Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II. Nr. 1. 8. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

E. J. Shaeffer, M. G. Paulus und **Harry C. Jones**, *Die Änderung der Absorption des Lichtes durch Wasser infolge der Gegenwart stark hydrierter Salze, gemessen mit Hilfe des Radiomikrometers. — Bedeutung der Ergebnisse für die Solvattheorie der Lösungen.* (79. Mitteilung.) (Vgl. GUY, SHAEFFER u. JONES, Physikal. Ztschr. **14.** 278; C. **1913.** I. 1655.) Die Messung der Absorption mit Hilfe des Radiomikrometers wird so weit verfeinert, daß sie gestattet, die kleinen Wellenlängedifferenzen in den Absorptionsmaximis der Lsgg. stark hydrierter Salze und des reinen W. mit Sicherheit festzustellen. Diese Verschiebung findet im Gegensatz zu der Theorie von LIVENS (Physikal. Ztschr. **14.** 660; C. **1913.** II. 1021) nach Rot zu statt. Von stark hydrierten Salzen wurden außer den früher untersuchten noch die folgenden bearbeitet: $MgBr_2$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$. Die Resultate bestätigen den früheren Befund, wonach stark hydrierte Salze im allgemeinen eine viel geringere Absorption haben als eine Schicht W. von der gleichen Dicke wie das W. in der Lsg. Beim Minimum der Durchlässigkeit ist, außer beim $Zn(NO_3)_2$, die Absorption der Lsg. stets kleiner als die des reinen W. (Physikal. Ztschr. **15.** 447—53. 1/5. [Januar.] JOHN HOPKINS Univ.) BYK.

B. Berggren, *Über eine Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung amorpher Körper.* Über die Best. der Oberflächenspannung fester, amorpher Körper liegen noch sehr wenige Verss. vor, die auch zu gänzlich voneinander abweichenden Werten führten. Der Vf. arbeitet auf Grund folgender Überlegung: Auf einen frei herabhängenden Faden wirken zwei entgegengesetzte Kräfte ein. Die Schwerkraft sucht ihn zu verlängern, die Oberflächenspannung sucht ihn zu verkürzen. Für jeden Faden gibt es eine bestimmte Länge, bei welcher sich beide Kräfte das Gleichgewicht halten, u. aus dieser Länge kann man die Oberflächenspannung berechnen. Für Metalle ist diese Methode nicht anwendbar; bei ihnen konnte auch unmittelbar unterhalb des F. keine Kontraktion beobachtet werden; dagegen wurden bei amorphen Stoffen brauchbare Resultate erzielt. Die Verss. wurden mit *Pech*, *Kolophonium*, *Kopal* und *Glas* angestellt und zeigten, daß die Oberflächenspannung dieser Stoffe von der gleichen Größenordnung ist wie bei den gewöhnlichen Fll. (Ann. der Physik. [4] **44.** 61—80. 28/4. [28/1.] Stockholm. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Walther Sorkau, *Zur Kenntnis der Turbulenzreibung.* (Vgl. Physikal. Ztschr. **12.** 582; **13.** 805; C. **1911.** II. 822; **1912.** II. 1175.) Um zu prüfen, wie weit etwa die früheren Resultate des Vfs. auf Unvollkommenheiten des App. beruhen, arbeitete **T. Ugarte** mit einem Reibungsgefäß, bei dem der Übergang aus den Capillaren in die Seitenrohre sich ganz allmählich vollzieht. Die untersuchten Substanzen waren wieder *Äthylacetat*, *Chloroform*, *Aceton*, *Äthyläther* bei Tempp. zwischen 5 und 50°. UGARTE fand diesmal nur zwei Turbulenzstadien, die Tur-

ströme im hohen Vakuum möglichst leicht zu untersuchen. Der Befund anderer Forscher, wonach die Thermionenströme mit zunehmender Verbesserung des Vakuums dauernd abnehmen sollen, wird auf mangelnde Beobachtung dieser Bedingungen zurückgeführt. Bei Drucken von weniger als 10^{-6} cm ist hiernach die Elektronenemission eines glühenden festen Körpers eine wichtige spezifische Eigenschaft der Substanz und beruht nicht auf sekundären Ursachen. (Physikal. Ztschr. 15. 516—26. 15/5. [20/4.] Forschungslab. d. General Electric Company, Shenectady, N.-Y.) BYK.

W. Schottky, *Die Wirkung der Raumladung auf Thermionenströme im hohen Vakuum.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hat sich bereits früher mit der Theorie der Elektronenleitung in einem von allen positiven Ladungen oder Gasmolekülen leeren Raume beschäftigt, und zwar in einem Gebiet, wo die Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen noch eine verhältnismäßig große Rolle spielen. Bezüglich der Einzelheiten verweist Vf. auf eine demnächst erscheinende Arbeit. (Physikal. Ztschr. 15. 526—28. 15/5. [27/4.] Steglitz.) BYK.

A. Wehnelt und **E. Liebreich**, *Über die Energie der Elektronenemission glühender Körper.* An *Calciumoxyd*elektroden beobachtet man unter gewissen Umständen ein Maximum des Elektronenstromes, welcher von Temp., angelegter Spannung und dem Druck im Rohr abhängig ist. Diese besonderen Umstände sind dadurch bedingt, daß Stoßionisation eintritt. Die von den Vff. beobachtete Stoßionisation ist durch H_2-Abgabe des Drahtes verursacht. (Physikal. Ztschr. 15. 548—58. 1/6. [April.] Berlin. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

W. Arkadiew, *Magnetisierungskoeffizienten der Gestalt des Stoffes und des Körpers.* In der vorliegenden Mitteilung werden gewisse körperliche *Magnetisierungskoeffizienten* R_1 und η_1 eingeführt, welche durch die äußere Feldstärke H die Magnetisierung des Körpers unmittelbar darstellen können: $J = R_1 H$ u. $B = R_1 H$. Dabei werden als Formfaktoren des Körpers außer den bekannten Entmagnetisierungskoeffizienten H besonders die Grenzwerte der körperlichen Magnetisierungskoeffizienten herbeigezogen, nämlich die Gestaltssuszeptibilität $K = 1/H$ und die Gestaltspermeabilität $\mu = 4\pi/H$. Für diese Größen wurden die folgenden Ergebnisse erhalten: 1. Es wurde gegeben der Zusammenhang zwischen den axialen Gestalts- und Körperpermeabilitäten eines dreiachsigen Ellipsoids. 2. Es wurde ein Rechnungsverfahren für die Magnetisierungskoeffizienten verschiedener Körper gegeben. 3. Die Koeffizienten von zylindrischen Bündeln wurden auf diejenigen von Zylindern zurückgeführt. 4. Es wurde die Bedingung der für die Aufspeicherung der magnetischen Energie am meisten ökonomischen Form des Körpers gegeben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. [phys. Tl.] 46. 22—42. Mai. Moskau.) FISCHER.

B. Baule, *Theoretische Behandlung der Erscheinungen in verdünnten Gasen.* Frühere Autoren (SMOLUCHOWSKI, KUNDT u. WARBURG) haben die Erscheinungen der Gleitung und des Temperatursprunges in sehr verdünnten Gasen theoretisch nur angenähert behandelt. Der Vf. führt diese Unterss. weiter, indem er die feste Wand nicht als Kontinuum, sondern als ein Punktgitter auffaßt, in welcher die aufstoßenden Gasmolekeln mehr oder weniger eindringen können. Auf Grund dieser Betrachtung ergibt sich, daß das frühere Ergebnis, nach welchem das Verhältnis des Gleitungskoeffizienten zum Temperatursprung gleich 8/15 sein sollte, falsch ist, vielmehr ist dieses Verhältnis noch eine Funktion der Molekulargewichte von Gas und Wand, sowie des Molekularabstandes des festen Stoffes. Die erhaltenen Gleichungen werden durch die älteren Experimente von LAZAREFF (Ann.

der Physik [4] **37.** 233; C. **1912.** II. 1090; TIMIRIAZEFF, Ann. der Physik [4] **40.** 971; C. **1913.** II. 8 und KNUDSEN, Ann. der Physik [4] **34.** 593; C. **1911.** I. 1539) ausgezeichnet bestätigt. (Ann. der Physik [4] **44.** 145—76. 28/4. [25/2.] Göttingen.) SACKUR.

Paul Neubert, *Über die Schichtung in reinen Gasen und ihre Beeinflussung durch Verunreinigungen.* (Vgl. Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **65.** 75; C. **1913.** II. 220.) Auch reiner *Wasserstoff* zeigt Schichtung; doch wird diese schon durch geringe Mengen elektronegativer Gase, wie O_2, Cl_2, stark bzgl. der Schichtlänge geändert. Bei N_2 wird die Schichtbildung mit wachsender Reinheit des Gases abgeschwächt. Reiner O_2 zeigt keine Schichtung. Im allgemeinen setzt, mit Ausnahme des H_2, die Schichtbildung stets dann ein, wenn man zwei in ihrem elektrischen Verhalten möglichst verschiedene Gase hat. Vf. bringt dies mit der Elektronenaffinität in Verb. (Physikal. Ztschr. **15.** 430—33. 1/5. [Ende März.] Leipzig. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Erich Stenger, *Die Herstellung von Duplikatnegativen, die Methoden der Bildumkehrung, Seitenvertauschung und des Abziehens der Bildschicht. V. Positive unter Verlust der Negative.* (Vgl. Ztschr. f. Reproduktionstechnik **1909**; C. **1909.** II. 1826.) In der Hauptsache zusammenfassendes Ref. Experimentell stellt sich Vf. die Aufgabe, nach einem gegebenen Originalnegativ ein gleichwertiges Duplikatnegativ zu liefern. Das erste benutzte Verf. ist die Bildumkehrung durch zweifache Belichtung u. Entw. mit dazwischen geschalteter Auflösung des zuerst entwickelten Ag-Bildes. Diapositivplatten führten dabei mühelos zu Duplikaten, die härter als das Original sind; die Resultate bei Verwendung von Negativpapier befriedigten weniger. Bei dem Verf. der Bildumkehrung durch Solarisation lieferte die Methode der Vorbelichtung stets die besten Resultate, und zwar verlangte dabei die peptisierte Bromsilbergelatine vermöge ihrer großen Solarisationsneigung die kürzeste Arbeitszeit. Die Herst. von Duplikatnegativen durch Belichtung während der Entw. (SABATIERsche Bildumkehrung) gibt die besten Erfolge, wenn man die erste, das positive Bild erzeugende Kopierung so einrichtet, daß ein weiches Bild entsteht, die zweite, das Negativ erzeugende Belichtung, so vornimmt, daß ein hartes Bild resultiert. Eigene Verss. hat Vf. ferner noch angestellt über Bildumkehrung durch Zusätze zum Entwickler und Erzeugung von Duplikatnegativen durch Behandlung der lichtempfindlichen Schichten mit Jodsalzlsgg. vor der Entw. Die gestellte Aufgabe löst am besten das erste Verf. (Ztschr. f. Reproduktionstechnik **1913** und **1914.** 46 SS. August 1913—Januar 1914. Charlottenburg. Techn. Hochschule. Sep. v. Vf.) BYK.

E. Stenger und **H. Heller,** *Quantitativer Vergleich der Wirkung verschiedener Abschwächer.* (Vgl. Ztschr. f. Reproduktionstechnik **1912** u. **1913**; C. **1913.** II. 1192.) Vff. charakterisieren eine Anzahl photographischer Abschwächer, *Ammoniumpersulfat-, Chinon-, Blutlaugensalz-, Natriumthiosulfatabschwächer,* bzgl. der Art ihrer Wrkg. (Jahrb. f. Photographie u. Reproduktionstechnik f. **1913.** 4 SS. Sep. v. Vff.) BYK.

Erich Stenger, *Die Sabatiersche Bildumkehrung.* (Vgl. TRIVELLI, Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **6.** 197; C. **1908.** II. 135.) SABATIER hat beobachtet, daß ein negatives Bild auf einer nassen Kollodiumplatte sich in ein Positiv verwandelt, wenn während der Entw. des Negativs plötzlich das Tageslicht darauf fällt; das Negativ hört sofort auf, sich weiter zu entwickeln, es kehrt sich um, und nach kaum einer Minute geht es in ein vollständiges Positiv über. Vf. zeigt, daß es sich hier um kein *Solarisationsphänomen* handelt, sondern um eine *Polarisation* im Sinne von TRIVELLI. Die zur Bildumkehrung notwendigen Belichtungen sind bei der SABATIERschen Umkehrung viel kleiner als bei der

Polarisation. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **13.** 369 bis 381. April 1914. [Dez. 1913.] Charlottenburg. Photochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BYK.

A. Boutaric, *Beitrag zur optischen Untersuchung trüber Medien. Beziehung zwischen Absorptionsvermögen und Polarisation des zerstreuten Lichtes.* (Vgl. Le Radium **11.** 15; C. **1914.** I. 1329.) Als trübes Medium wurde ein feiner Nd. von *Chlorsilber*, der in W. suspendiert war, untersucht. Eine derartige Suspension verändert sich mit der Zeit in dem Sinne, daß die suspendierten Teilchen bei konstanter Gesamtmasse der Körner wachsen. Es wurde festgestellt, daß die Menge des durchgehenden Lichtes und die Polarisation sich in gleicher Weise ändern; die Beziehung zwischen beiden Größen wird durch eine regelmäßige Kurve wiedergegeben. — Ist ein trübes Medium sehr reich an Teilchen, die in bezug auf die Länge der Lichtwellen sehr klein sind, so kann es ein stark polarisiertes Licht zerstreuen und dabei eine beträchtliche Absorption gegenüber den durchgehenden Lichtstrahlen ausüben. Besteht es dagegen aus einer kleinen Anzahl relativ großer Teilchen, so kann die Polarisation des zerstreuten Lichtes sehr geringfügig sein, während die Lichtintensität kaum durch den Durchgang geschwächt wird. Über die Anwendung dieser Betrachtungen auf die *Atmosphäre* siehe Original; als Schlußfolgerung ergibt sich, daß die Veränderungen, die in der Atmosphäre vor sich gehen u. sich durch ihre Wrkg. auf die Polarisation u. das Absorptionsvermögen äußern, sich auf Teilchen erstrecken, deren Dimensionen mindestens von der Größenordnung der Wellenlängen des Lichtes sind. (Le Radium **11.** 74—81. März. [12/3.] Montpellier. Faculté des Sciences de l'Université. Lab. de Phys.) BUGGE.

G. Krutkow, *Die Lichtquantenhypothese führt zur spektralen Formel von Wien.* Unter Verwendung der von EINSTEIN gemachten Annahmen, daß die Eigenschwingungen der Lichtquanten nur die Energien 0, $h\nu$, $2h\nu$ .... besitzen können, und daß diese Energien durch Aneinanderlagerung von elementaren unabhängigen Energiequanten $h\nu$ erhalten werden, leitet Vf. die Formel von WIEN $\varrho_\nu = \alpha e^{-\beta \frac{\nu}{T}}$ ab. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. [phys. Tl.] **46.** 12—21. Mai 1914. [Dezember 1913.] Leiden.) FISCHER.

L. Wertenstein, *Experimentelle Untersuchungen über den radioaktiven Rückstoß.* (Vgl. BIANU, WERTENSTEIN, Le Radium **9.** 347; C. **1913.** I. 226.) Vf. untersuchte die bei der Emission von α-Teilchen durch Rückstoß erzeugten materiellen Strahlen („*a-Strahlung*"). Für die Reichweite der *a*-Teilchen des *Radium A* (fortgeschleuderte Ra B-Atome) ergaben sich (bei Atmosphärendruck) folgende Werte: 0,12 mm in Luft, 0,72 mm in Wasserstoff u. 0,00002 mm in Silber; eine zweite, mit verbesserter Versuchsanordnung ausgeführte Best. führte zu den Werten 0,14 mm (Luft) und 0,83 mm (Wasserstoff). Die Reichweite der *a*-Teilchen in Luft ist ca. 350-mal kleiner als die der entsprechenden α-Teilchen, während die kinetische Energie eines *a*-Teilchens ca. $^1/_{50}$ von der des α-Teilchens beträgt; ein *a*-Teilchen verliert also auf seinem Wege viel mehr Energie als ein α-Teilchen auf demselben Wege. Eine genaue Unters. der Absorption, die ein kanalisiertes Bündel von *a*-Teilchen des Ra A in Luft und in Wasserstoff erfährt, führte zur Feststellung verschiedener Analogien zwischen der Absorption der *a*-Strahlen und derjenigen der α-Strahlen. Die Zahl der *a*-Teilchen eines Bündels bleibt konstant innerhalb der ersten Hälfte der Reichweite; dann wird sie mit wachsendem Abstand kleiner, zunächst langsam, dann sehr rasch. In Wasserstoff ist die letzte Absorption auf ein kleineres Stück der Reichweite beschränkt als in Luft; in beiden Fällen kommen die Teilchen

weniger plötzlich zum Stillstand als die entsprechenden α-Teilchen. Dies hängt mit der durch die größere M. bedingten größeren Zerstreuung der a-Teilchen zusammen. Die relative Anzahl der bei der Umwandlung des Ra A ausgestoßenen a-Teilchen ist bei einer gewöhnlichen aktiven Oberfläche etwas kleiner als die Zahl der vom Ra A gleichzeitig emittierten α-Teilchen; verwendet man glatte und gereinigte aktive Oberflächen, so beobachtet man praktisch ebensoviel a-Teilchen wie α-Teilchen.

Die a-Strahlen können die Luft ionisieren, wie beim Ra C und beim Ra A genauer festgestellt wurde. Das Ionisierungsvermögen kann in Fällen, in denen eine direkte Identifizierung der durch Rückstoß erzeugten Substanz nicht möglich ist, zur Charakterisierung der a-Strahlung benutzt werden. Zu Beginn des Bereiches der a-Strahlen ist ihr Ionisierungsvermögen merklich größer als das der α-Strahlen (unter Umständen 5-mal so groß). Mit abnehmender Geschwindigkeit eines a-Teilchens nimmt auch sein Ionisierungsvermögen ab. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Eigenschaften der a-Strahlen (Absorption u. Ionisierungsvermögen) analog denen sind, welche die α-Strahlen gegen das Ende ihrer Reichweite hin zeigen. Die Stöße, welche in beiden Fällen die Absorption bestimmen, liegen anscheinend der Art nach zwischen den Stößen, wie sie die kinetische Gastheorie vorsieht, und denjenigen, welche die α-Teilchen zu Beginn ihrer Reichweite erfahren. (Ann. Phys. [9] **1**. 347—92. April. 393—432. Mai.) BUGGE.

A. F. Kovarik, *Reichweite der α-Teilchen in Luft bei verschiedenen Temperaturen.* Vf. ermittelte nach der Methode von GEIGER und NUTTALL die Reichweite der *α-Strahlen* des *Poloniums* in Luft bei folgenden Tempp.: 90, 273,7, 297,3, 298,0, 300,0, 362,0° absol. Die diesen absol. Tempp. entsprechenden Reichweiten (in cm bei 760 mm) sind 1,13, 2,56, 3,86, 3,84, 3,87, 4,73. Bei 0° und 760 mm Druck beträgt die Reichweite der α-Strahlen in Luft 3,56 cm. Der Quotient aus Reichweite und absol. Temp. ist, außer bei tiefen Tempp., konstant. (Le Radium **11**. 69—71. März. [15/3.] Cambridge. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

Alois F. Kovarik und **Louis W. Mc Keehan**, *Messung der Absorption und Reflexion von β-Teilchen durch direkte Zählung.* Nach GEIGER (Ber. Dtsch. Phys. Ges. **15**. 534 [1913]) erfolgt an einer scharfen Spitze, deren Spannung eben unterhalb der zur Erzeugung kontinuierlicher Entladung erforderlichen Spannung gehalten wird, eine momentane Entladung, sobald in ihrer Nähe ein paar Ionen, z. B. durch ein β-Teilchen, erzeugt werden. Indem der entstehende Stromstoß durch ein Saitenelektrometer nachgewiesen wird, kann so die Anzahl der β-Teilchen gezählt werden, die Substanzen durchdringen oder an ihnen reflektiert werden. Die Methode wurde angewandt auf die Absorption der β-Teilchen des *Ra E* durch Al und Sn, des aktiven Nd. von *Th* durch Al und Sn. Die Absorption erfolgt nach diesen Messungen nicht nach einem Exponentialgesetz, während das Gesetz für die Abnahme der Ionisation diesen Typus hat. Reflektierte u. durchgelassene β-Teilchen sind numerisch stärker absorbierbar als die einfallende Strahlung. Die Anzahl an verschiedenen Elementen reflektierter β-Teilchen nimmt mit dem At.-Gew. in fast gleicher Art wie die Ionisation der reflektierten Strahlen zu, woraus folgt, daß die Geschwindigkeitsabnahme der β-Teilchen infolge von Reflexion nahezu unabhängig von dem reflektierenden Material ist. Zerstreuung durch sehr dünne Folien bewirkt eine Zunahme der Anzahl von β-Teilchen, die in gewisser Entfernung in Richtung der Normalen zu den dünnen Folien aufgefangen werden. (Physikal. Ztschr. **15**. 434—40. 1/5. [18/3.] Minnesota. Physikal. Lab. d. Univ.) BYK.

The Svedberg, *Über die Schwankungen in der von einer radioaktiven Lösung emittierten α-Strahlung.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **74**. 738; C. **1911**. I. 2.) Gegen

die molekularkinetische Theorie, die Vf. für seine Verss. früher gegeben hat, hat v. SCHWEIDLER (Physikal. Ztschr. **14**. 198; C. **1913**. I. 1567) Einwände erhoben, die Vf. nunmehr als berechtigt anerkennt. Zu den nach v. SCHWEIDLER aus den gewöhnlichen radioaktiven Schwankungen sich ergebenden Effekten tritt noch ein besonderer Einfluß der Strahlung der Grenzflächen hinzu. Neue Verss. hat Vf. mit $RaCl_2$-Lsg. angestellt, wo man sicher ist, daß es sich um eine echte Lsg. handelt. Die Resultate stimmen nicht mit der einfachen Theorie von v. SCHWEIDLER überein. Vf. schlägt die Erklärung vor, daß durch die Tätigkeit der entlang der Bahn der α-Teilchen entstandenen Ionen eine kurzdauernde Anhäufung von radioaktiven Atomen in der Nähe des zerfallenden Atoms stattfindet. (Physikal. Ztschr. **15**. 512—16. 15/5. [April.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) BYK.

B. Fessenkoff, *Über das Gesetz der Lichtreflexion an matten Substanzen.* Der zahlenmäßige Ausdruck des vom Vf. abgeleiteten *Reflexionsgesetzes* für matte Substanzen steht in Übereinstimmung mit den experimentell von ANGSTRÖM (für Gips, Magnesia u. $MgCO_3$) gefundenen Werten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1271 bis 1273. [4/5.*].) BUGGE.

F. Paschen und **W. Gerlach**, *Zur Frage nach dem elektrischen Analogon zum Zeemaneffekt.* Vff. suchen nach einer Änderung der Wellenlänge des Resonanzlichtes der Hg-Linie 2537 im elektrischen Felde, und zwar bei der Emission wie bei der Absorption. Sie finden keine solche trotz Anwendung einer äußerst empfindlichen Anordnung u. schließen daraus, daß der STARKsche Effekt (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1913**. 932; C. **1914**. I. 214) kein eigentliches Analogon zum ZEEMANschen Effekt sein kann. (Physikal. Ztschr. **15**. 489—90. 15/5. [9/4.].) BYK.

A. Harnack, *Die Anwendung des nichtkondensierten Funkens für Metallspektren als neue Methode zur Erzeugung von „Flammenspektren".* Wenn man in den nichtkondensierten Funken Metalldämpfe in ausreichender Menge hineinbringt, so erhält man ein lichtstarkes Spektrum besonderer Art, das Vf. als Funkenflamme bezeichnet. Es ist ein typisches Flammenspektrum, kein Funkenspektrum, das eine besondere große Ähnlichkeit mit der Knallgasflamme besitzt. Die Funkenflamme in einer H_2-Atmosphäre ist ein Gegenstück zur HCl-Flamme, insofern beide O_2-freie Flammen vorstellen. Für die *Erdalkalimetalle* wurde ein Vergleich der Spektren der Funkenflamme in O_2 und H_2 mit denen der Knallgas- und Chlorflamme durchgeführt. (Physikal. Ztschr. **15**. 578—81. 1/6. [April.] Leipzig. Theoretisch-Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Anorganische Chemie.

B. Bianu, *Über die Ionisation des Wasserdampfes durch die α-Strahlen des Poloniums.* Vf. ermittelte die BRAGGsche Ionisationskurve in *Wasserdampf* u. in Luft bei einem Druck, welcher der gleichen Reichweite entsprach. Die Versuchsanordnung war die von BRAGG, modifiziert durch Abänderungen, welche das Arbeiten bei erhöhter Temp. erforderte. Der Vergleich der beiden experimentell erhaltenen Kurven zeigt, daß die Gesamtionisation in Wasserdampf gleich der Gesamtionisation in Luft ist. Ist a die Reichweite der α-Strahlen und p der Druck eines Gases, so ist für Gase $a \cdot p = Cte$; für Dämpfe gilt die Beziehung $a \cdot d = Cte$ (d = D.), deren Richtigkeit für Tempp. zwischen 75 und 100° beim Wasserdampf mit einer Genauigkeit von 3% bewiesen wurde. Der mittlere Wert von

C t e beträgt, wenn *p* in g/qcm u. *a* in cm ausgedrückt wird, 0,00375. (Le Radium **11.** 65—69. März. [5/3.] Paris. Faculté des Sciences. Lab. CURIE.) BUGGE.

W. S. Gripenberg, *Über die Tiefe der Lichtwirkung beim Selen.* (Vgl. TYNDALL und WHITE, Physikal. Ztschr. **15.** 154; Philos. Magazine [6] **27.** 370; C. **1914.** I. 947. 1242.) Die Lichtwrkg. erstreckt sich verhältnismäßig sehr tief ins Innere des Se. Es ist anzunehmen, daß sogar die im Schatten der Elektroden befindlichen Teile kräftig beeinflußt werden. (Physikal. Ztschr. **15.** 462. 1/5. [23/3.] Masaby [Finnland]) BYK.

Alfred Benrath und **Herbert Tuchel,** *Über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser.* Man hat bisher die fortschreitende Zers. von Cl_2-W. im Licht an verschiedenen, verschieden lange belichteten Proben untersucht. Um die dabei auftretenden Fehlerquellen wie die verschiedene Durchlässigkeit des Glases zu eliminieren, verfolgen Vff. die Rk. an einer einzigen Probe durch wiederholte Messung der Leitfähigkeitszunahme, die ein Maß für die entstehende Salzsäure bildet. Sie überzeugen sich, daß eine etwaige Auflösung der Pt-Elektroden keinen merklichen Einfluß auf die Leitfähigkeit hat. Die Lichtintensität kann wegen der geringen Absorption merklich innerhalb der Fl. als konstant angenommen werden. Die Chlorverluste durch Diffusion während der Belichtung betrugen etwa 4%. Ist HCl von vornherein in der Fl. anwesend, so ist die Rk. unvollständig; doch rührt dies nicht von der Umkehrbarkeit der Rk. $2H_2O + 2Cl_2 \rightleftharpoons 4HCl + O_2$ her; denn Mischungen von HCl und O_2 geben auch nach längerer Belichtung kein Cl_2. Vff. glauben vielmehr, daß das Cl_2 bei Anwesenheit von HCl und auch von Chloriden der Rk. durch B. eines komplexen Ions $\overline{Cl_3}$ entzogen wird. Bei Abwesenheit von HCl wird die von WITWER angenommene Form einer vollständigen monomolekularen Rk. bestätigt. Bei Anwesenheit von HCl oder von Chloriden gilt auch die monomolekulare Gleichung: $K = \frac{1}{t} \log \left(\frac{\xi}{\xi - x}\right)$. Aber ξ bezeichnet hier nicht die vollständige, zu Anfang der Rk. vorhandene, sondern die überhaupt umsetzungsfähige Cl_2-Menge. Sowohl $a - \xi$, wobei a die anfangs vorhandene Cl_2-Menge bezeichnet, wie K, die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit, hängen von der Konzentration wie von der Natur des zugesetzten Chlorids ab. Als Zusätze wurden auf ihre Wrkg. untersucht *KCl, NaCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $MgCl_2$, HCl.* Der Temperaturkoeffizient der Rk. beträgt 1,395. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **13.** 383—98. April 1914. [14/12. 1913.] Königsberg i. Preußen. Chem. Lab. d. Univ.) BYK.

G. F. Herbert Smith, *Über die Krystallform des Stickstoffsulfids.* Die von BURT dargestellten orangeroten, durchsichtigen Krystalle ergaben 0,8897 : 1 : 0,8480, $\beta = 90^0\ 23'$. Polysynthetische Zwillinge nach $\{\bar{1}01\}$. Optische Achsenebene $\{010\}$, optisch positiv. Die Brechungsindices wurden an einem Prisma mit den Flächen $\{10\bar{1}\}$ und $\{001\}$ bestimmt: 2,046, wenn die Polarisationsebene in der Ebene $\{010\}$ liegt, 1,908, wenn sie senkrecht auf dieser Ebene steht. (Min. Mag. **16.** 97—99; Ztschr. f. Krystallogr. **53.** 588. 5/5. Ref. KREUTZ.) ETZOLD.

Albert Perrier und **H. Kamerlingh Onnes,** *Über die Interpretierung der magnetischen Eigenschaften von Gemischen von Sauerstoff und Stickstoff.* Vff. konnten zeigen (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 941; C. **1914.** I. 1808), daß bei der Verdünnung des paramagnetischen *Sauerstoffs* mit dem diamagnetischen *Stickstoff* der Magnetisierungskoeffizient des ersteren zunimmt und sich einem Wert nähert, der

dem CURIEschen Gesetz Rechnung trägt. Es wird nachgewiesen, daß die Annahme eines molekularen Magnetfeldes zur Erklärung der beobachteten Tatsachen ausreicht. Insbesondere wird gezeigt, in welcher Weise man sich die Änderung des molekularen Feldes mit dem Abstand der Moleküle, bezw. mit der D. vorzustellen hat. Das molekulare Feld ändert sich umgekehrt mit der dritten Potenz des mittleren Abstandes der Sauerstoffmoleküle. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1074—76. [14/4.*].) BUGGE.

W. Grotrian und **C. Runge**, *Die sogenannten Cyanbanden.* Es wird gezeigt, daß die sogenannten Cyanbanden bei 3360, 3590, 3883, 4216 und 4606 in langen Stickstofflichtbögen intensiv auftreten, wenn nachweislich weder Cyan, noch C anwesend ist. Diese Banden sind also dem N_2 zuzuschreiben. Durch verschiedene Experimente wird diese Behauptung bestätigt, und es wird gezeigt, daß sie mit keiner bisher bekannten Tatsache im Widerspruch steht. (Physikal. Ztschr. **15**. 545—48. 1/6. [25/4.] Göttingen. Univ.-Inst. für angewandte Elektrizität.) BYK.

M. Schlaepfer und **P. Niggli**, *Neue Beiträge zur hydrothermalen Silicatbildung.* (Vgl. SCHLAEPFER, Diss., Zürich 1914; Viertelj. der Züricher Naturf.-Ges. 1914; NIGGLI und MOREY, Ztschr. f. Ch. **83**. 369; C. **1914**. I. 740.) Vff. erhitzten im Autoklaven binäre, ternäre und quaternäre *Mischungen von* SiO_2, K_2O, CaO, Al_2O_3 *mit Wasser* zum Teil unter Zusatz von Chloriden mehrere Stunden auf ca. 470° und untersuchten die entstandenen Prodd. mkr. Die eingeführten Substanzen befanden sich in einem Silbertiegel. Bei Verss. mit Zusatz von $CaCl_2$ wurde die Bombenwandung stark korrodiert u. die Substanzen durch Fe verunreinigt; durch Auskleidung mit Silber konnte diesem Übelstand abgeholfen werden. Folgende Krystallisationen wurden beobachtet:

I. *Systeme* Al_2O_3-H_2O; SiO_2-H_2O; Al_2O_3-SiO_2-H_2O; Al_2O_3-K_2O-H_2O; SiO_2-K_2O-H_2O; SiO_2-Al_2O_3-K_2O-H_2O: *α-Quarz; Tridymit; Hieratit* (*Kieselfluorkalium*, K_2SiF_6) bei Verwendung von fluorhaltiger SiO_2 (das von BECKE und BAUR als *Kaliumfaujasit* angesprochene auf hydrothermalem Wege erhaltene Mineral ist ebenfalls als K_2SiF_6 anzusehen); *Korund, Orthoklas, Kalinephelin* ($KAlSiO_4$ + W.; hexagonal; von BAUR u. NIGGLI *Kalinephelinhydrat* genannt); *Pyrophylit*, $HAlSiO_4$ (rhombisch); *Zunyit-ähnliches Mineral* (regulär-tetraedrisch); *rhombisches* (?) *Aluminiumsilicat* (sillimanitähnlich, doch mit niedriger Lichtbrechung u. Doppelbrechung; aus kalifreien Systemen mit hohem Al-Gehalt); ferner kleine, packartige Aggregate und monokline Nadeln unbekannter Zus.

II. *System* SiO_2-Al_2O_3-K_2O-CaO-H_2O: *Okenit* (? entspricht gut $CaSi_2O_5 \cdot 2H_2O$); *Calciumaluminat* (? stimmt mit den von SHEPHERD u. RANKIN erhaltenen Calciumaluminaten nicht überein; breite Prismen und Nadeln mit gerader Auslöschung); *Calcit* (die erforderliche CO_2 entstammte dem zugesetzten KOH); ferner feine unbestimmbare Nädelchen.

III. *System* CaO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O *mit zum Teil fluorhaltiger Beschickung bei Zusatz von Chloriden: Anorthit;* stäbchenförmige, monokline Krystalle, vermutlich *Amphibolform von* $CaSiO_3$; rhombenförmige Krystalle, vielleicht *Calciumorthosilicat; Skapolit*-ähnliches tetragonales Mineral (vielleicht *Meionit*, $Ca_4Al_6Si_6O_{25}$, mit Cl- und H_2O-Gehalt); *Hillebrandit*, $Ca_2SiO_4 \cdot H_2O$; *Calciumoxychlorid* oder *-hydrat; Hedenbergit-ähnlicher Augit* (monoklin, gelblichgrün ohne Pleochroismus); *Babingtonit*-ähnliches Mineral (triklin (?) mit schiefer Auslöschung; pleochroitisch grün und braungrün); *Eisenkalkolivin*, $(FeCa)_2SiO_4$ (*Eisenmonticellit;* rhombisch, gelblich gefärbt); *Fayalit*, Fe_2SiO_4 (aus Blumendraht und SiO_2 unter Zusatz von $FeCl_3$); *Magnetit*, Fe_3O_4 (bei allen Verss., bei denen Blumendraht zugesetzt wurde; ferner nadelförmige, rhombische Krystalle, stäbchenförmige Krystalle, ein *unbekanntes,*

rhombisches Eisenoxyd (vielleicht instabile *Chrysoberyllmodifikation von* Fe_2O_4), reguläre Krystalle (vielleicht ein *Kalkeisengranat*).

Die Krystallisationen, die bei der *hydrothermalen Mineralsynthese* in der Bodenkörpermasse durch Lösungszusätze stattfinden, neigen dahin, diejenigen Bestandteile zu bilden, an denen bei den betreffenden Versuchsbedingungen die fluide Phase gesättigt ist, ohne daß stets eine B. der stabilsten Prodd. zu erwarten ist. Bei gleicher Bruttozus. und sonst gleichen Versuchsbedingungen macht sich deutlich ein Einfluß der Zus. der Ausgangsmaterialien geltend. Durch Zusatz von $CaCl_2$ läßt sich oft die vielfach geringe Krystallisationsneigung vergrößern, besonders bei Ggw. kleiner Mengen Fe (größere Mengen sind störend infolge B. gut krystallisierender Eisensilicate). Mineralien wie Orthoklas, Kalinephelin, Quarz, Korund lassen sich bei der hydrothermalen Synthese verhältnismäßig sicher erhalten, während bei anderen die Existenzbedingungen noch wenig geklärt sind. Mineralogisch bemerkenswert ist, daß Epidot und Zoisit nicht erhalten wurden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **87**. 52—80. 12/5. [23/3.] Zürich. Phys.-chem. u. min.-petrograph. Inst. d. techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Adelheid Schaschek, *Krystallform und optische Eigenschaften des Natriumammoniumphosphats* $Na(NH_4)HPO_4 + 4H_2O$ *und der analogen arsensauren Verbindung. Natriumammoniumphosphat* wurde aus der wss. Lsg. am besten zwischen +10 u. —6° erhalten (unter —6° bildete sich ein anderes, anscheinend rhombisches Salz), ist anfänglich farblos durchsichtig, bereits nach wenigen Tagen aber weiß und opak, zu Winkelmessungen nur 1 Stde. geeignet. Nach dem optischen Befund müssen die Krystalle triklin sein, habituell verhalten sie sich wie monokline (2,908 : 1 : 1,859, β = 98° 30′), sind verzwillingt, haben Härte 2, D. 1,574, Molekularvolumen 132,3 und keine Spaltbarkeit. Für die optische Unters. (Resultate s. im Original) wurden stets kleine Krystalle aus frischer Lsg. auf dem Objektträger hergestellt, um nicht zu starke Zwillingsbildung u. damit Aggregatpolarisation zu erhalten. — *Natriumammoniumarseniat*, $Na(NH_4)HAsO_4 + 4H_2O$, wurde wie das vorige Salz dargestellt und verändert sich ebenso rasch an der Luft. Monoklin, 2,8723 : 1 : 1,8589, β = 98° 59′, Härte 2, D. 1,845, keine Spaltbarkeit, Molekularvolumen 136,8. Optische Eigenschaften s. im Original. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **32**. 402—22.) ETZOLD.

R. E. Slade und **W. G. Polack**, *Die sauren und kolloidalen Eigenschaften von Aluminiumhydroxyd.* Nach MAHIN, INGRAHAM u. STEWART (Journ. Americ. Chem. Soc. **35**. 30; C. **1913**. II. 779) gibt es bisher keinen einwandsfreien Beweis für die *amphotere Natur des Aluminiumhydroxyds.* Sie nehmen vielmehr an, daß die Natriumaluminatlsgg. wirkliche kolloidale Lsgg. von Aluminiumhydroxyd in Natronlauge sind. Indessen sind die Schlüsse, welche die Vff. aus ihren Verss. ziehen, unrichtig. Es werden dann Verss. über die *Leitfähigkeit von Natriumaluminatlsgg.* angestellt, aus denen hervorgeht, daß für das Vorhandensein von kolloidem Aluminiumhydroxyd in diesen Lsgg. kein Beweis erbracht werden kann, wie von HANTZSCH angenommen wurde. Wenn Hydrolyse stattfindet, so wird stets krystallinisches Aluminiumhydroxyd niedergeschlagen. Eine Unters. von Natriumaluminatlsgg. im Ultramikroskop erbrachte keinen bestimmten Beweis für das Vorhanden- oder Nichtvorhandensein von kolloiden Partikeln. In den CRUMschen kolloiden Aluminiumhydroxydlsgg. war die Zahl der Amikrome bedeutend größer als die der Submikrome. (Elektrochem. Ztschr. **21**. 31—34. Mai.) MEYER.

W. Manchot, *Über die Verbindungen des Stickoxyds mit Ferro- und Cuprisalzen.* (Unter Mitwirkung von **E. Merry**.) (Vgl. MANCHOT, HUTTNER, LIEBIGS

Ann. **372**. 165; C. **1910**. I. 1685.) Beim Zusatz von Ätzalkalien, Alkaliphosphaten, Ferrocyankalium etc. zu der braunen Lsg. von Ferrosulfatstickoxyd entstehen dunkle, NO-haltige Ndd. Diese sind meist unbeständig. Da in den braunen Lsgg. nur ca. 80% des vorhandenen $FeSO_4$ an NO gebunden sind, und da ferner die Ferrosalze durch die meisten verwendeten Fällungsagenzien für sich allein schon gefällt werden, so enthalten die Ferrostickoxydndd. NO-freie Beimengungen. — Bei Verwendung alkoholischer Ferrolsg. läßt sich die gesamte, 1 NO pro Atom Fe entsprechende Menge NO an das Fe binden. Doch sind die Fällungsagenzien meist in A. wl. oder unl.

Für die Ausführung der Verss. benutzte man die früher beschriebene Apparatur. Eine Lsg. von Eisenchlorür in A. wurde bei 0° mit NO gesättigt u. unter NO-Atmosphäre mit einer alkoh. (oder wss.) Lsg. des Fällungsmittels vermischt. Dabei ergaben sich die brauchbarsten Resultate bei der Fällung mit Ammoniumphosphat, $(NH_4)_2HPO_4$. Das ohne Volumänderung des abgesperrten NO ausfallende schwarzbraune, dicke Öl erstarrte beim Abkühlen auf —15° rasch zu einer krystallinischen M.; diese enthält H_3PO_4. Sie färbt konz. H_2SO_4 tiefrot; oxydiert sich an der Luft oder in W. nicht sehr rasch, selbst wenn man mit O schüttelt; wird bei der Oxydation weiß. Dies ist sehr charakteristisch, denn man bekommt hier aus weißem Ferrophosphat ein dunkles Ferrostickoxydphosphat, welches bei der Oxydation fast farblos wird. Auch fertig bereitetes Ferrophosphat nimmt NO auf. Durch quantitative Verss. ließ sich feststellen, daß beim Fällen mit NH_4-Phosphat keine Abspaltung von NO eintritt; in der braunen Fällung liegt *Ferrostickoxydphosphat*, $(FeNO)HPO_4$, vor. Es zeigte sich (J. Haas), daß die Substanz ziemlich beständig ist; die Unhandlichkeit wird hauptsächlich durch den niedrigen F. verursacht. Die Darst. bewirkt man deshalb zweckmäßig bei möglichst niedriger Temp. Man erhält das Prod. als braune, mkr. plattige Krystalle; F. ziemlich scharf +16°. Damit ist zum ersten Male eine Ferrostickoxydverb. der braunen Reihe in festem, krystallisiertem Zustand erhalten, welche ein ganzes Mol. Stickoxyd auf 1 Atom Fe enthält. Eine solche Verb. wurde bisher nur in der roten Reihe gewonnen. Die Unters. verschiedener anderer Ferrostickoxydndd. ergab im ganzen ein ähnliches Bild wie beim Phosphat. In keinem Falle gelang die Ausfällung wl. Salze durch Zusatz von Lsgg. organischer SS. (Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure, Citronensäure). Durch *Oxalsäure* wurde kein wl. Ferrostickoxydoxalat unter Bedingungen erhalten, unter denen in Abwesenheit von NO sofort Ferrooxalat ausfiel. Es entspricht also dem so wl., charakteristischen Ferrooxalat ein ll. Ferrostickoxydoxalat.

Einwirkung von HBr auf das Gleichgewicht des Ferrostickoxydbromürs, $FeBr_2,NO$. Die Menge des im Gleichgewicht von $FeSO_4$, bezw. $FeCl_2$: $FeSO_4 + NO \rightleftharpoons FeSO_4,NO$ gebundenen Stickoxyds wird durch sukzessive verstärkten Zusatz von H_2SO_4, bezw HCl zuerst herabgedrückt, steigt aber dann wieder an und erreicht schließlich den Grenzwert von 1 Mol. NO auf 1 Atom Fe. Es wurde jetzt auch die Wrkg. von HBr untersucht. Im wesentlichen wurden die Verss. wie früher ausgeführt; Temp. 0°. Den HBr bereitete man aus Brom und Naphthalin; vor der Absorption durch W. wurde er über roten P und durch ein gekühltes Rohr geleitet. Im Original sind die Versuchsergebnisse durch eine Kurve veranschaulicht. Danach wird die Stickoxydbindung im System:

$$FeBr_2 + NO \rightleftharpoons FeBr_2,NO$$

durch verd. HBr zunächst, und zwar noch stärker als durch HCl u. H_2SO_4, zurückgedrängt. Mit zunehmender HBr-Konzentration nimmt sie aber wieder zu und erreicht schließlich den Wert von 1 Mol. NO auf 1 Atom Fe.

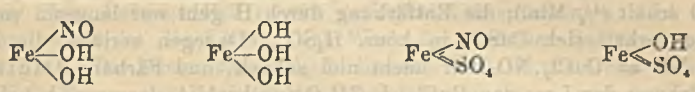
Kupferbromid-Stickoxyd, $CuBr_2,NO$. Vf. hat eine ausführliche Unters. darüber

angestellt, ob die von ihm quantitativ festgelegte Rk.: $CuCl_2 + NO \rightleftharpoons CuCl_2, NO$ eine allgemeine Rk. der Cu-Salze ist. Zu diesem Zwecke wurden unter anderem Kupferfluorid, -nitrat, -acetat, -tartrat, -benzoat, -formiat u. das Cu-Salz des Glykokolls in absol. A. mit NO zusammengebracht, ohne daß eine Bindung von NO zu beobachten war. — Die $CuBr_2$-NO-Verb. ist gegen W. sehr empfindlich. Es hat sich gezeigt, daß der Betrag von 1 Mol. NO auf 1 $CuBr_2$ den Grenzwert der NO-Bindung darstellt; doch ist der Einfluß des W. stets überwiegend. Recht deutlich wird die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades vom Partialdruck, wenn man einen H-Strom durch die Rk.-Fl. hindurchschickt (vgl. das folgende Ref.), wodurch das NO sehr rasch völlig ausgetrieben wird. Die Farbe der Lsgg. ist ein tintenartiges Blauschwarzviolett. Die Fähigkeit, NO zu addieren, ist also beim Kupfer beschränkt auf Sulfat, Chlorid und Bromid; diese Salze verhalten sich in quantitativer Beziehung gleich, indem sie in umkehrbarer Rk.:

$$CuR_2 + NO \rightleftharpoons CuR_2, NO$$

ein Mol. NO binden. Die enorme Gegenwrkg. von W. gegen die Addition von NO macht es wahrscheinlich, daß hierbei die Anlagerung von H_2O an das Mol. des Metallsalzes mit der Anlagerung von NO in Konkurrenz tritt.

Konstitution der NO-Verbindungen. Nach der bereits früher (l. c.) geäußerten Ansicht sind die braunen Verbb. gewissermaßen als Analoga des Ferrihydroxyds und der basischen Ferrisalze zu betrachten:



In den Lsgg. enthalten sie das Kation $(FeNO)^{\cdot\cdot}$. Diese Auffassung entspricht auch den Beobachtungen bei Überführungsversuchen. Damit dürfte die Konstitution der braunen NO-Verbb. sichergestellt sein. Die grünen Ferrostickoxydsalze enthalten dagegen dem Überführungsvers. zufolge ein stickoxydhaltiges Ferroanion. Bezüglich der roten Lsg. von $FeSO_4$-NO in konz. H_2SO_4 ergaben die Überführungsverss. ein völlig negatives Resultat. — Beim Kupfer fehlt die dem braunen Typus der Ferrostickoxydverbb. entsprechende Verbindungsart. — Zusammenhang zwischen Komplexbildung und Gasbindungsvermögen. Die Bindung von NO ist eine charakteristische Eigenschaft der n. Ferroverbb.; dagegen bindet z. B. Ferrocyankalium in W. kein NO. Besonders charakteristisch ist in dieser Beziehung das Verhalten der *Tri-α,α-dipyridylferrosalze*, $(C_{10}H_8N_2)_3, FeR_2$. Setzt man zu einer mit NO gesättigten $FeSO_4$-Lsg. *α,α-Dipyridyl*, so wird das vorher gebundene NO wieder abgespalten, während in der Lsg. das intensiv rote Ferrotridipyridylsulfat, $(C_{10}H_8N_2)_3FeSO_4$, entstanden ist. Entsprechend bindet die Lsg. des Dipyridylsalzes kein NO. — Analog verhalten sich die Cuprisalze; das *Dipyridylcuprisalz*, $C_{10}H_8N_2, CuBr_2$, ist indifferent gegen NO. — In den Salzen des *Ferropentacyanammins*, $Me_3Fe(CN)_5NH_3$, dagegen verdrängt NO das NH_3. — Fe-Verbb. mit komplexem Fe-Anion addieren also kein NO, außer wenn wenigstens ein Bestandteil des Komplexes locker gebunden ist; dieser wird dann durch NO verdrängt. Nebenher scheinen Anlagerungsverbb. aufzutreten. Bei den komplexen Ferrosalzen erfolgt NO-Addition nur so weit, als durch Komplexbildung die Gesamtaffinität des Moleküls noch nicht abgesättigt ist; Fe und NO sind zusammen im Anion enthalten. Primär dürfte die Anlagerung des NO nicht an das Ion erfolgen, sondern an das ganze Mol. Wahrscheinlich handelt es sich bei den braunen Verbb. um einen Grenzfall, in welchem Anlagerung an das Fe-haltige Mol. u. Absättigung einer Hauptvalenz des Fe-Atoms identische Vorgänge sind. — Zum Schluß erörtert Vf. den Zusammenhang zwischen Gasbindungsvermögen und

roter Farbe. Die rote Farbe ist kein zuverlässiger Wegweiser für die künstliche Darst. von dem Blutfarbstoff im Gasbindungsvermögen ähnlichen Fe-Verbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1601—14. 23/5. [7/5.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

W. Manchot, *Demonstrationsversuche mit Ferrostickoxydverbindungen.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die leicht auszuführenden Verss. können gleichzeitig zur Erklärung des bekannten HNO_3-Nachweises dienen und bieten auch Gelegenheit, das Prinzip des chemischen Gleichgewichts und die Erscheinungen einer umkehrbaren Rk. zu erläutern. Es läßt sich z. B. zeigen, daß das Gleichgewicht:

$$FeSO_4 + NO \rightleftharpoons FeSO_4,NO$$

durch Vermehrung der Fe-Konzentration sich praktisch vollständig nach rechts verschieben läßt. Auch die Umkehrbarkeit der Rk. läßt sich bequem demonstrieren. Als App. dient ein im Original abgebildetes System von 3 Waschflaschen. — Das erforderliche farblose *Stickoxyd* wird am einfachsten bereitet, indem man verd. H_2SO_4 auf Natriumnitrit tropfen läßt und das entwickelte Gas durch NaOH leitet. — Gibt man in die eine Flasche Ferroammoniumsulfat in mit H_2SO_4 angesäuertem W., verdrängt die Luft durch H u. leitet NO ein, so wird die Lsg. alsbald intensiv schwarzbraun. Beim Durchleiten eines kräftigen H-Stromes wird das NO wieder ausgetrieben, und die Fl. ist in 3—4 Min. wieder wasserhell. — In gleicher Weise kann man die rote Farbe zeigen, welche eine Lsg. von Ferrosulfat in konz. H_2SO_4 durch NO erhält ($^1/_2$ Min.); die Entfärbung durch H geht nur langsam vonstatten. — Ebenso verhält sich $CuSO_4$ in konz. H_2SO_4. Dagegen verläuft die Reaktion $CuCl_2 + NO \rightleftharpoons CuCl_2,NO$ sehr leicht und schnell, und Färbung (tintenblau) und Entfärbung der Lsg. von $CuCl_2 + 2H_2O$ in absol. A. lassen sich beliebig oft wiederholen. — Die Apparatur kann auch benutzt werden, um die je nach dem Mengenverhältnis verschiedenen *Rk.-Prodd. von NO und Sauerstoff* und ihr Verhalten bei verschiedenen Tempp. zu zeigen, z. B. das krystallisierte Stickstofftrioxyd, die farblosen Krystalle von N_2O_4, die in braunen Dampf übergehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1614—16. 23/5. [7/5.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

Oechsner de Coninck und **Gérard**, *Bestimmung des Atomgewichtes des Nickels.* Die Best. erfolgte durch Zers. des Nickeloxalats, $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$, im H-Strom bei 270—275°. Gefunden wurde im Mittel von 5 Beststt. ein At.-Gew. von 58,57. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1345—46. [11/5.*].) DÜSTERBEHN.

H. Freundlich, W. Neumann und **H. Kaempfer**, *Über die Beeinflussung der Absorption des Uran X_1 durch die Gegenwart von anderen Stoffen. (Zur Frage der „identischen Radioelemente".)* Es wurden die Verss. von RITZEL (Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 724; C. **1909**. II. 1911) über die Beeinträchtigung der Adsorption des Ur X_1 an Blutkohle durch die Ggw. von Th bestätigt. Die Wrkg. tritt schon bei sehr kleinen Mengen ein; ein Gehalt von etwa 0,0004 Millimol $Th(NO_3)_4$ im Liter erhöht die Aktivität der Lsg. nach der Adsorption um etwa 20%. Die Wrkg. ist aber nicht spezifisch für Th, auch nicht für Radioelemente, sondern findet sich bei einer größeren Anzahl von Stoffen, wie *Zirkonsalzen, Benzoesäure, Strychninnitrat.* Man kann also die Erscheinung nicht damit erklären, daß das Th das mit ihm „isotopische" (von ihm unabtrennbare) Ur X_1 an der Kathodenoberfläche vertritt. Wahrscheinlich handelt es sich vielmehr um eine Verdrängung des Ur X_1 durch andere, stark adsorbierbare Stoffe; dafür spricht einmal, daß man das Ur X_1 auch durch nachträglichen Zusatz von $Th(NO_3)_4$ von der Kohle verdrängen kann; ferner daß Cu-Ion in ganz derselben Weise, ja mit der gleichen Abhängigkeit von der $Th(NO_3)_4$-Konz. durch Th an der Kohlenoberfläche vertreten werden kann. In diesen

Verss. verhält sich Ur X_1 dem Th gegenüber weitgehend wie ein völlig anderer Stoff, etwa Cu. Es scheint daher nicht richtig zu sein, isotopische Elemente als fast chemisch identisch anzusehen. Wenn sie bei chemischen Rkk. so weitgehend untrennbar sind, so hängt das vielleicht mit der bei den seltenen Erden beobachteten „chemischen Mimicry" zusammen; das eine Element prägt dem nahe verwandten sein chemisches Verhalten auf. Die von RITZEL beschriebene Beeinträchtigung der Adsorption des Ur X_1 an Kohle durch die Ggw. von Th-Emanation verschwindet, wenn die Emanation von dem Eintritt in die Lsg. durch Watte filtriert wird. Es handelt sich bei den RITZELschen Verss. um die Wrkg. von $Th(NO_3)_4$-Stäubchen, die von dem emanationshaltigen Luftstrom mitgerissen worden waren. (Physikal. Ztschr. **15.** 537—42. 15/5. [9/4.] Braunschweig. Physikal.-chem. Inst. d. Herzogl. Techn. Hochschule.) BYK.

V. Zotier, *Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf die basischen Bleisalze.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **13.** 61; C. **1913.** I. 887.) Die Einw. des H_2O_2 auf die basischen Bleiacetate vollzieht sich in 2 Phasen. In der ersten bildet sich kolloidales PbO_2, in der zweiten reagiert dieses auf das H_2O_2. Nach beendigter Rk. enthält die Fl. im Gegensatz zu den alkal. PbO-Lsgg. stets gelöstes PbO_2. Wird die Bleisalzlsg. vorher mit einem Alkaliacetat oder -nitrat versetzt, so fällt das PbO_2, gemischt mit PbO, aus. Die basischen Bleiformiate und -nitrate geben analoge Rkk., jedoch mit dem Unterschied, daß die verd. Lsgg. dieser Salze nur kolloidales PbO_2 liefern. Bei relativ geringen Konzentrationen wird das PbO_2 gefällt, und zwar ist die Fällung das Werk des neutralen Salzes und nicht des basischen PbO. Die Menge des übrig bleibenden PbO_2 ist von 4 Faktoren, nämlich von der H_2O_2-Menge, der Basizität des Pb-Salzes, der Temp. und der Verdünnung der Fl., abhängig.

