, wie viel % der Seifenlg. nach 30 Sek. langem Schütteln u. nachherigem, z. B. 3 Min. langem Absetzenlassen in Schaum übergegangen sind. Für den Kalttest wird die Temp. 17—20°, für den Warmtest 50—55° genommen. Die Ausführung der Best. gestaltet sich folgendermaßen: Man gießt die Lsg. ohne Schaumbildung in den Kolben, stellt den Kolben auf den Kopf und liest ab. Nach Schütteln und Stehenlassen wird nochmals abgelesen. Die Differenz der beiden Ablesungen gibt die Schaumzahl an. (Seifensieder-Ztg. 41. 347. 1/4. Privatlab. Berlin.) SCHÖNFELD.

Gordon J. Saxon, *Eine Methode zur Bestimmung des Gesamtfettes ungetrockneter Faeces und anderer feuchter Massen*. Das zu untersuchende Muster wird, wenn nötig unter Zusatz von Infusorienerde, gleichmäßig verrieben, ein aliquoter Teil (5—6 g) in einen 100-ccm Kolben gebracht, 20 ccm W. und 1—2 ccm konz. HCl zugesetzt, mit W. auf 30 ccm aufgefüllt, mit 20 ccm Ä. 5 Min. lang durchgeschüttelt, 20 ccm 95%ig. A. zugesetzt und wiederum 5 Min. lang geschüttelt. Man hebt die äth. Schicht ab, wäscht mehrfach mit Ä. nach, verdampft den Ä. und verfährt weiter in der von FOLIN und WENTWORTH (*Journ. of Biol. Chem.* 7. 421; C. 1910. II. 766) angegebenen Weise. (*Journ. of Biol. Chem.* 17. 99—102. März. Philadelphia. University of Pennsylvania.) HENLE.

L. L. Sobel, *Lecithin im Bier*. Nach einer Besprechung der Literatur u. auf Grund eigener Verss. über den Gehalt der Hefe an Lecithin u. dessen Best. teilt Vf. seine Unterss. über den *Lecithingehalt schweizerischer Biere* mit. Zur Best. des Lecithins wird entweder genau neutralisiertes Bier mit Ä. erschöpft, oder man fällt die Eiweißstoffe des Bieres, wobei auch das an Eiweiß gebundene Lecithin mitausfällt. Der Ätherextrakt wird mit konz. HNO₃ aufgeschlossen, die Eiweißstoffe werden mit HNO₃ so lange behandelt, bis das Filtrat keine Rk. auf P₂O₅ mehr gibt. In beiden Lsgg. bestimmt man die P₂O₅ nach der Molybdatmethode. Die so ausgeführten Bestst. mit 26 verschiedenen Bieren geben bei der Ätherextraktmethode im Maximum 2,9262 g Lecithin in 1 l Bier, im Minimum 0,1817 g, mit einem Mittel von 1,5539 g; bei der Eiweißausfällungsmethode wurden 2,8973 g, resp. 0,1795 g mit einem Mittel von 1,5384 g erhalten. (*Schweiz. Apoth.-Ztg.* 52.

173—76. 19/3. 192—95. 26/3.; Allgem. Brauer- und Hopfenzeitung Nürnberg 54. 1039—40. 20/4. Basel. Chem. Lab. von Dr. E. u. L. SOBEL.) GRIMME.

W. C. de Graaff, *Die niederländische urochemische Untersuchung in den letzten 50 Jahren.* Überblick der holländischen Arbeiten auf dem Gebiete der *Harnuntersuchung.* (Pharmaceutisch Weekblad 51. 378—400. 3/4. Leiden.) SCHÖNFELD.

A. Lespinasse, *Einige praktische Mitteilungen über den Nachweis des Eiweißes und anderer Eiweißsubstanzen im Harn in den Kolonien. Versuche über spezielle Reaktionen eines acetolöslichen Eiweißes.* Der Nachweis von Eiweiß im Harn kann in den Kolonien, wo die Europäer gewohnt sind, täglich Chinin als Medikament einzunehmen, nicht durch Eiweißfällungsmittel, sondern nur durch Koagulierung in schwach essigsaurer Lsg. (5 Tropfen Eg. pro 50 ccm Harn) unter Zusatz von etwas NaCl geführt werden. Die Ggw. von Eiweißspaltungsprodd. wird im Filtrat des Eiweißnd. mit Hilfe der Biuretrk. nachgewiesen. Der Eiweißnachweis sollte sofort nach der Harnentleerung vorgenommen werden. — In einem Falle fand Vf. ein *acetolösliches Eiweiß*, welches folgende Eigenschaften zeigte. Der in schwach essigsauerm Harn durch Hitze erzeugte Nd. löst sich leicht in Essigsäure; HNO₃ fällt das Eiweiß aus dieser Lsg. nicht wieder aus. HNO₃ erzeugt in dem Harn einen Nd., der im Überschuß der S. in der Kälte u. Hitze l. ist. HCl gibt in der Kälte keine Rk.; in der Hitze erzeugt die S. einen Nd., der im Überschuß der S. mit violetter Farbe l. ist. Der letztere Nd. ist in Essigsäure ebenfalls l.; das gleiche gilt für den durch HNO₃ erzeugten Nd. MILLONS, TANRETS und ESBACHS Reagens geben Ndd., welche in der Hitze und in A. unl. sind, und deren B. durch Essigsäure nicht verhindert wird. Ein Zusatz von NaCl zum Harn beeinflußt keine dieser Rkk. Das durch Hitze in schwach essigsauerm Harn gefällte Eiweiß wird durch 20 Minuten langes Kochen der Fl. in Essigsäure unl. Setzt man jedoch dem Harn vor dem Kochen einen Überschuß von Essigsäure zu, so tritt eine Fällung nicht auf, gleichgültig, wie lange gekocht wird. Die Biuretrk. tritt deutlich ein. Wird der Harn mit Trichloressigsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt, so tritt eine vollständige Fällung sämtlicher Eiweißstoffe ein, und das Filtrat gibt die Biuretrk. nicht mehr. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 21. 150—56. März.) DÜSTERBEHN.

