Chemisches Zentralblatt.

1914 Band II. Nr. 20. 18. November.

Apparate.

Theodore W. Richards und **Frederick Barry**, *Ein geeigneter Destillationskolben, der das genaue Messen des Siedepunktes während fraktionierter Destillationen ermöglicht.* Vff. haben bei genauen Siedepunktsbestst. nebenstehen Kolben (Fig. 19) verwendet, der das Thermometer enthaltende Teil wird mit Asbest isoliert. An Stelle der kurzen ANSCHÜTZschen Thermometer kann auch ein Beckmannthermometer verwendet werden, dessen dickerer Teil so gearbeitet ist, daß er den Hals des Kolbens dicht abschließt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1787—91. August. [8/6.] Cambridge, Mass. HARVARD Univ. WOLCOTT-GIBBS Memorial Lab.) STEINHORST.

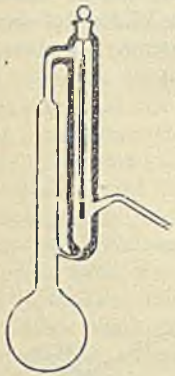


Fig. 19.

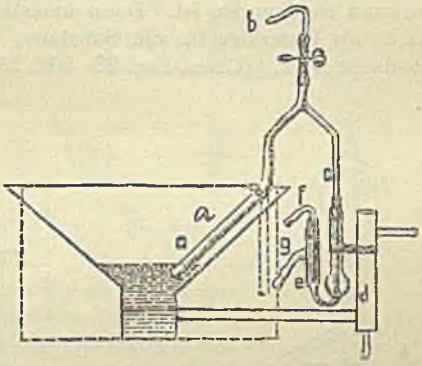


Fig. 20.

St. Goldschmidt, *Automatische Gasabsperrvorrichtung bei bestimmtem Volumen.* Der in Fig. 20 abgebildete App. verhindert das Ausbrennen von Wasserbädern und ermöglicht eine automatische Gasabsperrung bei Abdampfung von Fll. auf ein bestimmtes Volumen. Schenkel *a* u. *c* sind mit W., bezw. mit der zu verdampfenden Fl. gefüllt, *c* ist mit einem unten Quecksilber enthaltenden U-Rohre verbunden. Sinkt nun die Fl. unter *a*, so drückt die noch im Schenkel *c* verbliebene Flüssigkeitssäule auf das Quecksilber, so daß dieses die Öffnung *e* verschließt. Bei *g* und *f* erfolgt Gaseintritt, bezw. -austritt. Bei *d* erfolgt der Wasserzufluß für das Wasserbad. Durch Ansaugen der Fl. bei *b* wird der App. wieder in Gang gesetzt. Derselbe wird von der Firma WARMBRUNN QUILITZ & CO. in Berlin hergestellt. (Chem.-Ztg. **38**. 1023. 18/8.) PFLÜCKE.

Herbert E. Ives und **E. J. Brady**, *Ein Apparat zur spektroskopischen Farbensynthese.* Der von den Vff. beschriebene App., der im Prinzip dem von ABNEY („Color Measurement and Mixture") beschriebenen ähnelt, besteht aus einem Spektroskop, das mit einer Drehscheibe versehen ist; letztere enthält Öffnungen, die

dazu dienen, die relative Intensität der verschiedenen Farben zu verändern, aus denen sich das Spektrum der zur Anwendung kommenden Lichtquelle zusammensetzt. (Journ. Franklin. Inst. **178**. 89—96. Juli. Philadelphia. Phys. Lab. United Gas Improvement Co.) BUGGE.

Walther Löb und **Artur Prorok**, *Über eine manometrische Methode der Harnstoffbestimmung.* Beschreibung u. Abbildung eines handlichen App. zur Best. des Harnstoffs durch manometrische Messung des mit Bromlauge entwickelten N. Der ganze App. kann in ein Wasserbad von konstanter Temp. getaucht werden. Das Verf. eignet sich besonders zur Best. geringer Harnstoffmengen, z. B. im Serum. (Biochem. Ztschr. **65**. 273—82. 9/7. [3/6.] Berlin. Chem. Abt. d. VIRCHOW-Krankenhauses.) RIESSER.