Bei einem gegebenen Volumen der Lsg. irgend eines basischen Bleiacetats nimmt die Menge an gebildetem PbO_2 mit der Menge an zugesetztem H_2O_2 bis zu einer bestimmten Grenze zu, um dann konstant zu bleiben. Der Einfluß der Basizität des Bleiacetats macht sich in einer Abnahme der PbO_2-Ausbeute mit sinkender Basizität bemerkbar. Mit steigender Temp. nimmt die Ausbeute an PbO_2 ab, und die Schnelligkeit der Katalyse des H_2O_2 zu. Dieser Einfluß macht sich vor allem zwischen 50 und 70° bemerkbar; oberhalb 70° bleibt die PbO_2-Ausbeute konstant. Mit zunehmender Verdünnung der Lsg. steigt die PbO_2-Ausbeute bis zu einem Maximum und bleibt weiterhin konstant.

Eigenschaften der PbO_2-Lösung. Die PbO_2-Lsg. ist bemerkenswert beständig. Durch Formaldehyd, Glucose und Sulfit wird das gel. PbO_2 in der Hitze reduziert, durch A. und Methylalkohol dagegen nicht. Die PbO_2-Lsg. macht aus Jodiden Jod frei und gibt mit dem BACHschen Reagens, m-Phenylendiamin und Guajacolhämoglobin die gleichen Rkk. wie H_2O_2. Die Lsgg. des PbO_2 zeigen die Eigenschaften kolloidaler Suspensionen. In den PbO_2-Lsgg. befindet sich das PbO_2 höchstwahrscheinlich in Form einer Verb. mit PbO, die durch neutrales Acetat in Lsg. gehalten wird. Die PbO_2-Lsgg. zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum, welches ein breites, dunkles, gegen das Rot zu sich abschwächendes, den am stärksten brechbaren Teil des sichtbaren Spektrums verdeckendes Band besitzt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15.** 402—8. 5/5.) DÜSTERBEHN.

W. Planck, *Absorptions- und Brechungsindices dünner Kupferschichten.* Innerhalb der Genauigkeitsgrenze der ziemlich unsicheren Beobachtungen erhält Vf. eine Gesetzmäßigkeit für die Abhängigkeit der Absorptions- und Brechungsindices von der Schichtdicke; nach ihr hat es den Anschein, als ob die freien Elektronen des Metalls, je dünner die Schicht ist, um so mehr an Einfluß auf die optischen

Erscheinungen verlieren. (Physik. Ztschr. **15**. 563—69. 1/6. [März.] Göttingen. Physikal. Inst. d. Univ. Mathematische Abteilung.) BYK.

R. Kremann, C. Th. Suchy, J. Lorber und R. Maas, *Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung.* II. Mitteilung. *Über Versuche zur Abscheidung von Kupfer-Zinn-Bronzen.* (Forts. von KREMANN, SUCHY u. MAAS, Monatshefte f. Chemie **34**. 1757; C. **1914**. I. 1400.) Vff. untersuchten das *elektromotorische Verhalten von $CuSO_4$-$SnCl_2$-KCN-, von $CuSO_4$-$SnCl_2$-NH_3-* (mit und ohne Zusatz von NaOH und NH_4Cl), *von $CuSO_4$-$SnCl_2$-Weinsäure-Alkali-* (Gehalt an freiem Alkali $>$ 1 Mol. im Liter), *von $CuK(CN)_2$-$SnCl_4$-KCN-Alkali-Lösungen*, die *elektrolytische Herstellung von Bronzen* aus diesen Lsgg. und die *metallographischen und mechanischen Eigenschaften* dieser Bronzen. Für die schöne Abscheidung in Blechform ist ein hoher Gehalt des Bades an freiem Alkali (mehr als 1 Mol. im Liter) nötig. Dabei werden jedoch die Kupferanoden passiv und die Bäder zers., wodurch sich ihre Lebendauer auf wenige Tage beschränkt; besonders werden die weinsauren Bäder durch Oxydation der Weinsäure (an den Anoden) u. Reduktion des Kupfersalzes zers. Die aus Cyankaliumbädern erhaltenen Bronzen sind bedeutend einheitlicher als die aus weinsauren Bädern. (Monatshefte f. Chemie **35**. 219—88. 14/4. 1914. [20/11. 1913.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Paul Pfeiffer, *Zur Hydrolyse des Zinnchlorids und Zinnbromids.* Unter Mitarbeit von **E. Müller** und **E. Pros.** Es lassen sich hydrolytische Übergangsstufen zwischen Zinnhalogenidhydraten und der Zinnsäure isolieren. Schüttelt man die frisch bereiteten, nicht zu verd. wss. Lsgg. der Zinnhalogenide mit Ä. aus und läßt den Ä. verdunsten, so hinterbleiben krystallinische Krusten. Löst man diese in Ä. u. versetzt mit Lg., so scheiden sich Krystalle der Zus. $SnCl_3OH,H_2O,(C_2H_5)_2O$ und $SnBr_3OH,H_2O,(C_2H_5)_2O$ aus. Zur Gewinnung der ätherfreien basischen Salze $SnCl_3OH \cdot 3H_2O$ und $SnBr_3OH \cdot 3H_2O$ krystallisiert man aus W. um. Die Leitfähigkeitsbestst. zeigen, daß sich die Hydrate $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ und $SnBr_4 \cdot 4H_2O$ in bezug auf die Größe der elektrolytischen Leitfähigkeit vollständig den Zinntetrahalogeniden anschließen. Ihre wss. Lsgg. zeigen Leitfähigkeiten, die, bei gleicher molekularer Konzentration, mit denen der wasserfreien Halogenide übereinstimmen. Auch die basischen Halogenide sind in wss. Lsg. keine normalen Elektrolyte. Ihre molekularen Leitfähigkeiten sind noch kleiner als die der entsprechenden Tetrahalogenide. Hiernach gehören die Halogenide $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, $SnCl_3OH \cdot 3H_2O$, $SnBr_3 \cdot 4H_2O$ und $SnBr_3OH \cdot 3H_2O$ nicht zu den Aquosalzen, sondern zu den reinen Anlagerungsverbb. Es ist anzunehmen, daß die freien Koordinationsstellen der Zinnatome in den Halogeniden $SnCl_4$, $SnBr_4$, $SnCl_3OH$, $SnBr_3OH$ bei diesen Verbb. durch Wassermoleküle besetzt sind. Wie aus der Zus. der Doppelsalze der Zinnreihe und der Verbb. der Zinntetrahalogenide mit Äther, Alkylsulfiden, Estern usw. hervorgeht, besitzt Zinn die Koordinationszahl 6. Demnach wären die obigen Hydrate zu schreiben:

$$[Cl_4Sn(\ldots OH_2)_2] + 3H_2O \qquad [Br_4Sn[\ldots OH_2)_2] + 2H_2O$$

$$\left[\begin{matrix}Cl_3\\HO\end{matrix}Sn(\ldots OH_2)_2\right] + H_2O \qquad \left[\begin{matrix}Br_3\\HO\end{matrix}Sn(\ldots OH_2)_2\right] + H_2O.$$

Man muß annehmen, daß die überschüssigen Wassermoleküle von den H-Atomen des direkt am Sn befindlichen H_2O-Mol. gebunden werden, so daß Polywassermoleküle vorhanden sind.

Erwärmt man $SnCl_4$ oder $SnBr_4$ mit Methyl- oder Äthylalkohol, so bilden sich nicht die unter Kühlung entstehenden Additionsprodd., sondern Substitutionsprodd.

SnX_3OR, ROH. Diese Alkoholysenprodd. sind offenbar den primären Hydrolysenprodd. $SnCl_3OH \cdot 3H_2O$ und $SnBr_3OH \cdot 3H_2O$ an die Seite zu stellen, so daß angenommen werden muß, daß auch hier alle drei Cl-Atome in direkter Bindung mit dem Zinnatom stehen. Die Alkoholyse des Zinntetrachlorids ist demnach ein Vorgang, bei dem eine primäre Addition von A. und eine sekundäre intramolekulare HCl-Abspaltung stattfindet. Von der Alkoholyse der Zinnsalze unterscheidet sich die Hydrolyse dieser Verbb. im wesentlichen nur dadurch, daß bei letzterem Vorgange nach und nach sämtliche Halogenatome substituiert werden.

Basisches Zinnchlorid, $SnCl_3OH \cdot 3H_2O$, strahlenförmig angeordnete, farblose Kryställchen, beginnt bei ca. 93° zusammenzusintern, F. 101°, hält sich an der Luft einige Zeit unverändert, zerfließt allmählich, ist in W. spielend ll., gut l. in Ä., A., Aceton, Eg. u. Estern organischer SS., kaum l. in Lg. u. Bzl. — *Basisches Zinnbromid*, $SnBr_3OH \cdot 3H_2O$, glänzende, farblose, blätterige bis tafelförmige Krystalle, die sich beim Erhitzen zers. Spielend ll. in W., beim Erwärmen der wss. Lsg. scheiden sich Zinnsäureflocken ab, gut l. in Ä., Methylalkohol, A., Aceton, Eg. und verschiedenen Estern, fast unl. in Bzl., Lg. und Chlf., hält sich an der Luft stundenlang unverändert; beim Umkrystallisieren tritt geringe Hydrolyse ein. — *Diäthylalkohol-Zinntetrachlorid*, $SnCl_4 \cdot 2C_2H_5OH$, aus 1 Mol. wasserfreiem Zinntetrachlorid u. $2^1/_4$ Mol. absol. A., weiße, krystallinische M. — Verb. $SnCl_3(OC_2H_5)$, C_2H_5OH, aus Zinntetrachlorid und A. in absol. Lg., weißes, krystallinisches Pulver. — *Dimethylalkohol-Zinntetrachlorid*, $SnCl_4 \cdot 2CH_3OH$, aus wasserfreiem Zinntetrachlorid und absol. Methylalkohol, weißer, pulveriger Nd., raucht an der Luft stark. — *Diglykol-Zinntetrachlorid*, $SnCl_4 \cdot 2CH_2 \cdot OH \cdot CH_2OH$, aus 1 Mol. Zinntetrachlorid und 3 Mol. trockenem Glykol oder 1 Mol. $SnCl_4$ in wasserfreiem Lg. und 2 Mol. Glykol; weißes, krystallinisches Pulver, F. 125—130°, ll. in W., Ä., A., weniger ll. in Bzl., zers. sich schnell an der Luft. — *Diglykol-Zinntetrabromid*, $SnBr_4 \cdot 2CH_2OH \cdot CH_2OH$, aus Glykol und Zinntetrabromid, farblose Nädelchen. — *Glykoldiacetat-Zinntetrachlorid*, $SnCl_4, \begin{matrix} CH_2 \cdot OCOCH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot OCOCH_3 \end{matrix}$, aus 1 Mol. $SnCl_4$ und 3 Mol. frisch destilliertem, trockenem Glykoldiacetat unter Feuchtigkeitsabschluß, weißes Pulver, an der Luft beständig, ll. in absol. Ä., A., Chlf. und W., weniger ll. in Bzl., F. ca. 60°. Die Alkylzinnhalogenide unterscheiden sich von den entsprechenden alkylfreien Verbb. dadurch wesentlich, daß sie keine Alkoholyse erleiden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **87**. 235—47. 26/5. [8/4.] Chem. Univ.-Inst. Zürich.) JUNG.

P. Pfeiffer und **O. Brack**, *Basische Dialkylzinnsalze.* Trägt man in die h. alkoh. Lsgg. der normalen *Dialkylzinnhalogenide*, R_2SnX_2, die monomolekularen Mengen der entsprechenden *Dialkylzinnoxyde*, R_2SnO, ein, so erhält man klare Fll., aus denen beim Erkalten schön krystallisierte, basische Salze, $R_4Sn_2OX_2$, ausscheiden. Zu denselben Verbb. gelangt man bei Anwendung eines Überschusses an Dialkylzinnhalogenid. Nimmt man aber einen Überschuß an Dialkylzinnoxyd, so entstehen stärker basische, ebenfalls krystallisierte Salze, denen die Formel $R_4Sn_2OX(OH)$ zukommt. Die vier näher beschriebenen basischen Salze der Formel $R_4Sn_2OX_2$ lassen sich ohne Zers. aus absol. A. umkrystallisieren und sind in Bzl., Ä., Essigester, A. und Lg. gut und klar l. Die Molekulargewichtsbestst. ergeben, daß alle basischen Dialkylzinnsalze stark polymerisiert sind, und zwar, daß die gefundenen Mol.-Geww. zwischen dem einfachst möglichen und dem doppelten Formelgewicht liegen. Die stärkste Polymerisation zeigen die äthylhaltigen Salze; auch sind die Chloride jedesmal etwas stärker polymerisiert als die Bromide. Als Konstitutionsformeln kann man folgende Schemata annehmen:

$$\begin{matrix} R_2Sn-O-SnR_2 \\ | \qquad\quad | \\ Cl \qquad Cl \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} R_2Sn-O-SnR_2 \\ | \qquad\quad | \\ Br \qquad Br \end{matrix}$$

indem man die Polymerisation auf die Absättigung von Nebenvalenzen zwischen mehreren Molekülen gleicher Art zurückführt.

Basisches Diäthylzinnchlorid, $(C_2H_5)_4Sn_2OCl_2$, aus Diäthylzinnchlorid und Diäthylzinnoxyd; farblose, glänzende Blättchen, die bei 165° etwas zusammensintern, F. 175,5°; sll. in Bzl., Pyridin, gut l. in A., Ä., Essigester und Lg. — *Basisches Diäthylzinnbromid*, $(C_2H_5)_4Sn_2OBr_2$, aus Diäthylzinnbromid und Diäthylzinnoxyd, kleine, glänzende, farblose Blättchen und Nadeln aus A., F. 170—171°; gut l. in Bzl., Pyridin und Essigester, l. in h. mittelsd. Lg. — *Basisches Dipropylzinnchlorid*, $(C_3H_7)_4Sn_2OCl_2$, aus Dipropylzinnchlorid und Dipropylzinnoxyd, farblose Krystalle (aus A.), F. 122°; spielend l. in absol. Bzl., ll. in absol. Ä., leichtsd. Lg., Pyridin und Essigester, gut l. in w. A. — *Basisches Dipropylzinnbromid*, $(C_3H_7)_4Sn_2OBr_2$, aus Dipropylzinnbromid und Dipropylzinnoxyd, durchsichtige, kleine Täfelchen von meist rhombischer Umgrenzung, schm. unter vorhergehendem Erweichen bei 108°, ll. in Bzl., Chlf., gut l. in absol. A. (Ztschr. f. anorg. Ch. **87**. 229—34. 26/5. [8/4.] Chem. Univ.-Inst. Zürich.) JUNG.

Jacques Bardet, *Gewinnung des Germaniums der Mineralwässer von Vichy.* (Vgl. BARDET, C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 224; C. **1913**. II. 1161, und BOULANGER und BARDET, C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 718; C. **1913**. II. 2031.) Der beim Erhitzen des Mineralwassers von Vichy entstehende Nd. von Erdalkalicarbonat enthält die meisten der im W. gel. Metalle, wie Sb, Cu, Bi, Sn, Pb, Ge etc. Diesen Erdalkalicarbonat-Nd. löst man in HCl, sättigt die Lsg. mit H_2S, löst die Sulfide in rauchender HNO_3, dampft die Lsg. zur Trockne, löst den Rückstand in schwach salzsäurehaltigem W. und unterwirft die Lsg. der fraktionierten Fällung durch H_2S, wodurch das gesamte Pb, Cu und Bi, zum Teil auch das Sn und Sb entfernt werden. In Lsg. bleiben nur noch ein Teil des Sn und Sb und die Gesamtmenge des Ge und As. Das As fällt man durch Magnesiamixtur und den Rest durch H_2S in stark saurer Lsg. Diesen Rest von Sulfiden reinigt man nach der Methode von WINKLER. Erhalten wurden so aus 100 kg Nd. 0,060 g Germaniumoxyd. Diese 100 kg Nd. entsprechen 250000 l Mineralwasser. Der Gehalt des W. an Germaniumoxyd beträgt demnach im Minimum $^{24}/_{100\,000}$ mg pro l W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1278—80. [4/5.*].) DÜSTERBEHN.

J. B. Ferguson, *Das Vorkommen von Molybdän in Gesteinen, speziell in solchen von Hawaii.* Nachdem HILLEBRAND V in schwach sauren, Mo dagegen nur in stärker sauren Gesteinen (Graniten, Rhyolithen) gefunden hat, überrascht es, daß 2 Laven des Kilauea starke Spuren von Mo enthalten [der Basalt von Halemaumau lieferte 0,01% MoO_3, der Basalt vom Kraterrand des Kilauea eine starke Spur, eine Spur hatte HILLEBRAND auch in dem Trachytobsidian von Pun WaaWaa gefunden (vollständige Analysen der ersten beiden Gesteine, sowie kurze Beschreibungen im Original)]. Da HILLEBRAND zufällig Na-reichere Gesteine (Nephelinbasanite usw.) nicht geprüft hatte, wurden solche auf einen Mo-Gehalt untersucht, aber frei von ihm befunden, so daß sich für das Auftreten dieses Elements in Gesteinen noch keine Gesetzmäßigkeit zeigt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **37**. 399—402. April. Geophysical Laboratory, Washington.) ETZOLD.

J. Lamort, *Über Titan-Eisen-Legierungen.* I. *Das System Eisen-Titan.* Da das Titan in den Titan-Eisen-Legierungen nicht nur in metallischer Form, sondern auch in Form von Nitriden auftritt, so ist bei der Analyse hierauf Rücksicht zu nehmen. Denn das *Titannitrid* löst sich im Gegensatz zum metallischen Ti nicht in starker Salzsäure auf. Zur Analyse der Titan-Eisen-Legierungen löst man daher das metallische Ti unter Sauerstoffausschluß in konz. Salzsäure, titriert nach dem Verdünnen

auf das dreifache Volumen unter Zusatz von Rhodanammonium als Indicator mit Eisenchloridlsg., filtriert den ungel. Titanrückstand und bestimmt seinen Gehalt einfach durch Glühen vor dem Gebläse. — Als Ausgangsmaterial für die Schmelzpunktsbestst. dienten Proben von aluminothermisch hergestelltem Ferrotitan, deren Titangehalt 15—25% betrug. Die *Schmelzkurven des Systems Eisen-Titan* haben einen eutektischen Punkt bei 1298° u. etwa 13,2% Ti. Aus eisenreicheren Schmelzen scheiden sich Mischkrystalle von Eisen u. Titan ab. Aus titanreicheren Schmelzen wird eine Krystallart unbekannter Zus. abgeschieden. Die kleinste Konzentration, bei welcher nach den Abkühlungskurven noch ein eutektischer Haltepunkt beobachtet werden konnte, betrug 6,3%, die größte 19,9%. Die metallographische Unters. bestätigt die Ergebnisse des Schmelzdiagramms. Es wurde dann noch das magnetische Verhalten und die Härte der Eisen-Titan-Legierungen untersucht.

II. *Untersuchung technischer Ferrotitane.* Es wurden zwei kohlenstofffreie und zwei kohlenstoffhaltige Ferrotitane chemisch und mkr. untersucht. Die Ergebnisse sind durch photographische Wiedergaben von Ätzfiguren erläutert. Die widersprechenden Angaben über die verschiedene Wirksamkeit von Ferrotitanzugaben zum Eisenbade lassen sich dadurch erklären, daß das Titan im Ferrotitan einmal als metallisches Titan, ein anderes Mal aber als Titannitrid vorliegt. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" 11. 225—34. 8/5. Hütteneisenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule Aachen.) MEYER.

Luigi Rolla, *Über die spezifische Wärme metallischer Legierungen, die aus festen Lösungen bestehen.* Die Formel von NERNST und LINDEMANN (Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 817; C. **1911.** II. 1304) liefert nach KOREF (Physikal. Ztschr. **13.** 183; C. **1912.** I. 1076) auch für Verbb. die spezifische Wärme, wenn man die entsprechend den FF. korrigierten Eigenschwingungszahlen einsetzt. Indem Vf. für eine Anzahl von Legierungen die F.-Kurven aufnimmt, kann er die Eigenschwingungen der reinen Komponenten der Legierungen korrigieren und die erwähnte Formel anwenden. Die untersuchten Legierungen waren: *Ag-Au, Au-Cu, Cu-Ni, Ni-Mn, Mn-Cu.* Die spezifischen Wärmen wurden mit dem Kupferblockcalorimeter von KOREF (Ann. der Physik [4] **36.** 49; C. **1911.** II. 1411) und dem Toluolcalorimeter von SCHOTTKY (Physikal. Ztschr. **10.** 634; C. **1909.** II. 1113) bestimmt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist recht befriedigend. Besonders gut läßt sich die Theorie in den Fällen kontrollieren, wo, wie bei Ni-Mn, Cu-Mn, Cu-Au, die F.-Kurve Minima besitzt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23.** I. 616—21. 19/4. Genua. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

Organische Chemie.

André Brochet, *Katalytische Hydrierung der Flüssigkeiten unter der Einwirkung gewöhnlicher Metalle bei gemäßigter Temperatur und gemäßigtem Druck.* Das Verf. besteht darin, die Fl. (geschmolzener, in W. oder einer organischen Fl. gel. oder suspendierter Körper) mit dem wirksamen Metall (z. B. reduziertem Ni) zu mischen und das Gemisch unter ständigem Schütteln mit H zu behandeln. Die Hydrierung oder Reduktion kann entweder bei gewöhnlicher Temp. und unter normalem Druck oder bei mäßigem Druck und mäßig hoher Temp. durchgeführt werden. Die letztere Arbeitsweise ist in der Regel vorzuziehen. Das aktive Ni wird durch Reduktion des Oxyds bei ca. 300° gewonnen. Die zur Hydrierung notwendige Menge des Metalles schwankt mit den Versuchsbedingungen zwischen 0,1 und 20% und mehr. Das Verf. kann zur Hydrierung der aliphatischen Äthylen- und Acetylenverbb., der Benzolringe, vornehmlich der Phenole, der Aldehyde,

Ketone etc., ebenso zur Reduktion der Nitro-, Azoxy-, Azo- und Hydrazokörper dienen. Ferner kann man den Fll. Körper zusetzen, welche die Geschwindigkeit und Art der Rk. beeinflussen. So kann man z. B. durch Zusatz von Natronlauge zu den Nitrokörpern nacheinander zu den Azoxy-, Azo- und Hydrazokörpern gelangen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1351—53. [11/5.*].) DÜSTERBEHN.

M. Picon, *Über die Darstellung des reinen Butins.* (Vgl. LEBEAU und PICON, C. r. d. l'Acad. des sciences **156.** 1077; C. **1913.** I. 2020.) Das durch Einw. von C_2H_5J auf eine Lsg. der Mononatriumverb. des Acetylens in fl. NH_3 bei —40° erhaltene *n. Butin* ist ein farbloses Gas von lauchartigem, etwas äth., an reinen CS_2 erinnerndem Geruch und sehr süßem Geschmack, $Kp._{760}$ 8,5° konstant, erstarrt in fl. Luft zu einer Krystallmasse vom F. —137°, gibt alle Rkk. der wahren Acetylen-KW-stoffe. Zwischen 11 und 13° wurde als absol. D., bezogen auf 0° und 760 mm, der Wert 2,47 gefunden, während derselbe sich zu 2,41 berechnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1184—87. [27/4.*].) DÜSTERBEHN.

M. Picon, *Darstellung des normalen Pentins. Bemerkungen zu den Schmelz- und Siedepunkten der ersten Glieder der wahren normalen Acetylenkohlenwasserstoffe.* (Vgl. vorstehendes Referat.) In analoger Weise erhält man aus n. Propyljodid und der Mononatriumverb. des Acetylens in Ggw. von fl. NH_3 unter einem Druck von einer Atmosphäre das *n. Pentin.* Sehr bewegliche Fl. von lauchartigem, schwach äth. Geruch und sehr süßem Geschmack, Kp. 40°, erstarrt in fl. Luft zu einer Krystallmasse, die bei —95° schm., D.° 0,7221 ± 0,0005, gibt die Rkk. der wahren Acetylen-KW-stoffe. — Den Schluß der Abhandlung bilden einige Bemerkungen über die FF. u. Kpp. der ersten Glieder der wahren normalen Acetylen-KW-stoffe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1346—49. [11/5.*].) DÜSTERBEHN.

Lespieau, *Über einige Derivate des Octadiin-2,6-diols-1,8.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 707; C. **1914.** I. 1486.) Diacetin des Diols, $CH_2OH \cdot C : C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CH_2OH$, Tafeln aus Bzl., F. 59—60°. In Chloroformlsg. fixiert das Diol 4 Atome Brom, bezw. Jod unter B. des l. c. beschriebenen *Tetrabromdiäthylenglykols*, $CH_2OH \cdot CBr : CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr : CBr \cdot CH_2OH$, F. 116°, bezw. des *Tetrajoddiäthylenglykols*, $C_8H_{10}O_2J_4$, Krystalle aus Bzl., F. 147,5—148,5°. In verd.-alkoh. Lsg. wird das Diol durch H in Ggw. von Platinschwarz sehr leicht reduziert; es entsteht *Octanol-1* und das gesättigte diprimäre *Glykol*, $C_8H_{18}O_2$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 62—63°, $Kp._{20}$ 172°; Diphenylurethan, Krystalle aus Essigester, F. 172—172,5°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1187—88. [27/4.*].) DÜSTERBEHN.

Jean Nivière, *Darstellung des Glycids.* Vf. hat das Verf. von BIGOT (Ann. Chim. et Phys. [6] **22.** 481) derart abgeändert, daß er das Na in kleinen Portionen zusetzt und auf diese Weise die Operation in einem Tage beendigt und zugleich die Ausbeute von 29 auf 55% erhöht. Man gibt 350 g α-Monochlorhydrin und das dreifache Volumen absol. Ä. in einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben, hängt diesen in w. W. und setzt 65 g Na in Portionen von ca. 2 g zu je 3 bis 4 Stückchen hinzu, darauf achtend, daß die Temp. nicht über 40° steigt. Nach beendigter Operation gießt man die äth. Lsg. ab und wäscht das NaCl zuerst mit viel absol. Ä. und darauf mit einem Gemisch von Ä. und absol. A. $Kp._{15}$ 74—75°, $Kp._{10}$ 57—59°, zers. sich bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck unter B. von Acrolein. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15.** 464—65. 20/5.) DÜSTERBEHN.

Biman Bihari Dey, *Hydrazoxime des Methyl- und Phenylglyoxals.* (Vgl. FORSTER, DEY, Journ. Chem. Soc. London **101.** 2234; C. **1913.** I. 707.) *Methylglyoxalhydr-*

azoxim, $C_3H_7ON_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH_2) \cdot CH:N \cdot OH$, aus 17 g Oximinoaceton (PONZIO, CHARRIER, Gazz. chim. ital. **37**. II. 65; C. **1907**. II. 899) in 40 ccm A. und 20 g 50%ig. Hydrazinhydrat beim Stehen über Nacht, farblose Nadeln aus Chlf., F. 91°, ll. in W., A., Ä., wl. in Bzl., Chlf., unl. in PAe.; reduziert; die alkal. Lsg. ist farblos; gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung; liefert keim Erwärmen mit Acetanhydrid das *Diacetylderivat*, $C_7H_{11}O_3N_3$, weiße Nadeln aus A., F. 147—148°, l. in W., A., Ä. und anderen Fll., reduziert nicht u. gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. — *Benzoylderivat*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$, aus Oximinoaceton und Benzoylhydrazin in wss. A. oder aus dem Hydrazoxim in Pyridin und 1 Mol. Benzoylchlorid, rhombische Tafeln aus Pyridin, F. 184—185°, swl. in A., Eg., unl. in W.; die alkal. Lsg. ist hellgelb. — *Benzalverb.*, $C_{10}H_{11}ON_3$, aus Methylglyoxalhydrazoxim in A. und Benzaldehyd beim Erwärmen, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 89°. — *Methylglyoxaloximazin*, $C_6H_{10}O_2N_4 = [CH(:NOH) \cdot C(CH_3):N \cdot]_2$, aus Methylglyoxalhydrazoxim bei Einw. verd. Mineralsäuren oder besser aus je 1 Mol. Hydrazoxim und Oximinoaceton in verd. A. bei Zusatz von 2—3 Tropfen verd. HCl, gelbe Nadeln aus Eg., F. 222°, unl. in W., wl. in A., Eg.; l. in Alkali. — *Oximinoacetonsemicarbazon*, mit gelber Farbe in verd. Alkali l., geht beim Eintragen in sd. Anilin in *Oximinoacetonphenylcarbamylhydrazon*, $C_{10}H_{12}O_2N_4 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH:N \cdot OH$, farblose Nadeln aus Eg., F. 231°, unl. in Alkali, über.

Phenylglyoxalhydrazoxim, $C_8H_9ON_3 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot NH_2) \cdot CH:N \cdot OH$, aus 9 g ω-Oximinoacetophenon und 6 g Hydrazinhydrat bei 24-stdg. Stehen, farblose Nadeln aus A., F. 110°, sublimiert unter teilweiser Zers., unl. in W., wl. in Bzl., Chlf., l. in Alkali, reduziert. — *Diacetylderivat*, $C_{12}H_{13}O_3N_3$, aus dem Hydrazoxim u. 3 Tln. Acetanhydrid bei 60—70°, Nadeln aus A., F. 166°; die alkal. Lsg. ist gelb. — *Benzoylderivat*, $C_{15}H_{13}O_2N_3$, Tafeln aus Pyridin, F. 189°, swl. in A., Aceton, l. in sd. Eg., Pyridin; die alkal. Lsg. ist gelb. — *Benzalverb.*, $C_{15}H_{13}ON_3$, aus den Komponenten in A. bei höchstens 70°, goldgelbe Nadeln aus A., F. 154°. — *Phenylglyoxaloximazin*, $C_{16}H_{14}O_2N_4 = [CH(:N \cdot OH) \cdot C(C_6H_5):N \cdot]_2$, aus Phenylglyoxalhydrazoxim und ω-Oximinoacetophenon in Ggw. einiger Tropfen HCl, hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 180°. — *Oximinoacetophenonsemicarbazon*, $C_9H_{10}O_2N_4$, aus Oximinoacetophenon in wenig A. u. Semicarbazid in wenig W., farblose Nadeln mit $1H_2O$ aus verd. A., F. 107°, schm. wasserfrei bei 166°, zum Teil unzers. flüchtig, reduziert; die gelbe, alkal. Lsg. wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt. — *Oximinoacetophenonphenylcarbamylhydrazon*, $C_{15}H_{14}O_2N_4$, Krystalle aus Eg., F. 176° (Zers.).

Dioximinoacetonhydrazon, $C_3H_6O_2N_4 = CH(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot NH_2) \cdot C:N \cdot OH$, aus 12 g Dioximinoaceton in 50 ccm A. und 10 g Hydrazinhydrat in A. unterhalb 5°, farblose Nadeln mit $1H_2O$ aus verd. Methylalkohol, F. 153°, die wss. Lsg. ist gelb, unbeständig, reduziert. — *Dioximinoacetonsemicarbazon*, $C_4H_7O_3N_5$, aus Dioximinoaceton in Methylalkohol beim Kochen mit Semicarbazidacetat in W., Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 224°, swl. in A., Bzl., Chlf., l. in sd. Eg., Pyridin, reduziert; die Lsg. in verd. Alkali ist gelb. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1039 bis 1046. April. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

Georges Dupont, *Synthese der γ-Acetylendiketone.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 714; C. **1914**. I. 1503.) Die Darst. der aromatischen γ-Acetylendiketone gelingt durch Oxydation der *γ-Acetylenglykole* mittels CrO_3 in essigsaurer Lsg. Eine vorherige Trennung der Acetylenglykole in ihre optischen Isomeren ist unnötig, da durch die Oxydation die Asymmetrie des Mol. aufgehoben wird. — *Dibenzoylacetylen*, $C_6H_5CO \cdot C \vdots C \cdot CO \cdot C_6H_5$, schwach gelbliche, monokline Tafeln aus Bzl., a : b : c = 1,3018 : 1 : 0,7048, γ = 86° 18′, F. 112°, swl. in Ä. und k. A., leichter in h. A., Aceton u. Bzl., ll. in Chlf., l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die später grün, in der Hitze rotbraun wird. Durch H in Ggw. von Platinschwarz

wird die Verb. zum *Diphenacyl*, F. 144°, reduziert. — *p-Ditolylacetylen*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C : C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, weiße Prismen aus A., F. 92—93°, in den organischen Fll. im allgemeinen leichter l., als die vorhergehende Verb., gibt mit konz. H_2SO_4 eine gelbe Färbung, die beim Erhitzen zuerst verschwindet, um dann in Braun überzugehen. — *p-Dianisoylacetylen*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C : C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, weiße, asbestähnliche Nadeln, F. 138°, fast unl. in A., Eg. und Ä., leichter l. in Bzl., vor allem in Chlf., gibt mit konz. H_2SO_4 eine eosinrote Färbung, die beim Erhitzen zuerst in Blau, dann in Weinrot und schließlich in Violettbraun übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1349—51. [11/5.*].) DÜSTERBEHN

E. Jungfleisch und Ph. Landrieu, *Untersuchungen über die sauren Salze der zweibasischen Säuren. — III. Oxalate.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 826; **158**. 445; C. **1914**. I. 29. 1273.) Aus einer wss. Lsg. von Oxalsäure, welche auf 100 g Fl. regelmäßig ansteigende Mengen von neutralem Kaliumoxalat enthält, scheiden sich bei 15° Krystalle von Oxalsäure, $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ (I.), Monokaliumdioxalat, $C_2HO_4K \cdot C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ (II.), Monokaliumoxalat, $C_2HO_4K \cdot H_2O$ (III.), oder Dikaliumoxalat, $C_2O_4K_2 \cdot H_2O$ (IV.), event. auch Gemische von zwei aufeinander folgenden Verbb. ab.

In 100 g Lsg. sind enthalten:			Es krystallisiert aus:
$C_2H_2O_4$	$K_2C_2O_4$	W.	
7,10	0	92,9	I.
7,29	0,004	92,7	Gemisch von I. und II.
3,59	0,282	96,12	II.
1,008	1,01	97,98	„
0,920	1,39	97,69	„
1,22	2,56	96,22	„
1,57	3,42	95,01	Gemisch von II. und III.
1,57	3,47	94,90	„
1,53	3,45	95,02	„
1,48	3,76	94,76	III.
0,88	9,88	89,24	„
0,27	25,40	74,33	Gemisch von III. und IV.
0,14	24,56	75,30	IV.
0	24,20	75,80	„

100 g Lsg. enthalten bei 15° 7,10 g wasserfreie Oxalsäure, bezw. 100 g W. von 15° lösen 7,64 g wasserfreie Oxalsäure; auf wasserhaltige S., $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, berechnet, ergeben sich die Werte 9,94, bezw. 10,69 g. 100 g Lsg. enthalten bei 15° 24,20 g $K_2C_2O_4$. — Die erhaltenen Resultate sind außerdem graphisch wiedergegeben.

Das Monokaliumoxalat (III.) wird in dem Maße, wie die Mutterlauge an Dikaliumoxalat (IV.) ärmer und damit an W. reicher wird, durch letzteres in Dikaliumoxalat u. freie Oxalsäure zers., welch' letztere sich mit unzers. Monokaliumoxalat zu Monokaliumdioxalat (II.) vereinigt. Demnach ist umgekehrt anzunehmen, daß das Monokaliumoxalat durch Vereinigung je von 1 Mol. freier Oxalsäure und Dikaliumoxalat entsteht und der Formel $K_2C_2O_4 \cdot C_2H_2O_4$ und nicht der Formel KC_2HO_4 entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1306—11. [11/5.*.) DÜSTERB.

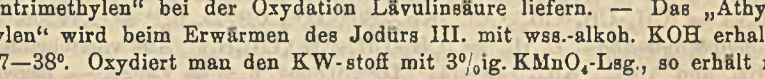
Frederick Belding Power und Arthur Henry Salway, *Dibenzoylglucoxylose: ein natürliches Benzoylderivat eines neuen Disaccharids.* Die in Daviesia latifolia (Journ. Chem. Soc. London **105**. 767; C. **1914**. I. 1891) gefundene *Dibenzoylglucoxy-*

lose, $[\alpha]_D$ = —106,7° (0,5094 g wasserfreie Substanz in 20 ccm methylalkoh. Lsg.), liefert bei mehrstdg. Erhitzen mit Acetanhydrid *Pentaacetyldibenzoylglucoxylose*, $C_{35}H_{38}O_{17}$, Nadeln aus Eg., F. 203°, wl. in A., l. in Bzl., Chlf., Eg., unl. in W. — Die beiden Benzylgruppen werden durch k. verd., wss. NaOH schnell quantitativ abgespalten; zur Darst. von *Glucoxylose* läßt man ein Gemisch einer k., wss. Lsg. der Dibenzoylverb. und 600 ccm $^1/_5$-n. wss. $Ba(OH)_2$ mehrere Stdn. bei gewöhnlicher Temp. stehen; $C_{11}H_{20}O_{10}$ ist eine farblose, hornige M., sll. in W., ll. in Methylalkohol, wl. in absol. A., $[\alpha]_D$ = —36,5° (0,6630 g in 100 ccm wss. Lsg.), reduziert nicht und gibt kein Osazon; liefert bei der Hydrolyse *d-Glucose* und *Xylose*. Da Glucoxylose keine reduzierende Gruppe enthält, muß es die Konstitution:

$$HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot \underbrace{CH\cdot[CH(OH)]_2\cdot CH\cdot O}_{O}\cdot \underbrace{CH\cdot[CH(OH)]_2\cdot CH}_{O}\cdot CH_2\cdot OH$$

haben; die Stellung der beiden Benzoyle ist noch unbekannt. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1062—69. April. London. The Wellcome Chem. Research Labb.)
FRANZ.

Al. Faworski und W. Batalin, *Über das Vinyltrimethylen und Äthylidentrimethylen von Gustavson.* DEMJANOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 915; C. **1908**. I. 1683) hat gefunden, daß das Nitrosit des von GUSTAVSON (Journ. f. prakt. Ch. [2] **54**. 97; C. **96**. II. 574) dargestellten „Vinyltrimethylens" bei der Reduktion Cyclobutan liefert, und daß dasselbe Keton bei der Oxydation des KW-stoffs mit $KMnO_4$ entsteht (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 507). Der Umstand, daß GUSTAVSON und DEMJANOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 176; C. **1913**. I. 2027) denselben tertiären Alkohol aus „Vinyltrimethylen" und aus „Äthylidentrimethylen" erhielten, läßt im Zusammenhang mit obigem vermuten, daß in dem „Vinyltrimethylen" das *Methylencyclobutan* (I.) und in dem „Äthylidentrimethylen" das *Methycyclobuten* (II.) vorliegt. Ist diese Annahme richtig, so müßte das



„Äthylentrimethylen" bei der Oxydation Lävulinsäure liefern. — Das „Äthylentrimethylen" wird beim Erwärmen des Jodürs III. mit wss.-alkoh. KOH erhalten; $Kp._{750}$ 37—38°. Oxydiert man den KW-stoff mit 3%ig. $KMnO_4$-Lsg., so erhält man Lävulinsäure, die durch ihren Siedepunkt, ihre Analyse, ihr Ag-Salz und ihr Phenylhydrazon identifiziert wird. Hieraus ergibt sich, daß dem „Äthylidentrimethylen" und dem „Vinyltrimethylen" die obigen Formeln zukommen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1648—51. 23/5. [1/5.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.)
SCHMIDT.

O. M. Halse, *Über einige höhere Benzolhomologe.* Vf. hat die von SCHREINER (Journ. f. prakt. Ch. [2] **82**. 292; C. **1910**. II. 1133) begonnene Darst. von Benzolhomologen vom Typus $C_6H_5\cdot C(R^I)(R^{II})(R^{III})$ durch Kombination der Rkk. von GRIGNARD u. von FRIEDEL-CRAFTS fortgesetzt. *Methyläthyl-n-propylcarbinol*, $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)COH$. Aus Methyläthylketon u. n-Propylmagnesiumbromid. Kp. 142—144°, $D.^{18}_4$ 0,8283. Liefert mit HCl *Methyläthyl-n-propylchlormethan*, $C_7H_{15}Cl = (CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)CCl$. $Kp._{15}$ 39—40°, $D.^{20}_4$ 0,8787, n_D^{15} = 1,42705. Verliert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck HCl. — *Methyläthyl-n-propylphenylmethan*, $C_{18}H_{20} = C_6H_5\cdot C(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)$. Aus vorstehender Verb. mit Bzl. und $AlCl_3$. $Kp._{15}$ 110—112°, $D.^{20}_4$ 0,8819, n_D^{15} = 1,49951. Farblose, dicke Fl. — *Methyldi-n-propylcarbinol*, $(CH_3)(C_3H_7)_2COH$. Aus Essigester und n-Propylmagnesiumbromid. $Kp._{13}$ 61—63°. Liefert mit HCl *Methyldi-n-propylchlormethan*, $C_8H_{17}Cl = (CH_3)(C_3H_7)_2CCl$. $Kp._{13}$ 50—51°, $D.^{20}_4$ 0,8690, n_D^{15} = 1,43098. — *Methyldi-n-propyl-*

phenylmethan, $C_{14}H_{22} = (CH_3)(C_3H_7)_2C \cdot C_6H_5$. Aus vorstehender Verb. mit Bzl. und $AlCl_3$. Kp.$_{12}$ 120—121°, D.$^{20}_4$ 0,8708, $n_D^{15} = 1,49326$. — *Diäthyl-n-propylcarbinol*, $(C_2H_5)_2(C_3H_7)COH$. Aus Buttersäureester u. Äthylmagnesiumjodid. Kp. 158—159°, D.$^{22}_4$ 0,8365, $n_D^{13} = 1,43216$. Liefert mit HCl *Diäthyl-n-propylchlormethan*. Dieses liefert mit Bzl. + $AlCl_3$ *Diäthyl-n-propylphenylmethan*, $C_{14}H_{22} = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_2(C_3H_7)$. Kp. 237—238°, D.$^{16}_4$ 0,8748, $n_D^{15} = 1,49383$. — *Dimethylisoamylchlormethan*, $C_8H_{17}Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(Cl)(CH_3)_2$. Aus Dimethylisoamylcarbinol und HCl. Kp.$_{14}$ 44—45°, D.$^{18}_4$ 0,8476, $n_D^{15} = 1,42495$. — *Dimethylisoamylphenylmethan*, $C_{14}H_{22} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CH_3)_2$. Aus vorstehender Verb. mit Bzl. und $AlCl_3$. Kp.$_{14}$ 116—117°, D.$^{18}_4$ 0,8844, $n_D^{15} = 1,50233$. — *Methyläthylisoamylcarbinol*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5)OH$. Aus Methyläthylketon u. Isoamylmagnesiumbromid. F. 175°. Liefert mit HCl *Methyläthylisoamylchlormethan*, $C_9H_{19}Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5)Cl$. Kp.$_{15}$ 63—64°, D.$^{18,5}_4$ 0,8692, $n_D^{15} = 1,43457$. — *Methyläthylisoamylphenylmethan*, $C_{15}H_{24} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)$. Aus vorstehender Verb., Bzl. und $AlCl_3$. Kp.$_{14}$ 122—123°, D.$^{16}_4$ 0,8788, $n_D^{13} = 1,49894$. — *Äthyldi-n-propylchlormethan*, $C_9H_{19}Cl = C_2H_5 \cdot CCl(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. Aus Äthyldi-n-propylcarbinol und HCl. Kp.$_{12}$ 67—68°, D.$^{20}_4$ 0,8821, $n_D^{15} = 1,43878$. Liefert mit Bzl. und $AlCl_3$ *Äthyldi-n-propylphenylmethan*, $C_{15}H_{24} = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2(C_2H_5)C(C_6H_5)$. Kp.$_{15}$ 127—128°, D.$^{20}_4$ 0,8698, $n_D^{15} = 1,49211$. — *Diäthylisobutylcarbinol*, $C_9H_{20}O = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2OH$. Aus Isovaleriansäureäthylester u. Äthylmagnesiumjodid. Kp. 171—172°, D.$^{22}_4$ 0,8396, $n_D^{13} = 1,43457$. Das entsprechende *Diäthylisobutylchlormethan* (aus voriger Verb. und HCl) liefert mit Bzl. und $AlCl_3$ *Diäthylisobutylphenylmethan*, $C_{15}H_{24} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2(C_6H_5)$. Kp. 240—242°, D.$^{16}_4$ 0,8725, $n_D^{15} = 1,49097$. — *Methyldiisobutylcarbinol*, $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2C(CH_3)OH$. Aus Essigsäureäthylester und Isobutylmagnesiumbromid. Kp.$_{12}$ 78—80°. Liefert mit HCl *Methyldiisobutylchlormethan*, $C_{10}H_{21}Cl = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2CCl \cdot CH_3$. Kp.$_{25}$ 82—83°, D.$^{20}_4$ 0,8657, $n_D^{15} = 1,43336$. — *Methyldiisobutylphenylmethan*, $C_{16}H_{26} = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2C(CH_3)(C_6H_5)$. Aus vorstehender Verb. mit Bzl. u. $AlCl_3$. Kp.$_{16}$ 143—144°, D.$^{20}_4$ 0,8753, $n_D^{15} = 1,49497$. — *Tri-n-propylcarbinol*, $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3COH$. Aus n-Buttersäureester u. Propylmagnesiumbromid. Kp.$_{12}$ 84—85°. Liefert mit HCl *Tri-n-propylchlormethan*, $C_{10}H_{21}Cl = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3CCl$. Kp.$_{12}$ 80°, D.$^{20}_4$ 0,8779, $n_D^{15} = 1,44209$. — *Tri-n-propylphenylmethan*, $C_{16}H_{26} = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3C(C_6H_5)$. Aus vorstehender Verb. mit Bzl. und $AlCl_3$. Kp.$_{15}$ 140—141°, D.$^{20}_4$ 0,8694, $n_D^{15} = 1,4924$. — *Isobutyldi-n-propylcarbinol*, $C_{11}H_{24}O = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. Aus Isovaleriansäureäthylester und Propylmagnesiumbromid. Kp.$_{12}$ 86—88°, D.$^{22}_4$ 0,8311, $n_D^{13} = 1,43908$. Liefert mit HCl *Isobutyldi-n-propylchlormethan*, $C_{11}H_{23}Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CCl(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. Kp.$_{13}$ 90—91°, D.$^{22}_4$ 0,8774, $n_D^{13} = 1,44662$. — *Isobutyldi-n-propylphenylmethan*, $C_{17}H_{28} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. Aus vorstehender Verb. mit Bzl. u. $AlCl_3$. Kp.$_{11}$ 143—144°, D.$^{16}_4$ 0,8750, $n_D^{13} = 1,496$. — *Methyldiisoamylcarbinol*, $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2C(OH)CH_3$. Aus Essigester und Isoamylmagnesiumbromid. Kp.$_{12}$ 105—106°. Liefert mit HCl *Methyldiisoamylchlormethan*, $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2CCl \cdot CH_3$. Kp.$_{12}$ 100—101°, D.$^{20}_4$ 0,8625, $n_D^{15} = 1,44210$. Liefert mit Bzl. und $AlCl_3$ *Methyldiisoamylphenylmethan*, $C_{16}H_{30} = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2C(CH_3)(C_6H_5)$. Kp.$_{15}$ 153—155°, D.$^{20}_4$ 0,8728, $n_D^{15} = 1,49326$. — *Äthyldiisoamylcarbinol*, $C_{13}H_{28}O = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2C(OH) \cdot C_2H_5$. Aus Propionsäureäthylester und Isoamylmagnesiumbromid. Obstartig riechende Fl. Kp.$_{17}$ 119—120°, D.$^{18,5}_4$ 0,8337, $n_D^{15} = 1,44602$. Liefert mit HCl *Äthyldiisoamylchlormethan*, $C_{13}H_{27}Cl = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2CCl \cdot C_2H_5$. Kp.$_{15}$ 117—118°, D.$^{18,5}_4$ 0,8658, $n_D^{15} = 1,44662$. — *Äthyldiisoamylphenylmethan*, $C_{19}H_{32} = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2C(C_2H_5)(C_6H_5)$. Aus voriger Verb. mit Bzl. und $AlCl_3$. Kp.$_{14}$ 170—172°, D.$^{18,5}_4$ 0,8955, $n_D^{15} = 1,50735$. *n-Propyldiisoamylcarbinol*, $C_{14}H_{30}O = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Aus Buttersäureester und Isoamylmagnesiumbromid. Obstartig riechende Fl. Kp.$_{13}$ 125—126°, D.$^{20}_{4}$ 0,8347, n_D^{15} = 1,44511. — *n-Propyldiisoamylchlormethan*, $C_{14}H_{29}Cl$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2CCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Aus vorstehender Verb. mit HCl. Kp.$_{15}$ 125—126°, D.$^{20}_{4}$ 0,8672, n_D^{16} = 1,44782. Liefert mit Bzl. und $AlCl_3$ *n-Propyldiisoamylphenylmethan*, $C_{20}H_{34}$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2C(C_6H_5)CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Kp.$_{15}$ 180—181°, D.$^{20}_{4}$ 0,8677, n_D^{15} = 1,48751. — *Isobutyldiisoamylcarbinol*, $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Aus Isovaleriansäureester u. Isoamylmagnesiumbromid. Kp.$_{12}$ 128°. Das hieraus erhaltene unbeständige *Isobutyldiisoamylchlormethan* lieferte mit Bzl. u. $AlCl_3$ *Isobutyldiisoamylphenylmethan*, $C_{21}H_{36}$ = $[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2]_2C(C_6H_5)CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Kp.$_{11}$ 172—173°, D.$^{20}_{4}$ 0,89817, n_D^{15} = 1,50623. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 451—65. 24/4. Christiania. Chem. Lab. der Univ.) POSNER.

Frédéric Reverdin und **Armand de Luc**, *Über das m-Anisidin und über das Dimethyl-m-anisidin.* Das *Acetyl-m-aminophenol* wird durch Erwärmen einer essigsauren Lsg. des m-Aminophenols mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhalten. F. 148°. — *Acetyl-m-anisidin.* Aus dem Acetyl-m-aminophenol in NaOH mittels Dimethylsulfat. Nadeln aus W., Oktaeder aus A., F. 80—81° (vgl. MELDOLA, STEPHENS, Journ. Chem. Soc. London **89**. 927; C. **1906**. II. 511). — *m-Anisidin.* Aus dem Acetylderivat mittels verd. HCl auf dem Wasserbade. Kp.$_{755}$ 243°. — *HCl-Salz.* In W. sll. — *Sulfat.* In k. W. l. — Die Lsgg. der der Salze färben Fichtenholz gelb u. werden bei der Einw. von Oxydationsmitteln, wie $K_2Cr_2O_7$, braunviolett gefärbt. — *Toluolsulfonyl-m-aminophenol*, $HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_7H_7$. Aus m-Aminophenol, Na-Acetat u. Toluol-p-sulfochlorid in 50%ig. A. Fast farblose Oktaeder aus verd. A., F. 158°; unl. in W., sll. in A. u. Essigsäure. — *Formyl-m-anisidin*, $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COH$. Beim Kochen von m-Anisidin mit 90%ig. Ameisensäure. Prismen aus verd. A., F. 57°; ll. in Essigsäure u. A., wl. in h. W. — *Toluolsulfonyl-m-anisidin*, $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_7H_7$. Aus m-Anisidin, Toluol-p-sulfochlorid und Na-Acetat in A. Nadeln, F. 68°; sll. in Essigsäure, A., Bzl. — *Methyläther des 3-Oxy-2',4'-dinitrodiphenylamins*, $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. Aus m-Anisidin, Chlor-2,4-dinitrobenzol und Na-Acetat in sd. A. Gelbe Nadeln aus Aceton, F. 137—138°. — *Methyläther des 3-Oxy-2',4'-dinitro-5'-methyldiphenylamins*, $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3$. Mittels 1-Chlor-2,4-dinitro-5-methylbenzols analog der vorigen Verb. Gelbbraune Prismen aus A., citronengelbe Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 129°. — *m-Anisidid des 3,5-Dinitro-p-anisidins*, $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH^3\cdot C_6H(O\cdot CH_3)^1(NO_2)_2^{6,5}(NH_2)^4$. Aus m-Anisidin und 2,3,5-Trinitro-p-anisidin auf dem Wasserbade. Schwarze Krystalle mit grünem Metallreflex aus A., F. 144°. — *m-Anisidinazo-β-naphthol*, $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Aus diazotiertem m-Anisidin und β-Naphthol. Rote Nadeln aus verd. A., F. 140°; unl. in W. — *Dimethyl-m-anisidin*, $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. Aus m-Anisidin u. Dimethylsulfat. Öl, Kp. 237°; l. in A. und Essigsäure; färbt sich am Licht braun. — Die Nitrierung des Dimethylanisidins liefert je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Nitrokörper, nämlich das von BLANKSMA beschriebene *4,6-Dinitromonomethyl-m-anisidin*, das *3-Methylnitramin des 2,4,6-Trinitroanisols* von ROMBURGH, das *4,6-Dinitrodimethyl-m-anisidin* u. das *3-Methylnitramino-4,6-dinitroanisol(1)*. — *4,6-Dinitrodimethyl-m-anisidin*, $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(CH_3)_2$. Aus Dimethyl-m-anisidin in Essigsäure mittels HNO_3 (D. 1,4) bei 0—10°. Citronengelbe Nadeln aus A. oder Aceton, F. 198°. — Beim Arbeiten mit HNO_3 von der D. 1,52 unter gleichen Bedingungen entstehen neben dem eben beschriebenen Körper geringe Mengen von dinitriertem und trinitriertem Methylnitramin. Verwendet man HNO_3 von der D. 1,4 allein und läßt die Temp. auf 40° ansteigen oder erwärmt auf dem Wasserbade, so entsteht ein Gemisch, das wahrscheinlich die vier oben genannten

Verbb. enthält, u. in welchem das 4,6-Dinitromonomethylanisidin sicher nachgewiesen wird. — *3-Methylnitramino-4,6-dinitroanisol(1)*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$. Aus dem 4,6-Dinitrodimethyl-m-anisidin in Essigsäureanhydrid mit HNO_3 (D. 1,52) bei 0—10° neben sehr geringen Mengen des Methylnitramins der Trinitroverb. Gelbe Krystalle aus A., F. 138°; wl. in k. A.; zeigt die LIEBERMANNsche Rk. (vgl. dazu u. a. REVERDIN, LIEBL, Journ. f. prakt. Ch. [2] **86**. 200; C. **1912**. II. 598). Liefert beim Erwärmen mit Phenol das 4,6-Dinitromonomethyl-m-anisidin. Beim Kochen des Nitramins mit 10%ig. KOH entsteht nicht der Monomethyläther des 4,6-Dinitroresorcins, sondern unter Abspaltung von Methylamin eine in gelben Krystallen sich ausscheidende Verb. vom F. 182°. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **37**. 423—34. 15/5.; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1537—45. 22/5. [23/4.] Genf. Org.-chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. Troeger und W. Müller, *Einfluß elektronegativer Komplexe auf die Halogenisierung gewisser Methylenderivate.* (Vgl. J. TROEGER und E. LUX, Arch. der Pharm. **247**. 618; C. **1910**. I. 631.) Es sollte untersucht werden, ob es möglich sei, auf direktem oder indirektem Wege zu Monohalogenderivaten der Arylsulfonacetonitrile, $R \cdot SO_2 \cdot CHX \cdot CN$, zu gelangen. Als direkter Weg wurde die Einw. der berechneten Menge nascierenden Chlors, als indirekter Weg die Einw. von einem Mol. sulfinsauren Salzes auf den Dihalogenkörper experimentell studiert. Beide Wege haben sich bei den bisher untersuchten Nitrilen nicht als geeignet erwiesen, und scheint es, als ob der B. einer Monohalogenverb. ebensolche Schwierigkeiten entgegenstehen wie der B. eines Mononatrium- oder Monoalkylderivates. Ferner wurde die Halogenisierung der Arylsulfonacetone, $Ar \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Arylsulfonacetophenone, $Ar \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, und Cyanbenzylarylsulfone, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot R$, studiert. Hierbei zeigte sich eine große Verschiedenheit bezüglich des Verhaltens gegen Halogen. Die Acetonderivate lieferten, wie schon R. und W. OTTO einerseits und TROEGER und BOLM andererseits erkannt haben, bei der Einw. von Brom Bromsubstitutionsprodd., bei denen das Brom nicht die H-Atome der Methylen-, sondern diejenigen der an CO gebundenen Methylgruppe ersetzt. Auffallend ist der leichte Eintritt des Halogens in die Methylgruppe, der die Darst. von Mono- und Dihalogenderivaten bei dem Benzolsulfonaceton ausschließt, so daß man bei den Verss. zur Darst. niederer Chlorsubstitutionsprodd. Gemische des Ausgangsmaterials mit dem hochchlorierten Prod. erhält. Bei den Arylsulfonacetophenonen gelingt es mehr oder weniger leicht, zu Monohalogenderivaten auf direktem Wege zu gelangen. Auch der indirekte Weg zur Darst. der Monohalogenkörper läßt sich hier praktisch ausführen. Aus 2 Mol. sulfinsaurem Salz und 1 Mol. Dihalogenkörper erhält man durchweg das Ausgangsmaterial zurück. Alle Verss. endlich, die eine Bromierung oder Chlorierung der Cyanbenzylarylsulfone bezweckten und unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt wurden, haben ein negatives Resultat ergeben. Es konnten weder Mono-, noch Dihalogenderivate erhalten werden. Bei der Behandlung von p-Cyanbenzalchlorid mit 1 und 2 Mol. sulfinsaurem Salz konnte schließlich festgestellt werden, daß es möglich ist, auf indirektem Wege zu einem in der Methylengruppe monohalogensubstituierten Cyanbenzylarylsulfon zu gelangen, und daß ein in der Methylengruppe enthaltenes Chlor sehr fest gebunden sein muß, da auch bei der Einw. von 2 Mol. benzolsulfinsaurem Salz ein chlorfreies Prod. nicht zu erzielen war.