Konstantin Georgevič, *Über die Hydrastininbestimmung im Extractum Hydrastis fluidum.* Eine Nachprüfung der wichtigsten Bestimmungsmethoden für Hydrastinin ergab die absolute Überlegenheit der Methode des D. A.-B. V. Von einem Filtrieren der PAe.-Lsg. sah Vf. ab, da sie sich vollständig klar absetzt u. ohne Verdampfungsverlust in nötiger Menge abpipettieren läßt. Im Laufe der Unterss. konnte festgestellt werden, daß die Herbstdroge mehr Hydrastinin enthält als die Frühjahrsdroge. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 52. 95—97. 21/3. Zagreb, Kroatien. Handelsakademie.) GRIMME.

A. Heiduschka, *Die „Thermozahl“ des Terpentinoles.* Zur Ergänzung der Ausführungen von GRIMALDI u. PRUSSIA (Chem.-Ztg. 37. 657; C. 1913. II. 180) über die Thermozahl des Terpentinoles teilt der Vf. eine Anzahl *Bromerhitzungszahlen* von verschiedenen Terpentinen mit, welche einen wesentlichen Unterschied zwischen rechts- und linksdrehendem Terpentinöl aufweisen. Auch diese Methode ist wahrscheinlich zur Reinheitsprüfung von Terpentinen anwendbar. (Chem.-Ztg. 38. 441. 4/4. München.) JUNG.

H. Wolff und E. Scholze, *Über Kolophoniumbestimmung in Firnissen, Ölen und Seifen.* Berichtigung eines im Original (S. 1610) enthaltenen Druckfehlers. (Chem.-Ztg. 38. 430. 2/4. [23/3.] Berlin.) JUNG.

Arnold Holste, *Zur Wertbestimmung von Herzmitteln*. Am WILLIAMSchen App. wurde an Temporarienherzen festgestellt, welche Quanten der zu untersuchenden Substanz — Digitonin cryst. MERCK, Digitalin pur. pulv. germ. MERCK, Digitalin pur. amorph. MERCK, Digitalin ver. KILIANI, Digitalein MERCK, Digitalein ZYMA, Digitoxin cryst. MERCK, Gitalin KRAFT, Digifolin, Digalen, Digipan, Digipuratum, Digitalysat BÜRGER, Digitalon, Digifus KULLMANN, Infus. folior. Dig. purp. 1 : 100 — u. eines chemisch charakterisierten Glucosids — g-Strophantin, k-Strophantin, Cymarin — einander entsprechen, wenn man als Vergleichsobjekt die Zeit benutzt, innerhalb welcher der Ventrikelstillstand erfolgt. Die Unters. des zu prüfenden Präparates wie des Vergleichsobjektes wurden zu gleicher Zeit und an demselben Froschmateriale ausgeführt. Das Resultat der Unters. erhellt aus einer tabellarischen Übersicht (vgl. Original). Die als Saponine charakterisierten Substanzen, bezw. Mischungen — Digitonin cryst. MERCK, Digitalin pur. pulv. germ. MERCK — besitzen keine Wrkg. auf das Froschherz. Auch das Digitalin ver. KILIANI rief in der zum Vergleich herangezogenen Menge innerhalb 1 Std. keinen Stillstand hervor. Die Spezialpräparate des Handels waren sämtlich wirksam. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 15. 385—408. 16/3. Jena. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

P. van der Wielen, *Die Entwicklung und Untersuchung von Arzneimitteln im Laufe der letzten fünfzig Jahre*. Historischer Überblick. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 449—66. 3/4.) SCHÖNFELD.

H. Wefers Bettink, *Gerichtlich-naturwissenschaftliche Untersuchung in den letzten fünfzig Jahren*. Der Vf. bespricht die Bedeutung der naturwissenschaftlichen und besonders der pharmazeutischen Forschungen für die gerichtlichen Streitfragen. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 366—78. 3/4. Utrecht.) SCHÖNFELD.

G. Armani und I. Barboni, *Über die Analyse von löslichen Klebstoffen*. Zum Nachweis von Gummi arabicum dient in der Regel die Feststellung von Oxydasen mit Guajacol und H_2O_2 . Braunfärbung zeigt Gummi arabicum an. Die Rk. versagt jedoch bei Gummi, das auf 125° erhitzt war. Des weiteren wird der Nachweis geführt durch Versetzen der konz. Lsg. mit der 4-fachen Menge Pb-acetat-haltigem A. Gummi fällt als flockiger Nd. aus. Gleichermassen reagiert jedoch auch Tischlerleim, so daß auch diese Rk. nicht eindeutig ist. Leim läßt sich jedoch durch Gerbsäure fällen. Hat man eine Probe Etikettenleim die einerseits die Leimrk., andererseits keine Oxydaserk. gibt, so läßt sich der Gummimachweis mit o-Nitrophenylpropionsäure führen. Die durch Abwaschen der Etiketten erhaltene Lsg. wird konz. (10—15 cem) und durch Erwärmen mit HCl hydrolysiert. Nach Neutralisation versetzt man mit einigen Tropfen stark alkal. o-Nitrophenylpropionsäurelsg. und kocht auf. Bei Anwesenheit von Gummi arabicum erzeugen die bei der Hydrolyse entstandenen reduzierenden Zucker eine tiefblaue Färbung. Selbstverständlich muß vor der Hydrolyse auf reduzierenden Zucker geprüft werden. Letztgenannte Rk. versagt bei Anwesenheit von Dextrin und l. Stärke. — Nach zahlreichen Verss., betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß, geben die Vff. folgende Methode zur Unters. der Klebschicht von Etiketten, Briefmarken etc : Eine Anzahl der zu untersuchenden Proben wird mit W. behandelt, Lsg. auf 30 cem konz. 5 cem mit wenig Jodjodkaliumlsg. versetzen. Rotfärbung zeigt Dextrin an. In diesem Falle werden weitere 5 cem mit Tanninlsg. auf Leim geprüft (reichlicher, gelatinöser Nd.). Die restierenden 20 cem dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt in 30—50 cem 12%ig. HCl auf, kocht unter Rückfluß kurze Zeit und destilliert 20—30 cem ab. 10 cem Destillat versetzt man in einem Reagensglase mit 1 cem Benzidinlsg. (1 g Benzidin gel. in 30 cem einer

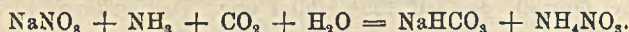
Mischung von 2 Vol. Eg. + 1 Vol. W.). Zur gelben Lsg. gibt man tropfenweise 30%ig. KOH, bis ein Nd. entsteht, der durch tropfenweise Zugabe von Eg. wieder in Lsg. gebracht wird. Entsteht eine ziegelrote Färbung, so ist der Nachweis von Gummi erbracht. — Bei Abwesenheit von Dextrin prüft man eine Probe zunächst mit FEHLINGScher Lsg. auf reduzierende Substanzen, tritt keine Reduktion ein, hydrolysiert man mit HCl, neutralisiert nach dem Erkalten und führt den Nachweis von Gummi durch Zusatz von alkal. o-Nitrophenylpropionsäurelsg. (Annali chim. appl. 1. 133—42. Rom. Chem. Zentrallab. der Zollverwaltung.) GRIMME.