Experimenteller Teil. Versuche zur Darstellung von Monohalogenderivaten der Arylsulfonacetonitrile. Aus *Benzolsulfonacetonitril* und ein Mol. Brom in Eg.-Lsg. erhält man Benzolsulfondibromacetonitril, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CBr_2 \cdot CN$, F. 123°, neben unverändertem Ausgangsprod. Benzolsulfondibrom- und -dichloracetonitril liefern bei der Einw. von je 1 Mol. benzolsulfinsaurem Na Benzolsulfon

acetonitril zurück. Der gleiche Reaktionsverlauf wurde bei *p-Chlorbenzolsulfondichloracetonitril* und *o-Anisolsulfondichloracetonitril* beobachtet. — Einwirkung von Chlor, bezw. Brom auf Arylsulfonacetone. *p-Chlorbenzolsulfonaceton*, $C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, aus Chloraceton und p-chlorbenzolsulfinsaurem Na in alkoh. Lsg. bei 100°, schwach gelbliche Tafeln aus A., F. 82,5—83°; Oxim, weiße, derbe Nadeln aus verd. A., F. 163—164°; Semicarbazon, farblose, rhombische Krystalle aus W., F. 205,5°. Liefert bei der Einw. von Brom oder Chlor in zur B. von Mono- oder Dihalogenderivaten berechneten Mengen stets das Trihalogenderivat neben unverändertem Ausgangsprod. p-Chlorbenzolsulfonacetontribromid, $C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CBr_3$, weiße, derbe Nadeln aus verd. A., F. 125,5°. p-Chlorbenzolsulfonacetontrichlorid, $C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CCl_3$, weiße Nädelchen aus verd. A., F. 119,5°. — *Benzolsulfonaceton* liefert unter den gleichen Bedingungen ein langsam krystallisierendes Trichlorid. — Bei der Einw. von je 1, 2 oder 3 Mol. benzolsulfinsaurem Na auf je ein Mol. p-Chlorbenzolsulfonacetontrichlorid, bezw. -tribromid wurde eine Abscheidung von NaCl, bezw. NaBr in keinem Falle und das Auftreten einer sauren Rk. nur dann beobachtet, wenn weniger als 3 Mol. sulfinsauren Salzes angewandt worden waren. Die Aufarbeitung des mit 3 Mol. sulfinsaurem Salz angestellten Vers. lieferte unverändertes Trihalogenderivat zurück.

Darstellung von Mono- und Dihalogenderivaten der Arylsulfonacetophenone. *Benzolsulfonacetophenon* liefert bei der Einw. von einem Mol. Chlor Benzolsulfondichloracetophenon, $C_{14}H_{10}O_3Cl_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, derbe, weiße Krystalle aus A., F. 104°, während bei der Umsetzung dieses Dichlorderivates mit 1 Mol. benzolsulfinsaurem Na Benzolsulfonmonochloracetophenon, $C_{14}H_{11}O_3ClS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CHCl \cdot CO \cdot C_6H_5$, weiße, filzige Nadeln aus A., F. 126°, neben benzolsulfonsaurem Na, bei der Umsetzung mit 2 Mol. benzolsulfinsaurem Na das chlorfreie Benzolsulfonacetophenon erhalten wird. Umgekehrt erhält man aus Benzolsulfonacetophenon und 1 Mol. Brom in Eg.-Lsg. das Benzolsulfonmonobromacetophenon, $C_{14}H_{11}O_3BrS$, derbe Krystalle aus A., F. 138°, während der indirekte Weg hier nicht zum Ziele führt, indem Benzolsulfonacetophenon u. benzolsulfonsaures Na gebildet wurden. Benzolsulfondibromacetophenon, $C_{14}H_{10}O_3Br_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Benzolsulfonacetophenon und 2 Mol. Brom in Eg.-Lsg., weiße, derbe Nadeln aus A., F. 119,5—120°. — p-Toluolsulfonmonochloracetophenon, $C_{15}H_{13}O_3ClS$, aus dem Keton und einem Mol. nascierendem Chlor (Chlorkalk) in Eg.-Lsg., weiße Nadeln aus A., F. 139°, setzt sich mit 1 Mol. benzolsulfinsaurem Na zum *p-Toluolsulfonacetophenon* und benzolsulfonsauren Na um. — p-Toluolsulfonmonobromacetophenon, $C_{15}H_{13}O_3BrS$, aus dem Keton und 1 Mol. Brom in Eg.-Lsg., farblose Krystalle aus A., F. 158°, reagiert mit 1 Mol. benzolsulfinsaurem Na wie das Monochlorderivat. — p-Chlorbenzolsulfonmonochloracetophenon, $C_{14}H_{10}O_3Cl_2S$, aus *p-Chlorbenzolsulfonacetophenon* und 1 Mol. nascierendem Chlor (Chlorkalk), farblose Krystalle aus verd. A., F. 145,5—146,5°. — p-Chlorbenzolsulfondichloracetophenon, $C_{14}H_9O_3Cl_3S$, aus dem Keton und überschüssigem nascierendem Chlor in Eg.-Lsg., derbe, schwach gelbliche Krystalle aus A., F. 98—99°, setzt sich mit 1 oder 2 Mol. benzolsulfinsaurem Na in alkoh. Lsg. anormal um unter B. eines *Spaltungsprod.* von der Formel $C_7H_5O_2Cl_3S$ (?), Krystalle aus A., F. 121,5°. Ein Prod. vom gleichen F. wurde auch wiederholt direkt bei der Chlorierung an Stelle des Dichlorids erhalten. — p-Chlorbenzolsulfonmonobromacetophenon, $C_{14}H_{10}O_3ClBrS$, aus dem Keton u. 1 Mol. Brom in Eg.-Lsg., Krystalle aus A., F. 163—164°. — p-Chlorbenzolsulfondibromacetophenon, $C_{14}H_9O_3ClBr_2S$, aus dem Keton und 2 Mol. Brom in Eg.-Lsg., farblose Krystalle aus Essigester + PAe., F. 121—121,5°.

Versuche zur Einführung von Halogen bei den Arylsulfonbenzylcyaniden. *p-Cyanbenzylphenylsulfon*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$, und *p-Cyanbenzyl-*

p-chlorphenylsulfon, $C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$, ließen sich in keiner Weise direkt in ein Mono- oder Dihalogenderivat verwandeln. Andererseits lieferte *Cyanbenzalchlorid*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CHCl_2$, bei der Einw. von 1 oder 2 Mol. benzolsulfinsaurem Na in alkoh. Lsg. im Rohr bei 100° nur das Monochlorid, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, glänzende Blättchen aus A., F. 162,5—163,5°. (Arch. der Pharm. **252**. 32—55. 2/4. Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Ramart-Lucas und **A. Haller**, *Synthesen mit Hilfe von Natriumamid. Einwirkung der Epihalohydrine auf die Dialkylacetophenone. Oxypropylendimethylacetophenon und Derivate.* Die Epihalohydrine verhalten sich gegenüber den Na-Verbb. der Dialkylacetophenone wie die Halogenalkyle, bilden also normale Substitutionsprodd., während sie mit dem Acetophenon selbst nur teerige Prodd. liefern. —

1,2-Oxypropylendimethylacetophenon, $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot \overline{CH \cdot O \cdot CH_2}$, aus Epibromhydrin (oder Epichlorhydrin), *Isopropylphenylketon* und Na-Amid in sd. äth. Lsg., weiße Prismen aus Ä. + PAe., F. 59°, Kp.$_{12}$ 139—140°, ll. in Ä., A., Bzl., weniger in PAe. Geht beim Erhitzen mit W. auf 100° in *2-Benzoyl-2-methyl-4,5-pentandiol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, Nadeln, F. 99—100°, über. Ist beständig gegen Na-Amid und Na-Malonester in Ggw. von Bzl. oder Toluol, wird durch Spuren von SS. mehr oder weniger rasch in ein *Dimeres*, $(C_{13}H_{16}O_2)_2$, Krystalle, F. 214—215°, verwandelt. Das gleiche Dimere entsteht bei der Behandlung des Oxypropylendimethylacetophenons mit überschüssiger k. HNO_3, HCl oder HBr, mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, während beim Erhitzen mit HCl im Rohr auf 100° teerige Prodd. gebildet werden. Dieses Dimere, welches auch bei der Einw. von Semicarbazidchlorhydrat und Na-Acetat in Ggw. von Essigsäure entsteht, besitzt vermutlich die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2 \cdot O \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5. \end{array}$$

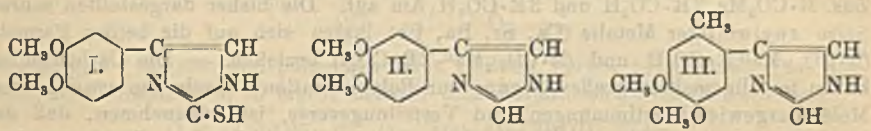
Hydroxylamin reagiert mit dem Oxypropylendimethylacetophenon nach CRISMER im Rohr bei 100° unter B. von *2-Benzoyl-2-methyl-4-ol-5-pentanyl-β-hydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot NHOH$, Nadeln, F. 122—123°. — Dasselbe Dimere erhält man auch bei der Oxydation des *Allyldimethylacetophenons* mit $KMnO_4$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1302—6. [11/5.*].) DÜSTERBEHN.

Henry Stephen und **Charles Weizmann**, *Derivate des 3,4-Dimethoxyacetophenons und 4,5-Dimethoxy-o-tolylmethylketons und die Synthese von Phenylglyoxalinen mit Substituenten im Benzolring. ω-Chlor-3,4-dioxyacetophenon*, aus Chloracetylchlorid und Veratrol in Nitrobenzol in Ggw. von $AlCl_3$ bei 40° in 8 Stdn.; in CS_2 oder PAe. geht die Entmethylierung weniger weit; rötliche Prismen aus Bzl., F. 173°, Kp.$_{12}$ 190°; Zn-Staub und verd. Eg. reduzieren zu *3,4-Dioxyacetophenon*, F. 114°. — *ω-Chlor-3,4-dimethoxyacetophenon*, $C_{10}H_{11}O_3Cl = (CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, aus 50 g ω-Chlor-3,4-dioxyacetophenon in Xylol, 63 g Methylsulfat und 80 g K_2CO_3 bei 130° in 6 Stdn., Prismen aus Bzl., F. 101°, Kp.$_{12}$ 190°; wird durch Zn-Staub und verd. Eg. zu *3,4-Dimethoxyacetophenon*, F. 48°, reduziert, das auch beim Methylieren von 3,4-Dioxyacetophenon entsteht. — *4,5-Dioxy-o-tolylchlormethylketon*, $C_9H_9O_3Cl$, aus Homoveratrol und Chloracetylchlorid in Nitrobenzol in Ggw. von $AlCl_3$, Nadeln aus Bzl., F. 128°, Kp.$_{14}$ 187°, sll. in organischen Fll.; die Lsg. in KOH ist orange; $FeCl_3$ färbt blaugrün; Zn-Staub und verd. Eg. reduzieren zu *4,5-Dioxy-o-tolylmethylketon*, $C_9H_{10}O_3$, Schuppen aus A., F. 164°. — *4,5-Dimethoxy-o-tolylchlormethylketon*, $C_{11}H_{13}O_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, aus 4,5-Dioxy-o-tolylchlormethylketon in Xylol und Methylsulfat in Ggw. von K_2CO_3, Nadeln aus

A., F. 89°, Kp.$_{18}$ 182°; wird durch Zn-Staub und verd. Eg. zu *4,5-Dimethoxy-o-tolylmethylketon*, $C_{11}H_{14}O_3$, Nadeln aus Methylalkohol, F. 68°, reduziert.

ω-Phthalimino-3,4-dimethoxyacetophenon, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N{<}(CO)_2{>}C_6H_4$, aus 21 g ω-Chlor-3,4-dimethoxyacetophenon in Xylol und 25 g Phthalimidkalium bei 130—140° in 3 Stdn. oder aus Phthaliminoacetylchlorid und Veratrol in Nitrobenzol in Ggw. von $AlCl_3$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 202°, l. in A., CS_2. — *ω-Phthalamino-3,4-dimethoxyacetophenon*, $C_{18}H_{17}O_6N = (CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, aus 20 g ω-Phthalimino-3,4-dimethoxyacetophenon, mit A. angerührt, und 10 g KOH in 30 ccm W. beim Erwärmen bis zum Auflösen, Nadeln aus Eg., F. 173° (unter Abspaltung von W.). — *ω-Amino-3,4-dimethoxyacetophenonhydrochlorid*, $C_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2, HCl$, aus dem Phthalaminoderivat beim Erwärmen mit HCl (D. 1,06), Nadeln aus A., F. 218°. — $(C_{10}H_{13}O_3N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbe Blättchen aus wss. Methylalkohol, F. 224°. — *4,5-Dimethoxy-o-tolylphthaliminomethylketon*, $C_{19}H_{17}O_5N = C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N{<}(CO)_2{>}C_6H_4$, aus 4,5-Dimethoxy-o-tolyl-ω-chlormethylketon und Phthalimidkalium oder aus Phthaliminoacetylchlorid und Homoveratrol, farblose Nadeln aus Eg., F. 159°, l. in A., wird durch wss.-alkoh. KOH in *4,5-Dimethoxy-o-tolylphthalaminomethylketon*, $C_{19}H_{19}O_6N = C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, gelbliches Krystallpulver, F. 174 bis 175° (Abspaltung von W.), verwandelt, das mit HCl *4,5-Dimethoxy-o-tolylaminomethylketonhydrochlorid*, $C_{11}H_{15}O_3N \cdot HCl = C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2, HCl$, Nadeln aus A., F. 204°, liefert. — $(C_{11}H_{15}O_3N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbe Blättchen, F. 211° (Zers.). — $C_{11}H_{15}O_3N \cdot HAuCl_4$, rotes Krystallpulver aus A., F. 175—176° (Zers.), wl. in h. W.

2-Thiol-4-(3',4'-dimethoxyphenyl)glyoxalin, $C_{11}H_{12}O_2N_2S$ (I.), aus 4 g ω-Amino-3,4-dimethoxyacetophenonhydrochlorid in 6 ccm W. bei 1-stdg. Erhitzen mit 5 g



KCNS in 8 ccm W., gelbliches Pulver aus A., F. 131—132° (Zers.). — *4-(3',4'-Dimethoxyphenyl)glyoxalin* (II.), aus dem 2-Thiolderivat beim Oxydieren mit 10%ig. HNO_3 oder mit 50%ig. alkoh. Äthylnitrit oder mit H_2PtCl_6; $C_{11}H_{12}O_2N_2 \cdot HNO_3$, gelbliche, rhombische Prismen aus Methylalkohol, F. 132° (Zers.); $(C_{11}H_{12}O_2N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbliche Blättchen aus A., F. 217° (Zers.); $C_{11}H_{12}O_2N_2 \cdot HAuCl_4$, rote Prismen aus A., F. 153° (Zers.); Pikrat, $C_{11}H_{12}O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbliches Krystallpulver aus W., schm. nicht bis 250°. — *2-Thiol-4-(4',5'-dimethoxy-o-tolyl)glyoxalin*, $C_{12}H_{14}O_2N_2S$, gelbliches Pulver aus Methylalkohol, F. 155°. — *4-(4',5'-Dimethoxy-o-tolyl)glyoxalin* (III.), analog dem niederen Homologen dargestellt; $(C_{12}H_{14}O_2N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbliche Blättchen aus Methylalkohol, F. 228° (Zers.); $C_{12}H_{14}O_2N_2 \cdot HAuCl_4$, rote Prismen aus Methylalkohol, F. 179° (Zers.); Pikrat, $C_{12}H_{14}O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbes Krystallpulver aus W., schm. nicht bis 250°. Als Nebenprod. der Oxydation entsteht etwas *4,5-Dimethoxy-o-toluylsäure*, $C_{10}H_{12}O_4$, Blättchen aus W., F. 146°. — *2-Selenomercaptan-4-(3',4'-dimethoxyphenyl)glyoxalin*, $C_{11}H_{12}O_2N_2Se$, aus ω-Amino-3,4-dimethoxyacetophenonhydrochlorid und Kaliumselenocyanat in W. bei ¼-stdg. Erwärmen, weißes Krystallpulver aus Methylalkohol, F. 115—117°, zers. sich bei 120°, scheidet bald Selen ab, besonders beim Erwärmen mit SS. unter B. des entsprechenden Glyoxalins. — *2-Selenomercaptan-4-(4',5'-dimethoxy-o-tolyl)glyoxalin*, $C_{12}H_{14}O_2N_2Se$, analog dargestellt, Krystallpulver aus Methylalkohol, F. 163° nach dem Sintern bei 159°. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1046—57. April. Manchester. Univ.) FRANZ.

P. Pfeiffer, *Zur Kenntnis der sauren Salze der Carbonsäuren.* (Mit **C. Birencweig, A. Hofmann** und **C. Windheuser.**) Monocarbonsäuren geben, trotzdem sie nur eine Carboxylgruppe besitzen, saure Salze. Die bisher bekannten, hierher gehörigen Verbb. sind hauptsächlich Na-, K- u. NH_4-Salze von aliphatischen oder aromatischen Säuren. Die Vff. haben eine Reihe von sauren Pyridinsalzen dargestellt. Läßt man eine Lsg. einer Monocarbonsäure in Pyridin verdunsten, so erhält man im allgemeinen das n. Pyridinsalz, $R \cdot CO_2H,Py$; nur wenige SS., wie o- u. m-Toluylsäure, Anthranilsäure, o-Brombenzoesäure und Zimtsäure krystallisieren aus Pyridin unverändert aus. o-Chlorbenzoesäure gibt ein sehr labiles Pyridinsalz. Beim Umkrystallisieren aus absol. A. zeigen die n. Pyridinsalze ein ganz verschiedenartiges Verhalten. Während die Pyridinsalze der Benzoesäure, der o- u. m-Nitrozimtsäure und der Cinnamalessigsäure hierbei in die freien SS. übergehen, die Salze der p-Oxybenzoesäure, der p-Nitrophenylessigsäure u. der trans-Dibromzimtsäure aber unverändert bleiben, verwandeln sich die Salze der o-, m- und p-Nitrobenzoesäure, der o,p- und m,m-Dinitrobenzoesäure, der 2,5-Chlornitrobenzoesäure, der Salicylsäure und der Dichlor- und Dibrombydrozimtsäure in die entsprechenden sauren Salze $2R \cdot CO_2H,Py$. Saure Pyridinsalze lassen sich auch von folgenden Dicarbonsäuren isolieren: Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Dibrombernsteinsäure, Fumarsäure, Brommaleinsäure, Phthalsäure und Isophthalsäure. Diese Salze haben die Zus. $R^{II}(CO_2H)_2,Py$, mit Ausnahme des der Malonsäure, dem die Formel $2CH_2(CO_2H)_2,Py$ zukommt. — Unter Berücksichtigung der in der Literatur beschriebenen Fälle ergibt sich, daß die meisten sauren Salze der Monocarbonsäuren mit einwertigem Metallatom, bezw. einwertigem, positivem Radikal auf 2 Mol. S. 1 Metallatom, bezw. 1 Aminmolekül enthalten, entsprechend den Formeln $R \cdot CO_2Me$, $R \cdot CO_2H$ u. $2R \cdot CO_2H,Am$. Außerdem treten vereinzelt noch Verbb. der Zus. $R \cdot CO_2Me$, $2R \cdot CO_2H$ und $3R \cdot CO_2H,Am$ auf. Die bisher dargestellten sauren Salze zweiwertiger Metalle (Ca, Sr, Ba, Pb) lassen sich auf die beiden Formeln $(R \cdot CO_2)_2Me^{II},R \cdot CO_2H$ und $(R \cdot CO_2)_2Me^{II} \cdot 2R \cdot CO_2H$ beziehen. — Die Carbonsäuren haben im allgemeinen große Neigung zur Polymerisation. Nach den vorliegenden Molekulargewichtsbestimmungen und Verteilungsverss. ist anzunehmen, daß die Carbonsäuren im geschmolzenen, gasförmigen u. gelösten Zustand Gleichgewichtssysteme von monomolekularer u. bimolekularer Form sind: $2R \cdot CO_2H \rightleftharpoons (R \cdot CO_2H)_2$. Je nach der chemischen Natur und dem physikochemischen Zustand liegt das Gleichgewicht bald mehr zugunsten der einen, bald mehr zugunsten der anderen Form. Die Konstitution der bimolekularen Säureformen ergibt sich aus folgenden Überlegungen. Aus den Unterss. über Halochromieerscheinungen ist bekannt, daß Carbonylverbb. mit Metallsalzen und SS. gut charakterisierte Verbb. geben, indem die Nebenvalenzen der Carbonylsauerstoffatome durch die Nebenvalenzen von Metallatomen, bezw. sauren Wasserstoffatomen abgesättigt werden. Die allgemeinen Symbole für die Additionsprodd.:

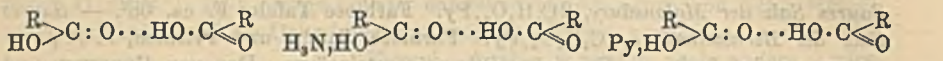
$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C:O\cdots MeX_n \quad \text{und} \quad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C:O\cdots HX$$

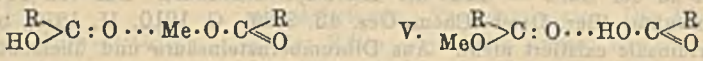
lassen erwarten, daß im speziellen auch Verbb. von Carbonsäuren untereinander existieren werden:

$$\begin{matrix} R \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C:O\cdots HO \cdot C\!<\!\!\begin{matrix} R' \\ O \end{matrix} \quad \text{oder allgemeiner:} \quad \left(\begin{matrix} R \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C:O\cdots\right)_n HO \cdot C\!<\!\!\begin{matrix} R' \\ O \end{matrix}.$$

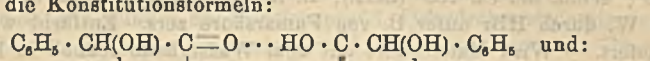
Solche Verbb., z. B. $C_6H_5 \cdot CO_2H,CHCl_2 \cdot CO_2H$, sind von HOOGEWERFF u. VAN DORP (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21.** 349; C. **1903.** I. 150) beschrieben und von den Vff. neuerdings dargestellt worden. Die dimolekularen Säureformen $R \cdot CO_2H$, $R \cdot CO_2H$ sind ein Spezialfall der Molekülverbb. $R \cdot CO_2H,R' \cdot CO_2H$; man erhält also

für die Verbb. $(R \cdot CO_2H)_2$ unter der Annahme, daß das saure Wasserstoffatom des einen Säuremoleküls koordinativ an das Carbonylsauerstoffatom des zweiten Moleküls gebunden ist, die Konstitutionsformel I. Auf diesen Konstitutionstypus der bimolekularen Säureformen lassen sich die meisten sauren Salze beziehen. Für die sauren Salze $2R \cdot CO_2H, NH_3$ und $2R \cdot CO_2H, Py$ lassen sich die Formeln II. und III. u. für die sauren Alkalisalze $R \cdot CO_2Me, R \cdot CO_2H$ die Formeln IV. u. V. ableiten, zwischen denen zurzeit eine definitive Entscheidung nicht getroffen werden kann.

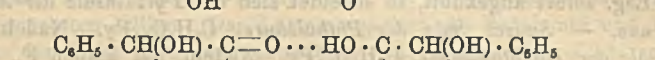




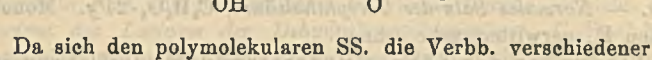
Die optisch-aktiven SS. sind in indifferenten Lösungsmitteln ebenso wie die gewöhnlichen SS. stark polymerisiert. So schließen sich die *d-* und *l-Mandelsäure* und *l-Acetylmandelsäure* in ihrer Molekulargröße vollständig der *Phenylessigsäure an* (vgl. Tabellen im Original). Da die gefundenen Molekularwerte zwischen dem einfachen und dem doppelten Formelgewicht liegen, so ist anzunehmen, daß die aktiven Mandelsäuren im festen Zustand bimolekular sind und beim Auflösen bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand in die monomolekularen Formen zerfallen. Für die bimolekularen Formen der aktiven Mandelsäuren sind nach obigen Erörterungen die Konstitutionsformeln:



und:



anzunehmen. Da sich den polymolekularen SS. die Verbb. verschiedener SS. untereinander anschließen, so ergibt sich für die dl-Mandelsäure die Konstitution:



Pyridinsalze der Monocarbonsäure. *n. Salz der Salicylsäure*, $C_6H_4(OH) \cdot CO_2H, Py$. Tafeln und Prismen, F. ca. 60°. — *Saures Salz der Salicylsäure*, $2C_7H_6O_3, Py$. Dicke, bisweilen violettstichige Tafeln, schm. bei 85—89° zu einer trüben Fl., ist bei 89° völlig geschm. — *n. Salz der o-Nitrobenzoesäure*, $C_7H_5O_4N, Py$. Gelbe Tafeln, F. 46°. — *Saures Salz der o-Nitrobenzoesäure*, $2C_7H_5O_4N, Py$. Gelbstichige Tafeln, F. 75°. — *n. Salz der m-Nitrobenzoesäure*, $C_7H_5O_4N, Py$. Gelbe Nadeln, F. 106°. — *Saures Salz der m-Nitrobenzoesäure*, $2C_7H_5O_4N, Py$. Schwach gelbe Tafeln, F. 122°. — *n. Salz der p-Nitrobenzoesäure*, $C_7H_5O_4N, Py$. Schwach gelbe Blättchen, sintern bei ca. 170° zusammen, ist bei 225° völlig geschmolzen. — *Saures Salz der p-Nitrobenzoesäure*, $2C_7H_5O_4N, Py$. Schwach gelbe Blättchen, schm. wie das n. Salz. — *n. Salz der o,p-Dinitrobenzoesäure*, $C_7H_4O_6N_2, Py$. Gelbliche Nadeln, F. 115°. — *Saures Salz der o,p-Dinitrobenzoesäure*, $2C_7H_4O_6N_2, Py$. Gelbstichige Tafeln, F. 141—142°. — *n. Salz der m,m-Dinitrobenzoesäure*, $C_7H_4O_6N_2, Py$. Gelbliche Nadeln, F. 162°. — *Saures Salz der m,m-Dinitrobenzoesäure*, $2C_7H_4O_6N_2, Py$. Farblose Nadeln, F. 172°. — *n. Salz der 2,5-Chlornitrobenzoesäure*, $C_7H_4O_4NCl, Py$. Farblose Prismen oder Nadeln, F. ca. 114°. — *Saures Salz der 2,5-Chlornitrobenzoesäure*, $2C_7H_4O_4NCl, Py$. Nadeln, F. 129°. — *n. Salz der Dichlorhydrozimtsäure*, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H, Py$. Aus der S. und Pyridin bei gewöhnlicher Temp. Gelbstichige Krystalle, F. 85°. — *Saures Salz der Dichlorhydrozimtsäure*, $2C_9H_8O_2Cl_2$,

Py. Beim Umkrystallisieren des n. Salzes aus Eg. oder A. Farblose, prismatische Nadeln, F. 121—122°. — Beim Erwärmen von Dichlorhydrozimtsäure mit Pyridin entsteht α-Chlorzimtsäure. — *n. Salz der Dibromhydrozimtsäure*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H, Py$. Farblose Krystalle, F. 110°. — *Saures Salz der Dibromhydrozimtsäure*, $2 C_9H_8O_2Br_2, Py$. Farblose, rhombische Prismen, F. 138°.

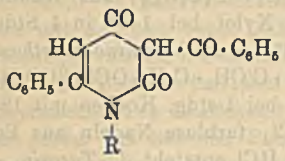
Pyridinsalze von Dicarbonsäuren. *Saures Salz der Oxalsäure*, $C_2H_2O_4$, Py. Aus der Lsg. von Oxalsäure in h. Pyridin. Farblose Nadeln, F. 153°. — *Saures Salz der Malonsäure*, $2 C_3H_4O_4, Py$. Farblose Tafeln, F. ca. 68°. — *Saures Salz der Bernsteinsäure*, $C_4H_6O_4, Py$. Farblose Tafeln und Prismen, F. 65°, verwittert an der Luft. — *Salze der Dibrombernsteinsäure.* Das von PFEIFFER und LANGENBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43.** 2929; C. **1910.** II. 1879) beschriebene Tripyridinsalz existiert nicht. Aus Dibrombernsteinsäure und überschüssigem Pyridin entsteht das *n. Salz*, $CO_2H \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H \cdot 2Py$ (weißes Pulver), das neben P_2O_5 Pyridin verliert und in das früher beschriebene saure Salz übergeht. — *n. Salz der Fumarsäure*, $C_4H_4O_4 \cdot 2Py$. Aus Fumarsäure in schwach erwärmtem Pyridin oder bei ca. 10 Min. langem Erwärmen einer Pyridinlsg. von Maleinsäure auf dem Wasserbade. Farblose, prismatische Nadeln, schm. bei ca. 105° zu einer trüben Fl., die sich bei ca. 115° unter Bläschenentw. klärt; verwittert an der Luft rasch. — *Saures Salz der Fumarsäure*, $C_4H_4O_4, Py$. Beim Umkrystallisieren des n. Salzes aus h. absol. A. Tafelförmige bis prismatische Krystalle, sintert bei ca. 125—130°; schm. bei ca. 188° (Zers.); ll. in W.; verwittert an der Luft langsam. Wird in W. durch HBr unter B. von Fumarsäure zers. Entfärbt wss. Permanganatlsg. sofort. — Wird Maleinsäure auf dem Wasserbade schnell in Pyridin gelöst, und die Lsg. sofort abgekühlt, so scheidet sich ein *Pyridinsalz der Maleinsäure* in Nadeln aus. — *Saures Salz der Phthalsäure*, $C_8H_6O_4, Py$. Nadeln, F. 86°. — *Saures Salz der Isophthalsäure*, $C_8H_6O_4, Py$. Nadeln, hat keinen F., verwittert an der Luft. — *Normales Salz der Terephthalsäure*, $C_8H_6O_4 \cdot 2Py$. Monokline Prismen, hat keinen F., verwittert sehr schnell.

Verbindungen der Säuren untereinander. *Dichloressigsäure. Verb. mit Benzoesäure*, $C_7H_6O_2, C_2H_2O_2Cl_2$. Aus einer h. Lsg. von Benzoesäure in Dichloressigsäure. Blättchen, erweicht bei ca. 64°, ist bei 104° geschmolzen. — *Verb. mit Zimtsäure*, $C_9H_8O_2, C_2H_2O_2Cl_2$. Blättchen, F. 84—89°. — *Verb. von Zimtsäure mit Trichloressigsäure*, $C_9H_8O_2, C_2HO_2Cl_3$, Krystalle. — *p-Nitrodichlorhydrozimtsäure*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$. Aus Dichlorhydrozimtsäure mittels rauchender HNO_3 bei —10° oder aus dem p-Nitrozimtsäureäthylester durch Chlorieren u. nachfolgende Verseifung. Wird aus Eg. umkrystallisiert; schm. bei 187—188° (nach dem Trocknen bei 100°). — *Verb. mit Essigsäure*, $C_9H_7O_4NCl_2, C_2H_4O_2$. Blättchen, verwittert an der Luft allmählich. — *Verb. mit Propionsäure*, $C_9H_7O_4NCl_2, C_3H_6O_2$. Schwach gelbe Blättchen; verwittert an der Luft allmählich. — *p-Nitrodibromhydrozimtsäure*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. Aus Dibromhydrozimtsäure und rauchender HNO_3 bei —10°. Schwach gelbe Blättchen mit 1 Mol. Eg. aus Eg., verwittert an der Luft, F. 214—215°. — *Verb. mit Propionsäure*, $C_9H_7O_4NBr_2, C_3H_6O_2$. Gelbliche Blättchen, verwittert an der Luft. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 1580 bis 1595. 23/5. [24/4.] Zürich. Chem. Univ.-Inst.) SCHMIDT.

C. A. Cutts, *Über die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Dibenzylmalonsäure.* Unter geeigneten Bedingungen entsteht hierbei eine Verb. $C_{32}H_{28}O_2$, die sich als identisch erwies mit dem *Dibenzylacetylderivat des α-Oxy-β-benzylindens* (LEUCHS, WUTKE, GIESELER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46.** 2200; C. **1913.** II. 771). Ein aus ihr durch Einw. von Br erhaltenes Prod. ist wahrscheinlich das von den genannten Autoren erwähnte β-Benzyl-β-brom-α-hydrindon. In einem durch Einw. von Hydroxylamin gewonnenen krystallinischen Derivat vom F. 128° liegt

möglicherweise das β-Benzyl-α-hydrindon vor. — Gibt man das P_2O_5 portionsweise zur Dibenzylmalonsäure, so entsteht das *Anhydrid der Dibenzylessigsäure*, $C_{32}H_{20}O_3$, Krystalle (aus A.); F. 78°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1656—58. 23/5. [16/4.] Nottingham. Univ.-Coll.) JOST.

Joh. Schöttle, *Über die Einwirkung von Aminen auf die Dehydrobenzoylessigsäure.* Wie PETRENKO-KRITSCHENKO und SCHÖTTLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 3648; C. **1912**. I. 237) gezeigt haben, entstehen bei der Einw. von NH_3, Methylamin und Anilin auf die Dehydrobenzoylessigsäure Verbb. von der nebenstehenden Formel. Analog reagieren auch andere Amine, wie Äthylamin, Propylamin etc. Die Rk. tritt in der Kälte oder beim kurzen Erwärmen auf dem Wasserbade ein. Beim Ersatz des am N haftenden Wasserstoffes des Dehydrobenzoylessigsäurelactams durch Radikale ändern sich die Eigenschaften der Derivate. Während das Lactam beim Erhitzen mit starker HCl im Rohr α,α'-Diphenylpyridon und beim Erwärmen mit konz. alkoh. KOH α,α'-Diphenylpyridoncarbonsäure liefert, entsteht aus dem N-Methyllactam bei der Einw. von starker HCl unter Abspaltung von Methylalkohol das Diphenylpyridon und aus dem N-Äthyllactam das α,α'-Diphenylpyron. Mit sehr schwachem, alkoh. Alkali oder mit schwacher, wss.-alkoh. HCl geben das Lacton und seine N-Substitutionsprodd. Dehydrobenzoylessigsäure. Die gegenseitige Verdrängung des Ammoniaks und der Amine aus dem Ring der S., die beim Lactam, N-Methyl- u. N-Phenyllactam beobachtet worden ist, wiederholt sich in allen geprüften Fällen. Das Lactam reagiert mit Butylamin und Isobutylamin schon in der Kälte glatt, mit sekundärem Butylamin in der Kälte schwierig, auf dem Wasserbade glatt und mit tertiärem Butylamin überhaupt nicht.



N-Äthylderivat des Lactams der Dehydrobenzoylessigsäure, $C_{20}H_{17}O_3N$. Aus Dehydrobenzoylessigsäure oder einem ihrer Derivate mittels alkoh. Äthylamins. Krystalle aus A., F. 172—173°; ll. in Chlf., zl. in Bzl., A., fast unl. in h. Ä., Lg. — *N-Normalpropylderivat*, $C_{21}H_{19}O_3N$. Aus Dehydrobenzoylessigsäure und alkoh. Propylamin. Krystalle aus A., F. 147—147,5°, sll. in Chlf., Bzl., ll. in h. A., Ä., Lg. — *N-Isopropylderivat*, $C_{21}H_{19}O_3N$. Krystalle, F. 180°; sll. in Chlf., Bzl., ll. in w. Ä., l. in h. A. und Lg. — *N-Normalbutylderivat*, $C_{22}H_{21}O_3N$. Krystalle, F. 114°; sll. in Chlf., Ä., Bzl., l. in h. Lg. und A. — *N-Sekundärbutylderivat*, $C_{22}H_{21}O_3N$. Aus Dehydrobenzoylessigsäure und alkoh., sekundärem Butylamin auf dem Wasserbade. Krystalle aus A., F. 167°; sll. in Chlf., Bzl., l. in h. A., Ä., Lsg. — *N-Isobutylaminderivat*, $C_{22}H_{21}O_3N$. Krystalle, F. 146°; sll. in Chlf., Bzl., l. in h. A., Ä., swl. in h. Lg. — *N-Normalamylderivat*, $C_{23}H_{23}O_3N$. Krystalle aus A., F. 118°; sll. in Chlf., Bzl., Ä , zl. in h. A. u. Lg. — *N-Isoamylderivat*, $C_{23}H_{23}O_3N$. Krystalle, F. 125—126°; sll. in Chlf., Bzl., w. Ä., weniger l. in Lg., A. — *N-Benzylderivat*, $C_{25}H_{19}O_3N$. Aus Dehydrobenzoylessigsäure und alkoh. Benzylamin. Krystalle aus A., F. 172—173°; sll. in Chlf., ll. in Bzl., zl. in h. A., swl. in h. Lg., Ä. — *N-Phenyläthylderivat*, $C_{26}H_{21}O_3N$. Aus Dehydrobenzoylessigsäure und ω-Phenyläthylamin. Krystalle aus A., F. 150—150,5°; sll. in Chlf., Bzl., ll. in h. A., Ä., swl. in w. Chlf. — *N-o-Tolylderivat*, $C_{25}H_{19}O_3N$. Aus Dehydrobenzoylessigsäure und alkoh. o-Toluidin auf dem Wasserbade. Goldgelbe Krystalle aus A., F. 200 bis 201°; sll. in Chlf., Bzl., zl. in h. A., swl. in h. Ä., Lg. — *N-m-Tolylderivat.* Nadeln, F. 212—214°; sll. in Chlf. u. w. Bzl., zl. in h. A., swl. in h. Ä. u. Lg. — *N-p-Tolylderivat.* Krystalle, F. 202—203°; sll. in Chlf. und w. Bzl., zl. in h. A., swl. in h. Lg., Ä. — *N-Diphenylaminderivat*, $C_{30}H_{22}O_3N_2$ [$R = N(C_6H_5)_2$]. Aus Dehydrobenzoylessigsäure und alkoh. as. Diphenylhydrazin auf dem Wasserbade.

Gelbe Krystalle aus A., F. 160—161° unter Rotfärbung, sll. in Chlf., Bzl., w. Ä., ll. in w. A., weniger l. in h. Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1545—50. 23/5. [14/4.] Odessa. Univ. Chem. Lab.) SCHMIDT.

Henry Stephen und **Charles Weizmann**, *Synthese des d,l-Tyrosins und d,l-3,4-Dioxyphenylalanins.* Nach SÖRENSEN (Ztschr. f. physiol. Ch. **44**. 448; C. **1905**. II. 401) wurden Tyrosin u. 3,4-Dioxyphenylalanin durch Kondensation von Phthaliminomalonsäureäthylester mit p-Methoxybenzylbromid, bezw. Piperonylbromid und Hydrolyse der Prodd. dargestellt. — *Phthalimino-p-methoxybenzylmalonsäureäthylester*, $C_{23}H_{23}O_7N = C_6H_4<(CO)_2>N\cdot C(CH_2\cdot C_6H_4\cdot OCH_3)(CO_2C_2H_5)_2$, aus Kaliumphthaliminomalonsäureäthylester und Anisylbromid in Xylol bei 145° in 4 Stdn., farblose, rhombische Prismen aus Bzl. + PAe., F. 83°. — *Phthalamino-p-methoxybenzylmalonsäure*, $C_{19}H_{17}O_6N = CO_2H\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_2\cdot C_6H_4\cdot OCH_3)(CO_2H)_2$, aus 10 g Phthalimino-p-methoxybenzylmalonsäureester bei 1-stdg. Kochen mit 18 g BaO in W. und Zers. des Ba-Salzes mit k. verd. HCl, farblose Nadeln aus Eg., F. 210° (Zers.); bei 3-stdg. Erhitzen in Eg. mit konz. HCl entsteht *d,l-Tyrosin.* — *Phthaliminopiperonylmalonsäureäthylester*, $C_{23}H_{21}O_8N = C_6H_4<(CO)_2>N\cdot C[CH_2\cdot C_6H_3<(O)_2>CH_2](CO_2C_2H_5)_2$, aus Kaliumphthaliminomalonsäureester und Piperonylbromid, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 89°, liefert beim Erhitzen mit BaO und W. *Phthalaminopiperonylmalonsäure*, $C_{19}H_{15}O_9N$, farblose Nadeln aus Eg., F. 234—236° (Zers.), die beim Erhitzen mit Eg. und konz. HCl in *3,4-Dioxyphenylalaninhydrochlorid*, $C_9H_{11}O_4N\cdot HCl$, farblose Tafeln aus Methylalkohol, F. 246° (Zers.), übergeht; analog entsteht $C_9H_{11}O_4N\cdot HBr$, Tafeln aus Methylalkohol, F. 212° (Zers.); die freie Aminosäure, $C_9H_{11}O_4N$, bräunliche Schuppen aus W., F. 295° (Zers., die schon bei 281° beginnt), kann nicht rein erhalten werden, da sie sich in neutraler und alkal. Lsg. zu leicht oxydiert. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1152—55. April. Manchester. Univ.) FRANZ.

Rudolf Roth, *Zur Kenntnis der Zimt-o-carbonsäure und o-Benzhydrylessigcarbonsäure.* Die Reduktion der Phthalylessigsäure (I.) zu o-Benzhydrylessigcarbonsäure gestaltet sich auf elektrolytischem Wege wesentlich einfacher als mittels Na-Amalgam. Letztere S. lagert sich durch Einw. von Alkali zu Zimt-o-carbonsäure (II.) um. Beim Vers., Phenol in Ggw. von Eg.-H_2SO_4 anzulagern, entstand o-Benzhydrylessigcarbonsäureanhydrid (III.). Wie dieses durch Alkali in Zimt-o-carbonsäure umgelagert wird, so erfolgt die umgekehrte Rk. nicht nur beim F. der Zimtsäure, sondern auch durch Erwärmen mit verd. S. An der umlagernden Wrkg. von SS. scheiterte der Vers., Ester der Zimt-o-carbonsäure darzustellen. Mit Alkoholen erhält man selbst in der Kälte die auch direkt darstellbaren Ester des Benzhydrylessigcarbonsäureanhydrids. — *Zimt-o-carbonsäure* (II.), aus Phthalylessigsäure in 15%ig. NaOH durch elektrolytische Reduktion an Hg-Kathode mit ca. 5 Amp. pro qdm u. Umlagern des ausgeschiedenen *Benzhydrylessigcarbonsäureanhydrids* (III.)

I. $C_6H_4<\begin{matrix}C:CH\cdot CO_2H\\ CO\end{matrix}>O$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CH:CH\cdot CO_2H\\ CO_2H\end{matrix}$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ CO\end{matrix}>O$

IV. $C_6H_4<\begin{matrix}CH\cdot CH_2\cdot CO_2CH_3\\ CO\end{matrix}>O$ durch Eindampfen mit Alkali; Ausbeute 75%. — Wird Zimt-o-carbonsäure mit stark verd. HCl auf dem Wasserbade erwärmt, so ist nach 1 Stde. alles in Lösung gegangen; aus der Lsg. krystallisiert Benzhydrylessigcarbonsäureanhydrid (F. 150°). — Die Bromierung zur Dibromhydrozimtcarbonsäure erfolgt am besten beim Arbeiten in Eg. mit überschüssigem Brom in Ggw. von Na-Acetat. — *Methylester des Benzhydrylessigcarbonsäureanhydrids*, $C_{11}H_{10}O_4$ (IV.), aus

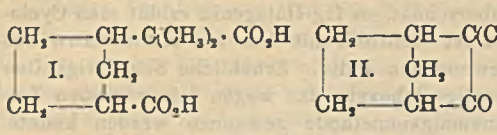
dem Anhydrid oder Zimt-o-carbonsäure; F. 62°. — *Äthylester*, $C_{12}H_{12}O_4$; F. 76°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1597—99. 23/5. [30/4.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.) JOST.

Gerhard Grüttner, *Quecksilberderivate der Cyclohexans.* Durch Einw. von Cyclohexylmagnesiumhalogenid auf überschüssiges Hg-Halogenid erhält man Cyclohexylquecksilberhalogenid; das Jodid ist identisch mit dem von KURSSANOW aus Cyclohexyljodid und Na-Amalgam gewonnenen Jodid. Erhebliche Schwierigkeiten bereitete die Reindarst. des Quecksilberdicyclohexyls, das wegen seiner großen Zersetzlichkeit nicht nach der Natriumamalgammethode gewonnen werden konnte. Vf. erhielt es schließlich aus Cyclohexylmagnesiumbromid und Hg-Bromid beim Zers. mit Eis und verd. HCl. — Die Hg-Derivate des Cyclohexans sind viel unbeständiger als die des Benzols; beständiger sind die Halogenverbb.; für die F.-Best. wurde das Bad bis fast zum F. erhitzt und dann erst das Röhrchen mit Substanz eingetaucht. Die Löslichkeit der Cyclohexylquecksilberverbb. ist durchweg erheblich größer als bei den Phenylderivaten. Die Verbb. zeigen starkes Reduktionsvermögen gegen ganz schwach salpetersaure oder neutrale $AuCl_3$- u. $AgNO_3$-Lsg.; wahrscheinlich rührt dies von einer Dehydrogenisierung des Cyclohexanringes her, die jedoch nicht sofort bis zum Benzolderivat geht. — In seiner Eigenschaft, Hg-Salze zu addieren, stimmt das Hg-Dicyclohexyl völlig mit dem Hg-Diphenyl überein.

Cyclohexylquecksilberbromid, $C_6H_{11}HgBr$, durch Einw. von Cyclohexylmagnesiumbromid und Hg-Bromid in Ä. und Zers. mit Eis und verd. HCl; weiße, diamantglänzende Blättchen aus Bzl.; F. 153° (unkorr.); unl. in k. W., wl. in k. A. und PAe., leichter in Ä. und Benzolhomologen, spielend in Pyridin, Anilin und Dimethylanilin. 10 g Bzl. lösen bei 29° 0,3330 g Substanz, 10 g absol. A. von 29° 0,0424 g Substanz. Der Körper ist lichtempfindlich und wird im trockenen Zustande durch Reiben stark elektrisch. — *Chlorid*, $C_6H_{11}HgCl$, in analoger Weise gewonnen; weiße, diamantglänzende Blättchen aus Bzl. oder A.; F. 163—164°; Löslichkeit und Eigenschaften wie beim Bromid. — *Jodid*, $C_6H_{11}HgJ$, aus Bromid oder Chlorid durch KJ; weiße, glänzende, lichtempfindliche Blättchen aus Bzl. oder A.; F. 143; zers. sich im Capillarrohr bei 159° unter Aufschäumen u. Abscheidung von HgJ_2. — *Sulfid*, $(C_6H_{11}Hg)_2S$, durch Einleiten von H_2S in die Lsg. von Bromid in Pyridin + Ä. bei —10°; weißer Nd.; schm. nicht, sondern wird, trocken erhitzt, rasch schwarz; ist im Vakuumdunkelexsiccator über P_2O_5 mehrere Tage haltbar; zll. in Pyridin und Schwefelammonium, sonst unl. — *Quecksilberdicyclohexyl*, $C_{12}H_{22}Hg$, durch Kochen von Cyclohexylmagnesiumbromid und Hg-Bromid in Ä. und Zers. mit Eis und verd. HCl; aus A. durch W. schneeweiße, harte Krystallkörner; schm. bei 78—79° zu einer klaren, farblosen Fl., die nach wenigen Sekunden Hg ausscheidet; spielend ll. in k. Ä. und Bzl., merkbar l. in k. alkoh. A., leichter in der Wärme. Sehr unbeständig; färbt sich im Vakuumdunkelexsiccator über P_2O_5 schon nach 2 Stdn. grau; ist nach 24 Stdn. zu einem schwarzen Öl zerflossen. Aus schwach salpetersaurer $AgNO_3$- oder $AuCl_3$-Lsg. wird momentan Metall gefällt. — Hg-Salze werden in Lsg. in der Kälte sofort addiert (B. der Halogenide). — *Cyanid*, $C_7H_{11}NHg$, aus Quecksilberdicyclohexyl in Ä. und Hg-Cyanid in A.; weiße, glänzende. lichtempfindliche Blättchen aus A.; F. 144°; zers. sich im Capillarrohr unter Hg-Abscheidung und Gasentw.; Löslichkeit größer als die der Halogenverbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1651—56. 23/5. [11/5.] Charlottenburg. Anorg. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule.) JOST.

Gust. Komppa und S. V. Hintikka, *Über die Totalsynthese des Camphenilons.* Wie KOMPPA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 934; C. **1914**. I. 1591) kurz angegeben hat, entsteht bei der trocknen Dest. des Bleisalzes der Camphencamphersäure das *Camphenilon*. Die genannte S. ist von LIPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 871; C.

1914. I. 1573) total synthetisiert worden, u. demnach ist durch obigen Vers. auch die Totalsynthese des Camphenilons durchgeführt. Da durch Arbeiten von HINTIKKA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 512; Annal. Acad. Scient. Fennicae. Ser. A Bd. V. Nr. 3; C. **1914**. I. 1183. 1573) u. von LIPP die von ASCHAN vorgeschlagene Formel der Camphencamphersäure (I.) bestätigt worden ist, so wird jetzt durch die Totalsynthese des Camphenilons auch seine Konstitution (II.) sichergestellt.



— Das Pb-Salz der Camphencamphersäure wird aus der wss. Lsg. des entsprechenden Ammoniumsalzes mittels Pb-Acetat erhalten. Bei der Dest. des bei 120° getrockneten Pb-Salzes unter Durchleiten von CO_2 entsteht neben anderen öligen Prodd. das *Camphenilon* (F. 36°). — Die bereits von anderen Autoren (vgl. u. a. ASCHAN, LIEBIGs Ann. **375**. 361; C. **1910**. II. 1535) gemachte Beobachtung, daß bei der Dest. des camphencamphersauren Ca kein Keton entsteht, wird bestätigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1550—52. 23/5. [27/4.] Helsingfors. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule in Finnland.) SCHMIDT.

J. Minguin und **R. Bloc**, *Einfluß der Lösungsmittel auf die optische Aktivität der Camphersäureester.* Die Beststt. wurden bei etwa 16° im 200 mm-Rohr vorgenommen:

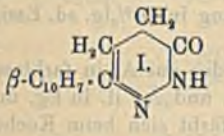
	Substanz in 25 ccm	α_D in absol. A.	α_D in Bzl.	α_D in Toluol
Saurer Orthocamphersäuremethylester . .	1,07	4° 20′	6° 14′	6°
	2,14	9°	12° 38′	
Saurer Orthocamphersäureäthylester . .	1,14	3° 28′	4° 58′	4° 40′
	2,28	6° 56′	9° 56′	
Saurer Orthocamphersäurepropylester . .	1,21	3° 20′	4° 52′	4° 30′
	2,42	6° 46′	9° 40′	
Saurer Orthocamphersäurebutylester . .	1,28	3° 20′	4° 50′	4° 38′
	2,56	6° 48′	9° 36′	
Saurer Allocamphersäuremethylester . .	1,07	3° 48′	3° 52′	3° 58′
	2,14	7° 40′	7° 40′	7° 56′
Saurer Allocamphersäureäthylester . . .	1,14	4° 04′	4° 04′	
	2,28	8° 10′	8° 10′	8° 10′
Saurer Allocamphersäurepropylester . .	2,42	7°	7°	7° 14′
Neutraler Camphersäuremethylester . .	1,14	4° 24′	5° 36′	
	2,28	8° 56′	11°	
Neutraler Camphersäureäthylester . . .	2,56	7° 30′	9°	
Neutraler Camphersäurepropylester . .	2,84	7°	8° 12′	

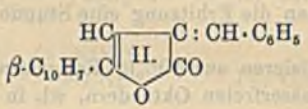
Das auf kryoskopischem Wege bestimmte Mol.-Gew. der sauren Ortho- und Allocamphersäureester zeigt in Benzollsg. eine molekulare Association an, dasjenige der neutralen Ester dagegen nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1273 bis 1276. [4/5.*].) DÜSTERBEHN.

L. Rosenthaler, *Über die optische Aktivität des Cinnameins.* Es wurde die Drehung der Cinnameine einiger als echt u. einiger als unecht bezeichneter Perubalsame, sowie einiger Kunstprodd. in äth. und alkoh. Lsg. bestimmt, ferner die VZ. des Balsams und Cinnameins, sowie der Cinnameingehalt der Balsame ermittelt und schließlich mit der alkoh. Cinnameinlsg. die Rkk. von STORCH-MORAWSKI und HAGER-SALKOWSKY angestellt. Vorausgesetzt, daß die untersuchten

echten Balsame wirklich echt waren, ergibt sich aus den optischen Bestst., daß die Cinnameine der Mehrzahl der echten Balsame schwach nach rechts drehen. Ähnlich verhalten sich aber auch die Perugene. — Der in der gleichen Weise (aus 10 g Balsam, 10 g Natronlauge, 10 g W. und 50 g Ä.) gewonnene Auszug des Balsams von Hardwickia pinnata drehte 1,3° nach links, derjenige von Gurjunbalsam 20,78° nach links, derjenige von Maracaibo-Copaivabalsam 0,40° nach rechts, derjenige von Para-Copaivabalsam 0,83° nach links. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **52**. 273 bis 275. 7/5. Bern.) DÜSTERBEHN.

W. Borsche und **H. Sauernheimer**, *Über ββ-Naphthoylpropionsäure.* Die *ββ-Naphthoylpropionsäure*, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, wird erhalten, wenn man Naphthalin in CS_2 mit Bernsteinsäureanhydrid und $AlCl_3$ auf 50—60° erwärmt. Die über ihren Äthylester gereinigte S. krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 172° und gibt beim Verschmelzen mit KOH bei 250° Naphthalin-β-carbonsäure neben Naphthalin. — *Äthylester*, $C_{16}H_{16}O_3$. Beim Kochen der rohen S. mit alkoh. HCl. Krystalle aus A., F. 47—48°; gibt beim Erwärmen mit alkoh. KOH die Naphthoylpropionsäure. — *γβ-Naphtyl-γ-oximinobuttersäure*, $\beta\text{-}C_{10}H_7 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Aus der ββ-Naphthoylpropionsäure in NaOH mittels salzsauren Hydroxylamins. Krystallpulver aus verd. A., F. 135—136°. — *3-β-Naphthoylpyridazinon* (I.). Aus der ββ-Naphthoylpropionsäure in NaOH mittels Hydrazinsulfats. Krystalle aus verd. A., F. 148°; ll. in A. — *1-Benzal-3-β-naphthylcrotonlacton* (II.). Aus ββ-naphthoylpropionsaurem Na, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Goldgelbe Blättchen aus Chlf. + A., F. 185 bis 186°; ll. in h. CCl_4, Aceton und Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1645—48. 23/5. [11/5.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.