Technische Chemie.

C. E. Millar und Edward Bartow, *Entstehung und Zusammensetzung von Inkrustationen an einigen Sandfiltern*. Verwendet man zur Reinigung des W. Kalk, so bilden sich in den Leitungsröhren und ganz besonders im Filtersand Inkrustationen. Es backen nicht nur die Sandkörner zusammen, sondern sie nehmen auch an Korngröße zu, was besonders am Boden des Filters zu beobachten ist. Wie die Analyse erwies, bestehen diese Inkrustationen aus Calciumcarbonat. Wenn das W. auf das Filter kommt, bevor sich Calciumcarbonat gebildet hat, so finden die Inkrustationen derselben besonders häufig statt. Man wendet in letzter Zeit an Stelle von Luft, die die B. von kohlensaurem Kalk begünstigt, komprimierte Gase an, die sogar die Fähigkeit besitzen, den kohlensauren Kalk zu lösen. (Univ. Illinois Bulletin 9. 94—100. 23/3. 1912. Sep.) PROSKAUER.

K. Rensch, *Industrie der Mineralsäuren. Bericht über den Stand im Jahre 1913*. (Chem.-Ztg. 38. 385—86. 24/3. 415—16. 31/3. 441—42. 4/4. 463—65. 9/4.) JUNG.

P. Fedotiew und J. Koltunow, *Eine andere Form des Ammoniaksodaverfahrens*. Vff. untersuchten die bereits von COLSON vorgeschlagene Rk. zur Darstellung des Na_2CO_3 nach dem Ammoniakverfahren:



Es dürfte scheinen, daß der Ersatz des billigen NaCl durch das teure NaNO_3 unzumutbar ist, doch ergeben sich Gesichtspunkte, welche das Verf. als rentabel erscheinen lassen. Bekanntlich geht bei dem üblichen Verf. etwa 40% NaCl und das gesamte Halogen gänzlich verloren; außerdem ist die Entfernung ungeheurer Mengen Mutterlauge, die viel CaCl_2 enthalten, mit großer Schwierigkeit verbunden. Geht man aber vom NaNO_3 aus, so resultiert nach der Entfernung der flüchtigen Anteile durch Erhitzen und nach der Austreibung des Ammoniaks aus NH_4NO_3 mittels Kalk eine Lauge, die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u. etwas NaNO_3 enthält, und die nach dem Einengen direkt als Düngemittel angewendet werden kann. Wenn der Natronsalpeter seines örtlich beschränkten Vork. halber mit NaCl nicht ernstlich konkurrieren kann, so kann doch unter gewissen Bedingungen seine Anwendung für die Sodadarstellung sehr vorteilhaft sein, und zwar dann, wenn die gesamte Salpetersäure für Düngemittel oder für andere technische Zwecke Verwendung finden soll.

Die Rk. wurde bei 15° systematisch untersucht; um ferner den Einfluß der Temp. festzustellen, wurden noch bei 0 u. 36° besondere Punkte bestimmt. Tabellarisch werden die Löslichkeiten folgender Salzpaare angegeben: NaNO_3 in NH_4NO_3 -Lsgg. bei 0, 15 u. 30°; NH_4NO_3 in Lsgg. von NaNO_3 bei 0, 15 u. 30°; NaHCO_3 in NaNO_3 -Lsgg. bei 15, 0 u. 30°; NaHCO_3 in NH_4HCO_3 -Lsgg. gleichfalls bei diesen drei Temp., sowie die Löslichkeiten von NH_4HCO_3 in NH_4NO_3 -

Lsgg. Bei sämtlichen Salzpaaren mit gemeinsamem Ion zeigte sich eine gegenseitige Löslichkeitserniedrigung. Der Versuch ergab, daß in dem untersuchten Temperaturintervall das Salzpaar $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ stabil ist; daher sind folgende mit drei Salzen gesättigte Lsgg. möglich: 1. in der festen Phase: $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$, und 2. in der festen Phase: $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaNO}_3$. Die Lsgg. wurden erhalten und untersucht bei 0, 15 und 30°. Die Lsg. 1 ist inkongruent, die Lsg. 2 kongruent gesättigt. Die erhaltenen Ergebnisse werden graphisch in ein Oktaedermodell eingetragen. Hinsichtlich der Vollständigkeit der Ausfällung des NaHCO_3 lassen sich für die technische Charakterisierung dieses Prozesses die von P. FEDOTIEW vorgeschlagenen Koeffizienten (Ztschr. f. physik. Ch. 49. 162; C. 1904. II. 861) anwenden.

Bei dem gewöhnlichen Ammoniaksodaverfahren zieht man vor, anstatt fertiges NH_4HCO_3 anzuwenden, ammoniakalische Lsgg. zu carbonisieren. Im Anschluß hieran bestimmen Vf. auch die *Löslichkeit von NaNO_3 in verschiedenen konzentrierten Ammoniaklsgg.* Außerdem wurden noch zwei Löslichkeitsbest. von NaNO_3 in NH_3 bei Ggw. von NH_4NO_3 ausgeführt. Die Vf. gelangen zu der Schlußfolgerung, daß bei Benutzung von NaNO_3 als Ausgangsmaterial, dieselbe Arbeitsweise wie beim gewöhnlichen Ammoniaksodaverfahren vorausgesetzt, man bei den an NaNO_3 gesättigten Ammoniaklsgg. fast dieselben Resultate wie bei dem üblichen Ammoniaksodaprozeß erhält. (Ztschr. f. anorg. Ch. 85. 247—60. 10/2. 1914. [Winter 1912/13.] St. Petersburg. Polytechn. Inst.) FISCHER.