O. Fischer und **A. Schweckendiek**, *Eigentümliches Verhalten des 1,4-Chlormethylanthrachinons gegen starke Salpetersäure. II.* (1. Mitteilung s. FISCHER, REBSAMEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 461; C. **1914**. I. 1082.) Das in der ersten Mitteilung beschriebene *1,2-Dioxy-3-nitro-4-methylanthrachinon* wird bei der Einw. von HNO_3 (D. 1,52) auf 1,4-Oxymethylanthrachinon bei gewöhnlicher Temp., und das *1-Oxy-3-nitro-4-methylanthrachinon* bei der Einw. von HNO_3 (D. 1,52) auf das 1,4-Methoxymethylanthrachinon erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1576—78. 23/5. [5/5.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Em. Bourquelot und **M. Bridel**, *Biochemische Synthese des α-Glykolmonoglucosids mit Hilfe von α-Glucosidase.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 405; C. **1913**. II. 1401.) Zur Darst. des *α-Glykolmonoglucosids*, $CH_2OH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$, löst man 75 g Glucose in 150 ccm W., versetzt die erkaltete Lsg. mit 375 g Glykol und 180 ccm einer 10%ig. wss. Maceration von untergäriger, an der Luft getrockneter Bierhefe, füllt auf 750 ccm auf und läßt die Fl. bei gewöhnlicher Temp. stehen. Nach 93 Tagen ist die Drehung von +11° auf +27° gestiegen. Bei der Aufarbeitung erhielten Vff. 7,50 g rohes Glucosid, welches durch Krystallisation aus einem Gemisch von absol. A. u. Essigester gereinigt wurde. Farblose, hygroskopische Nadeln von schwach süßlichem Geschmack, ll. in W. und A., fast unl. in Ä. und Essigester, $[\alpha]_D^{18} = +135° 48'$ (0,7750 des bei 110° getrockneten Prod., gel. in 25 ccm W.). Reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht, wird durch verd. sd. H_2SO_4

und durch α-Glucosidase leicht hydrolysiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1219—22. [27/4.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 514—19. 16/5.) DÜSTERBEHN.

E. Léger, *Die optischen Isomeren des Homonataloins und Nataloins; ihre wechselseitigen Umwandlungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 185; C. **1914**. I. 887.) Von den durch einstündiges Erhitzen des Homonataloins und Nataloins mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat auf 105—110° erhältlichen drei isomeren Pentaacetylderivaten bezeichnet der Vf. die in Oktaedern krystallisierenden mit β, die in Nadeln krystallisierenden mit γ und die amorphen Prodd. mit δ. Werden die Temperaturbedingungen geändert, wird z. B. am Rückflußkühler erhitzt, so geht die Ausbeute an β-Pentaacetylderivat zurück, und γ-Pentaacetylderivat entsteht überhaupt nicht mehr, während die Ausbeute an δ-Pentaacetylderivat zunimmt; das letztere Isomere ist von einer Substanz begleitet, welche den alkoh. Lsgg. eine blaue Fluorescenz erteilt. Erhitzt man andererseits die β-Isomeren mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat 2 Stdn. am Rückflußkühler, so werden 80% dieser Isomeren in die δ-Isomeren verwandelt. Unterwirft man die γ-Isomeren der gleichen Behandlung, so entsteht ein Gemisch der β- u. δ-Isomeren; dieselbe Umwandlung vollzieht sich auch, wenn man die Erhitzung eine Stunde lang in 50%ig. sd. Essigsäure vornimmt.

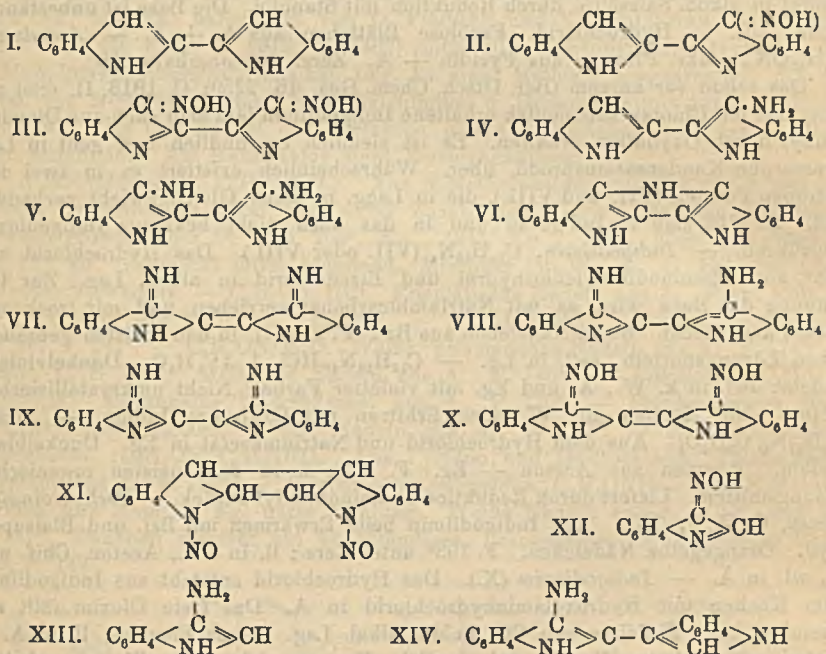
Die β-Isomeren krystallisieren aus 50%ig. Essigsäure oder aus A. in farblosen oder schwach gelblichen, wasserfreien Oktaedern, wl. in A. und Ä., ll. in Eg. und Essigsäureanhydrid; die essigsaure Lsg. ist blaßgelb und färbt sich beim Kochen rot. Das *β-Pentaacetylhomonataloin* schm. bei 247° (korr.) unter Zers., das *β-Pentaacetylnataloin* bei 245°; beide Verbb. sind in essigsaurer Lsg. opt.-inaktiv. Die γ-Actylderivate krystallisieren aus absol. A. in prismatischen, farblosen oder schwach gelblichen, wasserfreien Nadeln, unl. in W., wl. in k. A., zl. in h. A., ll. in k. Eg.; die alkoh. Lsgg. sind blaßgelb gefärbt. Das *γ-Pentaacetylhomonataloin* schm. bei 199—200° (korr.), α_D in absol.-alkoh. Lsg. = —54° 2′, das *γ-Pentaacetylnataloin* bei 198° (korr.), α_D = —53° in absol.-alkoh. Lsg., = —58° in essigsaurer Lsg. Die δ-Acetylderivate sind gelbe, amorphe Pulver, unl. in W., ll. in verd. Essigsäure, A. und Ä. α_D des *δ-Pentaacetylnataloins* in absol.-alkoh. Lsg. = —56° 1′. — Offenbar handelt es sich hier um optische Isomerie.

Durch Verseifen der obigen Acetylderivate gelangt man zu den entsprechenden isomeren Homonataloinen, bezw. Nataloinen. $[\alpha]_D$ (in 1%ig., verd.-alkoh. Lsg.) des natürlichen *Homonataloins* = —149° 7′, des *β-Homonataloins* = 0 (bei einem anderen Vers. = +9° 6′ u. +35° 5′), des *γ-Homonataloins* = —146° 2′, des *δ-Homonataloins* = —110° 8′, —110° 5′, des natürlichen *Nataloins* = —145°, des *β-Nataloins* = +10°, des *γ-Nataloins* = —143° 7′, des *δ-Nataloins* = —146°. — Der Mechanismus der Einw. des Essigsäureanhydrids auf das Homonataloin u. Nataloin dürfte derart sein, daß diese Aloine zunächst die γ-Acetylderivate bilden, welche darauf nacheinander zu den β- und δ-Isomeren umgelagert werden. Diese Rkk. vollziehen sich in relativ kurzer Zeit, so daß man bei 105—110° stets ein Gemisch der drei Isomeren erhält. — Behandelt man die isomeren Homonataloine und Nataloine bei 105—110° mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat, so entsteht nicht ein einziges Derivat, sondern stets ein Gemisch von drei isomeren Pentaacetylderivaten, welche denjenigen sehr ähnlich sind, die aus dem natürlichen Homonataloin und Nataloin erhalten werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1189—91. [27/4.*].) DÜSTERBEHN.

W. Madelung, *Über neue Indigosynthesen.* Im Anschluß an die vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1131; C. **1912**. I. 1835) mitgeteilte Synthese der Muttersubstanz des Indigblaus, des *α,α'-Diindyls*, hat Vf. nun die Beziehungen der neuen Verb. zum Indigblau durch Überführung derselben in den Farbstoff

nachgewiesen. Verss., das Diindyl direkt zum Indigblau zu oxydieren, blieben erfolglos, dagegen gelang die neue Indigosynthese über die Isonitrosoderivate des Diindyls. Das gleiche Verfahren zeigte sich dann auch als anwendbar auf das Indol und führte zu einer großen Zahl von neuen Verbb. der Indolreihe.

Diindyl, $C_{16}H_{12}N_2$ (I.). Aus Oxal o-toluid und Natriumamylat beim Erhitzen in einer Leuchtgasatmosphäre. Krystallinisches, gelbliches Pulver aus Aceton + A. Nädelchen aus Essigester. F. 302—303° unter Dunkelfärbung; swl. in A., Ä., Bzl., Eg., zwl. in Essigester und Aceton; zll. in Pyridin. — Na-Verb. Feine gelbliche Nädelchen. — $C_{16}H_{12}N_2$, HCl. Orangegelbe Prismen aus Essigester. Verliert schon beim Stehen im Exsiccator HCl. — $C_{16}H_{12}N_2(HClO_4)$. Ziemlich beständige orangegelbe Nadeln aus Essigester. — *Verb.* $C_{28}H_{16}O_4N_6$. Aus Diindyl in Essigester und benzolsulfosaurem p-Nitrodiazobenzol in A. Violettbrauner Nd.; swl. in allen Lösungsmitteln. — *Tetrachlordiindyl*, $C_{16}H_8N_2Cl_4$. Aus Diindyl in Essigester mit Chlor. Gelbe Blättchen mit stumpfrhombischen Umrissen; swl. in den meisten Lösungsmitteln, l. in h. Pyridin. Dunkelviolett l. in konz. H_2SO_4.



Diindyl liefert mit salpetriger S. oder anderen Nitrosierungsmitteln bei Ggw. von Mineralsäuren Diisonitrosodiindyl. — *Monoisonitrosodiindyl* (*Indylindolonoxim*), $C_{16}H_{11}ON_3$ (II.). Aus Diindyl in Eg. mit Salzsäure und Natriumnitrit. Blutroter, flockiger Nd. Krystalle aus A. F. 253° unter Zers.; l. in Natronlauge mit orangegelber Farbe; wl. in den meisten Lösungsmitteln; l. in h. Eg., A., Essigester und Aceton mit gelbstichig roter Farbe. — $C_{16}H_{11}ON_3$, HCl. Dunkelviolette Nadeln aus verd. A. + HCl. Verliert beim Stehen über Natronkalk HCl. — *Diisonitrosodiindyl* (*Dehydroindigodioxim*), $C_{16}H_{10}O_2N_4$ (III.). Aus Diindyl in Eg. mit Natriumnitrit. Lockeres gelbliches Pulver. Färbt sich bei hoher Temperatur dunkel, ohne zu schm.; swl. in allen organischen Lösungsmitteln. Orangegelb l. in Kalilauge. Dunkelblau l. in konz. H_2SO_4. — K-Salz. Orangegelbe Täfelchen. Wird durch W. hydrolysiert. — Na-Salz. Orangegelbe Nädelchen.

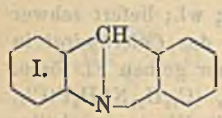
sulfaten liefert o-Toluchinolinmethylsulfat mit Natronlauge eine beständige Fällung. Dieselbe besteht zuerst aus *N-Methyltoluchinoliniumhydroxyd* (III.), geht aber schnell in die Carbinolform, d. h. *α-Oxy-N-methyldihydro-o toluchinolin* (IV.) über. Farblose, weiße Nadeln aus Bzl. Färbt sich am Licht violett. In Lsg. sind beide Formen im Gleichgewicht vorhanden. — *N-Methyl-p-toluchinolon*, $C_{11}H_{11}ON$ (V.). Aus p-Toluchinolinmethylsulfat durch elektrolytische Oxydation in alkal. Lsg. bei Ggw. von Ferricyankalium. Schwach gelbe Nadeln aus PAe. F. 90°. — *N-Methylnaphthochinolon*, $C_{14}H_{11}ON$ (VI.). Analog aus Naphthochinolinmethylsulfat. Schwach bräunliche schillernde Nadeln aus A. Schwach gelbe Nadeln aus PAe. F. 178°. — *N-Methylacridon*, $C_{14}H_{11}ON$ (VII). Analog aus Acridinmethylsulfat. Citronengelbe Nadeln aus A. F. 203°. Die alkoh. Lsg. ist gelb und fluoresciert himmelblau. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 466—80. 24/4. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

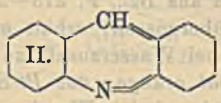
O. Fischer und **W. Hoffmann**, *Über farblose Additionsprodukte von Chinolin und Pyridin an Fluorescein.* Beim Umkrystallisieren von Fluorescein an Chinolin oder Pyridin werden farblose Additionsprodd. neben gefärbten erhalten. Man hat hiermit eine Methode zur Gewinnung der farblosen Lactonmodifikation des Fluoresceins, wenn auch nicht in freiem Zustande, so doch als Additionsprodd. Diese enthalten auf 1 Mol. Fluorescein 3 Mol. Base und verlieren allmählich die addierte Base beim Stehen an der Luft oder im Exsiccator über H_2SO_4 unter Gelbfärbung. Zur Erklärung kann man annehmen, entweder, daß das gelbe Fluorescein ein Gleichgewicht von viel gelber Chinoidform neben wenig farbloser Lactonform enthält, wobei letztere durch die Lösungsmittel gebunden wird, oder wahrscheinlicher, daß die Basen die Chinonform in die Lactonform umlagern, die nur bei Ggw. von solchen Lösungsmitteln beständig ist. — Gefärbte Additionsprodd. des Fluoresceins mit 1, 2 und 3 Mol. Pyridin sind von B. ODDO (Gazz. chim. ital. **43**. II. 176; C. **1913**. II. 1305) erwähnt. — *Verb. des Fluoresceins mit Chinolin*, $C_{20}H_{12}O_5 + 3C_9H_7N$. Zu ihrer Darst. löst man Fluorescein in ca. 10 Tln. w. Chinolin, gibt zu der w. Lsg. 3—4 Vol. absol. Ä. und etwas trockenen PAe., filtriert die ausgeschiedenen gelben Substanzen ab u. läßt die farblose Lsg. erkalten. Farblose Prismen. Verliert beim Stehen oder beim Trocknen bei 100° das addierte Chinolin. — *Verb. mit Pyridin*, $C_{20}H_{12}O_5 + 3C_5H_5N$. Farblose Nadeln oder Prismen; gibt die addierte Base leichter ab als das Chinolinderivat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1578—79. 23/5. [5/5.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

C. Liebermann und **M. Kardos**, *Über die bei der Kernmethylierung aromatischer Basen entstehenden Acridinhomologen.* Die Vff. haben die bereits früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 207; C. **1913**. I. 1025) von ihnen beobachtete B. von Acridinen bei der bekannten Kernmethylierung von Anilinen an reichlicherem, fabrikmäßig gewonnenem Material untersucht. Zur Darst. des Rohmateriales werden die salzsauren Salze des Anilins, der Toluidine, der m-Xylidine u. des *ψ*-Cumidins mit Methylalkohol im Autoklaven auf 250—260° erhitzt. Die aus den erhaltenen teerigen Reaktionsprodd. isolierten Basen werden destilliert, und die bis 260° übergehenden Anteile als „Vorlauf" abgetrennt. Die bis zu dieser Temp. nicht übergehenden Teile dienen als Ausgangsmaterial für die Darst. der Acridine. Die erhaltenen Rohprodd. werden, gegebenenfalls nach vorheriger Abtrennung krystallinischer, gesondert zu untersuchender Abscheidungen, mit HCl von der D. 1,125 geschüttelt, und die Lsgg. ohne Filtration so lange, als harzige oder milchige Fällungen erfolgen, mit W. versetzt. Aus den von dem ausgeschiedenen Pech abfiltrierten Salzlsgg. werden die Basen in der üblichen Weise gefällt, mit Ä. aufgenommen, getrocknet u. destilliert. Die Fraktionen werden in willkürlichen oder durch größere Siedekonstanz gegebenen Abständen aufgefangen u. ebenso wie die

Destillationsrückstände in geeigneter Weise zur Krystallisation gestellt. Die weitere Reinigung der krystallinischen Prodd. ist in jedem Fall verschieden u. hängt von der Natur des vorliegenden Gemisches ab.

Die Acridinbildung tritt stets nur in geringem Umfange ein; selbst beim m-Toluidin, m-Xylidin u. ψ-Cumidin, wo sie am besten verläuft, überschreitet sie nicht 4—5% der Ausgangsbase. Unter den Prodd. des Anilins kann gewöhnliches Acridin überhaupt nicht nachgewiesen werden. m-Toluidin gibt neben wenig *Trimethylacridin* hauptsächlich *Tetramethylacridin* und nur schwache Anzeichen für Dimethylacridin. Die m-Xylidine liefern vorwiegend *Hexamethylacridine.* — Die Produkte konnten nicht durchwegs in völliger Reinheit erhalten werden. Für Konstitutionsbestimmungen reichte das Material nicht aus. Die erhaltenen Verbindungen, deren Analysenwerte infolge der geringen Unterschiede, die die hier in Betracht kommenden Verbb. aufweisen, keinen sicheren Schluß auf die Konstitution zulassen, sind durch ihre Eigenschaften als Acridine charakterisiert. Sie sind hoch schm., farblose bis gelbe Krystalle, deren Lsgg. schwach fluorescieren. In verd. Mineralsäuren lösen sie sich mit gelber Farbe und werden aus diesen durch NH_3 meist als weiße Milch gefällt, die bald krystallisiert. Die salzsauren Lsgg. fluorescieren meist. In konz. H_2SO_4 lösen sie sich mit tiefgelber Farbe. $PtCl_4$ fällt orange, Bichromat desgleichen, Ammoniumpersulfat gibt farblose Ndd., CH_3J bei 100° gelbe bis rote, unl. Verbb., Zinkstaub u. HCl Hydroacridine. Die Hydroacridine sind dagegen ausnahmslos weiß, unl. in verd. SS., geben keine fluorescierenden Lsgg. u. werden leicht zu den entsprechenden Acridinen oxydiert. Die homologen Diarylamine sind vielfach fl. oder zeigen relativ niedrige FF., auch scheinen sie schwächer basisch zu sein als die Acridine. — Die Gelbfärbung der homologen Acridine geht von fast Null bis zum intensiven Gelb; sie scheint mit der Zahl (und Stellung?) der Methyle, der schwereren Löslichkeit u. dem höheren F. zu wachsen. Der stärkeren Färbung der Base geht anscheinend die stärkere Färbung und Fluorescenz der sauren Lsgg., sowie die Farbvertiefung der Chromate und Jodmethylate nach Rot parallel. Die farblosen Acridine werden, namentlich in feuchtem Zustand, am Licht leicht gelb; umgekehrt werden die gelben Verbb. beim Umkrystallisieren oft, insbesondere beim Fällen der salzsauren Lsgg. mit NH_3, farblos erhalten. Es scheint sich hier um einen Konstitutionswechsel zu handeln; neben der alten Acridinformel (I.) für die farblosen Verbb. dürfte die tautomere, chinoide Formel (II.) für die gefärbten Verbb. in Betracht zu ziehen sein.





Kondensierende Methylierung des m-Toluidins. Aus der oberhalb 360° sd. Fraktion wird ein *Tetramethylacridin*, $C_{13}H_5(CH_3)_4N$, isoliert. Hellgelbliche Nadeln aus Bzl., F. 251—257°; wl. in A. — $(C_{17}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$, wl. — $(C_{17}H_{17}N)_2H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Krystalle. — *Jodmethylat*, $C_{17}H_{17}N, CH_3J$. Aus der Base u. CH_3J bei 100°. Grünlichgelbe Nadeln, die beim Trocknen orangefarben werden. — Aus einer anderen Portion des Fabrikprod. wird ein *Tetramethylacridin*, $C_{17}H_{17}N$, isoliert, das vielleicht mit der vorigen identisch ist. Weiße Blättchen aus A. F. 260°. — *Tetramethylhydroacridin*, $C_{13}H_6(CH_3)_4 : NH$. Aus der bei 260° schm. Verb. mittels Zinkstaub und verd. HCl. Farblose Blättchen aus A.; F. 279—281°, unl. in verd. HCl; wird in alkoh. Lsg. beim Stehen an der Luft, schneller beim Kochen mit $AgNO_3$ zum entsprechenden Acridin oxydiert. — Die beiden Tetramethylacridine sind mit keinem der drei bekannten Tetramethylacridine identisch. — *Trimethylacridin*, $C_{13}H_6(CH_3)_3N$. Durch fraktionierte Krystallisation eines krystallinischen Reaktionsprod. aus A. u. nachfolgende Reinigung der um 200° schm. Fraktion über das Sulfat. Gelbliche Stäbchen aus A., F. 203—206°. — Aus den

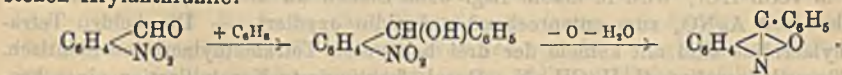
alkoh. Mutterlaugen der hochschm. Tetramethylacridine wird eine bei 160—163° schm., in A. ll. Fraktion gewonnen, die wieder Analysenwerte für Tetramethylacridin gibt. — Unter den leichtest l., niedrig schm. Basen befinden sich wahrscheinlich auch Dimethylacridine.

Kondensierende Methylierung des asymmetrischen m-Xylidins. *Hexamethylacridin*, $C_{13}H_3(CH_3)_6N$. Neben einem Isomeren in der oberhalb 360° sd. Fraktion. Gelbe Nadeln, F. 208—210°; wl. in A. — *Hexamethylacridin*, $C_{19}H_{21}N$. Gelbe Nadeln, F. 120—123°. — *HCl-Salz.* Tiefgelb; wl. — *Tetramethylacridin*, $C_{13}H_5(CH_3)_4N$. Aus den bei 340—350° sd. Anteilen. Farblose Krystalle, F. 93—99°. — $(C_{17}H_{17}N)_2H_2Cr_2O_7$. — *Persulfat*, $C_{17}H_{17}N, HSO_4$. Hellgelbe Krystalle. — Die Verb. sollte nach ihrer B. als 1,3,7,9-Tetramethylacridin (Bezifferung nach M. M. RICHTER) aufzufassen sein. Doch bleibt diese Stellung unsicher, da das Tetramethylacridin, das SENIER und COMPTON (Journ. Chem. Soc. London **91.** 1927; C. **1908.** I. 384) über Methylenchlorid und asymm. m-Xylidin darstellten, und dem aus demselben Grunde die 1,3,7,9-Stellung der Methyle zugeschrieben wird, bei 128° schm. — Aus der bei 250—310° sd. Fraktion der öligen Basen aus asymm. m-Xylidin läßt sich mit Hilfe seiner Acetylverb. das *Isoduridin*, $C_{10}H_{15}N$, isolieren.

Kondensierende Methylierung des symmetrischen m-Xylidins (vgl. LIEBERMANN, KARDOS, l. c.). Die acridinartigen Verbb. krystallisieren leicht aus in ca. 4% vom Gewicht der Ausgangsbase. Die ersten Krystallisationen besitzen eine intensiv gelbe Farbe. Die weiteren Anschüsse sind nur schwach gefärbt, werden nach dem Umkrystallisieren fast farblos, färben sich aber am Licht bald gelb und sind *Tetramethylacridine.* Die erst auskrystallisierende, tiefgelbe Base ist in sd. A. swl. Ihre salzsauren Lsgg. fluorescieren so stark, daß sie fast dunkelgrün erscheinen. Sie schm. bei 200—210° (früher beobachtet 220—225°). Hier liegt wieder ein *Hexamethylacridin*, $C_{19}H_{21}N$, oder vielleicht ein Gemisch von Hexamethylacridinen vor. — $(C_{19}H_{21}N)_2H_2PtCl_6$. — *Jodmethylat*, $C_{19}H_{21}N, CH_3J$. Rotorange Nadeln, swl., zers. sich bei sehr hoher Temp.

Kondensierende Methylierung des ψ-Cumidins. *1,3,4,6,7,9(?)-Hexamethylacridin*, $C_{19}H_{21}N$. Aus dem oberhalb 260° sd. Anteil des Reaktionsprod. durch Auskrystallisieren. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 213—215°; wl.; liefert schwer lösliche Salze. Mit rauchender HCl übergossen, erhält man das *Chlorhydrat* in rotorangen Pseudomorphosen, die sich bei Wasserzusatz zu einer gelben Fl. lösen. Das *Sulfat* ist orangerot, das *Bichromat* orange, das *Pt-Salz*, $(C_{19}H_{21}N)_2H_2PtCl_6$, rot. Die beiden letzteren Salze werden beim Waschen mit W. immer heller unter B. der freien Base. — Die obige Bezifferung entspricht der Stellung der Methyle im ψ-Cumidin. — *Hexamethyldihydroacridin*, $C_{13}H_5(CH_3)_6N$. Weiße Blättchen, F. 201°. — Unter den vom Hexamethylacridin abgesaugten öligen Prodd. wird Isoduridin nachgewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 1563—76. 23/5. [1/5.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

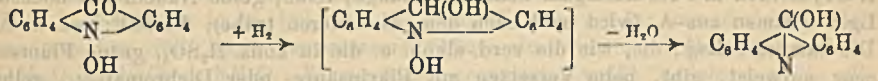
A. Kliegl und **Alfred Fehrle**, *Über N-Oxyacridon und „Acridol"*. In seiner früheren Abhandlung (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 1845; C. **1908.** II. 158) hatte KLIEGL aus historischen Gründen die Bezeichnung *Anthroxan* gebraucht; er ersetzt diese nunmehr durch den alt eingeführten Namen Anthranil. Durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit aromatischen KW-stoffen durch H_2SO_4 entstehen Arylanthranile:



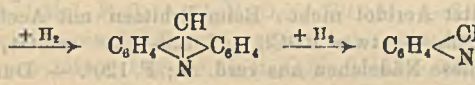
Als Nebenprod. bildete sich bei dieser Rk. regelmäßig eine gelbe Substanz der Zus. $C_{13}H_9O_2N$, die sich wie ein Phenol in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat methy-

lieren, mit Benzoylchlorid benzoylieren und durch Kochen mit Acetanhydrid acetylieren läßt. Nimmt man an, daß N-Oxyacridon vorliegt, so konnte dieses sich unter den Versuchsbedingungen zu einem C-Oxyacridon umgelagert haben. Keiner der Methyläther der 4 möglichen C-Oxyacridone ist indessen mit dem Methyläther der Verb. $C_{13}H_9O_2N$ identisch. Den Beweis für die Richtigkeit der Auffassung des Körpers als N-Oxyacridon konnten Vff. durch die Reduktion mit Na-Amalgam erbringen. Bei energischer Einw. in w., alkoh. Lsg. wird nämlich aller O eliminiert, und man erhält Dihydroacridin.

Führt man die Reduktion unter gelinderen Bedingungen durch, so besteht das Reaktionsprod. in der Hauptsache aus 2 Basen, Acridin u. dem bisher für äußerst unbeständig angesehenem Acridol (*ms*-Oxyacridin):

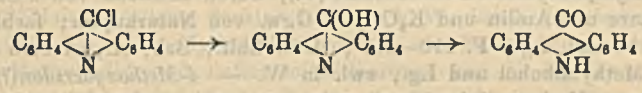


N-Oxyacridon — Hypothetisches Zwischenprod. — Acridol

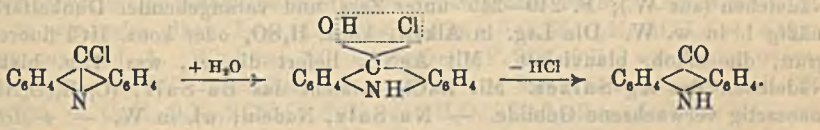


Acridin — Dihydroacridin

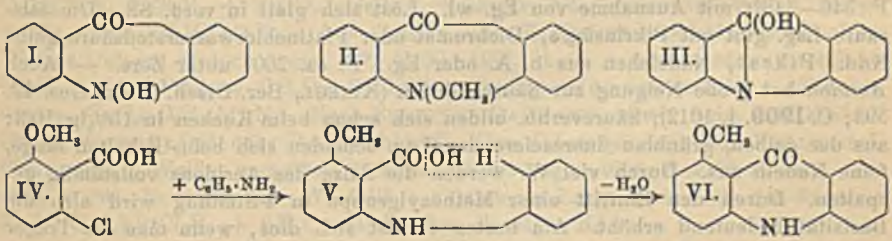
Die verbreitete Ansicht, daß Acridol sich sehr leicht zu Acridon isomerisiere, besteht nicht zu Recht. Beim Kochen der salzsauren Lsg. erfolgt keine Umwandlung in Acridon. Demnach dürfte die von GRAEBE, LAGODZINSKI für den Übergang von *ms*-Chloracridin in Acridon gegebene Erklärung:



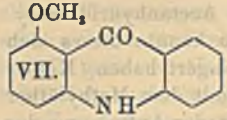
nicht aufrecht zu erhalten, sondern durch die folgende zu ersetzen sein:



Auch beim Erwärmen von Acridol mit konz. H_2SO_4 findet eine Isomerisation zu Acridon nicht statt. Dagegen läßt sie sich sehr einfach u. glatt durch Erhitzen mit Acetanhydrid bewirken, außerdem auf dem Umwege über das *ms*-Chloracridin,



in welches Acridol bei Behandlung mit PCl_5 übergeht. — Die Ausbeute an N-Oxyacridon ist sehr gering. Von K. DRECHSLER ist eine Veröffentlichung angekündigt über eine bei der Einw. von $AlCl_3$ auf o-Nitrobenzylchlorid und Bzl. entstehende Base $C_{13}H_9ON$; diese Base ist, wie Vff. feststellen konnten, mit dem aus N-Oxyacridon erhaltenen Acridol identisch.



N-Oxyacridon (I.), durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Bzl.; Reinigung über das Na-Salz; Ausbeute nicht über 5% der angewandten o-Nitrobenzaldehydmenge. Dunkelgelbe Nädelchen aus Eg.; F. 255—256° unter Zers. und vorangehender Dunkelfärbung; swl. in Ä., Bzl., Chlf., A., W. — Na-Salz, orangerote Krystalle aus W. — *N-Methoxyacridon* (II.), aus N-Oxyacridon in 10%ig. NaOH durch Dimethylsulfat; blaßgelbe, glänzende Nadeln aus Lg., A. + W. (1 : 1), Aceton + W. (1 : 2) oder Bzl. + hochsd. Lg. (1 : 3); F. 153°; ll. in Eg., A., Chlf., Bzl., weniger in Ä. Die Lsg. in verd. A. zeigt starke blauviolette Fluorescenz. — *Acridol* (*ms-Oxyacridin*) (III.), entsteht gleichzeitig mit Acridin und Dihydroacridin, wenn man wss.-alkal. Lsg. von N-Oxyacridon mit Na-Amalgam behandelt; lange, feine, gelbe Nadeln aus hochsd. Lg.; Prismen aus A. (wird bald nach dem Abfiltrieren trübe); F. 169°; wl. in Ä. Die salzsaure Lsg., die, wie die verd.-alkoh. u. die in konz. H_2SO_4, grüne Fluorescenz aufweist, gibt, beim Versetzen mit Pikrinsäure- oder Dichromatlsg., gelbe Fällungen. Auch das Sulfat ist wl. u., bis zu gewissem Grade, sogar das Chlorid. Saure Eigenschaften besitzt Acridol nicht. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht Acridon. — Mit PCl_5 + etwas $POCl_3$ auf 120—130° erhitzt, gibt Acridol *ms-Chloracridin*; fast farblose Nädelchen aus verd. A.; F. 120°. — Durch Behandeln mit Na-Amalgam in sd. A. läßt sich Acridol zu *Dihydroacridin* reduzieren.

Zur Darst. von 4-Methoxyacridon bereitete man aus 2,6-Dinitrotoluol 2-Chlor-6-methoxybenzoesäure (IV.) u. kondensierte diese mit Anilin zu 3-Methoxydiphenylamin-2-carbonsäure (V.). Aus dieser läßt sich 4-Methoxyacridon (VI.) mit Hilfe der sog. Säurechloridmethode gewinnen.

3-Methoxydiphenylamin-2-carbonsäure (V.), durch Erhitzen von 2-Chlor-6-methoxybenzoesäure mit Anilin und K_2CO_3 in Ggw. von Naturkupfer; farblose, lange Nadeln aus hochsd. Lg.; F. 110—111°; ll. in Chlf., Bzl., Ä., Aceton und w. A., weniger in Methylalkohol und Lg., zwl. in W. — *4-Methoxyacridon(?)-sulfosäure*, $C_{14}H_{11}O_5NS$, aus Methoxydiphenylamincarbonsäure in konz. H_2SO_4; gelbe, glänzende Nädelchen (aus W.); F. 240—245° unter Zers. und vorangehender Dunkelfärbung; mäßig l. in w. W. Die Lsg. in Alkali, konz. H_2SO_4 oder konz. HCl fluoresciert grün, die alkoh. blauviolett. Mit $AgNO_3$ liefert die w., wss. Lsg. blaßgelbe Nädelchen des Ag-Salzes. Mit $BaCl_2$ entsteht das Ba-Salz, $(C_{14}H_{10}O_5NS)_2Ba$, moosartig verwachsene Gebilde. — Na-Salz, Nadeln; wl. in W. — *4-Methoxyacridon* (VII.), man erwärmt Methoxydiphenylamincarbonsäure in thiophenfreiem Bzl. mit PCl_5, fügt wasserfreies $AlCl_3$ hinzu, erhitzt, bis kein HCl mehr entweicht und gießt auf Eis; blaßgelbes, mikrokrystallinisches Pulver aus viel A. oder Eg.; F. 346—348°; mit Ausnahme von Eg. wl. Löst sich glatt in verd. SS. Die salzsaure Lsg. gibt mit Pikrinsäure, Dichromat oder Platinchlorwasserstoffsäure gelbe Ndd. Pikrat, Nädelchen aus h. A. oder Eg.; F. ca. 200° unter Zers. — Auch *Acridon* hat große Neigung zur Säureaddition (KLIEGL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 593; C. **1909**. I. 1012); Säureverbb. bilden sich schon beim Kochen in 15%ig. HCl; aus der gelben, grünblau fluorescierenden Lsg. scheiden sich beim Erkalten lange, feine Nadeln aus. Durch viel W. werden die Salze des Acridons vollständig gespalten. Durch den Eintritt einer Methoxylgruppe in 4-Stellung wird also die Basizität bedeutend erhöht. Am besten erklärt sich dies, wenn man als Träger der Basizität beim Acridon das Carbonylsauerstoffatom ansieht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1629—40. 23/5. [27/4.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

O. Hesse, *Beitrag zur Kenntnis der Alkaloide der echten Brechwurzel.* Vf. hat die beiden Alkaloide der echten Brechwurzel (Cephalis Ipecacuanha) *Emetin* u. *Cephaelin* von neuem untersucht. Er hat zu diesem Zwecke die beiden Alkaloide

aus den verschiedenen Ipecacuanhasorten des Handels selbst dargestellt und zugleich die Unters. soweit als möglich auf die Alkaloide ausgedehnt, welche das Emetin und Cephaelin in der fraglichen Droge begleiten. Die Isolierung der Alkaloide wurde genauer beschrieben. Bei dieser Gelegenheit wurde ein neues Alkaloid aufgefunden, das als *Ipecamin* bezeichnet wird.

Emetin, $C_{30}H_{40}O_5N_2$ (nicht $C_{30}H_{44}O_4N_2$). Wird als Hydrobromid gereinigt u. dann mit Ammoniak gefällt. Weißes, amorphes Pulver, F. 74°. Färbt sich am Licht gelb, ll. in Ä., A., Aceton, Chf. u. h. Bzl., zwl. in h. Bzn., swl. k. Bzn., PAe. u. W., swl. in verd. Laugen. Farblos l. in konz. H_2SO_4 mit molybdänhaltiger H_2SO_4 intensiv smaragdgrün. Die alkoh. Lsg. bläut rotes Lackmuspapier. $[\alpha]_D^{15} = -22{,}1°$ (in 99%ig. A. c = 2). — $C_{30}H_{40}O_5N_2 \cdot 2HBr + 4H_2O$. Weiße Nädelchen. Verliert das W. im Exsiccator und nimmt es an feuchter Luft wieder auf. L. in 49 Tln. W. von 21°, sll. in h. W., wl. in k. A. $[\alpha]_D^{21} = +9{,}3°$ (in W. c = 1,6 für wasserhaltiges Salz). Aus wss. Lsg. fällt konz. Bromwasserstoffsäure ein Salz, das 8 Mol. H_2O enthält. $C_{30}H_{40}O_5N_2, 2HCl + 8H_2O$. Konzentrisch gruppierte, weiße Nadeln aus W., sll. in W. Verliert an der Luft einen Teil des Krystallwassers u. enthält dann wahrscheinlich noch 4 Mol. H_2O. — $C_{30}H_{40}O_5N_2, PtCl_6H_2 + 3H_2O$ ($4H_2O$). Blaßgelber, krystallinischer Nd. mit $3H_2O$ aus warmer Lsg. Amorpher Nd. mit $4H_2O$. Aus k., wss. oder aus alkoh. Lsg. — $C_{30}H_{40}O_5N_2, 2HJ + 3H_2O$. Kugelige Aggregate weißer Nädelchen aus 50%ig. A., zwl. in h. W., swl. in k. W. — $C_{30}H_{40}O_5N_2, 2HNO_3 + 4H_2O$. Weiße, konzentrisch gruppierte Nädelchen aus W., zll. in sd. W., ll. in A. — *Oxalat*, $C_{30}H_{40}O_5N_2, C_2H_2O_4$. Weißes, hygroskopisches Pulver, ll. in W. und A. Emetin liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Verlust von $4CH_3$ das Hydrojodid des *Noremetins*. Das freie Noremetin bildet einen leicht veränderlichen Nd., der in Laugen, Ammoniak und verd. Salzsäure ll. ist. — $C_{26}H_{32}O_5N_2, 2HJ$ (?). Rötliche, flockige M., l. in h. W. *Emetindimethyliumhydroxyd*. $C_{30}H_{40}O_5N_2, 2CH_3OH$. Das Hydrojodid entsteht aus Emetin oder dessen Hydrobromid mit Methyljodid und liefert mit Silberoxyd und A. das Hydroxyd. Fast weißes Pulver, leicht löslich in k. W. und A. Stark basisch. Konz. H_2SO_4 löst mit grünlicher, molybdänhaltige H_2SO_4 mit dunkelgrüner Farbe. Liefert beim Erhitzen in wss. oder alkoh. Lsg. Dimethylemetin. — $C_{30}H_{40}O_5N_2, 2CH_3J + 4H_2O$. Prismen aus verd. A. Wird bei 100° wasserfrei. F. 222—225°; wird dann wieder fest und schm. bei 245° unter Zers., ll. in h. A. und Methylalkohol, zll. in h. W. unl. in Bzl. — $C_{30}H_{40}O_5N_2, 2CH_3Cl, PtCl_4 + 3H_2O$. Blaßgelber, flockiger Nd., swl. in k. W. — *Dimethylemetin*, $C_{32}H_{44}O_5N_2$. B. s. vorher. Weißes, anscheinend krystallinisches Pulver, F. 52°, ll. in A., Ä., Aceton, Chlf. und Bzl., swl. in W. Farblos l. in konz. H_2SO_4, dunkelgrün, dann blaugrün in molybdänhaltiger H_2SO_4. — $C_{32}H_{44}O_5N_2, PtCl_6H_2 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Nd., unl. in k. W. — *Acetylemetin*, $C_{30}H_{39}(C_2H_3O)O_5N_2$. Aus Emetin und Essigsäureanhydrid bei 50—100°. Weißes Pulver; sintert gegen 90°, F. 99—100°, ll. in A. und verdünnten SS. — $(C_{32}H_{41}O_6N_2)_2H_2PtCl_6 + 6H_2O$. Blaßgelber, flockiger Nd., unl. in k. W. — *Benzoylemetin*, $C_{30}H_{39}(C_7H_5O)O_5N_2$. Nach SCHOTTEN-BAUMANN, sowie beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid. (Das *Dibenzoylemetin* von KELLER existiert nicht.) Weiße, amorphe Flocken. Sintert gegen 100°, F. 118°, ll. in A., Ä., Aceton, wl. in verd. SS. W. fällt aus letzteren Lsgg. einen Teil der Base. — $(C_{37}H_{44}O_6N_2)_2PtCl_6H_2 + 6H_2O$. Blaßgelber, flockiger Nd.

Cephaelin, $C_{28}H_{38}O_4N_2 + H_2O$. Weiße Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus Ä., ll. in Chlf., Aceton, A., h. Bzl. und, wenn frisch gefällt, auch in Ä., zll. in h. Lg., l. in Laugen. Bildet mit KOH eine Kaliumverb., die durch Salmiak wieder gespalten wird. Bei längerem Stehen l. in Ammoniak. Schmeckt schwach bitter. Reagiert stark basisch. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine erst rotbraune, dann blaugrüne Fällung. F. (wasserfrei) 107—108° (aus Ä. krystallisiert) oder 99—102° (mit NH_3

gefällt oder aus h. Lg. abgeschieden). $[\alpha]_D^{15} = -21,2^0$ (in 99%ig. A. c = 2). — $C_{28}H_{38}O_4N_2, 2HCl + 5H_2O$. Weißes, krystallinisches Pulver, ll. in W. u. Chlf. + A., zwl. in A., Aceton und Chlf., unl. in Bzl. und Lg. — $C_{28}H_{38}O_4N_2, H_2PtCl_6 + 3H_2O$. Blaßgelber, flockiger Nd., unl. in k. W. — $C_{28}H_{38}O_4N_2, 2HBr + 4H_2O$. Krystallinische M., sll. in W., zwl. in A., unl. in Bzl. — Hydrojodid. Weißer, flockiger Nd., ll. in W. — Nitrat. Konzentrisch gruppierte Nadeln, ll. in A. — *Hydrorhodanid*, $C_{28}H_{38}O_4N_2, 2CNSH + 2H_2O$. Weißer, flockiger Nd., swl. in W., ll. in A. Cephaelin liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Abspaltung von 3 CH_3-Gruppen *Norcephaelin*. Die Base konnte nicht rein erhalten werden. Hydrojodid. Gelblichweiße, undeutlich krystallinische M. — *Cephaelindimethyliumhydroxyd*. Das Hydrojodid entsteht aus Cephaelin und Methyljodid und liefert mit Silberhydroxyd die Base. Bräunliche Blättchen, sll. in W. Stark basisch. — Hydrojodid (Cephaelindijodmethylat), $C_{28}H_{38}O_4N_2, 2CH_3J + 4H_2O$. Weißes, krystallinisches Pulver, F. 225—228°, wird dann wieder fest und schm. bei 250° unter Zers., zll. in A. — $C_{28}H_{38}O_4N_2, 2CH_3Cl, PtCl_4 + 4H_2O$. Blaßgelber, flockiger Nd., unl. in k. W. *Diacetylcephaelin*, $C_{28}H_{36}(C_2H_3O)_2O_4N_2$. Aus Cephaelin und Essigsäureanhydrid bei 100°. Weißes Pulver; sintert gegen 108°, F. 116°; ll. in A., Ä. und Chlf., ll. in verd. SS. — $5C_{28}H_{36}(C_2H_3O)_2O_4N_2, 4H_2SO_4 + 30H_2O$. Farblose Nadeln, ll. in W. — $(C_{32}H_{42}O_6N_2)_2H_2PtCl_4 + 7H_2O$. Blaßgelber, flockiger Nd., unl. in k. W. Das Diacetylcephaelin liefert beim Erwärmen mit KOH in A. *Monoacetylcephaelin*, $C_{28}H_{37}(C_2H_3O)O_4N_2$. Weißes Pulver, F. 125°, swl. in W., ll. in Ä., Chlf. und A. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ rotbraune, dann bläulichgrüne Färbung, unl. in NH_3, ll. in Laugen. — $(C_{30}H_{40}O_5N_2)_2, H_2PtCl_6 + 6H_2O$. Blaßgelber, flockiger Nd., unl. in k. W., ll. in A. — *Dibenzoylcephaelin*, $C_{28}H_{36}(C_7H_5O)_2O_4N_2$. Weißes Pulver, F. 128°, ll. in A., Ä. und Chlf. — $5C_{42}H_{46}O_6N_2, 4H_2SO_4 + 25H_2O$. Krystallinisches, weißes Pulver, swl. in W., ll. in A. — $C_{42}H_{46}O_6N_2, HCl$. Weißes Pulver, swl. in k. W., ll. in A. — $(C_{42}H_{46}O_6N_2)_2H_2PtCl_6 + 5H_2O$. Blaßgelber, flockiger Nd., swl. in k. W. Dibenzoylcephaelin liefert beim Erwärmen mit alkoh. KOH. — *Monobenzoylcephaelin*, $C_{28}H_{37}(C_7H_5O)O_4N_2$. Weißes Pulver, F. 135°, ll. in A. u. Ä. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ braunrote, später blaugrüne Färbung; swl. in W., ll. in Laugen. — $(C_{35}H_{42}O_5N_2)_2H_2PtCl_6 + 5H_2O$. Blaßgelbe, amorphe Flocken, unl. in W., ll. in A.

Psychotrin, $C_{28}H_{36}O_4N_2$ (+ $4H_2O$). Glänzende Prismen und Doppelpyramiden mit 4 Mol. H_2O aus verd. A. oder verd. Aceton, die im Exsiccator verwittern. F. wasserfrei 122°. In frisch gefälltem Zustande l. in Ä., ll. in Chlf., A. und Aceton. $[\alpha]_D^{15} = +69,3^0$ (in 99%ig. A. c = 2 für die wasserhaltigen Krystalle berechnet), unl. in k. Bzn. oder Lg, swl. in k. W. Die alkoh. Lsg. bläut Lackmus und gibt mit $FeCl_3$ erst rotbraune Färbung, dann blauschwarze Fällung. Frisch gefällt zll. in Ammoniak. Diese Lsg. und die in A. oder Aceton fluoresciert stark blau, ll. in Essigsäure und in warmer Lauge. Schmeckt stark bitter und verursacht Übelkeit. — Na-Salz, weiße Nadeln. — Hydrochlorid, Nadeln, ll. in W. — $C_{28}H_{36}O_4N_2, H_2PtCl_6 + 4H_2O$. Blaßgelber, flockiger Nd., unl. in k. W. — *Dibenzoylpsychotrin*, $C_{28}H_{34}(C_7H_5O)_2O_4N_2$. Aus wasserfreiem Psychotrin und Benzoesäureanhydrid bei 100°. Grauweißes, amorphes Pulver. Beginnt gegen 120° zu sintern, F. 132—135°, ll. in Ä. und A. — $(C_{42}H_{44}O_6N_2)_2H_2PtCl_6 + 4H_2O$. Blaßgelber, flockiger Nd., unl. in k. W.

Ipecamin, $C_{28}H_{36}O_4N_2 = C_{25}H_{27}(OCH_3)_2ON_2$. Weißes, krystallinisches Pulver, F. 89—90°, ll. in A., Ä. Aceton, Chlf. u. Bzl., wl. in Lg., swl. in k. W. $[\alpha]_D^{22} = -22,7^0$ (in 99%ig. A. c = 2), wl. in Ammoniak oder Laugen. — $C_{28}H_{36}O_4N_2, H_2PtCl_6 + 4H_2O$. Blaßgelber, flockiger Nd., unl. in k. W. — *Ipecamindimethyliumhydroxyd*. Das Hydrojodid entsteht aus Ipecamin und Methyljodid in k. Bzl. — Hydrojodid (Dijodmethylat des Ipecamins), $C_{28}H_{36}O_4N_2(CH_3J)_2 + 4H_2O$. Kugelige

Gebilde aus Bzl., ll. in A., swl. in W. — $C_{28}H_{36}O_4N_2(CH_3Cl)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Nd., unl. in k. W. — *Benzoylipecamin*, $C_{28}H_{35}(C_7H_5O)O_4N_2$. Aus Ipecamin und Benzoesäureanhydrid bei 100°. Weißer, flockiger Nd. Beginnt bei ca. 90° zu sintern, F. 104°, ll. in Ä. u. A., unl. in Ammoniak und Laugen; ll. in verd. SS. — $(C_{35}H_{40}O_5N_2)_2H_2PtCl_6 + 4H_2O$. Blaßgelber, flockiger Nd., ll. in A., swl. in k. W.

Hydroipecamin, $C_{28}H_{38}O_4N_2 = C_{25}H_{29}(OCH_3)_3ON_2$. Weiße, anscheinend krystallinische Flocken. Beim Zerreiben stark elektrisch. Beginnt gegen 85° zu sintern, F. 91—92°, ll. in A., Ä., Aceton, Chlf. u. Bzl., wl. in Bzn. Schmeckt stark bitter. Stark basisch. $[\alpha]_D^{15} = -42,2°$ (in 99%ig. A. c = 2), ll. in Essigsäure, unl. in Ammoniak und Laugen. — $C_{28}H_{38}O_4N_2, H_2PtCl_6 + 4H_2O$. Gelber, flockiger Nd. — *Benzoylhydroipecamin*, $C_{35}H_{37}(C_7H_5O)O_4N_2$. Aus Hydroipecamin u. Benzoesäureanhydrid bei 100°. Weißes, krystallinisches Pulver. Sintert gegen 100°. F. 112°, ll. in A., Ä. und Aceton, swl. in W. Sehr lichtempfindlich, ll. in verd. Salzsäure. — $(C_{35}H_{42}O_5N_2)_2H_2PtCl_6 + 3H_2O$. Blaßgelber, flockiger Nd., unl. in k. W.

Die Lsg. von Emetin färbt sich mit Chlorkalk erst hellgelb, dann dunkelgelb, die von Cephaelin erst orangegelb, dann dunkelgelb, die von Ipecamin u. Psychotrin gelblich, dann etwas dunkler, die von Hydroipecamin anfangs kaum gelblich, dann etwas dunkler. Emetin, Cephaelin und Psychotrin sind farblos l. in konz. H_2SO_4, Ipecamin und Hydroipecamin gelbstichig. Diese Lsg. gibt mit molybdänhaltiger H_2SO_4 bei Emetin beständige, smaragdgrüne, bei Cephaelin erst braunrote, dann blaue und schließlich verblassende, grüne, bei Psychotrin grüne, bei Ipecamin und Hydroipecamin schwach olivgrüne Färbung.

Dem prozentualen Gehalt der lufttrockenen Brechwurzel verschiedener Herkunft von Alkaloiden fand Vf. folgendermaßen:

	Minas		Matto Grosso	Johore	Carthagena	
	a	b			a	b
Emetin	1,31	1,00	1,62	1,03	0,61	1,13
Ipecamin . . . . } Hydroipecamin . }	0,53	0,36	0,53	0,25	0,22	0,32
Cephaelin . . .	0,60	0,62	0,52	0,46	0,74	0,81
Psychotrin . . .	0,06	0,05	0,06	0,04	0,05	0,06
Insgesamt . . .	2,50	2,03	2,73	1,78	1,66	2,32

Schließlich gibt Vf. noch eine Zusammenfassung der bisher bekannten Tatsachen über die therapeutische Wirkung der Brechwurzel und ihrer einzelnen Alkaloide. (LIEBIGS Ann. **405**. 1—57. 6/5. [24/3.] Feuerbach bei Stuttgart.) POSNER.

Wolfgang Pauli und **Max Hirschfeld**, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide.* XVIII. *Die Proteinsalze verschiedener Säuren.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **59**. 470; C. **1914**. I. 1192.) Die elektrometrische Best. der H-Ionenkonzentration in Gemischen salzfreier Eiweißkörper mit verschiedenen SS. beweist, daß bei gleichen Konzentrationen von einer schwächeren S. weniger an das Eiweiß gebunden wird als von einer stärkeren. Die Bindung der H_2SO_4 bleibt nur wenig hinter der von HCl zurück, während von Essigsäure nur ein Drittel soviel gebunden wird. Das Fehlen jeder Beziehungen zwischen Viscosität und optischer Drehung der Eiweißsalze einerseits, der Stärke der SS. andererseits findet auch in den Bindungsverhältnissen der SS. an das Eiweiß keine Erklärung. Aus der Bindungsfähigkeit der Eiweißkörper für HCl berechnet sich die Basendissoziationskonstante zu annähernd $1,57 \cdot 10^{-10}$; sie entspricht in der Größenordnung dem bei höheren Polypeptiden zu erwartenden Werte. Die Annahme einer normalen Hydrolyse des gesättigten Proteinchlorids erscheint durchaus berechtigt. Dem entspricht

auch der weitere Befund, daß mit der Verdünnung die hydrolytische Dissoziation der untersuchten Proteinchloride wächst. Durch die Annahme einer hydrolytischen Dissoziation der Eiweißsalze wird auch die Beobachtung erklärt, daß bei gleicher Konzentration der H-Ionen von einer schwachen S. mehr an Eiweiß gebunden wird als von einer starken S.

Vff. bezeichnen es als ein gesichertes Ergebnis der bisherigen Unterss., daß die Salze der Proteine mit SS. im allgemeinen typisch ionisieren u. einer, bei Berücksichtigung des mehrbasischen Charakters des Eiweißes, durchaus normalen hydrolytischen Dissoziation unterliegen. Dieselbe Betrachtungsweise wird sich auch auf die Alkaliproteine übertragen lassen. (Biochem. Ztschr. **62**. 245—65. 11/5. 30/3.) RIESSER.

Physiologische Chemie.

K. Andrlik und **J. Urban**, *Über die Variabilität der chemischen Zusammensetzung der Nachkommenschaft einer Mutterrübe in der ersten Generation.* Die früheren Arbeiten von ANDRLÍK, BARTOŠ u. URBAN (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **36**. 193; C. **1912**. I. 667) sollten durch weitere, gleichzeitig auch das Kraut berücksichtigende Angaben vervollständigt werden. Die Unters. ist auf die ganze Pflanze, also auf die Wurzel und das Kraut ausgedehnt worden; zur Probenahme der Pflanzen, die auf einem Versuchsfelde aus den Samen einer Samenpflanze gezogen wurden (vgl. Original), wurde ein Zeitpunkt gewählt, in dem das Wachstum des Krautes am üppigsten war, zu dem die Rübe aber noch nicht als ausgereift betrachtet werden konnte; dies ist jedoch für vorliegenden Zweck von untergeordneter Bedeutung. Außer dem Gehalte an Zucker, Trockensubstanz, Asche und Stickstoff der Wurzel und des Krautes wurde auch noch das Gewicht der frischen Wurzel und des frischen Krautes bestimmt. Über die Ausführung der Unterss. und die Ergebnisse im einzelnen vgl. Original. Zur Best. des Gewichtes der Wurzeln und des Krautes, des Zuckergehaltes der Wurzeln (Rüben), des Trockensubstanzgehaltes und des Aschegehaltes der Wurzeln und des Krautes dienten 105 Rübenpflanzen, zur Best. des N-Gehaltes 104 Wurzeln und Kraut von 99 Rübenpflanzen. Es ergaben sich große Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Pflanzen. Diese Unterschiede, sowie die Schwankungen des Gewichtes bewegten sich innerhalb der Variabilitätsgrenzen. Die für jedes der einzelnen bestimmten chemischen Merkmale gefundenen Werte lassen sich in einer binomialen Kurve nach QUETTELET-GALTON zusammenfassen (vgl. Original). Es betrug die Variabilitätsspannung:

des Trockensubstanzgehaltes	der Wurzeln	33,4%	des Mittels	(23,56 %)
„ „	des Krautes	71,9%	„ „	(13,78 %)
„ Aschengehaltes	der Wurzeln	64,7%	„ „	(0,692%)
„ „	des Krautes	81,8%	„ „	(3,25 %)
„ Stickstoffgehaltes	der Wurzeln	88,2%	„ „	(0,248%)
„ „	des Krautes	67,1%	„ „	(0,325%)
„ Gewichtes	der Wurzeln	193 %	„ „	(331 g)
„ „	des Krautes	189 %	„ „	(357 g)
„ Zuckergehaltes	—	28,5%	„ „	(16,3 %).

(Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **38**. 339—55. April—Mai. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerindustrie.) RÜHLE.

Hans Freund, *Gewichtsmäßige Feststellung des Mangangehaltes in Folia Digitalis.* Vf. hat nach dem v. KNORREschen Verf. den Mangangehalt von aus 10 ver-

schiedenen Drogenhäusern bezogenen Digitalisblättern ermittelt und folgendes festgestellt. In den untersuchten 10 Digitalissorten schwankte der Mangangehalt der lufttrockenen Droge zwischen 0,0834 u. 0,3661%, derjenige der wasserfreien Droge zwischen 0,0989 u. 0,4347%, derjenige der Aschen zwischen 0,8652 u. 3,8387% Mn. Ob in allen Teilen der Pflanze gleichviel Mn aufgespeichert wird, bleibt noch aufzuklären. (Pharm. Zentralhalle **55**. 481—85. 21/5. Radebeul.) DÜSTERBEHN.

R. Fosse, *Gleichzeitige Gegenwart von Harnstoff und Urease in derselben Pflanze.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1076; C. **1914**. I. 1974.) Vf. hat in Aspergillus niger, jungen Erbsen- u. Sojapflänzchen die gleichzeitige Ggw. von Harnstoff u. Urease nachgewiesen u. experimentell festgestellt, daß diese Urease zugesetzten Harnstoff bei 44° hydrolysiert. Es erscheint daher nicht zweifelhaft zu sein, daß die Rolle der Urease in den Pflanzen darin besteht, den durch die Pflanze gebildeten oder aus der Umgebung aufgenommenen Harnstoff in das außerordentlich leicht assimilierbare Ammoniak zu verwandeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1374—76. [11/5.*].) DÜSTERBEHN.

Charles Tanret, *Über die Vielheit der Stärke.* Um zu entscheiden, ob die Stärke der verschiedenen Pflanzen eine einheitliche Substanz sei oder nicht, hat Vf. den Gehalt der verschiedenen Stärkesorten an Amylopektin und Amylose bestimmt. Hierbei stellte sich heraus, daß diese beiden Stoffe in den untersuchten Stärkesorten in verschiedenem Verhältnis enthalten sind, daß also die Stärke kein einheitlich zusammengesetzter Körper ist. Außerdem unterscheiden sich die verschiedenen Stärkearten durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Amylosen in h. W. u. die verschiedene Empfindlichkeit ihrer Amylopektine gegen W. — Die Trennung des unl. Amylopektins von der l. Amylose erfolgt in der Weise, daß man 0,2 g der Stärke dreimal mit je 200 g W. bis zum Sieden erhitzt, das ungel. gebliebene Amylopektin trocknet, wägt u. die Amylose aus der Differenz berechnet. In der folgenden Tabelle bedeutet I. den Gehalt an Amylopektin, II. denjenigen an Amylose.

	I.	II.		I.	II.
Hafer	71,5	28,5	Linsen	73,5	26,5
Kastanien	67	33	Erbsen	78,5	21,5
Bohnen	75,5	24,5	Buchweizen	78,5	21,5
Gerste	73	27	Weizen	67,5	32,5
Reis	68,5	31,5	Kleine Saubohnen	76	24
Kartoffel	73	27	Mais	70	30
Bananen	79,5	20,5	Äpfel	76	24
Sumpfsaubohnen	72	28	Roggen	78,5	21,5

Das Amylopektin der Kartoffelstärke ist in sd. W. beträchtlich l. Das in neutraler Lsg. befindliche, nicht wesentlich veränderte *Amylopektin* läßt sich durch seine Eigenschaft, im Gegensatz zur *Amylose*, von der *Cellulose* (Filtrierpapier, Watte) nicht fixiert zu werden, nachweisen. Man verdünnt zu diesem Zweck die Lösung auf mindestens 2‰ und taucht in dieselbe gut ausgewaschene Watte, die nach einer Stunde herausgenommen und ausgedrückt wird. Eine Lsg. von Amylopektin wird durch Jod violett bis rot gefärbt u. durch Zusatz von W. entfärbt, auf erneuten Zusatz von Jod wieder violett gefärbt. Dagegen wird eine klare Amyloselsg. durch Jod lebhaft blau gefärbt und durch Zusatz von W. nicht entfärbt. Die durch Watte fixierte Amylose wird dieser durch k. W. nicht, durch h. W. teilweise, durch 5%ig. Natronlauge fast völlig entzogen. Die Amylose kann umgekehrt als Reagens auf Cellulose, welche durch Jod nicht gefärbt wird, dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1353—56. [11/5.*].) DÜSTERBEHN.

Georges Tanret, *Über ein aus der Galega officinalis extrahiertes Alkaloid.* Zur Darstellung des neuen, *Galegin* genannten Alkaloids erschöpft man die Samen der Pflanze mit 60%ig. A., reinigt den Auszug mit Bleiessig, entfernt das Blei durch H_2SO_4 u. die Essigsäure durch Ä., engt die Fl. auf $^1/_5$ ihres Volumens ein, sättigt sie in der Kälte mit $Ba(OH)_2$ und fällt die vorhandenen Zucker (Saccharose und Stachyose) durch A. Man entfernt den Baryt, säuert die alkoh. Fl. schwach mit H_2SO_4 an u. engt zur Sirupkonsistenz ein, worauf das Sulfat des Galegins rasch krystallisiert. Ausbeute ca. 0,5%. Weiße, bitter schmeckende Nadeln von der Zus. $(C_6H_{13}N_3)_2H_2SO_4$, F. 227° (MAQUENNEscher Block), l. bei 19° in 23,3 Tln. W., wl. in k. A., opt.-inakt., neutral gegenüber Phenolphthalein, sehr schwach alkal. gegenüber Lackmus, wird durch die meisten Alkaloidreagenzien, nicht aber durch $HgCl_2$ gefällt. *Galegin*, $C_6H_{13}N_3$, sehr hygroskopische Krystalle, F. 60—65°, opt.-inakt., ll. in W. und absol. A., nur in Spuren l. in Ä., Chlf., PAe., zieht aus der Luft begierig CO_2 an. $C_6H_{13}N_3 \cdot HCl$, sehr hygroskopische Krystalle, F. gegen 60°, sll. in W. u. absol. A. $C_6H_{13}N_3 \cdot HNO_3$, Nadeln, F. 108°, l. bei 17° in 22,3 Tln. W., ll. in A. $(CO_2 \cdot 2C_6H_{13}N_3)CO_2$, durch Einleiten von CO_2 in eine gleiche Teile Galeginsulfat u. Soda enthaltende Lsg., Krystalle, l. bei 18° in 60 Tln. W., etwas leichter in A., verliert beim Erhitzen langsam die Hälfte der CO_2, schm. im geschlossenen Röhrchen bei 138°. Oxalat, $(C_6H_{13}N_3)_2H_2C_2O_4$, Krystalle, F. 192—195°, ll. in W. Pikrat, $C_6H_{13}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Nadeln, F. 180°. $4C_6H_{13}N_3 \cdot 12WO_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$, grünlichgelbe Krystalle. $(C_6H_{13}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, Krystalle, F. 123°, zl. in W. u. A. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1182—84. [27/4.*].) DÜSTERBEHN.

Karl Irk, *Das japanische Pfefferminzöl in den verschiedenen Ländern.* Nach einer Besprechung der Erfolge, resp. Mißerfolge von *Kulturverss. mit japanischer Pfefferminze* in Amerika, Straßburg, Klosterneuburg, Witzenhausen, Okahandja, D.S.W., und Dahlem bei Berlin bespricht Vf. seine eigenen Verss. mit Stecklingen der Dahlemer Kulturen in Kolozsvàr, Ungarn. Destillationsverss. ergaben folgenden mittleren Ölgehalt in %:

	Durch Originalsetzlinge vermehrt		Durch Samen vermehrt	
	naturell	in der Trockensubstanz	naturell	in der Trockensubstanz
Stengel und Blätter	0,1622	—	0,1226	0,575
desgl.	0,146	0,699		
Blätter allein . .	0,2854	1,298	—	—
Stengel allein . .	0,0674	0,473	0,058	0,347

Das äth. Öl aus den Setzlingvermehrungen hatte: $D.^{25}_4$ 0,8968, n_D^{25} = 1,4606, Esterzahl 19,6, Estermenthol 5,54%, freies Menthol 75,58%, Gesamtmenthol 81,12%, das Öl aus Samenvermehrungen α_D = —34,14°, Gesamtmenthol 76,01%. Es empfiehlt sich, zur Vermehrung nur Setzlinge zu verwenden, da bei Samenvermehrung sowohl Ölausbeute, wie Mentholgehalt des Öles zurückgeht. (Pharm. Zentralhalle **55**. 459—62. 14/5. Kolozsvàr, Ungarn. Heilpflanzenvers.-Station.) GRIMME.

C. Delezenne und **E. Fourneau**, *Konstitution des durch Wrkg. von Cobragift auf Hühnereigelb entstehenden hämolysierenden Phosphatids* (*Lysocithin*). Vff. untersuchten die chemische Natur des nach DELEZENNE und LEDEBT (C. r. d. l'Acad. des sciences **155**. 1101; C. **1913**. I. 313) hergestellten, *Lysocithin* genannten, hämolysierenden Cobralecithids. Das mehrmals aus A. umkrystallisierte Prod. wird schließlich aus Chlf. als krystallinische Masse erhalten und aus A. und PAe. in perl-

mutterglänzenden Tafeln erhalten. Das Lysocithin krystallisiert aus absol. A. in hemisphärischer, warzenförmiger Masse mit aufgedunsener Oberfläche; sll. in warmem W. und in absol. A., swl. in Chlf., fast unl. in PAc., Benzin, unl. in A., Aceton und Essigäther. Es hat keinen F. und reagiert neutral gegen Lackmus. $[\alpha]_D$ (in 4%ig. alkoh. Lsg.) = + 1,9°. In neutraler wss. Lsg. wird es durch $AuCl_4$, durch $Ba(OH)_2$, durch $CuSO_4$, $BaCO_3$, neutrales Pb-Acetat, nicht gefällt. In alkoh. Lsg. entsteht ein kryst. Nd. von feinen, hygroskopischen Nadeln, l. in k. W., unl. in absol. A. In saurer wss. Lsg. gibt $AuCl_4$ einen sehr dichten gelatinösen Nd. Die Rk. von FLORENCE ist negativ. Die wss. Lsg. verändert sich beim Kochen anscheinend nicht, beim Erwärmen in saurer Lsg. scheidet sich ein beim Abkühlen krystallisierendes Öl ab.

Analyse, Molekulargewichtsbestimmung u. alkoholytische Spaltung des Lysocithins stimmten für das Anhydrid des *Monopalmitylcecithins*,

$$C_3H_6O_2(C_{15}H_{31}CO)OPO - OCH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 = C_{24}H_{52}O_7NP = 495{,}45.$$

Dieses ist bei Einwrkg. des Cobragiftes aus dem Lecithin durch fermentative Abspaltung der Ölsäure entstanden. Best. der J-Zahlen der Acetonextrakte aus mit Cobraferment behandeltem u. nicht behandeltem Eidotter ergab, daß die ölsäureabspaltende Wrkg. des Cobrafermentes sich nur auf das Phosphatid, nicht aber auf das eigentliche Eieröl erstreckt. Es ist also entgegen den Befunden NEUBERGS (Biochem. Ztschr. **11**. 400; C. **1908**. II. 529), keine eigentliche Lipase, sondern eine *Phosphatidase*. Die von PRESTON KYES und SACHS festgestellte hemmende Wrkg. des Cholesterins auf die Cobralecithidhämolyse beruht nach den mit dem Lysocithin ausgeführten Verss. nicht auf einer chemischen Einwrkg., sondern auf einer stabilen Emulsierung des Cholesterins.

Das Lysocithin ist bei Ausschluß bakterieller Infektion in wss. Lsg. beständig. Bei Ggw. von Cobragift erleidet es eine Veränderung, ohne daß Fettsäure abgespalten wird, oder die hämolytische Wrkg. verloren geht. Die neue Substanz ist jedoch unl. in W. und sll. in Chlf. In einer Lsg. die $CaHCO_3$ enthält, wird bei Ggw. von Cobragift aus dem Lysocithin allmählich Palmitinsäure abgespalten, welche als Ca-Salz ausfällt. In Salzlsgg., deren Zus. sich noch mehr dem natürlichen Milieu nähert, erfolgt die Abspaltung der Fettsäure noch rascher. Am schnellsten und vollständigsten entfaltet sich die Fermentwirkung des Cobragiftes in der Cerebrospinalfl. und im Serumdialysat. Läßt man diese bereits von DELEZENNE und LEDEBT (l. c.) studierte sekundäre Wrkg. des Cobragiftes im Pferdeserum vor sich gehen, so bildet sich ein Nd. von Calciumstearat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 421—34. 5/5. [9/3.] Paris. Inst. PASTEUR. Lab. f. Physiol. u. therap. Chem.) GUGGENHEIM.

L. Michaelis und **H. Pechstein**, *Erwiderung auf die Arbeit von Waentig und Steche.* Die Unterss. der Vff. über *Katalase* verfolgten andere Ziele, als die von WAENTIG u. STECHE (Biochem. Ztschr. **60**. 463; C. **1914**. I. 1892), nämlich den Einfluß der [H'] auf die Wrkg. des Fermentes zu studieren. Bezüglich der Wrkg. der Neutral- u. Puffersalze sind die Verss. von WAENTIG u. STECHE nicht reproduzierbar. (Biochem. Ztschr. **62**. 295—98. 11/5. [3/4.].) RONA.

P. Cacciari, *Untersuchungen über die Keimung und das Wachstum einiger Pflanzen und über die Nitrifizierung in Gegenwart von Naphthalin.* Aus den Verss. des Vfs. lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Naphthalin hat auch in höheren Gaben keinen Einfluß auf die Keimkraft von Samen, dagegen wird die Keimungsenergie etwas beeinträchtigt, ebenso wird das Wachstum verlangsamt.

Infolge seiner baktericiden Wrkg. wirkt es ungünstig auf die Nitrifizierung. (Staz. sperim. agrar. ital. 47. 347—67.) GRIMME.

O. Munerati, G. Mezzadroli und T. V. Zapparoli, *Die Veränderungen des Zuckergehaltes von zweijährigen (samentragenden) Zuckerrüben.* I. Mitteilung. Die systematischen Unterss. zahlreicher zweijähriger Zuckerrüben ergaben, daß der Zuckergehalt einerseits sehr schwankt, so daß wirklich eindeutige Resultate schwer zu geben sind. Der größte Zuckergehalt fand sich jedoch stets in den sogenannten *„unfruchtbaren Mutterrüben"*, d. h. in solchen, die überhaupt keine Samen hervorbringen. (Staz. sperim. agrar. ital. 47. 317—36. Rovigo. Rübenvers.-Station.) GRIMME.

Wilhelm Sigmund, *Über die Einwirkung von Stoffwechselendprodukten auf die Pflanzen.* I. *Einwirkung N-haltiger pflanzlicher Stoffwechselendprodukte auf die Keimung der Samen (Alkaloide).* Vf. untersuchte die Wrkg. einer großen Reihe von Alkaloiden auf die Keimungsfähigkeit verschiedener Samen. Die Samen wurden mit den Lsgg. der Substanzen 24 Stdn. quellen gelassen; die Fl. wurde dann dekantiert, u. die Samen wurden mit Brunnenwasser zur Keimung angesetzt. Die Versuchsdauer betrug 14 Tage, nach deren Ablauf Stengel und Wurzel in mm gemessen wurden. Bezüglich der Einzelergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. Untersucht wurden folgende Alkaloide: Coniin, Nicotin, das in größeren Konzentrationen giftiger wirkt als jenes; Piperin und Piperinsäure, deren Giftwrkg. die der beiden vorher genannten übertrifft; Piperidin, das allein weniger stark wirkt, aber zusammen mit Piperinsäure die Giftwrkg. beider erhöht; Atropin, Tropin und Tropasäure, von denen die letztere stärker wirkt als das Atropin selbst, aber schwächer als die überaus giftige Atropasäure. Bei gleichzeitiger Einw. der Spaltprodd. des Atropins, in molekularen Mengen, wirkte Tropin entgiftend; Hyoscyamin, dem isomeren Atropin analog wirkend; Pilocarpin, wenig giftig und durch Atropin nicht beeinflußbar; Cocain, nicht sehr giftig, aber wirksamer als seine Spaltungsprodd. Ekgonin und Benzoylekgonin; Lupinin, Lupinidin, Spartein, wenig giftig, auf Lupinenkeimlinge in $^1/_{250}$—$^1/_{200}$ Mol. sogar wachstumsfördernd; Cytisin, wenig wirksam; Cinchonin, Cinchonidin und Chinin, stark toxisch; ebenso Morphin und Narkotin, letzteres etwas schwächer; Berberin, sehr stark giftig, durch Zusatz von 0,2%ig. Tanninlsg. teilweise entgiftbar; Strychnin, erst in relativ höherer Konzentration schädlich, Brucin noch etwas weniger; Aconitin und Veratrin, beide nicht stark wirksam. Als Repräsentanten der Glucoalkaloide wurden Solanin und Solanidin untersucht u. von geringer Giftigkeit befunden. (Biochem. Ztschr. 62. 299 bis 338. 14/5. [30/3.] Prag. K. K. deutsche techn. Hochsch.) RIESSER.

Wilhelm Sigmund, *Über die Einwirkung von Stoffwechselendprodukten auf die Pflanzen.* II. *Einwirkung N-freier pflanzlicher Stoffwechselendprodukte auf die Keimung von Samen (Glucoside, Gerbstoffe und ihre Spaltungsprodukte).* (Vgl. vorst. Ref.) Arbutin, wenig giftig, sein Spaltprod. Hydrochinon erheblich stärker, während die andere Komponente, Glucose, selbst in höheren Konzentrationen unschädlich ist. Phlorrhizin u. Hesperidin, sowie deren Spaltungsprodd. Phloretin, bezw. Hesperetin, sind von geringem Nachteil für die Keimung, wobei allerdings ihre sehr geringe Löslichkeit in W. zu berücksichtigen ist. Baptisin, stark giftig; Salicin ist wenig giftig, der ihm entsprechende Aldehyd, das Helicin, erheblich wirksamer; Populin ohne Wrkg. (in W. swl.); Coniferin wenig giftig, nach Aufspaltung mit Emulsin jedoch toxischer; Syringin ist ungiftig; fast ebenso wenig wirkt Amygdalin, das jedoch mit zunehmender Spaltung toxischer wird; Äsculin, selbst in starker Verdünnung, sehr giftig; Sinigrin in einer Konzentration von $^1/_{50}$ Mol. wenig giftig, bei $^1/_{100}$ Mol. erhöht es die Keimenergie und beschleunigt das Wachstum des

schwarzen Senfes. Convallarin (in W. wl.) von geringer Wrkg.; Helleborein ziemlich giftig, Bryonin sehr wenig; Strophantin giftig, Digitalin wenig wirksam, Digitalein fast unschädlich. Saponin, Sapogenin und Sapotoxin sind nur mäßig giftig.

Von Bitterstoffen wurden untersucht: Aloin, das recht giftig für die Keimlinge ist, und Pikrotoxin, das noch toxischer wirkt. Von Phenolen: Carbolsäure, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol, alle sehr giftig; Phloroglucin ist weniger giftig. Vorquellung der Samen mit Ca-Saccharat- oder mit Diastaselsg. hemmt die toxische Wrkg. der Phenole in einigen Fällen. Chinon ist sehr giftig.

Von Alkoholen, Aldehyden, SS. und von Gerbstoffen wurden folgende untersucht: Saligenin, schwach, Salicylaldehyd stark toxisch; Benzaldehyd, etwas weniger giftig; Vanillin ziemlich, Piperonal stark wirksam; Benzoesäure und Salicylsäure sehr stark toxisch, letztere stärker; Zimtsäure und Orthocumarsäure selbst in den geringen in W. l. Mengen stark giftig, stärker als beide das Cumarin. Äsculetin und das isomere Daphnetin wenig giftig; Mandelsäure, Chinasäure, Protocatechusäure und besonders Gallussäure sehr stark toxisch; viel weniger schädlich wirken Tannin, Catechin und Catechugerbsäure; etwas giftiger als das Tannin schließlich die Kaffeegerbsäure. (Biochem. Ztschr. **62**. 339—86. 14/5. [30/3.] Prag. K. K. deutsche techn. Hochschule.) RIESSER.

Th. E. **Hess Thaysen**, *Beiträge zur physiologischen Chemie des Cholesterins. I. Die Digitoninmethode zur quantitativen Bestimmung des Cholesterins und der Cholesterinester.* Die von WINDAUS eingeführte Best. des Cholesterins und der Cholesterinester mittels Digitonin wurde einer genauen Nachprüfung unterworfen, und es wurden die günstigsten Bedingungen für die Genauigkeit der Methode festgestellt.

Für die quantitative Fällung des Cholesterins aus alkoh. Lsg. ist ein Überschuß von Digitonin erforderlich, der etwa 1,5 ‰ betragen soll. Nach 2-stünd. Stehen ist die Fällung vollständig, irgend einer Korrektion bedarf es nicht. Die Ausfällung des Cholesterins ist auch in Ggw. von Fett, freien Fettsäuren u. Phosphatiden quantitativ. Die Entfernung der Cholesterinester aus dem Filtrat der Digitonin-Cholesterinfällung ist nur dann vollständig, wenn man das eingeengte alkoh. Filtrat zuerst mit Ä. schüttelt u. dann erst W. zusetzt. Ein ähnliches Verf. ist auch nötig, um aus der alkal. Lsg. nach der Verseifung der Ester das Cholesterin quantitativ zu entfernen; auch in diesem Falle ist zuerst mit Ä., dann mit W. zu schütteln. Nach 12-stdg. Extraktion kann man so alles Cholesterin gewinnen. Die Verseifung selbst, die mit Na-Alkoholat durchgeführt wird, muß 8—12 Stdn. dauern, um vollständig zu sein. Einzelne Ester des Cholesterins, so das vom Vf. untersuchte Cholesterinoleat, das aus A. krystallisiert, bei 42° schmilzt, lassen sich schneller verseifen.

Die äth. Fraktion, die beim Ausschütteln der alkal. Verseifungslsg. gewonnen wird, ist sorgfältigst durch Schütteln mit W. von Alkali zu befreien, da Digitonin durch Alkali aus alkoh. Lsg. gefällt wird.

Die Extraktion der am besten an der Luft bei 32° getrockneten Organe mit A.-Ä. ist zuverlässig. Die von KUMAGAWA und SUTO (Biochem. Ztschr. **8**. 338; C. **1908**. I. 1494) empfohlene Methode ergibt wegen unvollstandiger Ätherextraktion zu geringe Werte; das gleiche gilt für das Verf. von FRÄNKEL zur Trocknung des Serums (Biochem. Ztschr. **28**. 330; C. **1910**. II. 1668).

Die Extraktion von Blut, besonders von Serum, ist bei einfacher Extraktion stets völlig unzureichend. Die gesamte vorhandene Menge des gebundenen und des freien Cholesterins kann erst gewonnen werden, wenn das Serum mit NaOH behandelt, eingetrocknet und wieder mit Ä. extrahiert wird.

Mit der vom Vf. empfohlenen Modifikation gibt das WINDAUSsche Verf. für

freies Cholesterin einen Fehler von nur 0,02%, für gebundenes Cholesterin dürfte er doppelt so groß sein. (Biochem. Ztschr. **62**. 89—114. 7/5. [19/3.] Lund. Mediz.-chem. Inst. d. Univ. u. Kopenhagen. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Th. E. Hess Thaysen, *Beiträge zur physiologischen Chemie des Cholesterins und der Cholesterinester.* II. *Der Gehalt normaler Organe an Cholesterin und Cholesterinestern.* Nach dem in der vorstehend referierten Arbeit beschriebenen Verf. wurden einige Organe auf ihren Gehalt an Cholesterin und Cholesterinestern untersucht. Als allgemeines Ergebnis ist festzustellen, daß die Mengen dieser Stoffe im gleichen Organ verschiedener Tiere derselben Spezies sehr stark variieren, und daß zwischen dem Gehalt an freiem Cholesterin einerseits, Cholesterinestern andererseits keinerlei bestimmte Beziehungen herrschen. Besonders schwankend sind die Mengen der Cholesterinester, von denen in manchen Organen nur Spuren gefunden wurden. Bei paarigen Organen waren die Mengenverhältnisse an freiem und gebundenem Cholesterin oft recht verschiedene, so daß man nicht aus dem Gehalt des einen Organs auf den des anderseitigen schließen darf. Die Blutkörperchen nehmen insofern eine Sonderstellung ein, als ihr Gehalt an freiem Cholesterin innerhalb der gleichen Tierart konstant und für jede Art charakteristisch ist.

Im einzelnen seien folgende Zahlen angeführt. Niere (von Hund, Lamm, Pferd): Freies Cholesterin im Mittel 1,219—1,307%, gebundenes Cholesterin 0,133 bis 0,179%, Gesamtcholesterin 1,398%. Rinde und Pyramiden derselben Niere haben ganz verschiedenen Cholesteringehalt, ohne daß irgendwelche regelmäßige Verhältnisse bestanden. Nebenniere (vom Pferd): Freies Cholesterin 1,46—2,36%, gebundenes Cholesterin zwischen 0,73 und 13,64%. In Nebennieren von Ochsen wurde gefunden 1,25—1,93% freies, 0,32—1,40% gebundenes Cholesterin, Gesamtcholesterin zwischen 2,14 und 2,65%. Die Leber (von Schafen) ergab für freies Cholesterin 0,37—0,71%, für gebundenes 0,04—0,54%, Gesamtcholesterin 0,72 bis 0,91%. Im Herzen (vom Hunde) sind die Schwankungen merklich geringer: 0,36—0,52%, im Mittel 0,45% freies Cholesterin, 0,11—0,36%, im Mittel 0,15% gebundenes, und an Gesamtcholesterin im Mittel 0,60%, bei Schwankungen von 0,51—0,88%. Die Blutkörperchen enthalten beim Ochsen 0,37—0,41%, im Mittel 0,39% freies, und etwa 0,03—0,04%, also sehr geringe Mengen, gebundenes Cholesterin. Beim Pferde sind die Zahlen 0,35, bezw. 0,36% freies Cholesterin, gebundenes nur in Spuren, beim Hund 0,49—0,47% freies Cholesterin. Im Serum (vom Ochsen) sind die Schwankungen wieder sehr erheblich: 0,14—0,55%, im Mitttel 0,293% für freies Cholesterin, 0,34—1,07%, im Mittel 0,615% für gebundenes und 0,54—1,62%, im Mittel 0,908% für Gesamtcholesterin. Die Menge der Ester ist hier also verhältnismäßig bedeutend. Vf. verweist besonders darauf hin, daß eine vollständige Extraktion des Cholesterins und seiner Ester aus dem Serum nur nach intensiver Einw. von NaOH möglich ist. (Biochem. Ztschr. **62**. 115—30. 7/5. [19/3.] Lund. Medizin.-chem. Inst. d. Univ. und Kopenhagen. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) RIESSER.

E. Hekma, *Über das Fibrin und seine Beziehung zu einigen Problemen der Biologie und der Kolloidchemie. Mit besonderer Berücksichtigung des Blutgerinnungsproblems.* Bei Zimmertemp. hergestellte Lsgg. von Fibrin in verd. Alkali oder verd. S. lassen sich durch Zusatz von S. oder Alkali in typischer Weise zur Gerinnung bringen. Bleibende Gerinnung tritt erst bei einer gewissen Herabsetzung der alkal. Rk. ein, kann dann aber sowohl bei schwach alkal. wie bei neutraler u. saurer Rk. bestehen. Auch nach dem Kochen solcher Lsgg. treten die gleichen Gerinnungserscheinungen ein. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um Überführung gel. Fibrins vom Sol- in den Gelzustand, die insofern reversibel ist, als

die Fällungen in überschüssiger S. oder Alkali l. u. aus den Lsgg. durch Neutralisieren wieder herstellbar sind. (Biochem. Ztschr. **62**. 161—79. 2/5. [23/3.] Groningen. Physiolog. Inst. d. Univ.) RIESSER.

P. Rona und **G. G. Wilenko**, *Beiträge zur Frage der Glykolyse. IV.* (Siehe C. **1914**. I. 800.) Die ungünstige Wrkg. höherer $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen konnte in Übereinstimmung mit den Befunden an isolierten Kaninchenherzen auch bei der *Glykolyse im Blut* (bei Menschen und bei Kaninchen) nachgewiesen werden. Bei einer $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration von etwa $4—6 \cdot 10^{-7}$ war die Zuckerzerstörung aufgehoben, bei einer von ca. $2—3 \cdot 10^{-7}$ bereits stark geschwächt. Wird die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration nachträglich auf die des Blutes gebracht, so entfaltet das Ferment seine Wrkg. wieder ungeschwächt. Diese Tatsachen stützen die Auffassung, daß bei der diabetischen Acidosis eine Erhöhung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration in den Geweben in ursächlichen Zusammenhang mit dem verminderten Zuckerverbrauch gebracht werden kann. — Hohe Zuckerkonzentration bewirkt, entsprechend dem monomolekularen Verlauf der Rk., zunächst — bis zu etwa 0,5% — eine Zunahme der absoluten Menge an zerstörtem Zucker. Bei noch höherer — schon bei ca. 1% — ist die Glykolyse stark gehemmt. Auf den Kohlenhydratstoffwechsel beim Diabetes können daraus gewisse Schlüsse gezogen werden. (Biochem. Ztschr. **62**. 1—10. 7/5. [11/3.] Berlin. Urbankrankenh.) RONA.

N. E. Ossokin, *Zur Frage der Hypophyseolysine.* Das hypophyseolytische Serum, welches aus dem Blute von Hunden hergestellt ist, die mit dem hinteren Hypophysenlappen immunisiert waren, ruft eine starke Herabsetzung des Blutdrucks hervor. Das Serum der mit dem Vorderlappen vorbehandelten Tiere zeigte einen schwächeren und weniger andauernden Effekt. (Zentralblatt f. Physiol. **28**. 59—63. 18/4. [6/3.] Saratow. Lab. f. allgem. Pathol. d. kaiserl. NIKOLAI-Univ.) GUGGENHEIM.

D. M. Lawrow, *Zur Frage des Gehalts an Phosphatiden bei Rana temporaria unter dem Einfluß von äußeren Einwirkungen und Vergiftungen.* I. Mitteilung. Vf. bestimmte die Phosphatide, d. h. die Menge des P in den in Ä. und PAe. l. Anteilen des A.-Extrakts fein zerhackter Frösche (Rana temporaria), und zwar sowohl bei frischen, im Sommer gefangenen Tieren, als bei solchen, die mehr oder weniger lange gehungert, bezw. überwintert hatten. Es ergab sich, daß bei letzteren der Phosphatidgehalt abnimmt; nach ca. 7 Monate langem Überwintern betrug die Abnahme ungefähr 27%. (Biochem. Ztschr. **62**. 446—58. 14/5. [9/4.] Jurjew [Dorpat]. Pharmakol. Inst. d. Kais. Univ.) RIESSER.

L. Michaelis und **A. Kramsztyk**, *Die Wasserstoffionenkonzentrationen der Gewebssäfte.* Die Rk. des aus den Organen extrahierbaren Saftes ist nicht alkalisch, wie die des Blutes, sondern fast ganz genau neutral. Durch postmortale Säurebildung wird in den überlebenden Organen die Rk. ganz leicht sauer, am stärksten im quergestreiften Muskel. Aber auch bei Ausschaltung dieser postmortalen Säuerung in den Extrakten sofort gekochter Organe ist die Rk. niemals alkalisch. Der wahrscheinlichste physiologische Wert für die $[H^{\cdot}]$ der Gewebssäfte während des Lebens dürfte $1,5 \cdot 10^{-7}$ sein. (Biochem. Ztschr. **62**. 180—85. 11/5. [26/3.] Berlin. Urbankrankenh.) RONA.

R. Bernier, *Untersuchungen über die Kohlenhydrate des normalen Harns.* (Vgl. GRIMBERT u. BERNIER, Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 529; C. **1910**. I. 576.) Die weitere Unters. des Harns gesunder Personen auf die Ggw. von Kohlenhydraten hat folgendes ergeben. Der normale Harn enthält keine freie Glucose, und das ge-

ringe Reduktionsvermögen des Harns scheint durch eine kleine Menge von Glucuronsäure verursacht zu werden. Auf die Verbb. der letzteren S. ist auch die in der Regel vorhandene Linksdrehung des normalen Harns zurückzuführen. Das nach vorausgegangener Hydrolyse des normalen Harns durch SS. erhältliche Glucosazon scheint durch Invertzucker hervorgerufen zu werden. Die Zunahme des Reduktionsvermögens, der Rückgang der polarimetrischen Ablenkung nach links, die B. von Glucosazon nach der Einw. von Invertin auf den normalen Harn zeigen die Ggw. von freier oder gebundener Saccharose an. Das V. von Saccharose im normalen Harn ist häufig, wenn nicht konstant.

Zur Best. des einstweilen als Saccharose anzusprechenden Zuckers versetzt man 100 ccm Harn mit einigen Krystallen Thymol oder einem Tropfen Senföl u. teilt diese Harnmenge in 2 Portionen von je 50 ccm, von denen die eine einen Zusatz von 0,25 g Invertin erhält. Man läßt beide Portionen 48 Stdn. bei 33° stehen, versetzt sie mit einem Überschuß an PATEIN-DUFAUschem Reagens, neutralisiert sofort, läßt eine Stunde stehen, füllt auf 100 ccm auf, filtriert und entfernt das Hg durch Zn. Die Filtrate werden mit FEHLINGscher Lsg. sowohl nach der Restmethode, als auch nach dem BERTRANDschen Verf. titriert. Die Differenz zwischen den beiden Beststs. gibt das Gewicht an Invertzucker an, welches zu verdoppeln u., falls Umrechnung auf Saccharose gewünscht wird, mit 0,95 zu multiplizieren ist. — Die im normalen Harn gefundene Menge an Invertzucker scheint von der mehr oder minder großen Menge an aufgenommenem Rohrzucker abhängig zu sein. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 493—503. 16/5.) DÜSTERBEHN.

D. Ackermann, *Über das Verhalten der Betaine bei der Fäulnis.* Vf. unterwarf vier *Betaine: Trimethylserin, Trimethylglutaminsäure, Hexamethylornithin* und *Stachydrin* der Einw. von Saprophyten. Die Dauer der Fäulnis betrug 12—19 Tage. Aus den Verss. ergibt sich mit Sicherheit, daß die untersuchten Betaine der saprophytischen Zers. so gut wie vollständig widerstehen, also sowohl die bakterielle Abspaltung der Kohlensäure wie die des N durch die Methylierung verhindert wird. Eine Ausnahmestellung gegenüber den anderen Betainen nimmt das Glykokollbetain ein. Bei Anwendung von 2 g Chlorid wurden nach einer Fäulnis von 2 Wochen 0,95 g Chloraurat des Trimethylamins erhalten. Glykokoll hingegen besitzt gegen die Fäulniswirkung eine große Widerstandsfähigkeit. (Ztschr. f. Biologie **64** 44—50. 5/5. [28/2.] Würzburg. Physiol. Inst.) RONA.

Ernst Peschek, *Weitere Versuche über die stickstoffsparende Wirkung von Natriumacetat beim Wiederkäuer.* Die Zugabe von Natriumacetat zu einem Grundfutter wirkt beim Pflanzenfresser genau so N-sparend, wie es vom Vf. schon früher (Biochem. Ztschr. **52**. 275; C. **1913**. II. 597) beim Fleischfresser (Hund) gezeigt worden war. Die neuen Verss. sind an Hammeln angestellt. Sie ergeben, daß sowohl bei engem Nährstoffverhältnis (1 : 3), wie bei weitem, sowohl bei reichlichen, wie bei geringeren Mengen Eiweiß pro kg Körpergewicht, die Zugabe von Na-Acetat eine kräftige Diurese, verbunden mit einer nicht unbeträchtlichen Retention von Futter-Stickstoff, bewirkt. Vf. weist besonders darauf hin, daß auch bei der von GRAFE, sowie von ABDERHALDEN aufgefundenen N-Retention durch Verabreichung N-haltiger Salze der Wirkungsmechanismus wahrscheinlich der gleiche sei, wie bei der N-sparenden Wrkg. des Na-Acetats, also nicht notwendig auf dem N-Gehalt der Salze beruhe. (Biochem. Ztschr. **62**. 186—218. 2/5. [29/3.] Berlin. Zootechn. Inst. d. Kgl. Landwirtsch. Hochschule.) RIESSER.

Fr. Port und **Brunow**, *Der Einfluß des vegetativen Nervensystems auf das Blutbild.* Das Blutbild des Hundes wird sowohl durch parasympathikotrope Gifte

(Pilocarpin, Cholin, Veratrin, Atropin, Pituglandol?), wie auch durch sympathikotrope (Adrenalin, Morphin) beeinflußt. Ein direkter Antagonismus zwischen diesen pharmakologischen Giftgruppen besteht jedoch nicht. Eine Verminderung der Lymphocyten, bezw. ein Verschwinden der Eosinophilen erfolgt in gleicher Weise nach Injektion von parasympathikotropen, wie nach Injektion von sympathikotropen Giften. Auch As, Zimtsäure etc. haben einen ähnlichen Effekt. Da auch Histamin eine starke Verminderung der Eosinophilen und eine geringe der Lymphocyten bewirkt, so erscheint es möglich, daß die Änderung des Blutbildes nach Injektion verschiedener Gifte nicht eine direkte Folge dieser Substanzen ist, sondern von Eiweißabbauprodd. herrührt, die sich im Anschluß an die Wrkg. dieser Substanzen im intermediären Stoffwechsel in vermehrter oder pathologischer Form bilden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **76**. 239—56. 8/5. Göttingen. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Rudolf Dittler, *Über die Wirkung des Blutes auf den isolierten Dünndarm. I.* Im Unterschied zum defibrinierten Blute u. zum Serum, die fast immer stark erregend auf den isolierten Dünndarm wirken, kommt dem frisch aus der Arterie entnommenen Blute, solange es ungeronnen ist, keinerlei erregende Wrkg. auf den Darm zu. Erst mit dem Eintritt der Blutgerinnung setzt eine Erregung des Darmes ein. — Durch Adrenalin kann schon bei Konzentrationen von 1 : 20000000 die Erregungswrkg. des gerinnenden Blutes dauernd vereitelt werden. Über die chemische Natur der darmerregenden Substanzen des Blutes können noch keine Angaben gemacht werden; möglicherweise bilden sie sich erst bei der Gerinnung im Blute. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **157**. 453—70. 12/5. Leipzig. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Karl Dröge, *Einfluß der Milzexstirpation auf die chemische Konstitution des Tierkörpers.* Die an Meerschweinchen und Hunden ausgeführten Unterss. zeigen, daß durch Milzexstirpation während der Säugeperiode eine Aschenanreicherung des Körpers zu erzielen ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **157**. 486—500. 12/5. Tübingen. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

R. Arima, *Über Spontanerholung des Froschherzens bei unzureichender Kationenspeisung.* Die Verss. zeigen, daß Froschherzen mit RINGERscher Lsg. ohne Ca oder ohne K oder ohne beides gefüllt, sich spontan erholen. Die Ursache dieser Erholung liegt in der Abgabe der genannten Stoffe an die Füllungslsg. Beim Ca-Mangel wird die Herztätigkeit von vornherein maximal beeinträchtigt, u. die Erholung tritt erst allmählich ein; bei K-Mangel zeigt sich von vornherein keine wesentliche Beeinträchtigung. Die Tatsache, daß die Erholung eintritt, nicht solange die Ionen im Herzen selbst enthalten sind, sondern erst wenn sie in der Füllungslsg. physiologisch nachweisbar sind, drängt zu der Annahme, daß sie durch irgendeine Oberflächenwrkg. die Herzzellen beeinflussen und dadurch wirken. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **157**. 531—40. 19/5. Graz. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

V. O. Sivén, *Über den Purinstoffwechsel des Menschen. 3. Mitteilung. Zur Frage der Spaltung der Purinkörper im Verdauungskanale.* Die Unterss. sprechen dafür, daß der Verlust (etwa 50%), den die exogenen Purine auf ihrem Wege durch den menschlichen Organismus erleiden, schon im Verdauungskanal hauptsächlich durch die Einw. der Darmbakterien stattfindet. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **157**. 582—86. 19/5. Helsingfors.) RONA.

E. Starkenstein, *Untersuchungen über die Magnesiumnarkose. I.* Zur Entscheidung, ob der *Angriffspunkt der Mg-Salze* zentraler oder peripherer Natur ist,

wurden an Kaninchen Kombinations- und antagonistische Versuche ausgeführt. Campher, welcher die zentrale Paraldehyd- und Chloralnarkose antagonistisch beeinflußt, zeigt keine Wrkg. auf die Mg-Narkose. Physostigmin hat einen stimulierenden Effekt auf die Mg-Narkose, gleich wie auch die periphere Curarelähmung, die Paraldehyd- und Chloralnarkose bleiben unbeeinflußt. Physostigmin ruft bei Kaninchen, die durch Curare gelähmt sind, ebenso wie bei normalen, Muskelschwirren hervor, nicht aber bei Mg-gelähmten oder paraldehyd- oder chloralnarkotisierten. Phenol ruft in kleinen Dosen ebenso wie bei normalen Kaninchen bei curarisierten Muskelschwirren und Zittern hervor, nicht aber bei den durch Mg gelähmten oder durch Paraldehyd narkotisierten. — Unterwirksame Dosen von Curare und Ä. kombinieren sich ebenso wie unwirksame Dosen von Mg u. Ä. u. erzeugen komplette Narkose. Nach diesen Befunden ist es nicht möglich, die Magnesiumnarkose als eine nur zentrale oder nur periphere Lähmung zu deuten. Vielmehr erscheinen alle Teile des Nervensystems durch die Mg-Ionen in ihrer Erregbarkeit herabgesetzt. Die Verss. beweisen auch für die anderen Gifte, daß die Wrkg. nie ausgesprochen peripher oder zentral ist, und daß auch bei vorwiegend peripherer Wrkg. (Curare) eine zentrale Lähmung in Betracht zu ziehen ist. — Die von GATES und MELTZER (Zentralblatt f. Physiol. **27.** 1169; C. **1914.** I. 1595) beschriebene Vertiefung der Mg-Narkose durch Oxalate ist vom Vf. schon früher (Wien. klin. Wchschr., Juli 1913) dargetan worden. (Zentralblatt f. Physiol. **28.** 63—70. 18/4. [23/3.] Prag. Pharmakol.-pharmakognost. Inst. d. deutschen Univ.)
GUGGENHEIM.

J. N. Langley, *Der Antagonismus von Curare und Nicotin im Skelettmuskel.* In Froschmuskelverss. wird einerseits der Antagonismus von Nicotin und Curare am gestreiften Muskel näher studiert, andererseits neue Beweise erbracht für die Ansicht, daß diese beiden Gifte ihre toxische kontrahierende Wrkg. durch Beeinflussung der neuralen Region des Muskels und nicht durch eine Wrkg. auf die Nervenendigungen entfalten. (Journ. of Physiol. **48.** 73—108. 31/3. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Otto Nitsche, *Über das Verhalten des Asparagins, des Phenylurethans und des Äthylenallophansäuremethylesters im Phlorrhizindiabetes.* Vf. beobachtete nach Darreichung von *l-Asparagin*, *Phenylurethan* und *Äthylenallophansäuremethylester* an phlorrhizindiabetische Hunde die B. von *Dextrose*, die im Harn ausgeschieden wurde. Berechnet man die vom Vf. aus *Asparagin* erhaltenen Zuckermengen als „Extrazucker" nach LUSK, so sprechen die Verss. des Vf. nach seiner Meinung für eine Umwandlung von 3 C-Atomen des Asparagins in Dextrose. — Die Darreichung des *Phenylurethans* (Euphorin) führte in einer Dosis von 3 g beim phlorrhizindiabetischen Hunde zum Tode, während eine Dosis von 1 g eine Senkung der Zuckerausscheidung am Versuchstage hervorrief. — *Äthylenallophansäuremethylester* (siehe nebenstehende Formel) von **Nußhag** im chemischen Inst. der Tierärztl. Hochschule Berlin aus Äthylendiisocyanat u. Methylalkohol dargestellt. In W. und A. l. Krystalle. Kochen mit Alkalien spaltet in CO_2 und cyclischen Äthylenharnstoff, wird durch Natriumhypobromit nicht zerlegt. In Dosis von 10 g keine Narkose. Beim phlorrhizinvergifteten Hunde erfolgte eine Extrazuckerausscheidung, die als Ausschwemmung anzusehen ist (Beitr. Phys. **1.** 53—89. 31/3. Berlin. Physiolog. Inst. der Kgl. Tierärztl. Hochschule. [Direktor: M. CREMER].)
FRANCK.

$$\begin{array}{l} CH_2-N-COOCH_3 \\ \quad\;\; | \quad\;\; >CO \\ CH_2-NH \end{array}$$

Bruno Warkalla, *Über die Entstehung von Dextrose aus der Glutaminsäure beim Phlorrhizindiabetes.* Die Verabreichung der *Glutaminsäure*, die aus dem Gliadin des Weizenmehles, und zwar in Form von „Dr. KLOPFERS Lecithin-Eiweiß" dar-

gestellt wurde, an mit Phlorrhizin vergiftete Hunde führte zu einer Ausscheidung von *Dextrose* im Harn. Die Berechnung des „Extrazuckers" aus den D : N-Verhältnissen läßt nicht sicher entscheiden, ob die Glutaminsäure mit 2 C-Atomen, wie es CREMER gelegentlich geäußert hat, oder mit 3 C-Atomen im Sinne LUSKs (Amer. Journ. Physiol. **22**. 175; C. **1908**. II. 719) in Zucker umgewandelt wird. (Beitr. Phys. **1**. 91—112. 25/4. Physiolog. Inst. Tierärztl. Hochschule Berlin. [Direktor: M. CREMER].) FRANCK.

Karl Steinhausen, *Über das Verhalten einiger Amidsubstanzen im Phlorrhizindiabetes.* Es wurde *Succinimid*, *Succinamid* u. *Acetamid* an in konstantem Phlorrhizindiabetes befindliche, zum Teil fastende Tiere verabreicht, um die Beeinflussung der Zuckerausscheidung festzustellen. Die Verss. mit Succinimid am Karenzkaninchen ergaben kein klares Resultat, während beim Karenzhunde unzweifelhaft „Extrazucker" nach LUSK erhalten wurde. — Bei der Verabreichung von 40 g *Acetamid* wurden rund 30 g innerhalb der drei nächsten Tage unverändert im Harn wieder ausgeschieden, während nur ca. 10 g im Stoffwechsel eine Rolle spielen. Ob der entstandene Extrazucker aus einer Glykoneogenie aus dem Acetamid herrührt, läßt Vf. offen. — Die Verabfolgung von *Succinamid* führt zu einer Störung des normalen Phlorrhizindiabetes und läßt daher eine Aufklärung über seine zuckerbildende Wrkg. nicht zu. (Beitr. Phys. **1**. 113—142. 25/4. Physiol. Inst. Tierärztl. Hochschule Berlin. [Direktor: M. CREMER].) FRANCK.

Bruno Brunacci, *Über das Anpassungsvermögen von Amphibien an die sie umgebende Flüssigkeit durch Veränderung des osmotischen Druckes ihrer Körperflüssigkeiten: Bedeutung der Lymphgefäße und der Harnblase.* I. Mitteilung. Die vorliegenden Verss. des Vfs. wollen die Grenze der ertragbaren Konzentration von Salzlsgg. auf darin gehaltene Frösche erforschen. Als Versuchstiere dienten je 5 ausgewachsene Exemplare von Rana esculanta, als Versuchslsg. RINGERsche Lsg. mit steigendem NaCl-Gehalt (9—15‰). Dauer des Vers. je 3—5 Tage. Es ergab sich, daß eine NaCl-Konzentration von 10‰ ohne Schaden ertragen wird, bei 11 und 12‰ begann das Absterben am zweiten Tage, bei 13‰ waren nach 24 Stdn. alle Versuchstiere eingegangen, bei 14 und 15‰ innerhalb des ersten Tages. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. I. 512—18. 5/4. Siena. Physiol. Inst.) GRIMME.

Taknzo Sakai, *Über die Wirkung einiger Anionen auf den isolierten Froschventrikel.* Der Einfluß der verschiedenen Anionen auf die Kontraktionsstärke des isolierten Froschventrikels entspricht der von SCHWARZ für die Restitutionswrkg. am ermüdeten Skelettmuskel gefundenen Reihe. Die Kontraktionshöhe nimmt vom Jodid über das Bromid, Nitrat, Chlorid, Acetat, Sulfat, Tartrat bis zum Citrat hin ab. Das Lactat erzeugt, wenn es auf das Chlorid folgt, nur eine vorübergehende Abschwächung der Kontraktionen, welcher eine Rückkehr zur früheren Kontraktionsstärke nachfolgt. Die Schlagfrequenz wird durch Jodid, Bromid u. Nitrat gegenüber dem Chlorid von Anfang an, vom Sulfat nach einer geringeren anfänglichen Hemmung erhöht. Das Acetat, Lactat, Tartrat u. Citrat setzen die Schlagfrequenz von Anfang an herab, das Citrat am stärksten. Die Hemmungswrkg. der Extrasystolen wird im allgemeinen durch jene Salze, die die Frequenz erhöhen, etwas herabgesetzt. Jene Salze, die die Schlagfrequenz erniedrigen, bringen die im 1‰ NaCl-Gemisch verloren gegangene Hemmungswrkg. der Extrasystolen wieder zum Vorschein. Weitaus am stärksten wirken in dieser Beziehung das Citrat und das Lactat (gärungs- und fleischmilchsaures Natrium gleich). Ähnlich, nur nicht ganz so sicher wie Citrat u. Lactat, wirkt auch das Chlorat. Das Ergebnis weist auf

die mögliche Bedeutung der intermediär im Herzmuskel gebildeten Milchsäure für die Hemmungswrkg. der Extrasystolen hin. Der Unterschied in der Wrkg. der untersuchten anorganischen Anionen auf den Froschventrikel ist (mit Ausnahme vom Sulfat) verhältnismäßig gering. Die Chloride der RINGERschen Lsg. lassen sich z. B. ohne Schaden für das Herz vollständig durch Nitrate ersetzen. (Ztschr. f. Biologie **64**. 1—43. 5/5. [20/2.] Königsberg i. Pr. Physiol. Inst.) RONA.

Kj. Otto af Klercker, *Untersuchungen über die Einwirkung der Opiumalkaloide auf gewisse Hyperglykämien.* Die Beeinflussung des Blutzuckergehaltes, bezw. der Glucosurie durch die Opiumalkaloide wurde nach der BANGschen Mikromethode systematisch untersucht. Tinctura opii, Kaninchen rectal oder oral verabfolgt, bewirkte in Dosen bis zu 5 ccm keine wesentliche Änderung der Blutzuckermenge. Subcutane Injektion von Pantopon blieb bis zu 50 mg ohne Wrkg., darüber hinaus trat geringe Steigerung der Blutzuckerwerte ein. Ähnlich wirkten wiederholt Injektionen kleinerer Mengen. Die durch Adrenalin bewirkte Hyperglykämie wird durch Zufuhr von Opiumalkaloiden nur in wenigen Fällen um ein geringes erniedrigt, von einer sicheren Hemmung ist jedenfalls nicht die Rede; ebensowenig wird die Glucosurie nach Adrenalin beeinflußt. Auch die nach Piqûre eintretende Hyperglykämie und Glucosurie läßt sich durch Opiumalkaloide nicht sicher beeinflussen. Merklich ist die hemmende Wrkg. dagegen bei der alimentären Zuckervermehrung in Blut u. Harn. Weniger deutlich nach Tinctura opii, ist sie nicht unerheblich bei Injektion von Pantopon. Die Hyperglykämie kann unter Umständen fast ganz unterdrückt sein, und sie ist stets in ihrem zeitlichen Verlauf wesentlich verzögert und herabgesetzt. Als Ursache ist vielleicht der bekannte verzögernde Einfluß der Opiumalkaloide auf die Entleerung des Magens zu betrachten. (Biochem. Ztschr. **62**. 11—42. 7/5. [14/3.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

F. Haffner und **A. Nagamachi**, *Zur physiologischen Wirksamkeit von Organextrakten.* Vff. geben folgende Zusammenfassung ihrer Untersuchungsergebnisse. Es wurden an verschiedenen physiologischen Objekten die Wrkgg. von wss., mit A. gefällten Extrakten aus Schilddrüsen und Ovarien vom Rind und ihrer durch Ausschüttlung mit Ä. gewonnenen äth. und wss. Fraktionen geprüft und auf bestimmte Bestandteile der Extrakte zurückzuführen gesucht. Am isolierten Uterus von Meerschweinchen wirken die Gesamtextrakte beider Organe in gleicher Weise tonussteigernd und kontraktionserregend. Die äth. Fraktionen wirken genau so. Die wss. Fraktionen zeigen, besonders deutlich am Rattenuterus, eine entgegengesetzte Wrkg., wirken also tonusherabsetzend und kontraktionshemmend. Ein Vergleich mit der Wrkg. der Seifen höherer Fettsäuren macht es, wie Vf. meint, höchstwahrscheinlich, daß die Wrkg. der äth. Fraktionen lediglich auf ihrem Gehalt an Fettsäuren, bezw. deren Seifen beruht. Die Wrkg. der wss. Fraktionen wird auf die Gegenwart proteinogener Amine zurückgeführt. Die Wrkg. der Extrakte auf Blutdruck und Atmung ist bei Katzen und Kaninchen verschieden. Die Gesamtextrakte sind bei beiden Tieren in hohen Dosen wirkungslos; bei Katzen ist es auch die äth. Fraktion, während sie bei Kaninchen schon in geringen Mengen Tod durch Atemstillstand bedingt. Die wss. Fraktionen wirken bei Katzen herabsetzend auf den Blutdruck, bei Kaninchen sind sie ohne Wrkg. Die Gefäße des Kaninchenohres werden durch die wss. Fraktionen verengert. An ausgeschnittenen Arterienstreifen vom Rind bewirken die Gesamtextrakte Kontraktion.