C. Manuelli, *Über die Gegenwart von Nitriden im Calciumcyanamid.* Der N, der im Calciumcyanamid als Calciumnitrid vorhanden ist, wird mit der Luftfeuchtigkeit unter B. von NH_3 reagieren. Der Nachweis von Nitriden läßt sich nicht direkt führen, da sie keine charakteristischen Rkk. geben, so daß man bei ihrem Nachweis auf die Prodd. ihrer Zers. angewiesen ist. So zers. sich Ca_3N_2 mit k. W. unter B. von NH_3 , beim Erwärmen in H_2 entsteht NH_3 , Cl, Cr und J reagieren sehr energisch, ebenso Schwefeldampf bei 500° und Phosphordampf bei Rotglut. Beim Erhitzen im Rohr mit absol. A. bildet sich neben NH_3 Calciumäthylat. Zum Nachweis von Nitriden in Calciumcyanamid eignet sich am besten die Einw. von W., jedoch war zunächst zu prüfen, ob das gebildete NH_3 nicht unter B. von Guanidin reagiert. Der Nachweis von NH_3 in Ggw. von organischen Basen gelingt am besten durch Destillation mit MgO im Vakuum bei 35—40°. Verss. mit Calciumcyanamid ergaben, daß sowohl beim Durchleiten von Luft, wie auch beim Behandeln mit MgO im Vakuum bei 35—40° NH_3 entweicht, jedoch entweicht NH_3 auch schon in der Kälte. Wurde der Lsg. Ca-Nitrid zugesetzt, so wurde der berechnete Gehalt an NH_3 wiedererhalten. Bei älteren Proben von Calciumcyanamid kann schon durch Zers. NH_3 vorhanden sein. Dieser wird sich nachweisen lassen durch trockene Destillation bei 100—200° im Vakuum von 20—30 mm. Verss. mit Proben verschiedener Provenienz ergaben als Höchstwert einen Gehalt von 0,56% Ca_3N_2 im Calciumcyanamid. (Annali chim. appl. 1. 110—14. Rom. Lab. chim. della Sanità.) GRIMME.

Wilh. Witter, *Das Murexverfahren.* Das Murexverf. ist ein *Verf. zur Aufbereitung von Erzen*, z. B. zur Konzentration von Carbonaten und komplexen Sulfiden mit kristallinem Kalk und Schwerspat als Gangart. Es beruht darauf, daß gewisse Öle, mit erführenden Trüben innig vermischt, nur den metallführenden Teilen derselben anhaften. Die Durchführung dieses Prozesses wird geschildert und an einigen Beispielen erläutert. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 62. 43—45. 26/1. Hamburg.) BLOCH.

K. Friedrich, *Notiz über das Wesen der Kernröstung von Kupfererzen*. Nach R. SCHENCK und E. HEMPELMANN (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 283; C. 1913. I. 1899) liefern Mischungen von wasserfreiem Kupfersulfat mit Kupfersulfür unter Abgabe von Schwefeldioxyd beim Erhitzen auf ca. 300° eine Schmelze. Diese Beobachtung zieht der Vf. zur Erklärung der Kernröstung von Kupfererzen heran, insofern als diese Lsg. von Kupfersulfat und Kupfersulfür als Träger des Kupfers ins Innere der Röststücke bei der Anreicherung an Kupfer eine wichtige Rolle spielt. Unhaltbar hingegen erscheint die bisher vertretene Anschauung, daß es das Schwefelkupfer an und für sich ist, welches das Kupfer in fl. Zustand nach innen führt. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 11. 9—10. 8/1. Metallhüttenmänn. Inst. Techn. Hochschule Breslau.) BLOCH.

Franz Knorr, *Über amerikanische Knochenfette und ihre Mängel*. Der Vf. beschäftigte sich mit der Unters. von amerikanischen Knochenfetten, welche größtenteils aus faulenden Knochen, Fettabfällen, Kadavern usw. durch Extraktion gewonnen werden. Die Fette sind durch einen durch Fäulnis von Eiweißstoffen entstandenen üblen Geruch charakterisiert, der einen hohen Stickstoffgehalt bedingt. Die Konstanten, sowie der S- u. N-Gehalt einer großen Anzahl solcher Fette sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Seifensieder-Ztg. 41. 339—341. 1/4.; 385—88. 8/4.) SCHÖNFELD.

Hugo Dubowitz, *Über die Verwendung von hydrierten Fetten in der Stearinindustrie*. Erwiderung an MÜLLER (vgl. S. 583). (Seifensieder-Ztg. 41. 89. 28/1.) SCHÖNFELD.

Hugo Dubowitz, *Fett als Nebenprodukt der Lederleimfabrikation*. In den Rückständen der Lederleimfabrikation, welche als Stickstoffdünger verwertet werden, fand der Vf. (in einer Durchschnittsprobe) 5,8% unmittelbar extrahierbares Fett u. 16,92% an Kalk gebundene Fettsäuren. Das Fett enthielt 17,08% Unverseifbares u. 25,02% Oxyfettsäuren u. Farbstoffe. Über die Art der Gewinnung dieser Fette sei auf das Original verwiesen. Aus frischen Abfällen läßt sich ein Fett gewinnen mit viel geringerem Gehalt an Unverseifbarem; ein solches Fett besitzt die gleiche Zus. wie Benzinknochenfett. (Seifensieder-Ztg. 41. 341. 1/4. Budapest.) SCHÖNFELD.

Hans Wolff, *Über Firnistrübungen*. Der Vf. wendet sich gegen die Auffassung von RAGG (S. 433), nach welcher die vom Vf. für gewisse Fälle gegebene Erklärung der Trübungen lediglich eine Annahme ist. Die Entstehung von Trübungen durch Ausscheidung von Salzen der Oxyssäuren in manchen Fällen ist eine auf Grund sorgfältiger Unterss. ermittelte Tatsache. (Farbenzeitung 19. 1466. 4/4. Friedrichstädt. Öffentl. Chem. Lab.) JUNG.

Patente.

Kl. 1a. Nr. 273266 vom 1/3. 1913. [23/4. 1914].

Tellus Aktien-Gesellschaft für Bergbau und Hütten-Industrie, Frankfurt a/M., *Schwimmverfahren zur Aufbereitung sulfidischer Erze mittels Öls und naszierender Gase*. Die in getrennten Behältern mit Öl und einer Natriumsulfid- oder Sodalsg. vorbehandelten Gase werden in feiner Verteilung an oder nahe an der Flüssigkeitsoberfläche mit der verd. S. in Berührung gebracht.

Kl. 8n. Nr. 272686 vom 30/3. 1913. [6/4. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 271252.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur*

Erzeugung von echten braunen bis grauen Drucken auf der pflanzlichen Faser, darin bestehend, daß man an Stelle des Formaldehyds die Ammoniakverb. des Formaldehyds, das Hexamethylentetramin, zur Anwendung bringt. Die damit versetzten ätzalkal. Lsgg. von Aminonaphtholen werden aufgedruckt und durch warmes Verhängen oder Dämpfen entwickelt.

Kl. 12a. Nr. 273100 vom 3/7. 1909. [18/4. 1914].

Industrial Waste Eliminator Limited, London, *Verfahren zur Wiedergewinnung des Öles aus Emulsionen von Wasser und Öl,* dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion in der feinen Verteilung, die bei ihrer zweckmäßig in einer Zentrifuge erfolgenden Filtration erzielt wird, gegen erhitzte Wände geschleudert wird, um eine augenblickliche Verdampfung der mit dem Öl verbundenen Wassertheilchen zu bewirken.

Kl. 12i. Nr. 273256 vom 5/11. 1911. [23/4. 1914].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Alkaliamid aus Alkalimetalllegierung und Ammoniak,* dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalimetalllegierung in fein zerteiltem Zustande der Einw. des Ammoniaks aussetzt. Die günstigste Temp. für die Herst. von Natriumamid liegt bei 340—360°. Man muß also zweckmäßig ein wesentlich tiefer schm. Bleinatrium, also die elektrolytisch am billigsten zugänglichen niedrigprozentigen Alkalilegierungen, z. B. 6%ig. Bleinatrium, anwenden.

Kl. 12i. Nr. 273269 vom 5/8. 1913. [23/4. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 266516; C. 1913. II. 1784.)

Henkel & Cie., Düsseldorf, *Verfahren zur kathodischen Darstellung von Wasserstoffsperoxyd in einem Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gase enthaltenden Elektrolyten,* dadurch gekennzeichnet, daß man als Kathodenmaterialien Tantal und seine Verwandten, Wolfram, Niob und Molybdän, oder Metalle der Platingruppe, z. B. Platin u. Palladium, anwendet. An diesen Kathoden erfolgt die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserstoffsperoxyd dauernd ungeschwächt.

Kl. 12k. Nr. 273306 vom 28/1. 1912. [23/4. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Überführung von Ammoniumbisulfit in Ammoniumsulfat durch Erhitzen,* dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des Ammoniumbisulfits, das gegebenenfalls mit neutralem Ammoniumsulfat vermischt sein kann, in Ggw. von Katalysatoren vornimmt. Es genügt in diesem Falle schon eine niedrigere Temp. von z. B. 120° und weniger, und auch bei Anwendung höherer Temp. verläuft die Umwandlung ohne störende Heftigkeit. Als geeignete Katalysatoren sind in erster Linie Schwefel, weiterhin Selen, Tellur oder geeignete Verb. derselben, wie Ammoniumselenit usw., sowie Metallverb., wie Eisensalze u. dgl. genannt.

Kl. 12k. Nr. 273315 vom 10/12. 1912. [23/4. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsulfat aus Ammoniumsulfid.* Es wurde gefunden, daß die Oxydation von Ammoniumsulfid in Lsg. bedeutend erleichtert und beschleunigt wird, wenn man die Lsg. mit Sauerstoff, bezw. Luft unter dauernder Aufrechterhaltung alkal., bezw. ammoniakalischer Rk. und in Ggw. von Körpern behandelt, die physikalisch, chemisch oder sonstige katalytisch sauerstoffübertragend wirken, z. B. poröse Substanzen, wie Kohle, Schamotte, Bimsstein, ferner Eisenoxyd, Braunstein u. dgl., oder auch mit Aktivatoren, wie Platin, Mangan-, Eisen-, Cersalzen u. dgl., versehene, bezw. getränkte Überträger.

Kl. 12i. Nr. 273270 vom 4/12. 1912. [23/4. 1914].

Adolf Clemm, Mannheim, *Verfahren zur Elektrolyse von Alkali- oder Erdalkalichloriden unter Verwendung eines vertikalen Filterdiaphragmas*, das vom Elektrolyten in der Richtung von der Anode zur Kathode durchströmt wird. Als Diaphragma wird ein weder von Chlor u. Salzsäure, noch von Alkali angreifbares Pulver als vertikale Wand von Trägern gehalten, welche auf der Kathodenseite aus einem gegen Alkali beständigen Material, auf der Anodenseite aus einem gegen Chlor und Salzsäure beständigen Material bestehen.

Kl. 12n. Nr. 273178 vom 28/3. 1913. [21/4. 1914].

Verein Chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, *Verfahren zur Trennung des Platins von Iridium und anderen Metallen*. Das Verf. gründet sich auf die Beobachtung, daß Platin oberhalb der Temp. von 585° im Chlorstrom von 1 Atm. Druck als feste Phase nicht mehr chloriert wird, wohl aber als Chlorid sich stark verflüchtigt, während sich Iridium noch bis zu 800° chlorieren läßt und bei Temp. von etwa 600° im Chlorstrom kaum flüchtig ist.

Kl. 12o. Nr. 273029 vom 7/5. 1910. [17/4. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 269193; C. 1914. I. 592.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Celluloseestern der Fettsäuren*. Es hat sich ergeben, daß man mit Sulfurylchlorid, auch ohne zu erwärmen, arbeiten kann, wenn man die Cellulose in Form von genügend gereinigter und gebleichter Baumwolle und genügend Chlorid anwendet. Die Temperaturerhöhung kann nahezu vollständig dadurch vermieden werden, daß man aus der Cellulose vorher durch Erhitzen den Wassergehalt entfernt.