Wesentlich erscheint die Tatsache, daß die Extrakte von Schilddrüsen einerseits, von Ovarien andererseits sich in allen Fällen gleich verhalten, daß also von einer organspezifischen Wrkg. nichts zu merken ist. Vff. glauben, daß die wirk-

samen Substanzen erst bei der Herst. der Extrakte ihre Aktivität erlangen. (Biochem. Ztschr. **62**. 49—57. 7/5. [14/3] München. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Arno Lehndorff, *Über die Wirkung des Jods auf den Kreislauf. Nebst einem Anhang über die Wirkung der Bromsalze auf den Kreislauf.* Intravenöse Zufuhr von isotonischen NaJ-Lsgg. ergab in Verss. an Katzen als Hauptwrkg. des J auf den Kreislauf eine verhältnismäßig lang andauernde Erhöhung beider Herzkammern, was eine Beschleunigung der Blutzirkulation u. eine Tendenz zur Blutdrucksteigerung zur Folge hat. Letzterer Umstand läßt das J bei gewissen Fällen von Arteriosklerose kontraindiziert erscheinen, während die erstere Tatsache die günstige Wrkg. des J bei gewissen chronischen Infektionskrankheiten erklärt. NaBr hat bei kurzdauernder Einw. keinen Einfluß auf Blutdruck, Pulsfrequenz und Kontraktionszustand der Gefäße. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **76**. 224—38. 8/5. Prag. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

K. Fromherz, *Phenylurethanderivate als Lokalanaesthetica. Ein Beitrag zur Differenzierung der lokalanästhetischen Wirkungsarten und zur Frage der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung.* In den Kupplungsprodd. der Arylcarbaminsäuren mit Diäthylaminoäthanol (DRP. 272529; C. **1914**. I. 1534) wurden salzbildende, in W. l. Verbb. vom physiologischen Charakter des *Phenylcarbaminsäureäthylesters* (*Phenylurethans*) erwartet also narkotisierende, für subcutane oder intravenöse Injektion in wss. Lsg. geeignete Mittel. Es zeigte sich jedoch, daß durch Ersatz des Äthyls durch Diäthylaminoäthyl die Verbb. vollständig Alkaloideigenschaften erhielten u. statt Hypnotica wie das Phenylurethan Krampfgifte wie das Cocain darstellten. Die narkotischen, phenylurethanähnlichen Eigenschaften zeigten sich am meisten noch bei intravenöser Injektion, bei Mäusen deutlicher als bei Kaninchen, am wenigsten bei Katzen. Das Fehlen der Schlafwirkung bei diesen Urethanen zeigt, daß vielfach nicht eine in einem Molekül vorhandene Gruppe für die physiologischen Eigenschaften von Substanzen maßgebend ist, sondern daß das Molekül als Ganzes mit den von seiner Konstitution abhängigen physikalischen Eigenschaften die physiologischen Wrkgg. einer Substanz beherrscht.

Vf. untersuchte die Verbb.: *Phenylcarbaminsäurediäthylaminoäthylester*, $C_6H_5NH \cdot COO \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (I.), *Phenylmethylcarbaminsäurediäthylaminoäthylester*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot COO \cdot C_2H_4N(C_2H_5)_2$ (II.), *Phenyläthylcarbaminsäurediäthylaminoäthylester*, $C_6H_5N(C_2H_5) \cdot COO \cdot C_2H_4N(C_2H_5)_2$ (III.), *Phenylpropylcarbaminsäurediäthylaminoäthylester*, $C_6H_5N(C_3H_7) \cdot COO \cdot C_2H_4N(C_2H_5)$ (IV.), *Tetrahydrochinolin-N-carbonsäurediäthylaminoäthylester*, $<^{C_6H_4}_{C_3H_6}>N \cdot COO \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (V.), *Diphenylcarbaminsäurediäthylaminoäthylester*, $(C_6H_5)_2N \cdot COO \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (VI.), *Phenylcarbaminsäureester des Ekgoninmethylesters*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot COO \cdot (C_{10}H_{14}O_2N)$ (VII.), *Chlormethylat des Kondensationsproduktes aus Dimethyloxyisobuttersäuremethylester und Phenylisocyanat* (VIII.), *p-Äthoxyphenylcarbaminsäurediäthylaminoäthylester*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COO \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (IX.), *p-Carboxäthylphenylcarbaminsäurediäthylaminoäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COO \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (X), *p-Aminophenylcarbaminsäurediäthylaminoäthylester*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COO \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (XI.), *Urethannovocain*, $C_2H_5OOC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (XII.), *Carboxäthyl-p-aminophenylcarbaminsäurediäthylaminoäthylester*, $C_2H_5OOC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COO \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (XIII.), *Benzylcarbaminsäurediäthylaminoäthanolesterchlorhydrat*, $C_6H_5CH_2 \cdot NH \cdot COO \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (XIV.), *Homobenzylcarbaminsäurediäthylaminoäthanolesterchlorhydrat*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COO \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (XV.), *Phenylglycindiäthylaminoäthanolesterchlorhydrat*, $C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ (XVI.), — an Mäusen, Katzen, Kaninchen auf Toxizität bei subcutaner und intravenöser Einverleibung. Die cocainähnlichen,

lokalanästhesierenden Eigenschaften wurden einerseits durch Messung der Leitungsanästhesie nach BIBERFELD und POTOTZKY (Arch. intern. de Pharm. et Therapie 12. 129) andererseits durch Untersuchung der Wirkung auf den Nervenendapparat (Anästhesierung den Kaninchencornea nach v. FREY u. RIESOW, Ztschr. f. Psychol. u. Physiol. der Sinnesorgane 20. 126) und durch Anästhesierung der Froschhaut nach GRADENWITZ (Med. Dissertation, Breslau 1898) bestimmt.

Bezüglich der Ergebnisse bei den einzelnen Verbb. muß auf das Original verwiesen werden. Die verschiedenen Präparate erwiesen sich auf die Kaninchencornea und die sensiblen Nerven der Froschpfote in denselben Konzentrationen wirksam, während für die Wrkg. auf den sensiblen Nervenstamm (Ischiadicus) ganz andere Konzentrationen und auch eine andere Reihenfolge in der Wirksamkeit in Betracht kommt. Die großen Unterschiede berechtigen zur Unterscheidung der Anaesthetica in Schleimhautanaestheticis u. Leitungsanaestheticis. Die erstere Gruppe besitzt eine besondere Konzentrationsfähigkeit an den freien Achsenzylindern und an den Nervenenden. Die letztere Gruppe zeigt eine vorzugsweise Affinität zu den markhaltigen Nervenscheiden. Die Ursache des Unterschiedes müßte in Permeabilitäts- und Löslichkeitseigenschaften der Membranen gesucht werden. Durch Steigerung der Spezifität für den Nervenstamm müßte man zu einen idealen Leitungsanaestheticum gelangen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 76. 257—302. 8/5. Freiburg i. Br. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

G. Schwenker, *Über Dauerverkürzung quergestreifter Muskeln, hervorgerufen durch chemische Substanzen.* Mehr oder weniger beträchtliche Kontrakturen des quergestreiften Muskels können in der Regel durch eine Reihe (im Original aufgezählter) Säuren, Basen, Alkohole, Salze, ferner durch Chlf., Ä., Galle, Methylglyoxal, Methylimidazol, Glykolaldehyd, Muskelpreßsaft hervorgerufen werden. Nicht kontraktionserregend wurden gefunden: CO_2, Mannit, Erythrit, Traubenzucker, Dioxyaceton, Glycerinaldehyd, Taurin, Glykokoll. — Das $H^{\cdot}$-Ion ist nicht allein für die Säurekontraktur maßgebend. — Säuren und Basen dringen schnell in die Muskelfasern ein. — Neben der kontrakturerregenden Wrkg. zeigt sich eine narkotische Wrkg., nicht nur bei den Alkoholen, sondern auch bei den höheren Fettsäuren. Die Alkohole wirken in folgender Reihenfolge: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amylalkohol, und zwar in ähnlicher Abstufung, wie die Oberflächenaktivität zunimmt. Über weitere Einzelheiten, namentlich über das Wesen der Muskelkontraktur, vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 157. 371—452. 12/5. Kiel. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

W. A. Swetschnikow, *Über die verschiedenen Bedingungen der Adrenalinwirkung auf die peripherischen Gefäße.* Die durch das *Adrenalin* bewirkte Verengerung der Gefäße kommt bei hohem Druck in demselben Maße zur Geltung, wie auch bei normalem Druck. Der Unterschied in der Intensität u. in der Dauer der Verengerung der Gefäße bei den einzelnen Adrenalindurchleitungen ist am meisten durch die rasche Zerstörung des Adrenalins in der LOCKEschen Fl. bedingt. Der Zusatz von geringen Quantitäten von Blutserum zur Adrenalinlösung schützt die letztere vor Zerstörung bei längerem Stehen und selbst bei Erwärmung der Lösung. — Die vasokonstriktorische Wirkung des Adrenalins läßt mit der Zunahme der Temperatur der durchfließenden Lösung allmählich nach. — Sämtliche vom Vf. untersuchten Adrenalinpräparate besitzen im großen u. ganzen die gleiche Wrkg. auf die Gefäße. β-Imidazoläthylamin unterscheidet sich in bedeutendem Maße vom Adrenalin durch seine Haltbarkeit in Lsgg. u. durch seine bedeutendere und andauernde Wrkg. auf die Gefäße. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 157. 471—85. 12/5. St. Petersburg. Pharmak. Lab. d. milit.-med. Akad.) RONA.

N. P. Krawkow, *Über die Wirkung der Gifte auf die Kranzgefäße des Herzens.* Das *Adrenalin* bewirkt keine bemerkbare Verengerung der Kranzgefäße des Herzens u. ruft in der Mehrzahl der Fälle sogar eine Erweiterung derselben hervor. Kaffein und Theobromin bewirken eine deutliche Erweiterung der Herzgefäße. Histamin, Tyramin, Nicotin, Pilocarpin und Barium verengern die Kranzgefäße des Herzens. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **157**. 501—30. 19/5. St. Petersburg. Pharm. Lab. an d. milit.-med. Akad.) RONA.

E. Sieburg, *Ist Terpentinöl ein Antidot bei der Phosphorvergiftung, wenn der Phosphor bereits resorbiert ist?* Zur Prüfung der Annahme, die B. der pinolunterphosphorigen S. $PO(OH)\cdot C_{10}H_{16}O$ (vgl. Biochem. Ztschr. **43**. 288; C. **1912**. II. 1478) sei die Ursache der *entgiftenden Wirkung des Terpentinöls bei der P-Intoxikation*, injizierte Vf. P in 0,5%ig. Olivenöl-Lsg. in letaler Dosis subcutan u. suchte durch gleichzeitige subcutane Eingabe von Pinen, bezw. von an der Luft verändertem peroxydhaltigem Pinen die Giftwrkg. des P zu paralysieren. Es konnte kein nennenswerter Erfolg festgestellt werden, auch nicht, wenn die Tiere in O-Atmosphäre verbracht wurden. Auch in vitro ließ sich beim Zusammenbringen von P mit Organbrei und Terpentinöl bei 40° keine P-bindende Fähigkeit des Terpentinöls demonstrieren. Die Körpersubstanz besitzt danach eine größere Affinität zum P als die Terpene. (Arch. internat. de Pharmacodyn. et de Thér. **14**. 123—34. Rostock. Inst. f. Pharmakol. u. physiol. Chemie. Sep. v. Vf.) GUGGENHEIM.

J. Voigt, *Untersuchungen über die Verteilung und das Schicksal des kolloidalen Silbers im Säugetierkörper.* I. Mitteilung. Als Einleitung zu den physiologischen Verss. berichtet Vf. über Messungen der Teilchengröße einer Reihe von technischen Präparaten des kolloidalen Ag und über Verss. zur Feststellung des besten Stabilisierungsverf. für konzentriertere Lsgg., besonders gegenüber der ausflockenden Wrkg. physiologischer NaCl-Lsg., Ringerlsg. und des Plasmas. Die Teilchengröße, auf Grund von Zählungen im Ultramikroskop berechnet, betrug für die verschiedenen Präparate zwischen 14,2 u. 26,7 $\mu\mu$. Zur Stabilisierung hat sich eine Lsg. am besten bewährt, die aus 1 Tl. C-Silber (der chemischen Fabrik von HEYDEN, Radebeul) auf 4 Tle. dest. W. und 10 Tln. einer 0,5%ig. Gelatinelsg. besteht; Gummilsg. ist für diesen Zweck nicht brauchbar. (Biochem. Ztschr. **62**. 280—94. 2/5. 3/4. Göttingen.) RIESSER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Gabriel Bertrand, *Kann Silber in einer geeigneten Konzentration das Wachstum des Aspergillus niger anregen?* Um den bemerkenswerten Einfluß geringer Mengen gewisser Elemente, wie Fe, Mn, Zn, B, auf die Entw. der Pflanzen zu erklären, betrachten gewisse Forscher diese Elemente nicht als physiologisch wirkende Stoffe, sondern als giftig wirkende Fremdkörper, die in sehr geringen Mengen eine das Wachstum der Pflanze anregende Wrkg. äußern. Kulturverss. mit Aspergillus niger in RAULINscher Nährlsg., der wechselnde Mengen von $AgNO_3$ zugesetzt wurden, haben ergeben, daß der schädliche Einfluß dieses Salzes auf das Myceliumwachstum des Aspergillus bis zu einer Verdünnung von 0,0001 g Ag pro l Nährlsg. fühlbar ist, und daß bei zunehmender Verdünnung eine anregende Wrkg. des Ag auf das Wachstum des genannten Pilzes nicht eintritt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1213—16. [27/4.*].) DÜSTERBEHN.

M. Javillier, *Nützlichkeit des Zinks für das Wachstum des Aspergillus niger (Sterigmatocystis nigra V. Tgh.), kultiviert in hohen Flüssigkeitsschichten.* (Vgl.

LEPIERRE, C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 67; C. 1914. I. 906.) Nach neueren Verss. des Vfs. äußert das Zn in Nährlsgg. von großen Schichthöhen, bei welchen das Verhältnis des Volumens zur Oberfläche den Wert 2 übersteigt (3,9—6,7), einen ebenso günstigen Einfluß auf das Wachstum des Aspergillus niger, als in Nährlsgg. von geringer Schichthöhe. Der Wert des Zn als physiologischer Katalysator bleibt also bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1216—19. [27/4.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Mayer, *Bildung von Saligenin aus Salicylaldehyd durch Hefe.* Aus einem Gärungsgemisch von 10%ig. Rohrzuckerlsg. mit einer bestimmten obergärigen Heferasse unter Zusatz von *Salicylaldehyd* ließ sich eine geringe Menge reinen *Saligenins* isolieren. Die Gärung wurde zwar durch den Aldehyd stark gehemmt, ließ sich aber durch wiederholten neuen Zusatz von Hefe und Rohrzucker einige Tage in Gang halten. Lebende u. gärende Hefe vermag also auch die Reduktion des Salicylaldehyds zum entsprechenden Alkohol auszuführen. (Biochem. Ztschr. 62. 459—61. 14/11. [31/3.] Berlin-Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. exper. Therapie.) RIESSER.

Paul Mayer, *Beitrag zur Frage der Kohlensäurebildung durch die Organe.* Verd. Lsgg. von *Oxalessigsäure* spalten beim Stehen im Brutschrank unter O_2-Abschluß und bei Ggw. von Toluol rund die Hälfte derjenigen CO_2-Menge ab, die beim vollständigen Zerfall zu Brenztraubensäure frei werden sollte. Läßt man dieselben Lsgg. dagegen unter antiseptischen Bedingungen (Toluol) und ebenfalls ohne O_2-Zufuhr mit steril entnommenen Organen stehen, so verläuft die Ketonspaltung vollständig, und es wird mindestens so viel CO_2 frei, als dem Übergang in Brenztraubensäure entspricht; die Organe allein entwickeln unter diesen Versuchsbedingungen höchstens Spuren von CO_2. Im Hinblick auf die Vorgänge der anoxybiotischen CO_2-B. des lebenden Organismus kommt diesen Beobachtungen biologisches Interesse zu. (Biochem. Ztschr. 62. 462—69. 14/5. [31/3.] Berlin-Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. exper. Therapie.) RIESSER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. Thöni und H. Geilinger, *Über Raumdesinfektionsversuche mit dem apparatlosen Formalin-Permanganatverfahren nach Doerr und Raubitschek.* (Vgl. THÖNI, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 315; C. 1913. II. 1817.) Bei dem Verf. geht wahrscheinlich folgende Umsetzung vor sich:

$$4KMnO_4 + 3HCOH + H_2O = 4MnO(OH)_2 + 2K_2CO_3 + CO_2.$$

Die dabei freiwerdende Wärme dient zur Verdampfung des überschüssigen Formaldehyds u. W. Es wurde mit dem Verf. annähernd die gleiche keimtötende Wrkg. erreicht, wie mit dem Breslauer Verf. (FLÜGGEscher App.). (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 5. 93—123. Bern. Schweiz. Gesundheitsamt.) RÜHLE.

Th. Bokorny, *Einige orientierende Versuche über die Behandlung der Samen mit Giften zum Zwecke der Desinfektion.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 50. 1. 49; C. 1913. I. 1824. 1825.) Die Verss., eine geeignete Methode der Desinfektion pflanzlicher Samen zu finden, die bei völlig erhaltener Keimungsfähigkeit die Entw. von Pilzen verhindert, führten zu folgenden Resultaten. Als geeignet sind zu empfehlen: ½ Min. lange Behandlung der Samen mit kochend heißer 0,1%ig. $CuSO_4$-Lösung; ½ Min. lange Behandlung mit kochender 1%ig. Essigsäure; 1 Min. lange Einw. vos 96%ig. A. bei 15°, oder ½ Min. langes Kochen mit A.; ½ Min. dauernde Be-

handlung mit 1%ig. sd. Krystallsodalsg.; alkoh. KOH bei 1 Min. dauernder Einw. bei 15°; alkoh. HCl bei $^1/_2$ Min. u. gewöhnlicher Temp.

Schädigend wirkten: Einw. höherer $CuSO_4$-Konzentrationen, oder Verlängerung der Einw. niederer Konzentrationen; Permanganatlsg. von 0,1% bei Siedetemp.; Kochen mit W. während 2 Min.; alkoh. Formaldehydlsg. (50 ccm 25—30%ig. Formaldehydlsg. + 50 ccm 96%ig. A.) bei gewöhnlicher Temp. während 1 Min.; 10%ig. alkoh. Carbollsg. bei 1 Min. u. Zimmertemp.; Eisessig während $^1/_2$ Min. bei gewöhnlicher Temp. (Biochem. Ztschr. **62**. 58—88. 7/5. [18/3.].) RIESSER.

L. A. Rogers und **Arnold O. Dahlberg**, *Der Ursprung einiger Streptokokkenfunde in Milch.* Streptokokkeninfektionen von Milch können begründet sein durch Eutererkrankungen der Kühe, durch Verunreinigung mit Kot, durch Belecken der Euter durch die Kühe usw. Die Vff. haben zahlreiche Reinkulturen gezüchtet aus Milch euterkranker Kühe, aus Kuhkot, Kuhspeichel u. von den Eutern. Aus den damit ausgeführten, näher beschriebenen Verss., betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß, ergibt sich, daß das Verhalten und das mkr. Bild der Kulturen keinen Schluß auf die Ursache der Infektion zuläßt, höchstens sei erwähnt, daß die Euterkulturen mehr zur Kettenbildung neigen als die anderen. Alle verflüssigten Gelatine u. bildeten S. aus Kohlenhydraten u. Glycerin. Näher identifizieren ließ sich nur *Streptococcus pyogenes.* (Journ. Agric. Research **1**. 491—511. 5/5. [25/3.] Washington. Dairy division, Bureau of Animal Industry. Sep. v. d. Vff.) GRIMME.

Marcel Bornand, *Untersuchungen über die pflanzlichen Parasiten der Hühnereier.* Von allen Verff. zur Unters. von Eiern liefert das Durchleuchtungsverf. die besten Ergebnisse (vgl. BEHRE u. FRERICHS, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 38; C. **1914**. I. 1297). Vf. bespricht zunächst die einschlägige Literatur u. anschließend seine Unterss., die sich erstreckten: 1. auf Eier, die sich beim Durchleuchtungsverf. als anormal erwiesen, 2. auf irgendwie konservierte, nach dem Durchleuchtungsverf. normal erscheinende Eier u. 3. auf frische Eier. Die Unterss. ergaben: 1. Alle Eier, die sich beim Durchleuchtungsverf. anormal erwiesen, enthielten Keime. Am meisten wurde in faulen Eiern Bacterium Proteus vulgaris angetroffen. — 2. 58% der frischen Eier enthielten Keime. — 3. Mit Kot beschmutzte Eier enthielten verschiedene Bakterien u. Hyphomyceten (B. coli, fluorescens liqu., paratyphi B., pneumoniae, Cladosporium herbarum) im Innern. Das Eindringen der Parasiten in das Ei wird bedingt durch deren Beweglichkeit u. die Feuchtigkeit der Umgebung. — 4. Die in den Eiern enthaltenen Bakterien wurden durch Kochen der Eier während 3 u. 5 Min. in sd. W. nicht abgetötet. — 5. Die baktericide Wrkg. des Weißen der Eier war außerordentlich schwach u. zeigte sich nach etwa 3 Wochen nur bei einigen Keimen. — 6. Das Eigelb wurde durch die Bakterien am meisten verändert; durch gewisse Bakterien wurde es völlig verflüssigt unter B. S-haltiger Verbb. Die Hyphomyceten gaben niemals Anlaß zu Veränderungen des Eiinhaltes, sie fanden sich hauptsächlich an der inneren Seite der Schale. — 7. Durch Trockenheit und Reinlichkeit in den Hühnerställen u. sorgfältige Behandlung der Eier sind fast alle Möglichkeiten für das Befallenwerden der Eier mit pflanzlichen Parasiten einzuschränken. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **5**. 138—59. Lausanne. Kantonales Lab.) RÜHLE.

R. Marcille, *Über die Stickstoffsubstanzen des Traubenmostes.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1336; C. **1913**. II. 96.) Vf. hatte bei gewissen Traubenmosten, welche äußerst langsam vergoren u. arm an NH_3-N waren, eine normale Gärung durch einen Zusatz von Ammoniumsalzen erzielt, woraus er folgerte, daß die Hefe unfähig sei, den in diesen Mosten enthaltenen organischen N zu ver-

brauchen. Dieser Schlußfolgerung steht eine Beobachtung von LABORDE gegenüber, wonach ein vom flüchtigen N befreiter Most fast ebenso rasch vergärt als der ursprüngliche Most. Eine Wiederholung seiner eigenen Verss. und derjenigen LABORDEs mit 1913er Mosten ergab folgendes. Die Traubenmoste enthalten N unter zweierlei Form, nämlich als nicht flüchtigen organischen N u. als flüchtigen Ammoniak- oder Amino-N. Das absol. u. relative Mengenverhältnis dieser beiden Formen der N-Substanzen ist ein außerordentlich verschiedenes. Gegen das Ende der Traubenreife findet eine Abnahme des organischen u. flüchtigen N statt. Im allgemeinen ist die Menge an assimilierbaren N-Substanzen vollauf ausreichend, um eine regelmäßige Gärung sicher zu stellen. Es kommen indessen Fälle vor, wo die Hefe den zu ihrer Entw. notwendigen N nicht in vollem Umfange in der geeigneten Form vorfindet. Diese Moste, welche äußerst schwierig vergären, charakterisieren sich durch einen geringen Gehalt an Ammoniak-N. Ein Zusatz von 50 g Ammoniumsulfat pro hl Traubensaft hebt diesen Mangel leicht auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1199—1201. [27/4.*].) DÜSTERBEHN.

J. A. F. Balland, *Über die Abnahme des Klebergehaltes der Mehle.* Vf. weist darauf hin, daß der Klebergehalt der französischen Mehle seit 1869 von ca. 30% auf ca. 25% gefallen ist. Mit dieser Verminderung des Klebergehaltes sind verschiedene Übelstände in der Bäckerei verbunden. Der Brotteig läßt sich weniger gut verarbeiten, das Brot bäckt sich schlechter aus, die Brotausbeute wird geringer etc. Nach Ansicht des Vfs. ist das Sinken des Klebergehaltes nicht ausschließlich auf eine Entartung des französischen Weizens zurückzuführen. Abgesehen von atmosphärischen Einflüssen — 1907 betrug der Klebergehalt 23,1, 1911 26,8% — trägt das Mahlverfahren einen großen Teil der Schuld an dem Kleberverlust. Auf Kosten der Weiße des Mehles läßt sich leicht ein Mehl mit einem Mindestgehalt von 25% Kleber, welcher den Bäckern genügt, herstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1103—6. [20/4.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 510—14. 16/5.) DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

Ludwig Vértes, *Die symptomatische Behandlung der Epilepsie.* Vf. hat gute Erfolge bei der symptomatischen Behandlung der Epilepsie mit *Luminal* bei solchen Kranken beobachtet, die vorher noch kein Bromsalz bekommen hatten. (Epilepsia **5**. 4 Seiten. Budapest. Psychiatr.- u. Nervenklinik d. Univ. Sep.) DÜSTERBEHN.

Ernst v. Czyhlarz und Adolf Fuchs, *Über die Bedeutung des Cholesterins für die Vorgänge bei der pathologischen Verfettung.* Vff. bestimmten an einer Reihe von pathologisch verfetteten menschlichen Nieren nach dem Verf. von KUMAGAWA und SUTO in Kombination mit der colorimetrischen Best. des Cholesterins nach SCHULZE und nach GRIGAUT (vgl. v. CZYHLARZ, FUCHS u. v. FÜRTH, Biochem. Ztschr. **49**. 120; C. **1913**. I. 1524) das Verhältnis des Cholesterins zur Gesamtmenge der im Fett enthaltenen hochmolekularen, in W. unl. Fettsäuren: Diese Relation erwies sich in keinem Falle verändert gegenüber der Norm. Es liegt also kein Anlaß vor, bei der pathologischen Verfettung dem Cholesterin, bzw. seinen Estern, eine besondere Bedeutung zuzuschreiben. (Biochem. Ztschr. **62**. 131—36. 7/5. [21/3.].) RIESSER.

Otto Folin, W. Denis und W. G. Smillie, *Beobachtungen über emotionelle Glucosurie beim Menschen.* Der Harn zahlreicher Geisteskranker wurde auf die Ggw. von Zucker untersucht. In ca. 10% der Fälle wurde Zucker aufgefunden. Meist handelte es sich in diesen Fällen um Patienten, die an Depressionszuständen,

Argwohn oder Erregung litten. Ferner wurde der Harn von 70 Studenten und Studentinnen vor u. nach Ablegung eines wichtigen Examens untersucht. In 17% der Fälle wurden geringe Mengen Zuckers kurz nach dem Examen im Harn nachgewiesen. (Journ. of Biol. Chem. **17.** 519—20. Mai. Boston. HARVARD Medical School.) HENLE.

Douglas Cow, *Diurese.* Bei der Vervollständigung der früher (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **69.** 397; C. **1912.** II. 1940) mitgeteilten Verss. ergaben sich folgende Feststellungen. Die Schleimhaut des Magens, Duodenums, Jejunums und Ileums enthält eine Diurese bewirkende Substanz; am aktivsten ist das aus dem Duodenum bereitete Präparat. Die Extraktion der diuretischen Substanz ist unabhängig von der Ggw. von S.; sie kann mit W. oder Salzlsg., bei Zimmer- oder Kochtemp. erfolgen. Die Aktivität der Extrakte wird durch wiederholtes Kochen nicht vernichtet, wohl aber beim Aufbewahren. Intravenöse Injektionen kleiner Mengen der gastrointestinalen Extrakte bewirken einerseits eine unmittelbare Zunahme der Diurese, ähnlich wie sie auch durch Injektion von Salzlsgg. hervorgerufen wird. Andererseits tritt eine beträchtliche Harnvermehrung nach einiger Zeit auf, welche der Diurese nach oraler Verabreichung von W. gleicht. Intravenöse Injektionen von Salzlsgg. geben diese verzögerte Diurese nicht. Es scheint nach diesen Feststellungen, daß der physiologische Prozeß der Diurese nicht allein von der Intaktheit der Nieren und des Zirkulationssystems und der Einführung eines gewissen Flüssigkeitsquantums abhängt, sondern auch durch die Ggw. einer *spezifischen, Diurese fördernden Substanz in der gastrointestinalen Schleimhaut* bedingt ist, welche während der Resorptionsvorgänge vom W. aufgenommen wird. (Journ. of Physiol. **48.** 1—17. 31/3. Cambridge. Pharmakol. Lab.) GUGGENHEIM.

A. L. Meyer, *Hyperpnoe infolge von Schmerz und Äther beim Menschen.* Von HENDERSON (Amer. Journ. Physiol. **21.** 130) war die durch physischen Schmerz ausgelöste Shockwirkung auf eine durch Hyperpnoe verursachte CO_2-Verminderung im Blut und in den Geweben zurückgeführt worden. Vf. konnte zeigen, daß mäßiger, 2—3 Minuten dauernder Schmerz eine leicht meßbare Hyperpnoe, Verminderung der alveolaren CO_2 und Zunahme des Respirationsquotienten bewirkt. Ä. verursacht in geringer Konzentration in einer Minute Hyperpnoe, deren Intensität bei verschiedenen Personen variiert; bei höheren Ätherkonzentrationen ist die Atmung vermindert. (Journ. of Physiol. **48.** 47—62. 31/3. Oxford. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

K. R. Seyderhelm und **R. Seyderhelm**, *Die Ursache der perniziösen Anämie der Pferde. Ein Beitrag zum Problem des ultravisiblen Virus.* Durch Injektion einer in den Gastruslarven und Östrusfliegen enthaltenen, spezifisch für das Pferd toxischen *Östrin* genannten Substanz gelingt es, beim Pferde eine schwere Anämie zu erzeugen, die unter fieberhaftem Verlauf, klinisch völlig das Bild der perniziösen Anämie der Pferde bietend, zum Tode führt. Die künstlich erzeugte Krankheit läßt sich durch Blut auf gesunde Pferde, dagegen nicht auf andere Tiere übertragen. Kaninchen sind gegen Östrindosen, die für das Pferd letal sind, unempfindlich. Die Resorption des Toxins erfolgt beim Pferd auch durch den Magendarmkanal. Das Östrin findet sich auch in den natürlichen Ausscheidungen der Gastrophilusarten. Die toxische Wrkg. von Gastrophilus haemorrhoidalis (Östrus) ist um ein Vielfaches größer als die von Gastrophilusequi. Die fiebererregende Wrkg. des Gastrusextraktes bleibt trotz mehrstündigem Erhitzen im Autoklaven erhalten. Einwirkung von A., Ä., Chlf., Aceton, JCl_3, $CaCl_2$ etc. war ohne Einfluß auf die Toxizität. Diese Tatsachen, sowie der Umstand, daß sich in allen Fällen von perniziöser Anämie Gastruslarven auf der Magenwand haftend finden, führt zu dem

Schluß, daß die perniziöse Anämie der Pferde nicht durch einen ultravisiblen Mikroorganismus, sondern durch das von Gastrophiluslarven abgesonderte Östrin hervorgerufen wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **76**. 149—202. 8/5. Straßburg i. E. Städt. Schlachthof.) GUGGENHEIM.

S. Sakai, *Zur Pathogenese der Lipämie.* Während normale Kaninchen, selbst bei Verfütterung großer Fettmengen, niemals *Lipämie* bekommen, läßt sich bei künstlich anämisierten Tieren, die mitunter schon spontan Lipämie aufweisen, durch Milchzufuhr eine starke Fettanhäufung im Blut erzielen. Ebenso kann man durch Fettzulagen zu einer fettarmen Nahrung bei diesen Tieren Lipämie erzeugen. Sie tritt etwa 3 Stdn. nach der Fütterung auf, erreicht ihren Höhepunkt nach 12 Stdn. u. klingt nach 1—2 Tagen ab. Zur Erklärung dieser Lipämie anämischer Tiere muß man annehmen, daß das Fett infolge irgend einer durch die Blutentziehung gesetzten Störung im Blute festgehalten wird. Diese Störung scheint in einer Abnahme der Lipase des Blutes zu bestehen. Denn Vf. fand nach der stalagmometrischen Methode von RONA und MICHAELIS bei Lipämie stets eine Abnahme der Serumlipase. Im stark lipämischen Blut ist auch das Cholesterin vermehrt, was wahrscheinlich als Folgeerscheinung der Lipämie zu erklären ist.

Die Lipämie kommt also durch 2 Faktoren zustande: ein erhöhtes Angebot von Fett endogenen, vor allem aber exogenen Ursprungs, und eine Hemmung der Fettabfuhr aus dem Blut durch Abnahme der Serumlipase. (Biochem. Ztschr. **62**. 387—445. 14/5. [6/4.] Freiburg i/Br. Med. Poliklinik.) RIESSER.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten.* (Vgl. C. **1914**. I. 1454.) *Dial-Ciba*, ein neues Sedativum u. Hypnoticum in Tablettenform, ist Diallylbarbitursäure. — *Pantopon-Atrinal* ist der Handelsname für Pantopon-Atropinschwefelsäure, *Atrinal* demnach der neue Name für die Atropinschwefelsäure. — *Mensicorsan-Nerventonicum*, ein fl. Brombaldrianpräparat, soll je 2% Valeriansäure und Baldrianöl, 3% KBr und aromatische Pflanzenextrakte enthalten. — *Mensicorsan-Wundpuder* ist ein Zink-Vaselinefettpuder. — *Rheumatol* (Linimentum juniperi comp.) ist anscheinend ein Gemisch aus 56 ccm Terpentinöl, 32 ccm 90%ig. A. u. 12 ccm Ammoniakfl. — *Droserinsirup* enthält außer Droserin 1% Brom und 5% Baldrian. — *Goudron-Guyot* besteht angeblich aus $NaHCO_3$, pflanzlichem Teer u. W., enthält aber, was nicht angegeben wird, auch Kodein. — *Pantophysin-Poehl* ist der jetzige Name für Hypophysol-Poehl. — *Pyralgininjektionen* werden sterile Melubrinlsgg. in Ampullen genannt, die pro ccm 0,5 g Melubrin, 0,00275 g NaCl, 0,00025 g $CaCl_2$ und 0,0005 g Traubenzucker enthalten. — *Rhodaform* ist Hexamethylentetraminmethylrhodanid, $C_6H_{12}N_4CH_3CNS$, farb- und geruchloses Pulver, F. 193°, l. in k. W. zu 4—5%, leichter in h. W., wl. in A., fast unl. in Ä. Soll als Hilfsmittel bei der Behandlung von Mund- u. Rachenkrankheiten Anwendung finden. — *Sputolysin*, das als Einreibungsmittel bei der Behandlung der Lungentuberkulose dienen soll, besteht angeblich aus 0,03 g Brechweinstein, 0,10 g Belladonnaextrakt, je 1,0 g Perubalsam und Fichtennadelöl, 0,5 g KJ, 2,5 g Guajacol, 3 g Campher, 5 g Paraffinöl, 7,5 g Kaliseife, 17,5 g Lanolin in 6 Gelatinekapseln. — *Acitrin compositum* enthält pro Tablette 0,5 g Acitrin und 0,0003 g Colchicin. — *Inhibin* ist ein lokales Hämostaticum in Tablettenform, das 13 verschiedene hämostatische Stoffe enthält, hergestellt nach dem Prinzip der Eusemori- und Semoritabletten. — *Jodprothämin* sind mit Schokolade überzogene Dragees, die ein trockenes Blutpräparat (Prothämin) mit 10% Jod enthalten sollen. — *Supra-*

Droserincreme enthält als wirksame Bestandteile Droserin, Suprarenin und Novocain. — *Veroglandol*, ein Mittel gegen Uterusblutungen, ist ein Extrakt aus Corpora lutea vera. (Pharmaz. Ztg. **59**. 263. 1/4. 305. 15/4. 369—70. 9/5. 383. 13/5. 390. 16/5.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und G. Leemhuis, *Epilepsiemixtur.* Dieses Präparat eines Kurpfuschers besteht aus einer 10%ig. Lsg. von KBr in einem wss. Pflanzenauszuge, wahrscheinlich einem Baldrianaufguß. (Apoth.-Ztg. **29**. 390—91. 6/5. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich u. S. Kroll, *Östoran.* Dieses Keuchhustenmittel enthält 33,4% nicht flüchtige Bestandteile, in der Hauptsache Ammoniumphosphat und -benzoat neben Glycerin und Zucker. Camphersäure konnte nicht aufgefunden werden; jedenfalls ist nicht so viel Camphorat vorhanden, als auf der Signatur (0,8 g Ammoniumcamphorat auf 25 g Fl.) angegeben wird. Als nicht deklarierter Bestandteil wurde ferner Saccharin gefunden. (Apoth.-Ztg. **29**. 390. 6/5. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. C. Barbano, *Praktischer Beitrag zur Verwendung von Ferrokakodylat.* Nach einer Beschreibung der medizinischen Verwendungsmöglichkeiten von *Kakodylsalzen* gibt Vf. nachstehende Vorschrift zur *Herst. von Ferrokakodylat.* 17 g Marmorkalk werden gelöscht und auf 50 ccm aufgefüllt, dazu gibt man eine Lsg. von 83,63 g Kakodylsäure in 100 ccm W. Andererseits werden 84,25 g $FeSO_4$ in 100 ccm 10%ig. Milchzuckerlsg. gel., hierzu die erste Lsg. gegeben und unter Verschluß u. öfterem Umschütteln mehrere Tage stehen gelassen. Filtrieren und mit 10%ig. Milchzuckerlsg. auf 300 ccm auffüllen. 3 ccm enthalten 1 g Ferrokakodylat. (Giorn. Farm. Chim. **63**. 145—49. April. [1/1.] Turin.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Grill, *Epidot und Granat der Brossomine (Piemont).* Während die hauptsächlichsten Mineralien der Brossomine, Pyrit, Barytin, Arsenopyrit, Galena und Bournonit in der Literatur reichlich bearbeitet sind, ist dies bei dem Epidot und Granat nicht der Fall. Nachstehend die mit letzteren erhaltenen Resultate. *Epidot (var. Pistacit).* Kleine, leuchtende, pistaziengrüne Krystalle, deren Winkel- und Achsenverhältnisse im Original einzusehen sind. Die chemische Analyse ergab:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O
38,02	19,00	15,02	1,06	24,49	0,37	2,31

Aus diesen Zahlen berechnet sich unter Annahme der Formel $x(H_2Ca_4Al_6Si_6O_{26}) + y(H_2Ca_4Fe_6Si_6O_{26})$ für y ein Wert von ca. 37. D. größer als 3,447. — *Granat (var. grossularia).* Schöne, bis 1 cm große, gelbliche bis weinrote Krystalle eingesprengt in Pyrit, mikaschüssigen Hämatit und Calcit. Ikositetraeder von $n\{211\}$ $d\{110\}$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. I. 535—38. 5/4. Florenz. Mineralog. Inst.) GRIMME.

C. Palache und W. T. Schaller, *Hodgkinsonit, ein neues Mineral von Franklin Furnace, N. J.* Hodgkinsonit findet sich mit Willemit und Franklinit vergesellschaftet in Spalten und Adern der Parker Mine, krystallisiert monoklin und liefert nach den besten, in Hohlräume ragenden Kryställchen 1,538 : 1 : 1,1075, β = 84° 35′. Vollkommene basische Spaltbarkeit. D. 3,91. Härte nicht ganz 5. Farbe blaßrosa bis rötlichbraun. Glanz glasartig. Strich weiß. Vor dem Lötrohr leicht

schmelzbar, in SS. ll. Bei 110° wird kein W. abgegeben. Aus den Analysenzahlen ergibt sich die Formel $3\,RO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, die auch $MnO \cdot 2\,ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ oder $Mn(ZnOH)_2 \cdot SiO_4$ geschrieben werden könnte; es liegt also ein wasserhaltiges Manganzinksilicat vor.

SiO_2	MnO	ZnO	CaO	MgO	H_2O	Summe
19,86	20,68	52,93	0,93	0,04	5,77	100,21.

(Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 529—32. 675—76. 5/5. Cambridge-Washington.) ETZOLD.

H. Michel, *Künstliche Phenakitkrystalle.* Die von DOELTER durch Sinterung bei 1200—1300° erhaltenen Kryställchen sind scharf umgrenzte Säulchen, die nicht selten verwillingt zu sein scheinen, wie die häufig auftretenden Durchwachsungen unter Winkeln von 60°, bezw. 91—95° zwischen den Prismenflächen und Hauptachsen zeigen. Nicht uninteressant ist, daß die aus Pegmatiten stammenden norwegischen Phenakite gleichfalls einen säuligen Typus zeigen, während die in Hohlräumen wahrscheinlich aus h. Lsgg. gebildeten Krystalle flach-rhomboedrischen Habitus aufweisen. (Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 538—39. 5/5. Wien.) ETZOLD.

J. W. Mellor und **A. O. Holdcroft**, *Die chemische Konstitution der Kaolinitmolekül.* Reiner China clay, vom Typus der englischen Kaoline, wird bei etwa 500° unter H_2O-Verlust zersetzt. Die Erhitzungskurven zeigen bei 500° eine endothermische Rk., unter vermindertem Druck tritt bereits bei 400° Wasserverlust ein. Der bei 600—700° entwässerte Kaolin ist leichter l. als ursprünglicher oder über 1000° erhitzter. Vff. nehmen bei etwa 500° Zerfall in die Komponenten H_2O, SiO_2 und Al_2O_3 an. Höher erhitzte Kaoline besitzen bei etwa 800°, wie die aus dem Nitrat gewonnene Tonerde, eine exotherme Rk. (molekulare Umlagerung der freien Tonerde). Kaolin von Cornwall, der durch langes Erhitzen auf 600—640° bis zu 1,04% H_2O entwässert war, wurde im Autoklaven mit W. bei einem Druck von etwa 200 Atmosphären auf 300° erhitzt. Die Wasseraufnahme betrug rund 2,5%. Der rehydratisierte Kaolin ist unplastisch. Für den Zerfall bei 500° spricht auch die leichte Sillimanitbildung in hoch erhitztem Kaolin (Wiedervereinigung der freien Tonerde mit einem Teil der beim Wasserverlust freigewordenen SiO_2). (Trans. Eng. Ceramic Soc. **10**. 94—120; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 569. 5/5. Ref. ENDELL.) ETZOLD.

R. C. Burton, *Über die Bildung von Kaolinit in Tonschiefern der Kohlenflöze.* Weißer, krystallinischer Kaolinit kommt in den Muschellagern der Kohlenflöze von Whitley Bay und in der West Wylam-Kohlengrube (bei Newcastle on Tyne) vor. Die in Tonschiefer eingebetteten Muscheln bestehen aus $CaCO_3$ mit einer Füllung von tonigem Siderit, bezw. sekundärem Calcit, wobei das Muschelmaterial teilweise oder ganz durch Kaolinit (glänzende Schuppen und sechsseitige Täfelchen mit D. 2,58) ersetzt ist. Der Kaolinit soll durch die Einw. von CO_2-haltigem Wasser, dessen CO_2 aus der Luft oder auch von der Oxydierung von $FeCO_3$ herrührt, auf den tonigen Siderit der Muschellager gebildet worden sein. Zus. 1. In der Duke-Kohlengrube zu Ashington findet sich Kaolinit in Spalten eines Tonschiefers und ist wahrscheinlich durch die Einw. von CO_2 auf den Schiefer entstanden. Zus. 2.

	SiO_2	Al_2O_3	H_2O	CaO	MgO	Na_2O	Summe
1.	40,91	41,53	16,83	Sp.	Sp.	Sp.	99,27
2.	46,82	39,44	13,93	—	—	—	100,19.

(Proc. Univ. Durham Phil. Soc. **4**. 24—29; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 576. 5/5. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

G. H. Stanley, *Über eine künstliche Darstellung von Zinkit.* Vf. hat die B. von orangeroten, hexagonal-prismatischen Krystallen von Zinkit mit pyramidaler Zuspitzung um den Deckel eines ROSEschen Tiegels beobachtet, indem er reines Zinkpulver im Wasserstoffstrom bei Gegenwart von NH_4Cl zum Glühen erhitzte. Wird das Zink für sich erhitzt, so entstehen viel schmälere und längere farblose Nadeln. (Proc. Univ. Durham Phil. Soc. **3**. 157; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 576. 5/5. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

G. H. Tipper, *Über das Vorkommen von Samarskit usw. im Distrikt Nellore, Präsidentenschaft Madras.* Der Samarskit bildet eckige, bis 200 Pfund wiegende MM. im Pegmatit einer Glimmergrube. Er ist glänzend schwarz an frischen Bruchflächen, stark radioaktiv, hat muscheligen Bruch, D. 5,4—5,7. Nach einer qualitativen Analyse sind Nb_2O_5, Ta_2O_5, Cer- und Yttererden, Fe, Ca und UO_2 vorhanden. — Neben dem Samarskit findet man garbenförmige Aggregate blaß graubrauner Krystalle von *Cyrtolith.* 62,3 ZrO_2, 26,06 SiO_2, 5,41 Fe_2O_3, Spuren von Ce_2O_3 usw., Spur MnO, 2,42 U_3O_8, 3,3 H_2O. D. 4,09. — Lange, allanitähnliche, undurchsichtige, mattschwarze Prismen enthalten 17,8 Nb_2O_5, 5,39 U_3O_8, 19,8 Cererden u. haben D. 3,05. (Records Geol. Surv. of India **41**. 210—13.; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 578. 5/5. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

H. L. Bowman, *Über das Vorkommen des Bertrandits in Cheesewring Quarry, bei Liskeard, Cornwall.* In Spalten des Granits tafelförmige Krystalle, stark pyroelektrisch, mit D. 2,604. Nicht mit Beryll vergesellschaftet, aus dem er sonst allgemein entstehen soll. (Min. Mag. **16**. 47—50; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 582. 5/5. Ref. KREUTZ.) ETZOLD.

F. H. Butler, *Die Naturgeschichte des Kaolins.* Vf. beschäftigt sich mit der Entstehung des Kaolins in Kohlenflözen u. läßt denselben aus der Kaolinisierung der Feldspäte unter dem Einfluß CO_2-haltigen Wassers hervorgehen. Für die Ggw. von CO_2 in den zirkulierenden Wässern ist beweisend, daß Kalkspat und Dolomit als gleichzeitige Ausfällungsprodd. von Spalten angetroffen werden. Die B. des Kaolins, Muscovits und Quarzes unter dem Einfluß der CO_2 verläuft nach folgendem Schema:

$$\text{Orthoklas } K_2Al_2Si_6O_{16} + H_2CO_3 = H_2Al_2Si_6O_{16} + K_2CO_3$$
$$H_2Al_2Si_6O_{16} = H_2Al_2Si_2O_8 + 4SiO_2$$
$$3H_2Al_2Si_2O_8 + K_2CO_3 = 2KH_3Al_3Si_3O_{12} \text{ (Muscovit)} + H_2O + CO_2.$$

Die frei werdende CO_2 beginnt die Zers. von neuem, so daß eine relativ unbedeutende Menge zur Umwandlung von vielem Feldspat in Kaolin und Muscovit ausreicht. (Min. Mag. **16**. 63—70; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 584. 5/5. Ref. KREUTZ.) ETZOLD.

G. F. Herbert Smith und G. T. Prior, *Über Schwartzenbergit.* Die Krystalle stammen aus der Grube San Rafael, Sierra Gorda, Caracoles, Chile, treten mit Gips, Perzylit und Quarz auf und erreichen 6 mm im Querschnitt, größere Stücke sind rötlichbraun, sehr kleine honiggelb, der Strich ist strohgelb. Die Krystalle, deren Kanten abgerundet sind, gehören scheinbar dem tetragonalen System an (1 : 0,43) und haben deutliche basale Spaltbarkeit, in Wirklichkeit sind sie pseudotetragonal, wie die optische Unters. zeigt. D. 7,39. Das Mineral wird als Übergangsglied zwischen den flüssigen und den mit ebenen Flächen begrenzten Krystallen angesehen. Die Unters. der untenstehenden Analyse führt auf die Vermutung, daß man nicht Bleijodid, sondern Bleijodat anzunehmen hat, tatsächlich zeigte sich auch bei der Behandlung des Mineralpulvers mit S. eine lebhafte Cl-Entwick-

lung. Man gelangt dann auf die Formel $3(PbCl_2 \cdot 2PbO)PbJ_2O_6$, welche ungewöhnliche chemische Zus. in dem merkwürdigen morphologischen und optischen Verhalten ihren Ausdruck findet.

Pb	Cu	CaO	Cl	J	SO_3	O + Verlust	Summe
75,07	Sp.	0,67	7,96	8,64	0,47	(7,19)	100,00.

(Min. Mag. **16**. 77—83; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 584—86. 5/5. Ref. KREUTZ.) ETZOLD.

G. F. Herbert Smith und **G. T. Prior**, *Über Fermorit, ein neues Calcium- und Strontiumarsenat und -phosphat, und über Tilasit aus den Manganerzlagerstätten in Indien.* Der *Fermorit* kommt bei Sitapar, Distrikt Chhindwara, in Manganerzadern vergesellschaftet mit Braunit, Hollandit, Pyrolusit vor. Durchscheinend, Farbe und Strich weiß, wahrscheinlich hexagonal, Härte 5, D. 3,518, schwache Doppelbrechung, mittlerer Brechungsindex etwa 1,66. In HCl u. HNO_3 ll. Analyse 1, danach Formel: $3[(Ca,Sr)_3(P,As)_2O_8] \cdot Ca(OH,F)_2$. — Hellgrüner *Tilasit* in einen halben Zoll langen Krystallen wurde in einem die Manganerze von Kajlidongri, Ihabua State, durchquerenden Quarz-Baritgange gefunden, an einem anderen Orte bildet er mit Quarz, Spessartin und Braunit ein eigenartiges Gestein. Monoklin (domatische Klasse), 0,7503 : 1 : 0,8391, $\beta = 120^0\,59'\,30''$. Zwillingsebene $\{\bar{1}00\}$, Spaltbarkeit deutlich nach $\{\bar{1}01\}$. Härte 5, D. 3,77. Stark pyroelektrisch, optische Eigenschaften siehe im Original oder Referat. In HCl u. HNO_3 ll., vor dem Lötrohr schmelzbar. Analyse 2, danach Formel $(MgF)CaAsO_4$, also gute Übereinstimmung mit SJÖGRENS schwedischem Tilasit, dessen Krystallsystem nicht bekannt ist.

	As_2O_5	P_2O_5	FeO	CaO	SrO	MgO	F	H_2O	Unl.	Summe	$-O = F_2$	Summe
1.	25,23	20,11	—	44,34	9,93	—	0,83	Sp.	0,08	100,52	0,35	100,17
2.	50,35	0,43	0,55	25,68	0,06	18,34	7,18	0,73	0,05	103,37	3,02	100,35.

(Min. Mag. **14**. 84—96; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 586—88. 5/5. Ref. KREUTZ.) ETZOLD.

J. H. L. Vogt, *Über das Spinell-Magnetit-Eutektikum.* Die norwegischen und schwedischen Titanomagnetitspinellite bestehen hauptsächlich aus Spinell (Pleonast) und Titanomagnetit, der wieder eine mechanische Mischung von Magnetit u. Ilmenit ist. Die Mengenverhältnisse sind annähernd: 6—14 Spinell, 47—72 Magnetit und 19—35 Ilmenit. $MgAl_2O_4$ und $FeAl_2O_4$ sind durch alle Übergänge miteinander verbunden, dagegen ist die Kombination $(Mg,Fe)Al_2O_4 : FeFe_2O_4$ diskontinuierlich. Im Gestein findet sich der Spinell als Einsprengling in einer Spinell-Magnetitmasse. diese ist ein Eutektikum mit etwa 3% Spinell und 97% Magnetit. Der Spinell kann etwa 10% Magnetit, dieser seinerseits nur außerordentlich wenig Spinell enthalten. Auch die für die ternäre Kombination: Magnetit-Spinell-Hypersthen ausgerechnete Ausscheidungsfolge stimmt mit der beobachteten gut überein. (Videnskabs-Selskabets Skrifter 1910. Math.-naturw. Kl., Christiania **1911**. 1—25; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 592. 5/5. Ref. BÖGGILD.) ETZOLD.