Kl. 12o. Nr. 273073 vom 30/7. 1912. [18/4. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 259502; C. 1913. I. 1800.)

August Albert, München, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Cyanhydrine nach erfolgter Acylierung Selenwasserstoff statt Schwefelwasserstoff einwirken läßt. — Aus Methylendioxyacetylmandelsäurenitril erhält man mit alkoholischem Ammoniak und Selenwasserstoff bei niederer Temperatur die Verbindung $\text{CH}_2 \left\langle \overset{\text{O}}{\text{C}} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CSe} \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle$, weiße Nadeln (aus Aceton durch Lg.), zers. sich im Capillarrohr gegen 125°. — *o*-Nitrobenzoylmandelsäurenitril liefert unter Abscheidung von Selen (infolge Reduktion der Nitrogruppe) ein in langen spitzen Nadeln kristallisierendes Prod. (aus A. durch Lg.), das sich im Capillarrohr gegen 140° zers. Das Einwirkungsprod. des Selenwasserstoffes auf das acetylierte Acetoncyanhydrin läßt sich aus W. umkristallieren, schießt daraus in langen, derben, gelben Nadeln an und schm. bei 115° unter Zers.

Kl. 12o. Nr. 273101 vom 16/1. 1912. [18/4. 1914].

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Essigsäureanhydrid*, durch Einw. von Chlor auf ein Gemisch von Acetaten und Chlorverb. des Schwefels. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verarbeitung von Natriumacetat unter Anwendung von Schwefelchlorür u. von Schwefelchlorid.

Kl. 12o. Nr. 273220 vom 28/3. 1913. [24/4. 1914].

Ludwig Hess, Berlin-Britz, *Verfahren zur Herstellung von Orthovanadinsäureestern und ihrer Lösungen*. Es wurde gefunden, daß sich Vanadinpentoxyd in den

verschiedensten primären, sekundären und tertiären, ein- und mehrwertigen Alkoholen unter Esterbildung auflöst, und daß sich aus den Lsgg. Ester von der Konstitution R_3VO_4 ($R = \text{Radikal}$) isolieren lassen, welche je nach der Beschaffenheit des verwendeten Alkohols flüssig oder fest, gefärbt oder ungefärbt sind. — *Vanadinsäureäthylester*, $(C_2H_5)_2VO_4$, ist eine schwach gelb gefärbte Fl.; D.¹⁵ 1,167; Kp.₂₀ 103°. — *Vanadinsäureisopropylester* ist eine gelbliche Fl., Kp.₂₁ 124°. — *Amylenhydrat* liefert einen Ester $(C_5H_{11})_2VO_4$, Kp.₁₀ 161°, D.¹⁵ 0,993.

Kl. 12o. Nr. 273271 vom 27/5. 1913. [23/4. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 272036; C. 1914. I. 1385.)

Joseph Ederer, München, *Verfahren zur Gewinnung eines Gemisches von Salzen niederer Fettsäuren*, darin bestehend, daß man an Stelle von Holz andere Pflanzenteile, wie herbsttrockene Blätter, Schalen u. dgl., mit verd., alkal. Lsgg., wie Kalilauge, Natronlauge, Ammoniakwasser, Sodalsg. oder Calciumhydroxydsg., bei gewöhnlicher Temp. oder zur Beschleunigung der Extraktion bei mäßiger Erwärmung u. unter gewöhnlichem Druck, somit unter Vermeidung der Zerstörung des Rohmaterials, mit Hilfe einer Diffusionsbatterie bis zur Sättigung der Lsg. mit Salzen niederer Fettsäuren auslaugt und hierauf die Lsg. verdampft. *Buchenblätter* und *Heu* liefern etwa 4% des lufttrockenen Materials an niederen Fettsäuren.

Kl. 12o. Nr. 273317 vom 18/4. 1913. [24/4. 1914].

Knoll & Co., Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung des Cuprisalzes der Cholsäure*. Um das durch Behandlung der Lsgg. von Kupferoxydsalzen mit Lsgg. von cholsaurem Natrium entstehende Cuprisalz der Cholsäure in reiner und leicht trocknender Form zu erhalten, wird diese Behandlung in Gegenwart von Äthyl- oder Methylalkohol ausgeführt. Das *Cupricholat*, $(C_{24}H_{40}O_5)_2Cu$, ist zwar unl. in W., quillt aber damit auf; es ist unl. in Äther, Bzl. und Chlf., wl. in k., leichter l. in h. A., l. in 100 Tln. Ricinusöl.

Kl. 12o. Nr. 273318 vom 14/12. 1912. [24/4. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon*. Es wurde gefunden, daß man *Anthrachinon* erhält, wenn man *Anthracen* mit der wss. Lsg. von Eisenchlorat oder Alkaliechlorat und Eisensalzen erhitzt.

Kl. 12o. Nr. 273319 vom 11/2. 1913. [24/4. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 273318; s. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon*. Es lassen sich statt Eisenchlorat auch die Chlorate anderer Metalle verwenden, nämlich derjenigen, die gleich dem Eisen zwei- und dreiwertig auftreten können, also z. B. die Chlorate von Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom. An Stelle von Alkaliechlorat kann man auch Erdalkalichlorate zusammen mit Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Mangan- und Chromsalzen verwenden. Auch rohe, calciumchloridhaltige Calciumchloratlg. ist geeignet.

Kl. 12o. Nr. 273320 vom 18/4. 1913. [24/4. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der Bromdialkylacetamide*, darin bestehend, daß man auf *Bromdialkylacetamide* zwecks Darst. von N-Methylolverbb. *Formaldehyd* in Ggw. eines Kondensationsmittels, wie z. B. Barythydrat, Kaliumcarbonat, Cyankalium, einwirken läßt. Die neuen Körper sind geruchlos, schmecken weniger intensiv als die Bromdialkylacetamide und besitzen stark hypnotische und sedative Eigen-

schaften. Gegen Alkalien sind sie in der Kälte beständig. *Bromdiäthylacetamid* liefert die Methylolverb. $\text{R}_2 > \text{CBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$; F. 96°; in organischen Solvenzien ll., weniger leicht in W.

Kl. 12 p. Nr. 273443 vom 11/3. 1913. [24/4. 1914].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Triazolen der aromatischen Reihe (Pseudoazimiden)*, darin bestehend, daß man o-Aminoazofarbstoffe der Benzol-, Naphthalin- oder Anthracenreihe mit katalytisch wirkenden Metallen bei Ggw. von hochsd. organischen Lösungsmitteln erhitzt. — *2,1-Naphtho-N-phenyltriazol* entsteht beim Erhitzen des Azofarbstoffs aus Diazobenzol und β -Naphthylamin in Nitrobenzol mit Kupferpulver, *2,1-Naphtho-N-2'-anthrachinonyltriazol* beim Erhitzen des Azofarbstoffs aus 2-Diazoanthrachinon und β -Naphthylamin in Nitrobenzol mit Eisenpulver, *2,1-Naphtho-N-1'-anthrachinonyltriazol* beim Erhitzen des Azofarbstoffs aus 1-Diazoanthrachinon u. β -Naphthylamin in Nitrobenzol und Eisenpulver.

Kl. 12 q. Nr. 273221 vom 18/5. 1913. [21/4. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 268174; C. 1914. I. 203.)

Isak Abelin, Emil Bürgi und Mendel Perelstein, Bern, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Derivaten des p-Aminophenylesters der Salicylsäure*, darin bestehend, daß man auf den p-Aminophenylester der Salicylsäure die Alkali- oder Ammoniumsalze der ω -Methyl-, bezw. der Äthyl- oder Propylsulfosäure bei Ggw. von Methyl- oder Äthylalkohol, gegebenenfalls unter Zusatz eines Kondensationsmittels, wie Natriumacetat, einwirken läßt. *Na-Salz der ω -Methylsulfosäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters*, aus Salicylsäure-p-aminophenylester und Formaldehydnatriumbisulfid in verd. A. beim Erhitzen unter Zusatz von Natriumacetat, weiße, glänzende Nadeln. Mit Acetaldehydnatriumbisulfid erhält man das Na-Salz der ω -Äthylsulfosäure, mit Propylaldehydnatriumbisulfid das Na-Salz der ω -Propylsulfosäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters. Die freien SS. werden aus den Lsgg. der Salze durch Mineralsäuren als weiße, krystallinische Ndd. gefällt, die in W. wl. sind.

Kl. 12 q. Nr. 273323 vom 23/1. 1913. [23/4. 1914].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Alkyl- und Aralkylaminomethylalkyläthern* der allgemeinen Formel $\text{Alkyl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{R}_1 \text{R}_2$ ($\text{R}_1 = \text{Alkyl}$ oder Aralkyl, $\text{R}_2 = \text{Wasserstoff}$ oder Alkyl), darin bestehend, daß man 1 Mol. eines Halogenmethylalkyläthers (Halogen $\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Alkyl}$) auf 2 Mol. eines primären oder sekundären Amins der aliphatischen oder fettaromatischen Reihe, zweckmäßig in Ggw. eines indifferenten organischen Lösungsmittels, einwirken läßt. *N-Methoxymethylalkylamin*, aus Allylamin in Bzl. bei Zutropfen von Chlormethyläther in Bzl. unter Kühlung, farbloses Öl, $\text{Kp}_{7,5}$ 113°, von unangenehmem Geruch, ll. in verd. HCl. *N-Methoxymethyl-diäthylamin*, aus Diäthylamin in Ä. und Chlormethyläther in A. unter Kühlung. Farblose Fll., Kp_{68} 53°, von stechendem, zu Tränen reizendem Geruch, l. in W. u. HCl. *N-Methoxymethylhomopiperonylamin*, aus Homopiperonylamin in Bzl. und Chlormethyläther in Bzl., farbloses, zähes Öl. *N-Äthoxymethylhomopiperonylamin*, aus Homopiperonylamin in Bzl. u. Chlormethyläthyläther, farbloses, zähes Öl. *N-Methylmethoxymethylhomopiperonylamin*, aus N-Methylhomopiperonylamin in Bzl. u. Chlormethyläther, farbloses Öl, nicht unzers. destillierbar. *N-Methoxymethyl-äthylhomopiperonylamin*, aus N-Äthylhomopiperonylamin, farbloses Öl, Kp_4 125—126°, in Bzl. und Chlormethyläther, farbloses, zähes Öl. *N-Methoxymethyl- α -methylhomopiperonylamin*, aus α -Methylhomopiperonylamin u. Chlormethyläther, farbloses, zähes Öl.

Kl. 16. Nr. 273111 vom 30/4. 1911. [22/4. 1914].

Victor Zelasko, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, neutralen, stickstoffreichen Düngemittels*, dadurch gekennzeichnet, daß die Endgase von Schwefelsäurefabriken zur Bindung des hochprozentigen Stickstoffs im Gegenstromprinzip über geschmolzenes Calciumcarbid im Drehofen, in der Muffel oder in elektrischen Wärmestrahlungsöfen o. dgl. geleitet werden.

Kl. 18 a. Nr. 273277 vom 16/1. 1913. [23/4. 1914].

Wilhelm Buddéus, Charlottenburg, *Verfahren zum Rösten und Sintern von Erzen und Hüttenerzeugnissen, z. B. Eisen- und Manganerzen, Kiesabbränden, Gichtstaub, Blende usw., durch Verblasen unter gesonderter Lagerung des Brennstoffs*. Der Brennstoff wird in dem Röst- oder Sintergut in säulenförmigen, senkrechten, parallel zum Luftstrom gerichteten Schichten angeordnet.

Kl. 21 b. Nr. 273143 vom 11/8. 1911. [24/4. 1914].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 10/10. ist anerkannt.)

William Morrison, Des Moines, Iowa, V. St. A., *Elektrischer Sammler mit alkalischem Elektrolyt*, dessen negative (oxydierbare) Elektrode eine Zinkchromverb. als aktive M. enthält, und dessen positive Elektrode (der Depolarisator) aus Silber und Quecksilber besteht. Als zu formierendes Material für die depolarisierende Elektrode wird ein Gemisch von Silberoxyd und Quecksilberoxyd benutzt.

Kl. 21 h. Nr. 273260 vom 24/1. 1913. [23/4. 1914].