S. Weyberg, *Einige Kaolinate und ihre Derivate.* Zur Synthese dienten Kaoline, besonders der Karlsbader Kaolin, u. die reinsten Präparate von KAHLBAUM. Die synthetisierten Alumosilicate werden nach der Nomenklatur der Alumokieselsäuren benannt, als deren Salze natürliche Alumosilicate anzunehmen wären, z. B. $H_2Al_2SiO_6$ Margaritsäure, $H_2Al_2Si_2O_8$ Kaolinsäure, $H_2Al_2Si_3O_{10}$ Zimolithsäure, $H_2Al_2Si_4O_{12}$ Pyrophyllitsäure, $H_2Al_2Si_5O_{14}$ Harmotomsäure, $H_2Al_2Si_6O_{16}$ Albitsäure. Normale Kaolinate. 1. *Li-Kaolinat.* Kaolin reagiert mit geschmolzenem Li_2SO_4 leicht nach der Gleichung:

$$H_2Al_2Si_2O_8 + H_2O + Li_2SO_4 = Li_2Al_2Si_2O_8 + H_2SO_4 + H_2O.$$

Es entstehen rhombische, in schwachen SS. l. Krystalle des γ-Li-Kaolinats (α-kaolinsaures Lithium ist Eukryptit, das β-Salz ist das in V-saurem Lithium erhaltene rhomboedrische Salz). Das Kaolinat ist im alkalischen Li_2SO_4-Medium stabil. In der Li_2SO_4-Schmelze bildet es weder Verbb. mit Li_2O, noch mit Li_2SO_4. Trimorph. — 2. *K-Kaolinat* wurde aus Kaolin u. K_2CrO_4 in kleinen farblosen Prismen mit gerader Auslöschung u. kleinster Elastizität nach der Längsachse dargestellt und krystallisiert bei K_2CrO_4-Überschuß schlecht. $K_2Al_2Si_2O_8$ wird morphologisch ähnlich auch aus Kaolin + K_2CO_3 + 40KCl erhalten (ε-Kaolinat). $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ + $3K_2CO_3$ + 40KCl bilden ein in sehr kleinen tetragonalen (?) Kryställchen krystallisierendes Kaolinat (δ), dessen größte Elastizität mit der Länge des Krystalles verbunden ist. Folglich entsteht aus neutralen Schmelzen ein Kaolinat mit kleinster, aus alkalischen Schmelzen eins mit größter Elastizität nach der *c*-Achse. Durch die zwei neuen Kaolinate ist Pentamorphie des K-Kaolinats erwiesen, dasselbe bildet in Schmelzen keine Doppelverbb. mit KCl, K_2SO_4 u. K_2CrO_4. Die Synthesen von K- und Li-Kaolinat beweisen, daß nur die Hälfte vom H des Kaolins durch Metall ersetzt werden kann. — *Na-Kaolinat.* Aus $10Na_2CO_3$ + $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ erhielt Vf. weit unter der Schmelztemp. Na_2CO_3 u. farblose, durchsichtige, isotrope, runde Körner, deren chemische Zus. beweist, daß außer Kaolinatbildung noch Additionsrk. vor sich gegangen ist. — Sodalithe. 1. *Na-Sulfatsodalith.* Aus der Schmelze $3Na_2CO_3$ + $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ + $40Na_2SO_4$ resultierten optischisotrope angeschmolzene Rhombendodekader von $5(Na_2Al_2Si_2O_8) \cdot Na_2SO_4$. Aus der Schmelze $20Na_2CO_3$ + $2(H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O)$ + $23Na_2SO_4$ bildete sich das morphologisch ähnliche Prod. $15(Na_2Al_2Si_2O_8) \cdot 8Na_2O \cdot Na_2SO_4$. Na-Kaolinat bildet aus Schmelzen dieselben Sodalithe, die auch auf nassem Wege entstehen. — 2. *Na-Chromatsodalithe.* Aus $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ + $20Na_2CrO_4$ wurde $2Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot Na_2CrO_4$ u. aus $3Na_2CO_3$ + $H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ + $40Na_2CrO_4$ wurde $4Na_2Al_2Si_2O_8 \cdot Na_2CrO_4$ erhalten, beide bilden mikroskopisch kleine {110}. Je alkalischer die Schmelze, desto weniger addiert sich Na_2CrO_4 zum Kaolinat. — 3. *Lithiumbromsodalith*, $7(Li_2Al_2Si_2O_8) \cdot 2LiBr$ stellte Vf. aus 3—6 g Kaolin mit 40 g LiBr dar. Das Salz ist dodekaedrisch. Die Sodalithe sind, analog Krystallhydraten, schwach an Kaolinate in verschiedenen Portionen gebundene Additionsprodd. verschiedener Salze. Die Zus. der Sodalithe hängt von der Bildungsbedingung u. den individuellen Eigenschaften sowohl der Kationen wie auch der Anionen der sich ihnen anschließenden Salze ab. — Basische Kaolinate. 1. Aus der Schmelze Kaolin + LiCl (z. B. 8 g Kaolin + 40 g LiCl), $2SiO_2$ + Al_2O_3 mit Li_2CO_3 in viel LiCl oder Kaolin, LiCl u. Li_2CO_3 bildet sich eine u. dieselbe fein prismatische, gerade auslöschende Verb. $Li_6Al_2Si_2O_{10}$, welche auf Grund der Bildungsbedingungen $Li_2Al_2Si_2O_8 \cdot 2Li_2O$ geschrieben wird. Diese Verb. ist in alkalischen LiCl-Lsgg. sehr stabil. Aus Li_2SO_4-Schmelzen bildet sich dieses Salz nicht. — 2. a) Bei dauernder Einw. von geschmolzenem Na_2CrO_4 auf Kaolin wird ein sodalithartiges, körniges, selten würfeliges Alumosilicat $Na_8Al_8Si_7O_{30} \cdot Na_2CrO_4$, bzw. $7(Na_2Al_2Si_2O_8) \cdot Na_2Al_2O_4 \cdot 2Na_2CrO_4$ erhalten. b) Bei Einw. von BaCl u. SrCl auf Kaolin sind $Ba_4Al_8Si_7O_{30}$ und $Sr_4Al_8Si_7O_{30}$ erhalten worden. Für die Ba-Verb. sind die besten Krystallisationsbedingungen etwa 40 g BaCl u. 3—5 g Kaolin erhitzt, im Laufe von 100—120 Stdn. bei einer den F. des $BaCl_2$ etwas übersteigenden Wärme. Es waren kurze, hexagonale, prismatische Kryställchen oder Täfelchen. Die Prismen sind doppeltbrechend, gerade auslöschend, optisch negativ (hexagonale Hemiedrie), die Täfelchen sind nicht doppeltbrechend. Beim Sr-Präparat wurde die Temp. etwas höher genommen. Bei den in schwachen SS. ll. Ba- u. Sr-Verbb. bleibt als Rückstand ungefähr $15SiO_2 \cdot 2Al_2O_3$. c) Aus Kaolin u. K_2CrO_4 bei Ggw. von $CaCO_3$ (2,6 g Kaolin + 30 g K_2CrO_4 + 1 g $CaCO_3$) wurde $K_8Al_8Si_7O_{30}$, ein mit δ-kaolinsaurem Kalium isomorphes Salz erhalten. — 3. a) Aus denselben Ausgangsquantitäten hat Vf. bei unbestimmten

Temperaturbedingungen eine dem δ-Kaolinate isomorphe Verb. $K_4Al_4Si_3O_{14}$ hergestellt. b) Aus $K_2CO_3 + Al_2O_3 + 2SiO_2 + 40KCl$ stellte Vf. ein morphologisch u. optisch mit ε-K-Kaolinat übereinstimmendes Prod. $K_4Al_4Si_3O_{14}$ her. — Margaritsaure Salze. Darst. von $K_2Al_2SiO_6$ u. einiger Additionsprodd. 1. $K_2Al_2SiO_6$ erhielt Vf. stets aus Kaolin + K_2CrO_4, wenn die maximale Temp. des Brenners angewendet wurde (sonst entstand ε-K-Kaolinat). Das Salz ist optisch isotrop, oktaedrisch, zieht kein W. an und ist in schwachen SS. ll. — 2. $3(Ca_2Al_2SiO_7)\cdot 2CaCl_2$ wurde aus $CaCl_2$ u. Kaolin bei verschiedener Schmelzdauer als tetraedrisches, optisch isotropes, in SS. l. Prod. erhalten. — 3. Beim Vers., die entsprechende Br-Verb. darzustellen, konnten aus den Schmelzen 2 Ca-Alumosilicate isoliert werden: ein morphologisch der Cl-Verb. gleiches tetraedrisches Prod. $Ca_2Cl_2SiO_7\cdot CaAlO_4\cdot CaBr_2$ u. die tetragonal-prismatische Verb. Ca_2AlSiO_7. Jenes entsteht aus diesem durch Vereinigung mit $CaBr_2$. $CaAl_2SiO_7$ stellt eine Kombination aus einem tetragonalen Prisma, Basis u. Bisphenoid dar. Ätzfiguren beweisen die tetragonal bisphenoidische Symmetrie (l. glaubwürdiges Beispiel der niedrigsten tetragonalen Symmetrie).

Aus den Unterss. zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Die Lehre von den Alumosilicaten als kieselsauren Salzen des Al und anderer Metalle ist aufzugeben. — 2. Die wahrscheinlichste Formel des *Gehlenits* ist $CaAl_2Si_2O_8\cdot 2CaO$. — 3. Die normalen Kaolinate $R_2^IAl_2Si_2O_8$, basischen Kaolinate $R_8^IAl_8Si_7O_{30}$ u. $R_4^IAl_4Si_3O_{14}$ und margaritsauren Salze $R_2^IAl_2SiO_6$ dürften einen gleichen Typus der chemischen Konstitution haben. Da die margaritsauren Salze ebenso wie die Verbb. $R_8^IAl_8Si_7O_{30}$ u. $R_4^IAl_4Si_3O_{14}$ als Additionsprodd. von Aluminaten zu Kaolinaten und diese nach THUGUTT stabiler in der Form zweier Zimolithradikale mit einem Aluminatradikal sind, erhalten die Verbb. schließlich folgende Formeln:

$$6R_8Al_8Si_7O_{30} = 7(2R_2Al_2Si_3O_{10}\cdot R_2Al_2O_4)\cdot 3R_2Al_2O_4.$$
$$2R_4Al_4Si_3O_{14} = (2R_2Al_2Si_3O_{10}\cdot R_2Al_2O_4)\cdot R_2Al_2O_4.$$
$$6R_2Al_2SiO_6 = (2R_2Al_2Si_3O_{10}\cdot R_2Al_2O_4)\cdot 3R_2Al_2O_4.$$

Im Anhang beschreibt Vf. folgende als Nebenprodd. erhaltene Verbindungen: $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$, $Na_4Cr_4Si_6O_{23}$, $Na_{10}Cr_4Si_{11}O_{33}$, $95SiO_2\cdot 2Cr_2O_3\cdot 3Na_2O$, Li_4SiO_4, $Li_2Cr_2O_4$, $Li_2Al_2O_4$ u. $CaCrO_4$. Diese Synthesen führen zu folgenden Schlüssen: 1. Alumosilicate $R_2^IAl_2Si_3O_{10}$ u. $R_2^IAl_2Si_4O_{12}$ wechseln leicht ihr Metall in Alkalimetallsalzschmelzen, bilden aber sehr schwer krystallisierende Verbb. — 2. Serpentin, Sepiolith u. Talk reagieren leicht mit Alkalimetallsalzschmelzen. — 3. $3SiO_2 + Fe_2O_3 + Na_2CO_3$ bilden in NaCl-Schmelzen bei gewissen Bedingungen rhombische (?), mit Ägirin nicht isomorphe Krystalle, deren Zus. sehr genau mit der Formel $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$ übereinstimmt. — 4. SiO_2, Fe_2O_3 u. Na_2CO_3 in verschiedenen Portionen mit einem Überschuß von NaCl geschmolzen, bilden schwarze, in NaCl unl. Gläser, die unter Umständen $Na_2Fe_2Si_4O_{12}$, Hämatit u. unbestimmte Prodd. abgeben. — 5. $2SiO_2 + CrO_3 + Na_2CO_3$ bilden im NaCl die rhombische Verb. $Na_4Cr_4Si_6O_{23}$. — 6. Verschiedene Portionen von Na-Metasilicat und Chromoxyd bilden in NaCl die rhombische Verb. $Na_{10}Cr_4Si_{11}O_{33}$. — 7. $(NH_4)_2Cr_2O_7 + 2Na_2SiO_3 + 40NaCl$ scheiden ein tridymitartiges Prod. $95SiO_2\cdot 2Cr_2O_3\cdot 3Na_2O$ aus. — 8. Bei Verss., Li-Chromi- oder Li-Ferrisilicate in Li-Salzschmelzen zu erhalten, bildete sich nur rhombisches Li_2SiO_4. — 9. Li_2CrO_4, unter Luftzufuhr geschmolzen, scheidet zuerst nadlige Chromoxydprismen, dann bronzene MM. in SS. unl. $Li_2Cr_2O_4$-Oktaeder aus. — 10. SiO_2, Al_2O_3 u. Li_2CO_3, mit großem Überschuß von Li_2SO_4 geschmolzen, bilden $Li_2Al_2O_4$ in korrodierten, farblosen, durchsichtigen, isotropen, in W. unl., in SS. l. Körnern. — 11. Kaolin mit großem Überschuß von K_2CrO_4 in Ggw. von Ca-Salzen bildet außer Alumosilicat grüne, in SS. unl. $CaCrO_4$-Nadeln. — 12. In den Bildungsbedingungen der Kaolinate können zuweilen Ferri- u. Chromisilicate erhalten werden,

die weder in ihrer chemischen Zus., noch den Eigenschaften oder krystallographisch den Koalinaten analog sind. (Trav. d. Mus. Géol. Pierre le Grand pr. l'Acad. d. Sc. St. Pétersbourg 5. 57—215; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 610—15. 5/5. Ref. ISKÜLL.)
ETZOLD.

A. N. Winchell, *Eine Theorie für die Entstehung von Graphit, wie er z. B. in den Graphitlagern in der Nähe von Dillon, Montana, vorliegt.* Der Graphit in Sedimenten hat wahrscheinlich eine völlig verschiedene Entstehung von dem in Gängen und Pegmatiten. Die wahrscheinlichste Entstehung des letzteren ist Reduktion der Kohlenstoffoxyde, hervorgerufen durch H oder andere reduzierende Stoffe. Die teilweise Reduktion von CO geht unter 900° ohne Mitwirkung reduzierender Stoffe von statten. $2CO = C + CO_2$. Die Oxydation des C von bituminösen Schiefern durch Wasserdampf; seine Beweglichkeit infolge der B. und Lsg. seiner Oxyde und seine Wiederausfällung an anderen Stellen, wo die Lsgg. sich abkühlen, kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden: 1. $C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$, 2. $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$. (Economic Geology **6**. 218—30; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 636. 5/5. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

F. C. Lincoln, *Einige natürliche Begleitmineralien von Gold.* Das in Adern auftretende Gold wird begleitet von 173 Mineralien, von diesen sind es jedoch nur wenige, die, wenn sie mit Gold zusammen auftreten, geneigt sind, eingesprengtes, fein zerteiltes Au zu enthalten. Diese Mineralien sind: Quarz, Opal, Roscoelith, Magnesit, Pyrit, Galenit, Hessit, Altait, Calaverit, Tetradymit, Selenmineralien, Löllingit, Arsenopyrit, Wismutglanz, Aikinit, Wismut. Die Erze enthalten alle, mit Ausnahme von Pyrit und Galenit, As, Bi, Se oder Te. (Economic Geology **6**. 247—301; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 636—37. 5/5. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

H. Michel, *Die Unterschiede zwischen Birma- und Siamrubinen.* Die beiden im Preis so erheblich verschiedenen Rubinarten lassen sich unter Mk. durch die in ihnen enthaltenen Einschlüsse unterscheiden. Die Birmarubine enthalten meist ein System von sich unter 60° schneidenden, äußerst zarten, wegen hoher Lichtbrechung schwarz erscheinenden, parallel der Basis eingelagerten Nädelchen, die augenscheinlich dem Rutil angehören, ferner meist in Reihen angeordnete größere Rutilprismen, seltener sind röhrenförmige, krumm verlaufende, bald mit Fl., bald auch teilweise mit Gas gefüllte, das Licht ein wenig schwächer als der Rubin brechende Hohlräume und schwach lichtbrechende Flüssigkeitseinschlüsse von der Form des Wirtes oder unregelmäßiger Begrenzung. Im Siamrubin fehlen die Rutileinschlüsse, dagegen treten dünne, aber breitere, geradlinig oder regellos umgrenzte Hohlräume auf, ferner fast immer zarte, meist sechsseitig umgrenzte, einander parallele Täfelchen, zwischen denen Flüssigkeitskanäle gekrümmt verlaufen. Die Täfelchen mögen auch Rubin sein, an den zarten Hohlräumen sitzen immer stark umgrenzte rundliche Bläschen. Bei den Siamrubinen scheinen auch Zwillingsbildungen häufiger und die einzelnen Lamellen dünner und zahlreicher zu sein. Der Farbunterschied rührt wohl von beigemengtem Fe her, das den Birmarubinen zu fehlen scheint. Nach Erfahrungen bei der Synthese wird die reinrote Farbe durch Chromoxyd bewirkt. Birmarubine strahlen nach CHAUMET ein starkes, reinrotes Fluorescenzlicht aus, Siamrubine bleiben dunkler, leuchten düster, graurot. Auch der Pleochroismus weicht ab, Birmarubine geben reinrote und gelblichrote, Siamrubine mehr bräunliche Töne. (Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 533—37. 5/5. Wien.)
ETZOLD.

H. S. Harger, *Über das Vorkommen von Rubin in Kimberlit zu Koffyfontein.* Rötliche, 1—7,5 Karat schwere Krystalle und ein tiefroter durchsichtiger 4 Karat schwerer Stein wurden in den Waschseifen von Koffyfontein gefunden. Sie bil-

deten faßförmige, hexagonale Prismen u. zeigten Zwillingslamellen. Sie stammen entweder aus eingesprengten ultrabasischen, granatführenden Knollen oder (wahrscheinlicher) aus Einsprenglingen von sauren schieferigen Gesteinen. (Trans. Geol. Soc. of South Africa **14**. 64—70; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 577. 5/5. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

R. C. Wells, *Über die Rolle der Hydrolyse in der Geochemie.* Die Tätigkeit des W. in Magmen als „Mineralisator" kann der Tatsache zugeschrieben werden, daß die Ionisation des W. mit der Temp. zunimmt und ein Maximum bei ca. 250 bis 275° erreicht. W. ist daher bei hoher Temp. ein sehr wirksames chemisches Agens. Bei der hohen Temp. ist eine ausgeprägte Tendenz für die Trennung der Metalloxyde vorhanden, besonders wenn sich gleichzeitig eine Möglichkeit für das Entweichen flüchtiger Prodd. bietet. (Economic Geology **6**. 211—17; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 636. 5/5. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

D. Draper, *Die Diamantlagerstätten von Bagagem und Agua Suja im Staate Minas Geraës, Brasilien.* Im Tale des Agua-Sujabaches treten die Diamanten neben Pyrop, Magnetit, Perowskit, Olivin, Ilmenit, Jaspis, Quarz, Rutil, Anatas, Turmalin in dem roten tonigen Zement einer Breccie auf, welche *Taua* genannt wird und augenscheinlich dem südafrikanischen Kimberlit verwandt ist. Sie enthält vorwiegend (80%) Knollen von Pyroxenit, neben solchen von Augitporphyrit, Granit, Schiefer, Sandstein usw. und liegt auf Schiefern mit einer intrusiven M. von basischen Eruptivgesteinen (Pyroxenit, Augitporphyrit und verwittertem Eklogit [?]). Vf. vermutet, daß die Taua durch Abtragung des Pyroxenits usw. entstanden und durch hydrothermische Prozesse, während denen die Diamanten eingeführt wurden, verwittert sei, und daß sämtliche brasilianische Diamantseifen aus derartigen Ablagerungen herrühren. (Trans. Geol. Soc. South Africa **14**. 8 bis 19; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 576. 5/5. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

T. L. Walker, *Neuentdeckte Wolframitlager in New Brunswick.* Große Wolframitkrystalle zerstreut in Quarzadern. D. 7,2, 19,9 FeO, 8,37 MnO, 74,43 WO_3, ergibt mit großer Annäherung die Formel $2FeWO_4 \cdot MnWO_4$. (Economic Geology **6**. 396—98; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 637. 5/5. Ref. SCHALLER). ETZOLD.

W. Meigen und **H. G. Schering**, *Chemische Untersuchungen über Löß und Lehm aus der oberrheinischen Tiefebene.* Vff. führten von z. T. aus verschiedenen Tiefen stammenden Proben echten Lößes, Lößlehms und Gneislehms die Gesamtanalysen und die Analysen des in w. 5%iger HCl l. Teils durch. Die Erörterung der erhaltenen Ergebnisse zeigt, wie die Verwitterung im Löß verläuft, und führt zu denselben Schlüssen mit Bezug auf die Herkunft wie die mikroskopische Untersuchung. (Mitt. d. Großherz. bad. Geol. Landesanstalt **7**. 641—69. Sep. d. Vff.) ETZOLD.

Rachel Workman, *Kalkspat als primärer Gemengteil von Eruptivgesteinen.* Auf Alnö und Långörsholmen in der Höhe von Sundsvall im Botnischen Busen kommt Kalkspat in großer Menge als primärer Gemengteil alkalireicher, in Gneis intrusiver Eruptivgesteine vor. Letztere bilden eine Reihe von Nephelinsyenit durch zahlreiche Zwischenstufen zu einem grobkörnigen gebänderten Kalk mit Nephelin, Ägirin usw. Stellenweise bildet der Kalkspat in Verwachsung mit Olivin, Glimmer und Eisenerzen Kalkspatpegmatite. Feinkörnige, in die obigen Gesteine intrusive Kalkgänge kommen auch vor. In den Tiefengesteinen ist Kalkspat meist die jüngste B., es sind aber auch porphyritische Kalkspatkrystalle in

einem Nephelinsyenit gefunden worden. (Geol. Mag. **8.** 193—201; Ztschr. f. Krystallogr. **53.** 575. 5/5. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

A. Meister, *Die Gesteine und die Bedingungen der Goldhaltigkeit im südlichen Teile des Jenisseidistriktes.* Vom Flusse Tatarka werden aus Kalksteinen im Kontakte mit Nepheinsyenit folgende neue Mineralien beschrieben: *Tatarkeit* bildet im dunkelgrauen Kalkstein dunkelgraue bis schwarze, im Präparat farblose, lang ausgestreckte Täfelchen. Einachsig, positiv, Doppelbrechung wie beim Quarz, in SS. unl. D. 2,744. Aus Analyse 1. ergibt sich die Formel: $R_2O \cdot 11RO \cdot 13R_2O_3 \cdot 30SiO_2 \cdot 19H_2O$. — Der *Angaralith* ist dünntafelig, schwarz, glänzend, D. 2,619, vielleicht hexagonal, einachsig, positiv, Doppelbrechung niedriger als beim Quarz. Nach Analyse 2. ist die Formel $2(Ca, Mg)O \cdot 5(Al, Fe)_2O_3 \cdot 6SiO_2$. — Ein *Almandin* aus Muskowitschiefern vom Flusse Angara hat Zus. 3.:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	42,17	0,50	31,65	1,09	3,46	—	8,61	0,17	0,90	0,86	8,14	97,55
2.	37,96	—	44,68	9,52	—	—	6,89	0,46	—	—	—	99,51
3.	39,70	—	25,46	0,10	29,10	4,60	0,79	0,72	0,19	—	—	100,66.

(Geolog. Unters. in goldführenden Gebieten Sibiriens. Jenissei-Distr. IX. **34.** 668; Ztschr. f. Krystallogr. **53.** 596—98. 5/5. Ref. ISKÜLL.) ETZOLD.

W. J. Sharwood, *Analysen einiger Gesteine und Mineralien der Homestakemine, Lead, South Dakota.* Zartgrüner wurmförmiger *Chlorit* hat nach 1. und 2. (dunkelgrün, blättrig, zerdreht, mit Arsenopyrit verwachsen) sowie 3. (dünne, hellgrüne Schälchen oder Täfelchen) bei D. 3,27 die Formel $Al_2O_3 \cdot 2FeO \cdot MgO \cdot 2H_2O \cdot 2SiO_2$. — *Cummingtonit.* 4. hellbräunlichweiß in kleinen, radialstrahligen MM. D. 3,387; 5. langfaseriger, weißer, seidenglänzender Asbest, D. 3,28; 6. dunkle, unreine MM. von grünschwarzer, strahliger Hornblende. — Sehr dünne Schichten eines schwarzen *Glimmers*, der von verd. HCl zersetzt wurde, ergaben die Werte unter 7., entsprechend etwa der Formel $5SiO_2 \cdot 2(Al, Fe)_2O_3 \cdot 5(Mg, Fe)O \cdot 3(K_2, H_2)O$. *Granat* lieferte die Zahlen unter 8. und 9. (Southern Black Hills, South Dakota):

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Glühverl.
1.	25,38	25,23	—	32,76 [1])	—	—	Sp.	—	—	9,60	—
2.	26,21	23,92	1,89	30,63	—	8,05	0,40	—	—	8,80	—
3.	24,20	20,90	4,27	32,34	—	9,42	Sp.	—	—	8,39	—
4.	52,36	1,54	—	33,76	0,45	8,10	0,94	0,40	—	1,68	—
5.	50,36	1,86	—	34,62	0,62	9,86	Sp.	0,74	Sp.	—	0,73
6.	45,66	6,87	—	31,40	—	9,20	1,04	0,50	0,73	0,14	2,05
7.	30,53	16,06	6,81	27,09	0,25	4,04	1,01	0,37	6,27	4,23	—
8.	38,66	24,03	—	28,10 [1])	3,9	2,71	—	nicht best.	nicht best.	2,35	—
9.	36,4	22,2	—	26,8	12,9	Sp.	Sp.	nicht best.	nicht best.	1,35	—

[1]) Fe_2O_3 nicht besonders bestimmt.

Der *Magnetkies* der Grube besteht im Mittel aus 60 Fe u. 40 S, schwankt in der D. von 4,40—4,56 und enthält in 1 t 0,025—0,1 Unze Gold. Der *Arsenopyrit* hat D. 5,87 und besteht aus 35,10 Fe, 20,86 S, 42,24 As (a. d. Diff.) sowie 1,80 Unl. — Eine frische gelatinöse Abscheidung von glänzender blauer Farbe verlor fast 0,9 ihres Gewichts beim Trocknen. Das luftrockene Material ergab annähernd $4CuO \cdot 2SO_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 12H_2O$. (Economic Geology **6.** 729—89; Ztschr. f. Krystallogr. **53.** 637—39. 5/5. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

E. Altfeld, *Die physikalischen Grundlagen des intermittierenden Kohlensäuresprudels zu Namedy bei Andernach a. Rh.* In seiner Dissertation (Marburg 1913), aus der hier ein Auszug gegeben wird, verwirft Vf. für die intermittierenden Sprudel die einen unterirdischen Hohlraum voraussetzende Theorie PICTETS und ANDREAES, aber auch die von HENRICH (Ztschr. f. prakt. Geologie **18**. 447; C. **1911**. I. 754) gegebene Erklärung. Die Ursache der Aufwärtsbewegung des W. kann nur in dem plötzlichen Eintritt und Aufsteigen größerer Gasmengen als gewöhnlich im Bohrloch gegeben sein. Der Gasdruck muß in den Zwischenzeiten periodisch beständig von einem Minimum zum Maximum wechseln. Weiter muß die Periodizität durch den schwankenden Druck der Wassersäule bedingt sein, indem mehr W. ausgeworfen wird, als in derselben Zeit aus den Schichten u. Spalten zufließt. Hierdurch wird ein stärkerer Abstrom von Gas ermöglicht, so daß sich dessen Vorrat so weit erschöpft, daß der weitere Abstrom durch das wieder langsam steigende W. aufgehoben wird und letzteres sogar in den gasführenden Spalten vordringt. Die eigentliche Ursache des Intermittierens liegt also in dem Mißverhältnis zwischen dem Auswurf u. dem Zustrom des W. u. ein intermittierender Sprudel wird zu einem kontinuierlichen, wenn durch engere Verrohrung eines Bohrloches jenes Mißverhältnis beseitigt wird. Diese neue Theorie des Intermittierens ließ sich experimentell erhärten (siehe das Original) und mit dem Intätigkeittreten der drei gasliefernden Horizonte ließen sich die komplizierten Erscheinungen bei den Ausbrüchen des Sprudels von Namedy in befriedigender Weise erklären. (Ztschr. f. prakt. Geologie **22**. 164—70. April—Mai. Unna i. W.)
ETZOLD.

J. E. Purvis und **E. H. Black**, *Der Sauerstoffgehalt des Camflusses vor und nach der Aufnahme der Abwässer von Cambridge.* Systematische Wasserunterss. über das ganze Jahr hin ergaben, daß der O-Gehalt des Flußwassers starken jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen ist, und zwar ist er im Winter höher als im Sommer, daß die suspendierten Stoffe im Sommer überwiegen, daß die organischen Substanzen durch Selbstreinigung infolge der reichlichen Algenflora bald auf eine normale Höhe reduziert werden. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **17**. 353—68. 11/5. [23/2.] Edinburgh. Sep. von den Vff.) GRIMME.

Louis Roule, *Über den Einfluß der im Flußwasser gelösten Sauerstoffmenge auf das Aufwärtswandern des Lachses (Salmo salar L.).* Die Tatsache, daß die Küstenflüsse der südlichen Bretagne nicht in gleichem Maße von den Lachsen besucht werden, erklärt Vf. mit dem verschiedenen O-Gehalt des Flußwassers. Die Lachse bevorzugen diejenigen Flüsse, deren W. den größten Gehalt an gel. O zeigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1364—66. [11/5.*].) DÜSTERBEHN.

Charles Moureu, *Die Gase der Thermalquellen. Seltene Gase und Radioaktivität. Therapeutische, geophysikalische und astrophysikalische Betrachtungen.* Zusammenfassende Übersicht über das V. der seltenen Gase und radioaktiven Emanationen, speziell in den Thermalquellen, die Grundzüge der Analyse dieser Gasgemische und ihre Bedeutung für die Therapie, Geo- und Astrophysik. Vgl. auch Journ. de Chim. physique **11**. 63; C. **1913**. I. 1786. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 369—74. 16/4. 446—54. 1/5. 503—10. 16/5. 550—59. 1/6.) DÜSTERBEHN.

W. M. Foote, *Über ein neues Meteoreisen vom Mount Edith, Ashburton, District, Westaustralien.* Das am 20. April 1913 gefundene Eisen wiegt 161 kg, weist keinerlei Schmelzkruste auf und zeigt Schreibersitnadeln und Troilitkugeln mit Einschlüssen von Olivin. Der Oktaedrit stimmt sehr mit Bella Roca (Mexiko)

überein, welches aber 1,53 weniger Ni und 1,98% mehr Fe enthält. D. 7,86. Für das möglichst reine Eisen fand WHITFIELD die unten stehende Zus. In HCl waren 1,115% der M. unl. Nach dem Phosphorgehalt sind 2,10% Schreibersit zugegen.

Fe	Ni	Co	P	C	Cu	Si	S	Summe
89,500	9,450	0,625	0,316	0,017	0,013	0,005	0,005	99,931

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **37**. 391—98. April.) ETZOLD.

H. E. Clarke und **H. L. Bowman**, *Über die Zusammensetzung eines mit dem Meteoritenschwarm am 22. Oktober 1903 in Dokâchi, Bengal, gefallenen Meteorsteins.* Die Kruste ist bräunlich, die Schnittfläche zeigt eine graue Matrix mit wenigen bräunlichen Olivinkrystallen und Körnern von metallischem Eisen, Troilit und spärlichen Chondren. U. Mk. besteht die Matrix aus einer feinkörnigen Mischung von Olivin und Bronzit mit unregelmäßigen Körnern von Nickeleisen und Troilit. Die Chondren bestehen aus Olivin, seltener aus Bronzit. Der Stein scheint zu TSCHERMAKS Chondriten (Ci) zu gehören u. besteht aus 18,66 Fe-, Ni-, Co-Legierung (17,45 Fe, 1,03 Ni, 0,18 Co), 1,11 Magnetit, 4,10 Troilit, 0,17 Schreibersit, 0,05 Chromit, 37,71 in HCl zersetzbaren u. 37,95 in HCl unzersetzbaren Silicaten. Die zersetzbaren Silicate sind größtenteils Olivin der Zus. $Fe_2SiO_4 \cdot Mg_2SiO_4$, die nicht zersetzbaren eisenreicher (15% FeO) und Al_2O_3-armer Pyroxen, vielleicht auch etwas Feldspat. (Min. Mag. **16**. 35—36; Ztschr. f. Krystallogr. **53**. 581—82. 5/5. Ref. KREUTZ.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

A. de Dominicis, *Die Methode van Bemmelens zur Untersuchung von Lateritböden und der Vorgang der Lateritbildung in italienischen Ackerböden.* Auf Grund seiner in Gemeinschaft mit **N. Colio** ausgeführten Verss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Wenn auch die Methode VAN BEMMELENS keine quantitativen Resultate gibt, so kann sie jedoch mit Vorteil zur Best. der Natur der Bodenkolloide herangezogen werden. Eine quantitative Methode gibt es heute noch nicht. Nach VAN BEMMELEN lassen sich die Bodenkolloide in 2 Klassen einteilen. Die erste umfaßt die Kolloide, welche durch HCl gel. werden, so z. B. Aluminiumgelhydrat, Hydrolysierungsprodd. von Silicaten und alle die Verbb., in denen Al_2O_3 und SiO_2 in einem Verhältnis nicht unter 1 : 3 stehen. Verbb. mit einem Verhältnis Al_2O_3 : SiO_2 unter 1 : 3 können nur durch H_2SO_4 in Lsg. gebracht werden. Hierhin gehören vor allem die Kaoline. Die Al-Gelhydrate sind vor allem für die Lateritbildung in jüngeren Boden verantwortlich zu machen. Lateritbildung ist in italienischen Ackerböden wenig verbreitet. (Staz. sperim. agrar. ital. **47**. 282—96. Portici. Chem.-landwirtsch. Vers.-Station.) GRIMME.

Franz Resch, *Aqua destillata.* In Verfolg der Arbeiten WISCHOS (Pharm. Post **47**. 145; C. **1914**. I. 1693) polemisiert Vf. gegen die Ausführungen BARLADEANS (Pharm. Zentralhalle **55**. 115; C. **1914**. I. 914) und beschreibt einen *praktischen App. zur Aufnahme von destilliertem W.*, der auf Grund beigegebener Abbildung leicht herstellbar ist. (Pharm. Post **47**. 279—80. 6/5. Linz-Urfahr.) GRIMME.

Else Nockmann, *Zur Bestimmung der Härte in Wasser.* Eine Nachprüfung des BLACHERschen Titrationsverf. mit glycerinhaltiger, alkoh. Kaliumpalmitatlsg. (Chem.-Ztg. **37**. 56; C. **1913**. I. 652) im Vergleich mit der üblichen Methode von CLARK ergab, daß die Methode allen Anforderungen genügt, die an ein Schnell-

verf. gestellt werden. Die erhaltenen Werte weichen von den gewichtsanalytisch ermittelten höchstens um 1,5 Härtegrade ab, bei sehr harten WW. bis zu 3 Härtegraden. Hoher Gehalt an MgO wirkt nicht störend, ebenso nicht Fe- u. Mn-Salze. Die BLACHERsche Methode ist sehr geeignet, die CLARKsche Seifentitration zu ersetzen. (Pharm. Zentralhalle 55. 435—37. 7/5. Breslau. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) GRIMME.

C. Reese und J. Drost, *Zwei zuverlässige Methoden der colorimetrischen Bestimmung von Blei und Kupfer im Trinkwasser.* Um den störenden Einfluß der Färbungen durch Eisen, organische Stoffe usw. bei der colorimetrischen Best. von Pb und Cu in Trinkwässern zu eliminieren, vergleichen die Vff. die H_2S-Färbung im bleihaltigen W. mit der Färbung in demselben, aber bleifreien W. Eine zweite Methode beruht darauf, daß man das in Ggw. von Ammoniumnitrat gefällte Bleisulfid in HNO_3 löst, mit H_2SO_4 abraucht und das Bleisulfat durch Waschen mit verd. H_2SO_4 von Fe und Cu befreit. Das Bleisulfat wird mit Natriumacetat gelöst und in der Lsg. colorimetrisch bestimmt. Im Filtrat des Bleisulfats wird Cu nach WINKLER bestimmt. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 307—12. 26/5. [6/4.] Nahrungsmitteluntersuchungsamt d. Landwirtschaftskammer f. die Provinz Schleswig-Holstein. Kiel.) JUNG.

René Dubrisay, *Über eine neue Methode der physikalisch-chemischen Volumetrie.* (2. Mitteilung.) (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 657; C. 1913. II. 714.) (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1913. II. 616; 1914. I. 223.) Nachzutragen ist folgendes. Eine kleine Abänderung des App. ermöglichte eine wesentliche Abkürzung der Arbeit, indem nicht mehr Vaselineöl, sondern Bzl. als Lösungsmittel der Fettsäure (Stearinsäure oder Ölsäure) benutzt wird. — Mit Hilfe der erwähnten Methode läßt sich *Phenol* noch in einer ca. $^1/_{1000}$-n. Lsg. mit $^1/_{10}$-n. Natronlauge titrieren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 444—51. 20/5.) DÜSTERBEHN.

Eman. Senft, *Beitrag zur Mikrochemie einiger Anthrachinone.* Zum mikrochemischen Nachweis der *Rhodocladonsäure* läßt sich die Eigenschaft dieser S. verwenden, daß sie sich in Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ mit rotbrauner Farbe löst, und daß diese Lsg. $KMnO_4$ bereits in der Kälte unter B. eines rötlichen Nd. entfärbt. Die S. ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ungemein swl. HNO_3 löst den Körper ohne Färbung. Konz. H_2SO_4 löst ihn mit intensiv purpurroter Farbe. Letztere verblaßt rasch zu Gelb, wobei sich die Rhodocladonsäure in sehr charakteristischen, in der Fläche gesehen überaus dünnen, an beiden Enden abgerundeten Plättchen, manchmal auch von ovaler, elliptischer oder kreisrunder Form, welche, auf der Kante aufgestellt, sich als dünne Nadeln präsentieren, wieder abscheidet. Daneben findet man auch dolchförmig zugespitzte Nadeln. Neben der Gestalt der Kryställchen ist noch die fuchsrote Farbe derselben außerordentlich charakteristisch. Auf diese Weise hat Vf. die genannte S. in einer Reihe von Cladoniaarten nachgewiesen.

Die *Solorinsäure* sublimiert bei einer Temp., welche sehr hoch über dem F. liegt, unter Entw. von gelben Dämpfen. Das Sublimat ist schön dichroitisch; es erscheint auf einer schwarzen Unterlage grüngelb, auf weißer Unterlage schön rötlich. Es besteht u. Mk. aus amorphen, fast farblosen Körnchen, die bald in dünne, gleichmäßig breite, an beiden Enden schief abgestutzte Nadeln übergehen, welche schwach blaßgelb gefärbt sind. Die dickeren Kryställchen sind orangerot gefärbt. Das Sublimat (sowie auch die reine Solorinsäure) ist in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe l.; die violette Farbe geht bald in Gelb über, wobei sich ein flockiger, amorpher, gelber Nd. abscheidet, der sich allmählich in sehr dünne,

orangerote (oder gelbe), zumeist ungemein kurze Stäbchen verwandelt. Manchmal reihen sich die Kryställchen zu größeren Fäden aneinander, welche strahlenförmig angeordnet erscheinen. Der direkte Nachweis der Solorinsäure in der Flechte gelingt nach diesem Verf. nur sehr schwer (im Gegensatz zur Rhodocladonsäure), ausgezeichnet dagegen, wenn man von dem Sublimat der Flechte ausgeht. In 10%ig. k. Kalilauge färben sich die Kryställchen der Solorinsäure anfängs rötlich, dann rot und schließlich violett. Eine Lsg. erfolgt nicht; erst beim Erwärmen der Fl. zerfallen die Kryställchen unter B. eines amorphen, violetten Nd. In sd. Öl (Knochenöl, Paraffinöl) ist die Solorinsäure swl.

Das in der Flechte Physcia endococcinea Krb. enthaltene *Rhodophyscin* krystallisiert aus sd. Eg. sehr undeutlich in kleinen, orangegelben oder orangeroten, zu Büscheln oder kleinen Rosetten vereinigten Kryställchen. Manchmal erscheint die Ausscheidung in amorphen, orangeroten Schollen. Sublimiert nicht. In konz. H_2SO_4 ist der Körper mit purpurroter Farbe l., die bald in schmutzig Braunrot und schließlich in Grün übergeht, wobei sich ein amorpher, feinkörniger, schmutzig braungrüner Nd. abscheidet. Mit 10%ig. Kalilauge erfolgt sofort eine himbeerrote Lsg., später die B. eines amorphen, violetten Nd. In h. Öl ist der Körper unl. — Das in Blastenia arenaria und Blastenia percrocata enthaltene *Blastenin* ist sll. in Chlf.; es liefert ein gelbes Sublimat, welches im Gegensatz zur Solorinsäure nicht dichroitisch ist. Das Sublimat besteht aus kleinen, gelben Tröpfchen und winzig kleinen, fast farblosen Kryställchen, die in 10%ig. Kalilauge nur teilweise l. sind. Die Tröpfchen färben sich mit Kalilauge carminrot, ohne sich zu lösen. In konz. H_2SO_4 ist das Blastenin, bezw. das Sublimat mit carminroter Farbe l.; die Farbe geht verhältnismäßig langsam in Gelb über, wobei sich winzige, farblose oder citronengelbe, häufig zu Garben, Doppelbesen oder Rosetten vereinigte Nadeln abscheiden. In h. Knochen- oder Paraffinöl ist das Blastenin mit gelber Farbe sll.; es krystallisiert langsam aus dieser Lsg. in gelben bis orangeroten, zu Garben oder Büscheln vereinigten Nadeln. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **52**. 165—66. 25/4. 181—83. 2/5. 201—2. 9/5. Wien. Landwirtschaftl.-chem. Versuchsstation.) DÜSTERBEHN.

Charles Lormand, *Über die Bestimmung des Jods in den zur Bereitung der Jodotanninpräparate dienenden Extrakten.* Die Best. des Jodgehaltes in diesen Extrakten gelingt, wenn man die organische Substanz in Ggw. von $AgNO_3$ durch HNO_3 zerstört. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **21**. 195—99. April.) DÜSTRBEHN.

L. Marino und F. Gonnelli, *Über eine neue Modifikation der Methode Kjeldahls.* Nach Verss. der Vff. gibt die von OEFELE (Pharm. Zentralhalle **52**. 1121; C. **1911**. II. 1709) vorgeschlagene Modifikation der KJELDAHLschen Methode keine einwandfreien Resultate (Fehler ca. 1% N). Ausgezeichnete Resultate erhielten sie, wenn außer V_2O_5 (0,2 g) noch K_2SO_4 (ca. 7 g) dem Schwefelsäureaufschluß zugesetzt wurde, wobei gleichzeitig die Dauer des Aufschlusses bedeutend verkürzt wurde. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. I. 523—30. 5/4. Pisa. Allg. chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

A. Stutzer, *Die Bestimmung des Stickstoffs in Mischungen von Kalksalpeter mit Kalkstickstoff.* Es hat sich gezeigt, daß die Ermittlung des *Stickstoffgehalts* in Gemischen von *Kalksalpeter* u. *Kalkstickstoff* nach verschiedenen bekannten Methoden zu geringe Werte ergibt. Genaue Resultate werden dagegen nach der „Methode Schlösing" erhalten, wenn man statt mit Eisenchlorür die Mischung einzudunsten, die Erwärmung in kleinen Glaskolben mit Bunsenventil, also unter schwachem Druck, vornimmt. Nach halbstündigem Erwärmen im Wasserbad nimmt man mit der Platinöse eine Spur der Fl. heraus, prüft mit Diphenylamin und arbeitet,

wenn keine Nitratrk. mehr eintritt, nach KJELDAHL weiter. (Chem.-Ztg. **38**. 597. 9/5. Königsberg.) JUNG.

Fr. **Marshall**, *Studien über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Kaliums.* Es wurde die folgende Methode zur *Kaliumbest.* ausgearbeitet. Von der zu untersuchenden Lsg., welche nur die Alkalien als Chloride enthalten darf, wird ein aliquoter Teil (etwa 0,05 g K_2O entsprechend) in ein Becherglas pipettiert u. zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löst man in 2 bis 3 Tropfen Wasser und fällt kalt mit einem Überschuß an 2%ig. alkohol. Weinsäure, die mehrere Tage über festem Kaliumbitartrat gestanden hat und dann abfiltriert wurde. Nach dem Fällen gibt man noch 96%ig. kalibitartrathaltigen A. zu, kocht etwa 10 Min. auf dem Wasserbade, läßt dann das Becherglas 24 Stdn. stehen, filtriert durch einen gewogenen Goochtiegel, wäscht mit A. aus und wägt als Kaliumbitartrat. Durch Division mit 3,992 erhält man die entsprechende Menge K_2O. (Chem.-Ztg. **38**. 585—87. 7/5. u. 615—16. 14/5. Versuchslab. am landwirtschaftl. Inst. d. Univ. Halle.) JUNG.

Jaenicke, *Über eine einfache Bestimmung von metallischem Quecksilber in der grauen Salbe.* 5 g Salbe werden zweimal in einem 75 ccm-Glasröhrchen mit je 50 ccm PAe. ausgeschüttelt, worauf sowohl der ungel. gebliebene Rückstand an metallischem Hg, als auch das im PAe. gel. Fett nach dem Entfernen des Lösungsmittels zur Wägung gebracht wird. (Pharmaz. Ztg. **59**. 363. 6/5. Aachen.) DÜSTERBEHN.

Th. Zerewitinow, *Bemerkung zur magnesiumorganischen Methode der Bestimmung von Hydroxylgruppen.* Die auf Verwendung von CH_3MgJ als Reagens und von Pyridin als Lösungsmittel beruhende Methode zur quantitativen Best. der OH-Gruppen wird häufig die ZEREWITINOWsche Methode genannt. Mit Rücksicht auf den Anteil TSCHUGAJEWS ersucht Vf., die Methode als diejenige von TSCHUGAJEW und ZEREWITINOW zu bezeichnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1659. 23/5. [6/5.].) JOST.

J. Lifschütz, *Quantitative Bestimmung der Cholesterinstoffe nebeneinander.* Die Grundlagen der früher (vgl. Biochem. Ztschr. **48**. 373; **54**. 212; C. **1913**. I. 1233; II. 997) ausführlich geschilderten *spektrometrischen Methode zur Best. des Cholesterins* u. des *Oxycholesterins*, auch nebeneinander, werden durch weitere Verss. ergänzt. Die spektrometrische Best. des Cholesterins neben Oxycholesterin läßt sich durch ein gewichtsanalytisches Verf. in der Weise kontrollieren, daß zunächst mit Digitonin gefällt wird, wobei neben dem gesamten Cholesterin auch das Oxycholesterin zum Teil in den Nd. geht. Im Nd. kann dann das Oxycholesterin mit Hilfe der Essigschwefelsäurereaktion spektrometrisch bestimmt und von der Summe der als Digitoninverb. ausgefällten Cholesterine abgezogen werden. Diese gewichtsanalytische Best. ergab im Parallelvers. genau den gleichen Wert für das Cholesterin wie die rein spektrometrische.

Man kann im Gemisch der Digitoninkomplexe auch beide Komponenten, Cholesterin und Oxycholesterin, jedes für sich, spektrometrisch bestimmen; das erstere in der üblichen Weise mit Hilfe der Essigschwefelsäurerk., das Cholesterin mit der Acetanhydridschwefelsäurerk., aber nicht wie sonst in Chlf.-Lsg., in der das Digitoncholesterid swl. ist, sondern in Eg.-Lsg. Man hat hierbei nur zu beachten, daß in dieser Lsg. die Rk. sehr viel langsamer verläuft und erst nach 4 Stdn. ihr Maximum erreicht hat.

Das *Digitoninoxycholesterid*, aus alkohol. Lsg. reinen Oxycholesterins mit alkohol. Digitoninlsg. gefällt, krystallisiert in silberglänzenden rhombischen

Täfelchen die bei 200° sich gelb färben, bei 200—210° zusammenfallen und sehr langsam bei 215—218° zu einer rotbraunen, dickfl., durchsichtigen M. schmelzen. Die spektrometrische Best. ergibt einen Cholesteringehalt von 25,27, bezw. 25,23%; es kommt also ein Mol. Digitonin auf ein Mol. Oxycholesterin.

Das Oxycholesterin, das gegen die Einw. von Alkali nahezu unempfindlich ist, wird von Säuren äußerst leicht in Produkte umgewandelt, welche die Essigschwefelsäurereaktion nicht mehr geben. Zum Schluß gibt Vf. noch eine Reihe von zusammenfassenden Leitsätzen für die Ausführung seiner spektrometrischen Methode. (Biochem. Ztschr. **62**. 219—44. 11/5. 27/3. Hamburg.) RIESSER.

A. Toninelli, *Spezifische Reaktion des Äthylalkohols; dessen Identifizierung in Gegenwart von Aldehyd, Aceton, Methylalkohol etc.* Zum Nachweis des A. sind folgende Lsgg. erforderlich: 1. Eine Lsg. von 1,5 g 1,2,4-Dinitrotoluol, F. 70,5°, in 200 ccm eines Gemisches aus 1 Tl. CS_2 und 2 Tln. Ä. — 2. Eine Lsg. von 12 g Jod in 100 ccm Ä. — 3. Eine Lsg. von 40 g KOH in 100 ccm W. In einen graduierten 10 ccm-Zylinder bringt man 2 ccm der zu untersuchenden Fl., sodann 2 ccm der Jodlsg., schüttelt, wartet 2 Minuten, setzt 4 ccm der Kalilauge hinzu, schüttelt, bis völlige Entfärbung eingetreten ist, gibt 2 ccm des Dinitrotoluolreagenses hinzu, schüttelt, stellt den Zylinder auf weißes Papier und beobachtet (nicht bei künstlichem Licht) die obere Schicht der Fl. Letztere färbt sich bei Ggw. einer genügenden Menge A. erst orangegelb und verblaßt dann, um rasch eine intensiv granatrote Färbung anzunehmen. Bei Ggw. sehr geringer Mengen von A. (Minimum 3%) nimmt die Intensität der Färbung allmählich bis zu einer rosa oder gelbrosa Färbung ab. Methylalkohol und Aceton stören die Rk. nicht, W. und Aldehyd erst dann, wenn sie in großen Mengen zugegen sind. Dagegen verhalten sich einige höhere Alkohole wie der Äthylalkohol; daher ist es notwendig, vorher 25—100 ccm der Probe in einem Scheidetrichter mehrmals mit dem doppelten Volumen einer 5%ig. Alaunlsg. unter Zusatz von etwas Bzl. oder PAe. zu schütteln, die wss. Schicht der fraktionierten Dest. zu unterwerfen u. die zwischen 60 u. 80° übergehenden Anteile in Fraktionen von etwas mehr als 2 ccm aufzufangen und jede dieser Fraktionen in der oben angegebenen Weise zu prüfen. Wenn die Probe so wenig l. Prodd. enthält, daß keine zur Vornahme der Rk. ausreichende Menge Destillat erhalten wird, so gebe man das Destillat in den Kolben zurück, füge 3 ccm Aceton hinzu u. wiederhole die Dest. (Ann. Chim. analyt. appl. **19**. 169—70. 15/5. Genua. Chem. Lab. d. Zollamtes) DÜSTERBEHN.

S. Condelli, *Über den Nachweis und die Bestimmung von Saccharin in zusammengesetzten Materialien.* In Verfolg früherer Arbeiten und auf Grund neuer Verss. gibt Vf. *2 Methoden zur Best. von Saccharin.* Gebraucht werden folgende Reagenzien: a) Eine gesättigte, wss. Lsg. von $MgSO_4$ und MgO durch Kochen der Bestandteile mit W. hergestellt. — b) Natriumtannatlösung, wird stets frisch hergestellt durch Auflösen von 2 g Gerbsäure in 10 ccm 25‰ig. NaOH. — c) Carbonatfreies MgO. — d) Ligroin Kp. 100—120°. — e) Frisch destillierter Äther. — f) Eine Mischung gleicher Teile Ä. und PAe., Kp. unter 70°, frisch destilliert. — g) Ca. 10-n. H_2SO_4. — h) Kalt gesättigte, wss. $KMnO_4$-Lsg. — i) 96%ig. Alkohol. — 1. Methode: Bei festen Materialien werden je nach dem Saccharingehalt 10—50 g mit so viel Lsg. a) verrieben, daß voraussichtlich 100—150 ccm Filtrat erhalten werden können. Unter Umrühren auf dem Wasserbade auf 40° erwärmen, Prüfen der Rk., eventuell nach Zusatz von Lsg. a, und ½ Stde. bei 40° halten. Bei fl. Ausgangsmaterial werden 10—100 ccm mit $MgSO_4$ in der Kälte gesättigt, dann bringt man auf das Wasserbad und setzt in kleinen Portionen MgO bis zur deutlich alkal. Rk. hinzu. Nun versetzt man, wenn nötig, mit einigen ccm von

Tannatlsg. b bis zur Klärung, wobei die Wrkg. eventuell mit etwas A. verstärkt werden kann. Nach Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen filtriert man, säuert 50—100 ccm Filtrat in einem Scheidetrichter mit 20—30 ccm H_2SO_4 an u. schüttelt dreimal mit dem gleichen Vol. Ä. + PAe. aus. Abdampfrückstand in verd. H_2SO_4 gel. auf dem Wasserbade tropfenweise mit $KMnO_4$-Lsg. bis zur bleibenden Rosafärbung versetzen, Filtrat dreimal mit frisch destilliertem Ä. ausschütteln. Abdampfrückstand der äth. Lsg. = Saccharin. — 2. Methode. Bei Anwesenheit von viel Fett, äth. Ölen, A. oder anderen Substanzen, die Saccharin lösen, gibt man 25—50 g der Proben in einen Scheidetrichter, schüttelt mit 100 ccm der Lsg. a durch, erwärmt auf 50—60° und schüttelt kräftig mit 100 ccm Ligroin, filtriert die wss. Lsg. nach mehrstündigem Stehen in einen zweiten Scheidetrichter und verfährt dann weiter wie bei 1. — Vf. gibt an Beispielen Belege für die Brauchbarkeit beider Methoden. (Staz. sperim. agrar. ital. **47**. 308—16; Boll. Chim. Farm. **53**. 97—102. 14/2. 1914. [Dez. 1913.] Livorno. Chem. Lab. d. Zollverwaltung.)
GRIMME.

E. P. Häussler, *Reaktionen des Vanillins.* Vanillin gibt mit bestimmten Klassen von organischen Verbb. unter dem Einfluß von HCl oder H_2SO_4 typische Farbenrkk. Verss. über die Empfindlichkeit solcher Rk. haben ergeben, daß sich z. B. mit Phloroglucin noch 0,000005 g Vanillin durch deutliche Rosafärbung, mit Paraphenylendiaminchlorhydrat noch 0,0000005 bis 0,0000008 g Vanillin durch schwache Gelbfärbung beim Eindunsten nachweisen lassen. Von Monoaminen geben die primären Anilin, Sulfanilsäure, Anthranilsäure, α-Naphthylamin, Glykokoll und α-Alanin Gelbfärbung. Diphenylamin gibt schwache Gelbfärbung, die auf Zusatz von HCl stark gelb und beim Eintrocknen ultramarineblau, bei Zusatz von Ammoniak rotviolett wird. m- und p-Phenylendiaminchlorhydrat reagieren wie die primären Monamine. Mit Acetanilid, Benzamid und Phenacetin tritt erst bei Säurezusatz schwefelgelbe Farbe auf. Piperazin färbt stark gelb, beim Erwärmen mit verd. HCl und H_2SO_4 vorübergehend rotviolett, mit Ammoniak fast ganz entfärbt. Harnsäure gibt nur Gelbfärbung beim Eindunsten mit verd. H_2SO_4, wird mit Ammoniak wieder farblos. α- und β-Naphthol geben Färbungen, die voneinander deutlich abweichen. α-Naphthol gibt mit HCl bläuliche, dann rötliche Färbung, mit H_2SO_4 starke Blaufärbung, β-Naphthol wird rot mit HCl, macht man ammoniakalisch und dunstet ein, so entsteht ultramarineblaue Farbe die beim Eintrocknen verschwindet, mit H_2SO_4 entstehen rote und blaue Flecken, die beim weiteren Eindunsten rotviolett werden.

Malonsäure liefert beim Eindunsten rosarote Ringe, nach Befeuchten mit verd. HCl oder H_2SO_4 wird die Masse stark rotviolett. Milchsäure liefert erst bei längerem Erwärmen mit verd. H_2SO_4 eine dunkelviolette Farbe. Citronensäure gibt beim Eindunsten mit Vanillin und nachherigem Erwärmen mit verd. H_2SO_4 stark violette Färbung, beim Zusatz von W. geht die Farbe über Blauviolett in Hellgrün, u. auf Zusatz von Ammoniak in lebhaftes Rot über. Monobenzylmalonsäure wird beim Eindunsten mit H_2SO_4 carminrot, Zimtsäure grün, i-Mandelsäure rotgelb beim Erwärmen, beim Eindunsten dunkelgrün, beim Ammoniakalischmachen gelbbraun; Teresantalsäure rot, allmählich violett, wobei ein campherähnlicher Geruch auftritt. Paraldehyd, sowie 40%ig. Formaldehydlsg. liefern keine Färbung, versetzt man aber den Rückstand mit Ammmoniak, so entsteht rotbraune Färbung. Dunstet man eine Lsg. von salpetersaurem Strychnin und Vanillin in verd. A. ein und fügt zum Rückstand ein paar Tropfen verd. HCl, so färbt sich derselbe beim Erwärmen gelbbraun, entfärbt sich bei Zusatz von W. u. wird mit Ammoniak gelb. (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 363—71. 15/4.) JUNG.

Wilhelm Morres, *Einheitliche Säuregrade für die Milchprüfung.* Vf. bespricht

die verschiedenen Ausdrucksweisen für den Säuregrad von Milch. Die Säuregrade nach SOXHLET, SOXHLET-HENKEL, SEBELIEN und THÖRNER haben, abgesehen von ihrer Verschiedenheit, den Nachteil, daß sie willkürlich sind und nicht angeben, wieviel Milchsäure eine Milch enthält. DORNIC gewann zuerst eine wissenschaftlich einwandfreie Grundlage, indem er $^1/_9$-n. NaOH auf 10 ccm Milch verwandte; 1 ccm dieser Lauge entspricht 0,01 g Milchsäure in 10 ccm Milch oder 0,1% Milchsäure. Bei normaler, frischer Milch zeigen natürlich auch die DORNICschen Säuregrade nicht Milchsäure, sondern den Gehalt an sauren Kalkphosphaten, CO_2 usw. an. MARSHALL empfiehlt, die gebräuchlichen $^1/_{10}$-n. Lauge beizubehalten u. 9 ccm Milch zu verwenden, was auf dasselbe hinauskommt. Vf. empfiehlt, die DORNICschen Grade nach der MARSHALLschen Abänderung allgemein einzuführen. (Österr. Molk.-Ztg.; Milchwirtschaftl. Zentralblatt **43.** 229—33. 1/5. Friedland in Böhmen.) RÜHLE.