Victor Stobie, Sheffield, Engl., *Für metallurgische und chemische Zwecke bestimmter elektrischer Lichtbogenofen zum Betriebe mittels Mehrphasenstroms*, insbesondere in Sternschaltung verketteten Dreiphasenstroms, bei welchem auch an den vom Nullpunkt des Systemes ausgehenden Nulleiter, der bei gleichmäßiger Belastung der Phasen keinen Strom führt, eine Elektrode angeschlossen ist. Diese Elektrode ist ebenso wie die anderen oberhalb des Metallbades angeordnet.

Kl. 22 a. Nr. 273280 vom 8/1. 1913. [23/4. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Entwicklerfarbstoffen*. Wenn man *m*-Nitrobenzoyl-*p*-phenyldiaminsulfosäure diazotiert, mit dem aus der *Dehydrothiotoluidinsulfosäure* nach üblicher Methode erhältlichen *Pyrazolon* kuppelt u. die Nitrogruppe reduziert, so erhält man einen gelben Farbstoff, der sich durch vorzügliche Affinität zur Baumwollfaser auszeichnet, u. dessen Färbung nach Diazotierung u. Entwicklung mit β -Naphthol ein rotstichiges Gelb liefert. Statt der Nitrobenzoyl-*p*-phenyldiaminsulfosäure können beliebige andere Nitroarylacidylderivate aromatischer Diaminsulfosäuren, statt des *Pyrazolons* aus der *Dehydrothiotoluidinsulfosäure* *Pyrazolonderivate* anderer aromatischer Thiazolderivate verwendet werden.

Kl. 22 b. Nr. 273341 vom 20/4. 1913. [24/4. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Chinizarin- β -carbonsäure*, darin bestehend, daß man β -Methylchinizarin in schwefelsaurer Lsg. mit Nitrosylschwefelsäure erhitzt. *Chinizarin-2-carbonsäure*, Nadeln aus Nitrobenzol, F. 244—246°, liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Chinizarin. Die Lsg. in Soda ist violett, in Natronlauge blauviolett, in H_2SO_4 blautichigrot, auf Zusatz von Borsäure tritt starke rötliche Fluorescenz auf, wl. in organischen Fll., liefert, auf Tonerde gefällt, rotviolette Lacke, färbt Wolle aus saurem Bade orange, chromierte Wolle braunviolett.

Kl. 22r. Nr. 273342 vom 23/10. 1912. [24/4. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung gelber Pigmentfarben*. Es wurde gefunden, daß die Salze oder freien Farbsäuren aus Sulfazon und den Diazoverbb. aromatischer Nitramine oder ihrer Substitutionsprodukte mit den in der Farblackherstellung üblichen Stoffen, wie Blanc fixe, Schwerspat, Tonerde, Kaolin usw., gemischt, wertvolle Pigmente darstellen. Durch ihre klare Nuance, Ölunlöslichkeit, Wasser- und Lichtechtheit sind sie von großem technischen Wert. Man kann zweckmäßig die Herstellung der Mischung von Farbstoff und Substrat mit der Farbstoffdarstellung verbinden.

Kl. 22g. Nr. 272605 vom 7/11. 1912. [4/4. 1914].

Gebr. Avenarius und Josef Wolff, Gau-Algesheim a/Rh., *Verfahren zur Herstellung wasserbeständiger Lösungen von Quecksilbersalzen in pflanzlichen oder tierischen Ölen, Fetten, Wachsen und dergl.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß sich mit Hilfe von komplexen Quecksilbersalzen, welche ein aromatisches Radikal chemisch gebunden enthalten, wie z. B. von Naphthylquecksilberacetat, Naphthylquecksilberchlorid, o- und p-Oxyphenylquecksilberchlorid, Oxyphenylendi-quecksilberdiacetat usw. außerordentlich wasserbeständige Lsgg. in pflanzlichen oder tierischen Ölen, Fetten, Wachsen usw. herstellen lassen, wenn man diese Quecksilbersalze zunächst in geeigneten organischen Lösungsmitteln löst und die so erhaltene Lsg. dann mit dem betreffenden Öl mischt, bezw. sie darin auflöst. Als geeignete Lösungsmittel haben sich erwiesen: Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Pyridin, Chinolin, Anilin, Naphthylamin, β -Naphthol, Triacetin oder entsprechende Mischungen von solchen.

Kl. 22g. Nr. 273235 vom 20/4. 1913. [22/4. 1914].

Fritz Mirow, Hamburg, *Verfahren zur Verbesserung der bindenden Eigenschaften der löslichen Stärke*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die möglichst vollständig aufgeschlossene lösliche Stärke wss. Chlor- oder Bromsäure längere Zeit bei gewöhnlicher Temp. oder kürzere Zeit bei erhöhter Temp. einwirken läßt.

Kl. 22h. Nr. 273346 vom 17/8. 1913. [24/4. 1914].

Joseph von Jasiński, Warschau, *Verfahren zur Herstellung eines im Alkohol unlöslichen, bezw. schwerlöslichen Siegel- und Flaschenlackes*, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsstoff neben den üblichen Farben und Füllmitteln die Harze benutzt werden, die bei der Extrahierung des rohen Kautschuks, bezw. der rohen Guttapercha mit solchen Lösungsmitteln, welche den reinen Kautschuk, bezw. die reine Guttapercha nicht lösen, als Extrakte gewonnen werden.

Kl. 39b. Nr. 273192 vom 3/6. 1913. [22/4. 1914].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 14/6. 1912 ist beansprucht.)

Joh. Jak. Buser, Zürich, *Verfahren zur Herstellung harzähnlicher Produkte*, darin bestehend, daß man die durch Einw. von Schwefelchlorid auf fette Öle erhältlichen Prodd. (Faktis) in Phenol löst u. die Lsg. mit Formaldehyd oder seinen Polymeren, bezw. mit Formaldehyd entwickelnden Substanzen mit oder ohne Anwendung von Hitze und Druck behandelt.

Kl. 53c. Nr. 273068 vom 20/4. 1913. [18/4. 1914].

Gesellschaft für Sterilisation m. b. H., Berlin, *Verfahren zum Reinigen von Eigelb*. Das Eigelb wird unter gelindem Druck bei niedriger, jedoch nicht unter 10° liegender Temp. zentrifugiert.