Klose, *Bestimmung des Fettgehaltes nach D. W. Kooper, bezw. Dr. Wendler und Trockensubstanzbestimmungen nach Mai und Rheinberger in Käsen.* Es wurden vergleichende Fettbestst. mit den Verff. von KOOPER (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **41.** 753 und **42.** 353; C. **1913.** I. 466 u. II. 458) und WENDLER (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **41.** 763; C. **1913.** I. 467) einerseits und dem gewichtsanalytischen Verf. von BONDZYNSKI-RATZLAFF, Milch-Ztg. **32.** 65; C. **1903.** I. 605, und WEIGMANN, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24.** 131; C. **1912.** II. 946) andererseits ausgeführt. Es zeigte sich, daß die nach dem KOOPERschen Verf. erhaltenen Werte fast ausschließlich niedriger liegen als die nach der Gewichtsanalyse erhaltenen; der Unterschied betrug im Höchstfalle nicht ganz —2%. Für praktische Zwecke ist diese Genauigkeit noch genügend. Mit dem WENDLERschen Verf. wurden in den wenigsten Fällen mit dem KOOPERschen Verf. übereinstimmende Werte erhalten und auch gegen die Gewichtsanalyse so große Unterschiede festgestellt, daß die Anwendung des WENDLERschen Verf. selbst zu einer vorläufigen Unters. als bedenklich erscheint, zumal bei Magerkäsen überhaupt keine Fettabscheidung eintrat.

Das Verf. von MAI und RHEINBERGER (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **24.** 125; C. **1912.** II. 962) wurde mit dem gewichtsanalytischen Verf. (Trocknen der Substanz mit Seesand bis zur Gewichtskonstanz ohne Vortrocknung) verglichen; es wurden hierbei noch bessere Ergebnisse erzielt als von GEIGER (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **41.** 737; C. **1913.** I. 466), der Unterschiede bis zu 2,2% fand. Für die Beendigung der Dest. wurde der Zeitpunkt gewählt, bei dem die Temp. von 200° gerade oder fast erreicht war. Beim Überschreiten dieser Temp. wurden für die Trockensubstanz zu niedrige Werte erhalten. Ein nur halbstündiges Stehenlassen des Desillates bei 15° genügt nur dann, wenn die Petroleumschicht völlig klar geworden ist. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **43.** 225—29. 1/5.) RÜHLE.

Artur H. Rosenberg, *Bestimmung von freiem Aminosäurestickstoff im Blute nach van Slyke mit salzsaurer Sublimatlösung.* Die Enteiweißung des Blutes nach SCHENK durch Fällung mit salzsaurer 2%ig. Sublimatlsg. ist sehr geeignet, um, selbst bei Anwendung von nur 20 ccm Blut, den Aminosäure-N nach VAN SLYKE zu bestimmen. In einigen Verss. an menschlichem Blut, aus der Armvene entnommen, ergaben sich Werte von 10,2—12,5 mg N pro 100 ccm Blut. Die leicht und schnell ausführbare Methode empfiehlt sich für klinische Zwecke. (Biochem. Ztschr. **62.** 157—60. 7/5. [3/4.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst.) RIESSER.

S. Condelli, *Über die Halphensche Baumwollsaatölreaktion und über einen verbesserten Apparat zu ihrer Ausführung.* Auf Grund umfassender Unterss. kommt Vf. zu dem Resultat, daß es unbedingt nötig ist, die Rk. stets in gleicher Weise auszuführen, um Vergleichswerte zu erhalten. Es empfiehlt sich, die Rk. im ge-

schlossenen Rohre unter Erhitzen in einer Salzlsg. auszuführen. $1^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 100—129° unter Druck in Ggw. von Wasserdampf zerstört das Chromogen nicht. Mit den durch Verseifung hergestellten Fettsäuren läßt sich die Rk. nur mehr ungenau ausführen. Zur einwandfreien Ausführung der Rk. empfiehlt Vf. einen praktischen App., der im Original abgebildet ist. (Staz. sperim. agrar. ital. 47. 368—84. 1914. [Dezember 1913.] Livorno. Zollverwaltung.) GRIMME.

H. Kreis und **W. I. Baragiola**, *Die Ermittlung der Aschenalkalität bei der Milchsäurebestimmung im Weine.* Es soll diese Best. genauer festgelegt und, um konstante Werte zu erreichen, etwas abgeändert werden, gegenüber der jetzigen Vorschrift im Abschnitte „Wein" des „Schweizerischen Lebensmittelbuches". Es wird dazu empfohlen, den Rückstand in der Platinschale nicht nur zu verkohlen, sondern möglichst weiß zu brennen und dann die Asche in der Kälte mit 20 ccm $^1/_{10}$-n. HCl zu lösen und in der Kälte unter Verwendung von Methylorange mit $^1/_{10}$-n. NaOH zurückzutitrieren. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Lsg. entspricht 9 mg Milchsäure. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 5. 124—26. Basel u. Wädenswil.) RÜHLE.

Cesare Finzi, *Organische Phosphorsäureverbindungen in konzentrierten Mosten und Weinen.* Zur *Best. der organischen P_2O_5-Verbb.* benutzt Vf. folgende Methoden. 1. Moste. Abdampfen von 100 ccm Most im Vakuum bei 45—47° bis zum Sirup, vermischen mit Glasstaub oder gewaschenem Sand, im Vakuum über H_2SO_4 bei 45—47° unter öfterem Durcharbeiten so lange stehen lassen, bis eine pulverisierbare, trockene M. entsteht. Im Soxhlet 12 Stdn. mit wasserfreiem Ä., darauf 12 Stdn. mit absol. A. extrahieren (letzteres im Vakuum, so daß die Temp. 46 bis 48° nicht übersteigt). Alkoh. Lsg. im Vakuum verdampfen, Rückstand mit der 10fachen Menge einer Mischung von $3KNO_3 + 1Na_2CO_3$ durch Schmelzen oxydieren, in verd. HNO_3 lösen und im Filtrat P_2O_5 durch Doppelfällung mit Molybdänlsg. und Magnesiamixtur bestimmen. Lecithin $= Mg_2P_2O_7 \times 7{,}2703$. — 2. Weine. 500 ccm Wein im Vakuum bei 48° unter Überleiten von trockener Luft abdampfen, Rückstand im Vakuum trocknen, mit Sand mischen, 5 mal mit je 70 ccm Ä., darauf 5 mal mit je 50 ccm absol. A. bei 45° extrahieren und weiterverarbeiten wie bei 1. — Aus den so mit 2 Mosten und 2 Weinen erhaltenen Werten zieht Vf. folgende Schlüsse: Die organischen P_2O_5-Verbb. der Moste stammen aus dem Safte und dem Fruchtfleische der Beeren und sind kein Prod. der Einw. von A. auf die Tresterbestandteile. Bei den Mosten existiert kein bestimmtes Verhältnis zwischen organischer zu anorganischer P_2O_5, jedoch scheint dies der Fall zu sein zwischen organischer P_2O_5 und N-Verbb. In den Weinen ist der Gehalt an organischen P_2O_5-Verbb. viel geringer. Die erhaltenen Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt, betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß. (Staz. sperim. agrar. ital. 47. 337—46. 1914. [Juni 1913.] Parma. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Ernst Griese, *Versuche zum chemischen Nachweis kleinster Mengen von Phlorrhizin an sich und in Gemengen mit Phlorin.* Vf. benutzte zum *Nachweis kleinster Mengen von Phlorrhizin* in Lsgg. die Rkk. gegen Eisenchloridlsg. (offizinelle Lsg. auf 1 : 100 verd.), gegen MILLONS Reagens: braunroter Nd. oder braunrote Färbung, sowie gegen Quecksilberoxydnitrat: weißer Nd. bis Trübung. Der Nachweis gelang in 1 ccm folgender Lsgg.:

	Grenze der Reaktionsfähigkeit
Eisenchlorid	0,001786 %ig. Lsg.
MILLONS Reagens	0,001976 %ig. „
Quecksilberoxydnitrat	0,0004226 %ig. „

Die Grenze der Extraktionsfähigkeit von Phlorrhizin einer wss. Lsgg. mit Äthyläther, Amylalkohol liegt bei 0,1 mg Phlorrhizin in 100 ccm W. Mit Hilfe dieser Extraktionsmethode gelingt die Darst. eines phlorrhizinfreien Phlorins (CREMER und SEUFFERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2565; C. **1912**. II. 1652, FISCHER und STRAUSS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2467; C. **1912**. II. 1653), das sich als glucosurieerzeugend erwies. (Beitr. Phys. **1**. 23—52. 31/3. Physiolog. Inst. Tierärztl. Hochschule Berlin. [Direktor: M. CREMER].) FRANCK.

N. Karawajew, *Die Bestimmung der spezifischen Wärme der Erdöldestillate bei hohen Temperaturen.* Die mittlere *spezifische Wärme* der untersuchten *Erdöldestillate* wächst mit steigender Temp. sehr stark. Die spezifische Wärme betrug bei 100° annähernd 0,48, stieg aber bei 400° nahezu auf 0,60, sie kann zwischen 100—400° mit ziemlicher Genauigkeit als lineare Funktion der Temp. ausgedrückt werden, d. h. die Zunahme der spezifischen Wärme ist direkt proportional der Temperaturerhöhung. Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temp. zwischen 100 bis 400° kann durch die Formel: $C_m = A + \alpha\,(t^0 - 100)$ ausgedrückt werden, worin A die spezifische Wärme bei 100° und α einen Koeffizienten bedeutet, der für den größten Teil aller Erdölprodd. = 0,00038—0,00039 ist. Die spezifischen Wärmen von Erdöldestillaten verschiedenen spezifischen Gewichts unterscheiden sich bei gleicher Temp. nur sehr wenig voneinander. Die wahre spezifische Wärme des Erdöldestillats $\left(\frac{dQ}{dt}\right)$ läßt sich nach der Gleichung:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right) = 0{,}4825 + 0{,}00077\,(t - 100)$$

berechnen, erreicht also bei 400° einen Wert bis 0,7110. (Petroleum **9**. 1114—20. 6/5. Karlsruhe.) JUNG.

J. Herzog und **W. Kleinmichel**, *Über die Untersuchung von Liquor Cresoli saponatus nach dem Deutschen Arzneibuch. 5. Ausgabe.* Vff. schlagen auf Grund ihrer experimentellen Befunde folgende Änderungen in der Vorschrift des Arzneibuches zur Darst. und Prüfung des Liquor Cresoli saponatus vor. — 1. Die Angabe über die D. ist vorläufig zu streichen. — 2. Die Gehaltsbest. geschieht im allgemeinen nach den Angaben des Arzneibuches, nur mit anderen Gewichtsmengen. Es sind 50 g Kresolseifenlsg. mit 150 ccm W. zu verdünnen und nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 der Wasserdampfdest. zu unterwerfen. Das Destillat wird mit ca. 50 g NaCl versetzt. Zum Ausschütteln genügen die vom Arzneibuch vorgeschriebenen 80 g Ä., worauf man den Scheidetrichter mit 20 g Ä. nachspült. Das Gewicht des Rückstandes muß mindestens 23,5 g betragen. — 3. Von diesem isolierten Kresol wären 10 ccm zur Prüfung auf Naphthalin, 10 g zur Best. des m-Kresolgehaltes zu verwenden. Die erstere Prüfung könnte wie folgt formuliert werden: „Schüttelt man 10 ccm des isolierten Kresols mit 50 ccm Natronlauge und 50 ccm W., so dürfen sich nach halbstündigem Stehen in der trüben Fl. keine festen Abscheidungen von Naphthalin zeigen.“ — Die Best. des m-Kresols könnte genau nach den betreffenden Angaben des Artikels Cresolum crudum erfolgen, nur wäre zum Schluß zu sagen: „Die Menge des so erhaltenen Trinitro-m-kresols muß mindestens 7,4 g (entsprechend rund 42%) betragen; sein F. darf nicht unter 105° liegen.“ (Apoth.-Ztg. **29**. 402—3. 9/5. Lab. d. Handelsgesellschaft Deutscher Apotheker.) DÜSTERBEHN.

Gustav Mossler und **Franz Markus**, *Über Tinkturen. Eine rasch und einfach ausführbare Methode zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Tinkturen.* Die

Best. des Alkoholgehaltes der Tinkturen durch die Destillationsmethode führt nicht zu untereinander übereinstimmenden Resultaten; bei den äth. Öl enthaltenden Tinkturen wird außerdem zu viel, bei harzhaltigen zu wenig A. gefunden. Eine rasch durchführbare Methode zur Best. des Alkoholgehaltes fanden Vff. in der Best. der *kritischen Lösungstemp.* eines Gemisches von A., bezw. Tinktur und Bzl. Man pipettiert in ein dickwandiges Reagensrohr genau 10 ccm Tinktur und 2 ccm Bzl., beide von 15°, ab und verschließt das Rohr mit einem durchbohrten Kork, welcher ein in halbe Grade eingeteiltes Thermometer trägt. Das so beschickte, verschlossene Rohr erwärmt man in h. W., bis eine völlig klare Fl. entstanden ist, nimmt es dann aus dem Wasserbade heraus und bestimmt unter wiederholtem Schütteln den Punkt (die kritische Lösungstemp.), wo die Fl. eben ihre Durchsichtigkeit verliert. Die kritische Lösungstemp. steigt proportional mit dem Sinken des Alkoholgehaltes. Eine Schwankung von 1° entspricht etwa einer Differenz von 0,2% A. Für Alkoholstärken, die eine Lösungstemp. über 60° geben würden, wird man ein Verhältnis von 10 ccm A., bezw. Tinktur u. 1,5 ccm Bzl. wählen. Bei Tinkturen, die mit 90%ig. A. hergestellt werden, ist die Methode nicht anwendbar. Außerdem versagt die Methode nur bei Tinktura Ratanhiae, und zwar wegen zu intensiver Färbung derselben.

Der Einfluß des Trockenrückstandes der Tinktur auf die kritische Lösungstemp. kann vernachlässigt werden. Dagegen ruft je 1% Trockenrückstand eine Erhöhung der D. des in der Tinktur enthaltenen A. um 0,0033 (Erhöhungszahl) hervor. Nur bei Tinctura Calami und Strophanthi wurde eine Erhöhungszahl von 0,0026 beobachtet, in allen übrigen Tinkturen schwankte sie zwischen 0,0030 und 0,0037. — Diese Methode zur Best. des Alkoholgehaltes unter Beihilfe der Erhöhungszahlen läßt außerdem eine Prüfung der Tinktur auf einen etwaigen Gehalt an Methylalkohol zu. Methylalkohol besitzt nämlich eine weit höhere kritische Lösungstemp., als Äthylalkohol von gleicher Stärke. So zeigt A. von 62,2 Gewichts-% eine Lösungstemp. von 26,5°. Methylalkohol von 62,54% eine solche von 82°. Nach den vorläufigen Beobachtungen der Vff. läßt sich auf diese Weise noch ein Gehalt von 4% Methylalkohol erkennen. — Die obige Methode der Best. des Alkoholgehaltes kann auch bei anderen alkoholhaltigen Zubereitungen Anwendung finden. Auch bei den Unters. äth. Öle scheint das Prinzip der Methode aussichtsreich zu sein. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **52**. 197—200. 9/5. 215—17. 16/5. Chem.-pharm. Untersuchungsanstalt d. Minist. d. Innern. Wien; Pharm. Post **47**. 291—94. 9/5. 313—18. 16/5.) DÜSTERBEHN.

E. P. Häussler, *Die Bestimmung von Brechweinstein in zusammengesetzten Arzneimitteln mit Hilfe der Methode von Halenke und Möslinger.* Es handelte sich um die Best. des Brechweinsteins in einem u. a. Asa foetida enthaltenden Purgiermittel für Kühe. 5 g Substanz wurden in konz. HCl gel., der Rückstand mit HCl nachgewaschen und die Filtrate auf 250 ccm mit W. verd. In 150 ccm Filtrat wurde das Sb durch H_2S gefällt und der Nd. in üblicher Weise als Trisulfid zur Wägung gebracht. Der Rest des Filtrats (100 ccm) wurde mit Kalilauge alkal. gemacht, die Fl. darauf mit Essigsäure schwach angesäuert, auf 100 ccm eingedampft, mit 15 g KCl und nach eingetretener Lsg. mit 25 ccm A. versetzt. Die Best. der Weinsäure wurde sodann nach der Methode von HALENKE und MÖSLINGER zu Ende geführt. (Pharmaz. Ztg. **59**. 401. 20/5.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Droste, *Alkali des Glases.* Vf. hat zunächst eine Reihe von Arzneiflaschen, Ampullen und Versandgefäßen für Normallsgg. auf ihre Eigenschaft, beim Be-

handeln mit W. freies Alkali abzuspalten, geprüft. Hierbei ergab sich ein großer Unterschied zwischen der Abspaltung des Alkalis in der Kälte und in der Hitze, ein weit höherer Alkaligehalt des farblosen gegenüber demjenigen des braunen Glases, eine intensivere Abspaltung bei der Einw. von W. auf die gepulverte Glasmasse gegenüber der Einw. des W. auf die Glaswand. — Weiter studierte Vf. die Bedeutung der Eigenschaft des Glases, Alkali abzuspalten, für die heutige pharmazeutische Praxis, indem er Lsgg. von salzsaurem Apomorphin, Morphin u. Suprarenin, z. T. unter Zusatz von freier HCl, 35 Tage in gewöhnlichen Arzneigläsern bei 17° unter Lichtabschluß aufbewahrte. Hierbei stellte sich folgendes heraus. Die Alkaliwrkg. des Glases ist, soweit es sich um nicht sterilisierte salzsaure Morphinlsgg. handelt, selbst bei größeren Mengen Alkali als aus den jetzt gebräuchlichen Gläsern abgespalten werden, bei gewöhnlicher Temp. nicht wahrnehmbar. Ebenso sind Apomorphin- und Suprareninlsgg. in Ggw. der üblichen Menge freier HCl lange Zeit haltbar. Die Hitzewrkg. beim Sterilisieren ist für die Zers. der genannten Körper von weit größerer Bedeutung, als das bei gewöhnlicher Temp. aus dem Glase abgespaltene Alkali. Für die Titrationen des vom Glase an das W. abgegebenen Alkalis ist Phenolphthalein kein geeigneter Indicator. — Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Pharmaz. Ztg. **59**. 381—83. 13/5. Hannover.) DÜSTERBEHN.

H. Burchartz, *Die Eigenschaften von Portlandzementen und anderen Zementen.* (Vergl. Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **30**. 413; C. **1913**. I. 1732.) Zusammenstellung der Prüfungsergebnisse von im Jahre 1912 nach den neuen, im Jahre 1910 eingeführten deutschen Normen untersuchten 102 Portlandzementen, 8 Eisenportlandzementen, 11 Hochofen- oder Schlackenzementen und 1 belgischen Zement. Die chemische Zusammensetzung ist nur bei 13 Portlandzementen, 1 Eisenportlandzement und 1 Hochofenzement festgestellt; sie liegt bei den untersuchten Portlandzementen innerhalb der Grenzen, die im Laboratorium des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten, Karlshorst, bei der Analyse von Vereinszementen festgestellt worden sind. Es sind dies nach FRAMM für 1912 in % für:

	Mittel	Höchster Wert	Geringster Wert
In HCl Unlösliches	0,79	7,33	0,07
SiO_2	21,73	25,17	18,41
Al_2O_3	6,94	8,73	4,63
Fe_2O_3	2,87	5,01	1,16
CaO	63,78	67,27	58,66
MgO	1,66	6,63	0,53
SO_3	1,73	3,55	0,37
Sulfidschwefel	0,04	0,14	0,0
Glühverlust	2,69	6,35	0,75
$SiO_2 : Al_2O_3$	1 : 0,33	1 : 0,46	1 : 0,20
$SiO_2 : (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$	1 : 0,46	1 : 0,63	1 : 0,29
$(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3) : CaO$	1 : 2,04	1 : 2,31	1 : 1,79

(Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Großlichterfelde West **32**. 5—31. Abt. 2. [Baumaterialprüfung.].) RÜHLE.

H. Mennicke, *Fortschritte und Neuerungen in der Metallurgie des Zinns während der Jahre 1912/13.* Kurze Wiedergabe der Patente und Veröffentlichungen auf dem Gebiete der elektrolytischen und elektrothermischen Gewinnung von Zinn aus Erzen, der Aufarbeitung von Zinnschlacken, der Wiedergewinnung von Zinn aus Weiß-

blechabfällen, aus Legierungen, aus solchen mit plattierten Abfällen, der Zinnraffination etc. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie" **11.** 304—14. 8/5.) MEYER.

Hans Mennicke, *Zur Metallurgie des Molybdäns und Vanadins. I. Molybdän.* Es werden die verschiedenen gebräuchlichen Verfahren zur Darstellung reinen oder unreinen Molybdänmetalles besprochen: chemische und metallurgische Prozesse, aluminothermische, elektrothermische und elektrolytische Verff. Dann werden die verschiedenen Verff. zur Gewinnung von Molybdänlegierungen dargelegt: Molybdänsilicide, Aluminium-, Nickel-, Chrom-, Mangan-, Blei-, Uran-, Antimon-, Chromkobaltwolfram-, Titanwolfram-, Kupfer-, Bor-, Wolfram-Ferrowolframmolybdän, ferner einige ternäre u. quaternäre Legierungen. Die aluminothermische u. elektrometallurgische Darstellung von Ferromolybdän, sowie die Gewinnung von Elektromolybdänstahl wird beschrieben.

II. Vanadin. Beschreibung der in der Technik gebräuchlichen Verff. zur Gewinnung nichtmetallischer, vanadinreicher Prodd. aus vanadinhaltigen Erzen, der in der Technik und im Laboratorium gebräuchlichen Methoden zur Herstellung von Vanadiummetall. Bei der Beschreibung der Herstellung des Ferrovanadiums werden die Ausgangsprodd. aufgezählt und das aluminothermische, das aluminoelektrothermische, das elektrothermische und das elektrolytische Verf. zur Herst. dieser Legierung erörtert. Zum Schluß wird noch die Herst. von Cupro-, Nickel-, Aluminium- und anderen Vanadinlegierungen, sowie von Vanadinstahl, -eisen und Vanadinelektrostahl besprochen und eine tabellarische Zusammenstellung von Analysen von Vanadinlegierungen gegeben. (Elektrochem. Ztschr. **20.** 181—84. Oktober. 215—18. November. 250—54. Dezember 1913. 271—74. Januar. 304—7. Februar. 336—39. März; **21.** 5—10. April. 35—39. Mai 1914.) MEYER.

K. Urban, *Über die Bildung von Strontiumformiat durch Zersetzung des sogenannten Schleudersalzes.* Bei der Melasseentzuckerung mit Sr zersetzt sich das anfangs gebildete *Bistrontiumsaccharat* in Mono- u. Sesquisaccharat, die gel. bleiben, und in sich ausscheidendes krystallisiertes Strontiumhydrat. Dieses wird von der Lösung durch Abschleudern getrennt (Schleudersalz) und mit Absüßern von den Schlammpressen gewaschen. Es wird hierdurch nicht sämtliche Zuckerlsg. entfernt, auch wird eine geringe Menge des festen Monosaccharats von dem Schleudersalze zurückgehalten; an Zucker verbleiben etwa 6% in dem Salze. Das in Haufen aufgespeicherte Salz erwärmt sich allmählich von außen nach innen, wobei die Temp. bis auf 85° steigt. Es bildet sich dabei *Strontiumformiat*, $Sr(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, aus dem in dem Salze enthaltenen Zucker, der dabei allmählich vollkommen verschwindet. Das Formiat geht weiter in Carbonat über. Durch geeignete Verss. wurden die Bedingungen für diese Umsetzung erforscht. Sie ist an die Einw. von Luft bei gewöhnlicher oder höherer Temp. gebunden; bei Ggw. von Soda war keine B. von Ameisensäure zu beobachten. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **38.** 358 bis 363. April-Mai. Peček a. d. B. Melasseentzuckerungsfabrik.) RÜHLE.

R. Schreiber, *Über die Fortschritte der Gärungsgewerbe in den Jahren 1911 bis 1913.* Abhandlung über die wirtschaftliche Lage wissenschaftlicher und technischer Fortschritte. (Chem.-Ztg. **38.** 629—31. 19/5.) JUNG.

W. Ipatjew, *Über die Hydrogenisation der Fette mittels Nickeloxyden und reduziertem Nickel.* Vf. macht kritische Bemerkungen zu seinen schon früher referierten Experimentalarbeiten und kommt auf analoge Arbeiten von BEDFORD und ERDMANN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45.** 616; C. **1913.** II. 1956) zu sprechen und stellt hierbei einzelne Widersprüche zurecht. Auf Grund einer bei-

gegebenen vergleichenden Tabelle zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Die Hydrogenisation der Fette unter Druck gelingt schon bei tieferen Tempp. als bei gewöhnlichem Druck; 2. bei guter Mischung des Katalysators können beim Arbeiten unter Druck auch nichtgereinigte Fette hydrogenisiert werden; der Enddruck in den Apparaten beträgt 7—8 Atmosphären; 3. mittels ganz besonders reduziertem Nickel kann eine sehr große Reaktionsgeschwindigkeit erzielt werden; das kann aber auch durch kombinierte Katalysatoren erreicht werden, und ein u. derselbe Katalysator kann mehrmals benutzt werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 302—11. 1/4. Petersburg.) FRÖHLICH.

G. Knigge, *Mowrahöl.* Der Vf. bespricht die Eigenschaften des Öles und dessen Verwendbarkeit in der Seifenindustrie; zwei Abfallproben hatten die SZ. 133,1 und 144,0; VZ. 197,6 und 201,8. (Seifenfabrikant **34**. 465—66. 6/5. Dresden.) SCHÖNFELD.

Wilhelm Steinkopf und **Hans Winternitz**, *Untersuchungen über die Anwesenheit von Cholesterin in Erdölen.* Die von den Vff. untersuchten *Öle* enthielten freies *Cholesterin* nicht oder nur in so geringen Mengen, daß es durch die scharfe Digitoninrk. nicht nachgewiesen werden kann. Man kann daraus schließen, daß Erdöle im allgemeinen überhaupt kein Cholesterin enthalten. (Chem.-Ztg. **38**. 613—15. 14/5. Chem. Inst. d. Techn. Hochsch. Karlsruhe.) JUNG.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 274681 vom 9/2. 1913. [26/5. 1914].

Gaston Philippe Guignard, Melum, Seine-et-Marne, *Verfahren zur Herstellung von Mannit durch Vergärung Lävulose enthaltender Pflanzensäfte mit Mannitbakterien.* Die invertierten und neutralisierten Säfte werden auf einen Gehalt von mindestens 15% *Lävulose* eingedampft und unter Verwendung von in bekannter Weise an diese Bedingung gewöhnten Bakterien vergoren.

Kl. 6b. Nr. 274777 vom 28/8. 1912. [29/5. 1914].

Oskar Schulze, Eisleben, *Verfahren zum Übertragen von Luftsauerstoff, Bakterien, Aromastoffen u. dgl. auf Maische, bezw. Würze.* Ein Gemisch von Dampf und Luft wird über die Oberfläche der kälteren Maische, bezw. Würze derart geführt, daß durch die Kondensation des Dampfes die Luft in feiner Verteilung auf die Fl. übertragen wird.

Kl. 8m. Nr. 274867 vom 13/9. 1912. [30/5. 1914].

Julius Graf, Dadar b. Bombay, Britisch Indien, *Verfahren zum Färben von Neutürkischrot.* Das Neue des Verf. besteht in der Art der Befestigung des Öles oder Fettes auf der Faser, sowie auch in der Beize, die teilweise gefällt und teilweise umgesetzt wird, während das eigentliche Färbeverf. wie bisher verläuft.

Kl. 10c. Nr. 274780 vom 11/2. 1912. [29/5. 1914.]

Wetcarbonizing Limited, London, *Verfahren zum Erhitzen von Torfmasse zwecks nasser Verkohlung des Torfes.* Zur Vermeidung von Überhitzung werden dem Verkohlungsapp. die Abgase einer Dampfkesselfeuerung zugeführt, in der so viel Brennstoff verbrannt wird, daß genügend Hitze für den Kessel u. für die Verkohlung erzeugt wird.

Kl. 12e. Nr. 274854 vom 27/9. 1912. [30/5. 1914].

Westfälisch-Anhaltische Sprengstoff-Aktien-Gesellschaft, Berlin, *Reaktionsgefäß für die Ausführung chemischer Prozesse aller Art zwischen zwei oder mehreren Flüssigkeiten, Lösungen, in Breiform befindlichen festen Stoffen und auch Gasen*, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Kessel mit einem für die Aufnahme der zu rührenden M. bestimmten Zwischenraum ineinandergesetzt sind, deren äußerer, feststehend oder rotierend, mit Rührflügeln, und deren innerer, ebenfalls rotierend oder feststehend, gleichfalls mit Rührflügeln, die in die Zwischenräume der Rührflügel des anderen Kessels eingreifen, versehen ist. In der Patentschrift ist die Herst. von Mononitrotoluol aus Toluol erwähnt.

Kl. 12g. Nr. 274538 vom 24/1. 1913. [25/5. 1914].

Kóboráram Háritó Vállalat, Budapest, *Verfahren und Vorrichtung zur Ausführung von Hochdruckgasreaktionen*, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgasgemenge im Reaktionsraum auf mehrere Ströme verteilt wird, von welchen jeder den Reaktionsraum nur auf einen Teil seiner Länge durchströmt.

Kl. 12g. Nr. 274908 vom 26/6. 1912. [30/5. 1914].

Bayerische Aktien-Gesellschaft für chemische nnd landwirtschaftlich-chemische Fabrikate, Heinrich Hackl und Hugo Bunzel, Heufeld, Oberbayern, *Verfahren zur Abscheidung von Eisen aus Flüssigkeiten*, wie sie als Abfallauge nach der chlorierenden Röstung von kupferhaltigen Kiesabbränden und nach der Zementierung mit Eisen entstehen, gekennzeichnet durch die Anwendung von Kupferverbb., deren Oxydulsalze in der Lauge l. sind, als Sauerstoffüberträger bei der Einw. von Sauerstoff (Luft) auf die von Eisen zu befreienden Fll. Man setzt so viel einer geeigneten Base der Lauge zu, als dem Eisen entspricht, u. behandelt so lange mit Luft, bis alles Eisen gefällt, das Kupfer jedoch noch als Chlorür gel. ist. Die filtrierte, jetzt cuprosalzhaltige, aber eisenfreie Zinklauge wird mit Luft behandelt, vorteilhaft unter gleichzeitigem weiteren Zusatz einer Base, bis alles Kupfer als basische Cuproverbb. abgeschieden ist. Diese basische Cuproverb. kann weiter auf Kupfersalz verarbeitet oder an Stelle der kupferhaltigen Rohlauge zur Abscheidung einer neuen Menge Eisen aus der zementierten Lauge verwendet werden.

Kl. 12i. Nr. 274346 vom 13/7. 1913. [26/5. 1914].

Albert Louis Camille Nodon, Bordeaux, Frankr., *Verfahren und Einrichtung zur unmittelbaren Gewinnung von Salpetersäure aus Moorboden*, dadurch gekennzeichnet, daß man über Kathoden, die unmittelbar in den Boden eingelassen sind, und Anoden, die von dem Boden durch kalkhaltige Isolation getrennt sind, einen elektrischen Strom leitet.

Kl. 12i. Nr. 274870 vom 13/8. 1913. [30/5. 1914].

Anton Messerschmitt, Stolberg, Rhld., *Schachtofen für die Herstellung von Wasserstoff aus Eisen und Wasserdampf*, dadurch gekennzeichnet, daß die in dünnen Schichten angeordnete Eisenmasse durch dieselbe allseitig begrenzende Wärmespeicher kontinuierlich und ferner noch durch direkte Wärmezufuhr periodisch beheizbar ist.

Kl. 12i. Nr. 274872 vom 17/6. 1913. [30/5. 1914].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung oder Armierung ozonbeständiger Apparate, Geräte usw.*, gekennzeichnet durch die Verwendung von mindestens 25% Chrom enthaltenden, vorzugsweise kohlenstofffreien, bezw. kohlenstoffarmen Chromeisenlegierungen.

Kl. 12k. Nr. 274472 vom 19/3. 1913. [22/5. 1914].

Johan Hjalmar Lidholm und **Dettifoss Power Company**, Limited, London, *Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Calciumcyanamid aus Calciumcarbid und Stickstoff.* Der für die Rk. erforderliche, unter Druck zugeführte Stickstoff wird als Treibmittel in Injektoren oder ähnlichen Apparaten ausgenutzt, durch welche das im Ofen eingeschlossene Stickstoffgas in eine kontinuierliche Zirkulation durch den Ofen in entgegengesetzter Richtung zu dem den Ofen passierenden festen Material gebracht wird. Als Rückleitung werden hierbei zweckmäßig in den Wänden des Ofens vorgesehene Kanäle oder auch ein zentraler Kanal benutzt, so daß der Drehofen ohne Anwendung äußerer Rohrleitungen ein in sich geschlossenes Zirkulationssystem bildet.

Kl. 12i. Nr. 274473 vom 20/12. 1912. [22/5. 1914].

C. Lührigs Nachf. Fr. Gröppel, Bochum, *Lösevorrichtung für Chlorkalium*, in welche die Lauge und die Salze im Gegenstrom eintreten, und aus welcher die Lsg. durch ein Filter abgesogen wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Filter als ein vom Frischsalzkörper umgebenes, von oben eingehängtes u. in der Höhenlage verstellbares Tauchfilter ausgebildet ist.

Kl. 12i. Nr. 274873 vom 20/8. 1913. [30/5. 1914].

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., und **Hans Klencke**, Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von neutralem Sulfat und Schwefelsäure aus Bisulfat durch Erhitzung.* Die Zers. des Bisulfats und die Verflüssigung des hierbei entstehenden neutralen Sulfats erfolgen kontinuierlich in einem u. demselben Ofenraum durch direkte Beheizung mit Feuergasen im Gegenstrom.

Kl. 12m. Nr. 274781 vom 28/2. 1913. [29/5. 1914].

Erich Ebler, Heidelberg, *Verfahren zur Aufschließung von radioaktiven Phosphaten, Silicaten (Monazitsand) usw.*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphate, Silicate usw. mit solchen metallischen Reduktionsmitteln, wie metallischem Magnesium, Calcium, Aluminium, welche beim Anzünden mittels Zündmitteln ohne äußere Wärmezufuhr mit den Phosphaten, Silicaten usw. unter Überführung in Phosphide, Silicide reagieren, reduziert.

Kl. 12o. Nr. 274782 vom 25/12. 1912. [27/5. 1914].

Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg, *Verfahren zur Herstellung von Trichloräthylen aus Acetylentetrachlorid* durch Überleiten des Dampfes über einen Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß man die Spaltung des *Tetrachloräthans* in Ggw. von *Thoriumoxyd* bei höchstens 390° vornimmt.

Kl. 12p. Nr. 275795 vom 28/4. 1912. [25/6. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Herstellung von Monosulfosäuren des Carbazols und seiner N-alkylierten Derivate*, dadurch gekennzeichnet, daß man Carbazol oder dessen N-Alkylderivate mit starker Schwefelsäure bei Ggw. von indifferenten Verdünnungsmitteln behandelt. N-Methylcarbazol liefert in Nitrobenzol mit H_2SO_4 *N-Methylcarbazolmonosulfosäure*, Na-Salz, Nadeln aus W., l. in W. *Na-Salz der Carbazolmonosulfosäure*, Blättchen aus W., l. in W.

Kl. 12p. Nr. 275092 vom 23/8. 1913. [9/6. 1914].

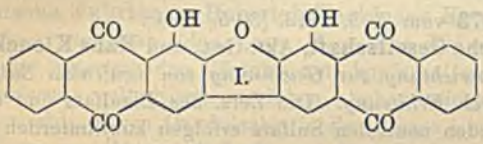
(Zus.-Pat. zu Nr. 266788; C. 1913. II. 1784; frühere Zus.-Patt. 269746 und 270486; C. 1914. I. 1040.)

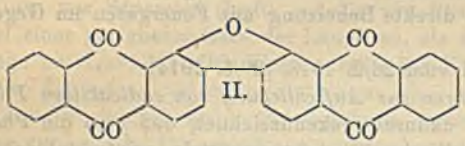
Karl-Heinrich Schmitz, Breslau, *Verfahren zur Darstellung von Hexamethylen-*

tetraminmethylborat. Es wurde gefunden, daß man ein gut krystallisiertes borsaures Salz des Hexamethylentetraminmethylhydroxyds erhält, wenn man Borsäure mit der Lsg. von Hexamethylentetramin mit oder ohne Zusatz von Formaldehyd oder dem Gemisch der Lsgg. von Ammoniak und Formaldehyd oder dessen Polymerisationsprodd. längere Zeit erwärmt. Ein anderer Weg zur Darst. des Borats besteht darin, daß man Hexamethylentetraminborate längere Zeit mit oder ohne Zusatz von Formaldehyd in gelöstem Zustande kocht. *Hexamethylentetraminmethylborat,* $C_6H_{12}N_4CH_3OH \cdot 5HBO_2$, warzenförmig gruppierte Prismen aus W., färbt sich bei 200° gelb bis braun, schmilzt nicht bis 300°, beständig beim Kochen wss. Lsg., spaltet auch in alkal. reagierenden Fll. Formaldehyd ab. Es soll als Harndesinfiziens verwendet werden.

Kl. 12q. Nr. 274783 vom 12/4. 1913. [29/5. 1914].

R. Scholl, Kroisbach b. Graz, *Verfahren zur Darstellung neuer ringförmiger Anthrachinonderivate.* Es wurde gefunden, daß man Dianthrachinonyle, welche in jedem der beiden Anthrachinonreste in o-Stellung zur Dianthrachinonylbindung mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, in neue ringförmige Prodd. überführen kann, wenn man solche Verbb. für sich oder in Ggw. kondensierend wirkender Mittel, wie z. B. Chlorzink, auf höhere Tempp. erhitzt. Die Rk. verläuft offenbar derart, daß unter Austritt von 1 Mol. Wasser ein Furanderivat gebildet wird. *Tetraoxydianthrachinonyl,* erhalten durch Behandeln von Alizarin mit Hypochlorit in Ggw. von Kaliumhydrat, liefert mit $ZnCl_2$ beim Erhitzen auf 310—325° in 2 Stdn. ein *Dioxydianthrachinonylenoxyd* der Formel I., gelbbraune Nadeln aus sd. Nitrobenzol, unl. in organischen Fll., die Lsg. in H_2SO_4 ist bräunlich, liefert mit alkalischem Natriumhydrosulfit eine Küpe, aus der beim Einblasen von Luft ein dunkelrotbraunes Alkalisalz ausfällt. — *1,1'-Dioxy-2,2'-dianthrachinonyl,* erhältlich durch Verschmelzen von 1-Oxyanthrachinon mit Ätzkali, liefert im CO_2-Strom beim Erhitzen auf 500° in 20 Min. ein Dianthrachinonylenoxyd der Formel II.; mikroskopisch grünlichgelbe Nädelchen aus sd. Nitrobenzol, F. ca. 480°, die Lsg. in H_2SO_4 ist orangerot. Die Verbb. dienen zur Herst. von Farbstoffen.





Kl. 12q. Nr. 274784 vom 12/4. 1913. [29/5. 1914].

R. Scholl, Kroisbach b. Graz, *Verfahren zur Darstellung eines Anthrachinonderivates.* Es wurde gefunden, daß man ein wertvolles neues Anthrachinonderivat erhält, wenn man Alizarin, bezw. dessen Salze in Kaliumhydratlsg. mit Hypochloriten behandelt. Hierbei werden offenbar zwei Alizarinmoleküle unter Austritt zweier Kernwasserstoffatome zum entsprechenden Tetraoxydianthrachinonyl zusammenoxydiert. Das Hypochlorit kann auch während der Rk. selbst erzeugt werden, indem man in eine Lsg. von Alizarin in überschüssiger Kalilauge die erforderliche Menge Chlor einleitet. *Tetraoxydianthrachinonyl* krystallisiert aus Nitrobenzol in glänzenden, gelblichen Kryställchen, ll. in h. Anilin, Chinolin, Pyridin, fast unl. in anderen organischen Fll.

Kl. 12q. Nr. 274875 vom 19/1. 1913. [30/5. 1914].

Louis Collardon, Hanwell, Engl., *Verfahren zur Herstellung von harzartigen, Arsen, bezw. Quecksilber in fester Bindung enthaltenden Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*, darin bestehend, daß man Mischungen von Phenolen, Formaldehyd oder Paraformaldehyd und Arsensäure oder Salzen des Arsens, bezw. Quecksilbersalzen in wss. Lsg., mit oder ohne Zusatz geringer Mengen schwefliger S. als Katalysator, so lange erhitzt, bis ein in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln für Harze vollständig lösliches Prod. entstanden ist. Die neuen Prodd. sind mehr oder weniger farblos, F. ca. 90°, unl. in SS., Alkalihydroxyden und -carbonaten, ll. in den üblichen Harzlösungsmitteln, sie sollen zu Schiffsanstrichen usw. verwendet werden.

Kl. 12q. Nr. 275037 vom 28/8. 1912. [5/6. 1914].

Sprengstoff-A.-G. Carbonit, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von 2,4,6,2',4',6'-Hexanitrodiphenylsulfid*, darin bestehend, daß man 1 Mol. eines Thiosulfats auf 2 Mol. *1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol* bei Ggw. geeigneter Lösungsmittel wie A., sowie unter Zusatz von säurebindenden Mitteln wie $MgCO_3$, in der Wärme einwirken läßt. Die Ausbeute beträgt etwa 90% der Theorie.

Kl. 12q. Nr. 275038 vom 5/10. 1912. [4/6. 1914].

Société Chimique des usines du Rhône Anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier, Paris, *Verfahren zur Darstellung des Calciumsalzes der Acetylsalicylsäure*, darin bestehend, daß man Ammoniak unter Ausschluß von W. auf die alkoh. Lsg. einer Mischung von Acetylsalicylsäure und Calciumchlorid einwirken läßt.

Kl. 12q. Nr. 275093 vom 20/3. 1913. [8/6. 1914].

J. D. Riedel, Aktiengesellschaft, Berlin-Britz, *Verfahren zur Darstellung der 6-Chlor-1-methyl-3-oxybenzol-4-carbonsäure*, darin bestehend, daß man *p-Chlor-m-kresolnatrium*, $OH : CH_3 : Cl = 3 : 1 : 6$, mit Kohlendioxyd unter Druck auf höhere Tempp., zweckmäßig 180°, erhitzt. Mkr. Nadeln aus W., flache Prismen aus A., F. 205°, Na-Salz, Blättchen aus A., wl. in k. W., l. in h. W.

Kl. 12q. Nr. 275216 vom 1/3. 1913. [11/6. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 268220; C. 1914. I. 204; frühere Zus.-Patt. 268221, 270253, 270256, 270257, 270258, 270259; C. 1914. I. 929.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Schwermetalladditionsverbindungen aromatischer Arsenverbindungen.* Durch Patent 268220, sowie dessen Zusätze sind Verff. zur Darst. von Arsenometallverbb. geschützt, welche darin bestehen, daß man aromatische Arsenverbb. mit Schwermetallsalzen in Ggw. geeigneter Lösungsmittel behandelt. In den Arsenometallverbb. scheinen die Metallsalze durch die Restaffinität des dreiwertigen, ungesättigten Arsenatoms gebunden zu sein. Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß auch die über die Arsenostufe hinaus reduzierten Reduktionsprodd. von im Kern durch salzbildende Atomgruppen, wie die Hydroxyl-, Amino- oder substituierte Aminogruppe, substituierten aromatischen Arsinsäuren (die primären Arsine), welche ebenfalls dreiwertiges Arsen enthalten, mit Metallsalzen, wie solchen von Silber, Kupfer, Gold und den Metallen der Platingruppe, Additionsprodd. liefern. Die neuen Verbb. weisen ebenfalls wertvolle therapeutische Eigenschaften auf. — *4-Oxy-3-aminophenylarsin* liefert in Methylalkohol u. der berechneten Menge methylalkoh. Salzsäure auf Zusatz von Goldchlorid in Methylalkohol nach dem Ausfällen mit Ä. eine *Goldverb.*, braunes Pulver, ll. in W., SS., Alkalien und Methylalkohol. Die *Silberverb.* des 4-Oxy-3-aminophenylarsins ist ein schwarzes Pulver, l. in SS.,

Alkalien u. W. — *4-Oxy-3-urethanophenylarsin* (erhalten aus der *4-Oxy-3-urethanobenzol-1-arsinsäure*, weißes Pulver, ll. in Alkalien) liefert in Methylalkohol-Eisessig mit Palladiumchlorür nach dem Ausfällen mit A. eine *Palladium*verb., schwarzes Pulver. Die *Kupferverb.* des *4-Acetaminophenylarsins* (erhalten aus 4-Acetaminophenyl-1-arsinsäure, weißes Pulver, unl. in SS. und Alkalien) ist ein gelbrotes Pulver. Die *Kupferverb.* des *4-Oxy-3-aminophenylarsins* ist ein gelbrotes Pulver, l. in starken Alkalien.

Kl. 12q. Nr. 275299 vom 24/2. 1912. [13/6. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von β-Bromaminoanthrachinonen.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß bromierte α- oder β-Aminoanthrachinone, in welchen eine β-ständige o-Stellung zur Aminogruppe unbesetzt ist, durch Erhitzen eine eigenartige Umlagerung erleiden, derart, daß das Halogen diese β-ständige o-Stellung zur Aminogruppe einnimmt. Die Umlagerung tritt bereits beim trockenen Erhitzen ein, kann aber auch in Ggw. eines geeigneten Mittels, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Chlorzink, vorgenommen werden. — *1-Amino-4-bromanthrachinon*, erhältlich durch Bromieren von 1-Aminoanthrachinon-2-sulfosäure u. Abspalten der Sulfogruppe durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf ca. 170°, rotes Pulver, liefert beim Erhitzen auf ca. 220° *1-Amino-2-bromanthrachinon. 1-Brom-2-aminoanthrachinon*, erhältlich durch Bromieren von 2-Aminoanthrachinon-3-sulfosäure u. Abspalten der Sulfogruppe durch Erwärmen mit H_2SO_4 auf 170°, orangefarbenes Pulver, liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 60° Bé. auf 180—190° *2-Amino-3-bromanthrachinon*, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol oder Eg., F. 303—305°. Aus *2,6-Diamino-1,5-dibromanthrachinon*, erhältlich durch Bromieren von 2,6-Diaminoanthrachinon-3,7-disulfosäure und Abspalten der Sulfogruppen durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf ca. 180°; orangefarbenes Pulver, wl. in Nitrobenzol, entsteht beim Erwärmen mit Schwefelsäure von 60° Bé. auf 180—185° *2,6-Diamino-3,7-dibromanthrachinon*, gelbe Nadeln aus organischen Fll., in denen es wl. ist. Auf ähnliche Weise erhält man *2,7-Diamino-3,6-dibromanthrachinon.*

Kl. 12q. Nr. 275344 vom 15/6. 1911. [17/6. 1914].

Markus Herzmann, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Trimethylamins, die zur Herstellung von Seifen, Kerzen, Heizmaterialien, Appreturen, wie überhaupt allgemein als Stearinersatzmittel Verwendung finden können*, darin bestehend, daß man Trimethylamin zunächst bei gewöhnlicher Temp. auf die in bekannter Weise aus hochmolekularen ungesättigten Fettsäuren erhältlichen Chloroxyfettsäuren, bezw. Schwefelsäureester von Oxyfettsäuren, wie Türkischrotöl, einwirken läßt und alsdann das Reaktionsgemisch unter Druck auf etwa 120°, zweckmäßig unter Zusatz geringer Mengen eines Katalysators, wie Pyridin oder fein verteiltem Kupfer, erhitzt. Aus der durch Chlorieren von Ölsäure in alkal. Lsg. erhältlichen Chloroxyfettsäure entsteht bei der Einw. von Trimethylamin ein cholinartiges Prod., das nach dem Umkrystallisieren aus A. mit Gold- und Platinsalzen Doppelsalze bildet. Ähnlich verhält sich Türkischrotöl und Tran.

Kl. 12q. Nr. 275443 vom 7/9. 1913. [17/6. 1914].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, *Verfahren zur Darstellung von β-3,4-Dioxyphenyl-α-aminopropionsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man Hülsen oder Keimlinge von Vicia Faba kurze Zeit mit schweflige S. enthaltendem W. behandelt und aus dem wss. Auszug der so vorbehandelten Hülsen oder Keimlinge die β-3,4-Dioxyphenyl-α-aminopropionsäure in bekannter Weise über die in neutraler oder schwach alkal. Lsg. unl. Bleiverb. gewinnt. — Die *β-3,4-Dioxyphenyl-*

α-aminopropionsäure, Krystalle aus W., F. ca. 280° (Zers.), wl. in k. W., $[\alpha]_D$ = —18,91° (1,19 g in 10,07 ccm 2-n. HCl gel.). Bildet mit Mineralsäuren ll. Salze, mit $FeCl_3$ entsteht eine grüne Färbung. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht 3,4-Dioxyphenyläthylamin. Die Kalischmelze liefert Protocatechusäure.

Kl. 12r. **Nr. 274639** vom 20/7. 1910. [22/5. 1914].

George Llewellyn Davies und **Walter Edwin Windsor-Richards**, London, *Verfahren zur Behandlung von Teeren und ähnlichen flüssigen Kohlenwasserstoffgemischen.* Das Verf. besteht darin, daß der zu behandelnde Stoff mittels Schwefelsäure angesäuert u. ihm dann ein leichtes Öl, insbesondere Petroleum, zugesetzt wird, u. zwar in einer Menge von nur etwa 4%. Das Verf. geht also direkt vom ganzen Teer aus, der aber möglichst wasserarm sein soll. Am besten gelingt die Trennung mit Teer, der bloß etwa 5% W. enthält und entwässert ist.

Kl. 16. **Nr. 274856** vom 7/11. 1911. [30/5. 1914].

Moise & Co., Barr, Elsaß, *Verfahren zur Überführung von lohgaren Lederabfällen in einen hochwertigen Kunstdünger.* Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß die Lederabfälle in feiner Zerteilung bei einer 50—60° nicht übersteigenden Temp. mit W. ausgelaugt werden, worauf die ausgelaugten Rückstände einem an sich bekannten Aufschließungsverf. unterworfen werden. Durch die Entfernung des Gerbstoffes gelingt diese Aufschließung nicht nur in wesentlich kürzerer Zeit, sondern bei den Alkalien verwendenden Verf. auch mit geringeren Mengen dieser Chemikalien als gemäß den bisher üblichen Verf.

Kl. 22b. **Nr. 274930** vom 6/4. 1913. [3/6. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe.* Es wurde gefunden, daß die durch Behandlung von acetylierten Amino- oder Diaminoanthrachinonen oder deren Derivaten oder Gemischen dieser Verbb. untereinander mit Säurechloriden gewonnenen Kondensationsprodd. (s. Pat. 198048; C. **1908**. I. 1866) beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln in neue Verbb. übergehen, die Küpenfarbstoffe sind und die pflanzliche Faser in sehr kräftigen und echten, meist gelbbraunen bis tiefrotbraunen Tönen anfärben. Da die neuen Verbb. auch entstehen, wenn man die im Pat. 198048 beschriebenen Kondensationsprodd. unter energischeren Bedingungen als den dort angegebenen mit Säurechloriden behandelt, so kann man ihre Darst. in der Weise sehr einfach gestalten, daß man Acetaminoanthrachinone oder Aminoanthrachinone in Ggw. von Acetanhydrid, Acetylchlorid oder Natriumacetat in einer einzigen Operation einer länger fortgesetzten Behandlung mit Säurechloriden, eventuell unter Anwendung höherer Tempp., unterwirft. Das Kondensationsprod. aus 1-Acetaminoanthrachinon liefert beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 140—160° in 1—2 Stdn. einen braunen Küpenfarbstoff, l. in sd. Eg., Nitrobenzol, H_2SO_4 mit brauner Farbe. Ähnliche Farbstoffe entstehen beim Erwärmen der Kondensationsprodd. aus 1- und 2-Acetaminoanthrachinon und der Prodd. aus Diacetamino- und 1-Acetaminoanthrachinon mit konz. H_2SO_4.

Kl. 22b. **Nr. 275220** vom 30/1. 1913. [11/6. 1914].

Michael Kardos, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe.* Es wurde gefunden, daß das Anthracen-1,9-dicarbonsäureimid, bezw. dessen Halogensubstitutionsprodd. beim Schmelzen mit Alkalien in Hydroverbb. von neuen, überaus wertvollen Küpenfarbstoffen übergehen, welche eventuell nach dem Verdünnen der Schmelze mit W., mit geeigneten Oxydationsmitteln, wie z. B. Luft, in die Farbstoffe überführt und als solche in fester Form

abgeschieden werden können. Die Farbstoffe liefern Färbungen von hervorragender Schönheit und vorzüglichen Echtheitseigenschaften. Der Farbstoff aus Anthracen-1,9-dicarbonsäureimid färbt Baumwolle aus der Küpe grün.

Kl. 22b. Nr. 275537 vom 10/5. 1913. [19/6. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen*, darin bestehend, daß man Nitro-, bezw. Aminoderivate von Dibenzanthron mit reaktionsfähigen Chloriden behandelt. Nitrodibenzanthron liefert in Nitrobenzol beim Erhitzen mit $AlCl_3$ oder Antimonpentachlorid einen blaugrauen, Aminodibenzanthron einen grauen Küpenfarbstoff.

Kl. 22b. Nr. 275670 vom 2/11. 1912. [25/6. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Carbazolen und Phthalsäureanhydriden*, darin bestehend, daß man Carbazol, bezw. dessen am Stickstoff oder im Kern substituierte Derivate mit Phthalsäureanhydrid oder dessen Derivaten in Ggw. von starker Schwefelsäure erhitzt und die erhaltenen Prodd. gegebenenfalls mit Hypochloriten nachbehandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit *Carbazol*, *N-Methyl-*, *1-Methyl-*, *3-Chlor-* und *Dichlorcarbazol*. Die Prodd. sind Küpenfarbstoffe oder in Anwesenheit von Sulfogruppen Wollfarbstoffe.

Kl. 22b. Nr. 275671 vom 23/2. 1913. [25/6. 1914.]
(Zus.-Pat. zu Nr. 272296; C. 1914. I. 1473.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung halogenhaltiger Anthracridone*. Es wurde gefunden, daß 1-Arylaminoanthrachinone, welche eine Methylgruppe im Benzolkern in Orthostellung zur Iminogruppe enthalten, bei der Behandlung mit Halogen in Nitrobenzol, gechlorten Benzolen, Naphthalin oder ähnlichen hochsiedenden Lösungsmitteln halogenhaltige Anthracridone liefern. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herstellung von *Chloranthrachinonen* durch Einw. von Chlor auf *1-o-Toluidoanthrachinon*, *1-o-Toluido-6-chloranthrachinon*, *4-o-Toluido-1,9-N-methylanthrapyridon* u. *1-Acetylamino-4-o-toluidoanthrachinon*, von *Bromanthracridonen* durch Einw. von Brom auf 1-Toluidoanthrachinon in Nitrobenzol.

Kl. 22b. Nr. 275897 vom 16/4. 1913. [25/6. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Phthaleinen der Naphthalinreihe*, darin bestehend, daß man 1,6-Dioxynaphthalin mit Phthalsäureanhydrid oder dessen Substitutionsprodukten mit oder ohne Kondensationsmittel erhitzt. Farbstoff, aus *1,6-Dioxynaphthalin* beim Erhitzen mit *Phthalsäureanhydrid* auf 180—200°, rote Flocken aus der alkal. Lsg. auf Zusatz von Essigsäure, ll. in Ä., die Lsg. in H_2SO_4 ist orange mit stark gelber Fluorescenz, aus der Lsg. in Ä. fällt HCl ein scharlachrotes, salzsaures Salz, der Farbstoff färbt blaugrün. Die Lsg. des Farbstoffs aus *1,6-Dioxynaphthalin* u. *1,4-Dichlorphthalsäureanhydrid* in H_2SO_4 ist blaustichig rot mit oranger Fluorescenz.

Kl. 42k. Nr. 274743 vom 9/10. 1913. [29/5. 1914].

Sigmund von Kapff und Heinrich Repenning, Aachen, *Verfahren und Vorrichtung zum Prüfen von Textilstoffen*. Zwei Streifen desselben Stoffes werden bis zur gewünschten Abnutzung unter regelbarer Belastung gegeneinander gerieben.

Schluß der Redaktion: den 22. Juni 1914.