Michael Freund, *Einfache Extraktionsvorrichtung.* Der Extraktionsapp. (Fig. 21) besteht aus dem Kolben *A* für die Extraktionsfl. und dem Gefäß *B* für die zu extrahierende Substanz. Die Dämpfe der Fl. geraten aus *A* durch Rohr *a* nach *b*, werden im Kühler *b* kondensiert, wodurch die Flasche *B* bis zum Niveau 1 angefüllt wird. Dann steigt die Fl. nur in *b* weiter, und sobald Niveau 2 erreicht ist, hebert Rohr *c* den Inhalt der Flasche in *A* zurück. Die Beschickung von *B* geschieht, indem zuerst das weite Rohr *d* eingeführt wird, dessen unteres Ende mit Leinwand zugebunden ist. Dann kommt eine Schicht Watte auf den Boden der Flasche als Unterlage für die Substanz, welche wiederum mit einer Schicht Watte bedeckt wird. (Chem.-Ztg. **38**. 802. 23/6. Budapest.) JUNG.

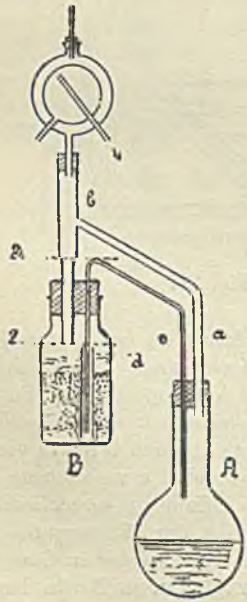


Fig. 21.

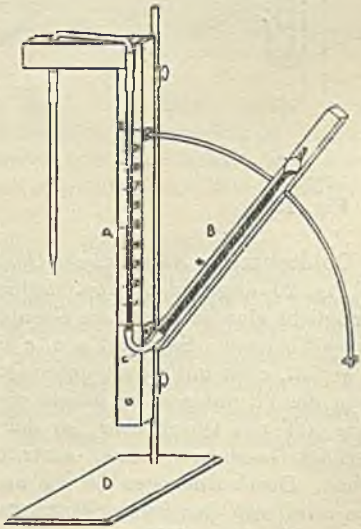


Fig. 22.

W. D. Frost, *Das Pipettometer.* Unter diesem Namen wird eine Einrichtung beschrieben, die das genaue Messen von Fll. ohne graduierte Pipetten ermöglicht und sich speziell zu Arbeiten mit Giften und Infektionsmaterial eignet, wie auch zur Kalibrierung von Pipetten. Durch Heben und Senken des Armes *B* wird die

Quecksilbersäule in *A* so geändert, daß Fl. austritt oder eingesogen wird. Die Anordnung des App. ist aus der Fig. 22 ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1785—87. August. [16/6.] Madison, Wis. HARVARD Medical School. Lab. of Preventive Medicine and Hygiene.) STEINHORST.

H. **Millochau**, *Neue pyrometrische Methode, die sich auf die Absorptionsfähigkeit einiger Substanzen für die vollständige Strahlung gründet.* Das FÉRYsche *Pyrometer* ermöglicht die Messung der absoluten Temp. eines Ofens, dessen Öffnung so groß ist, daß ihr Bild vollständig eine kleine geschwärzte Scheibe bedeckt, die an der thermoelektrischen Lötstelle befestigt ist. Vf. erweitert die Anwendungsmöglichkeit dieses App. auf den Fall, daß das Bild kleiner ist als die Scheibe, u. benutzt zu diesem Zweck die absorbierende Wrkg. verschiedener Substanzen (rotes Glas, gefärbte Gelatine, Quarz usw.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **159**. 171—74. [13/7.*].) BUGGE.

Ph.-A. Guye und **F. E. E. Germann**. *Die Analyse von sehr kleinen Gasmengen; Anwendung zur Analyse der Luft.* Der nebenstehend abgebildete App. (vergl. Figur 23) dient zur *Analyse kleiner Gasmengen.* Er gestattet, 1—1,5 cmm Gas bezogen auf 0° und 1 Atmosphäre zu bestimmen. Dem aus Natronglas konstruierten Apparat liegt folgendes Prinzip zugrunde: Die Analyse wird bei konstantem Volumen ausgeführt in einem Volumeter von 25 bis 50 ccm Inhalt, das mit einem vereinfachten Vakuummeter nach MAC LEOD in Verbindung steht und $^1/_{100}$ mm Hg abzulesen gestattet. Indem man mit dem anfänglichen Druck von 7 bis 8 mm arbeitet, analysiert man auf diese Weise 100-mal kleinere Gasvolumina, als bei Benutzung des App. von REGNAULT. Die Empfindlichkeit der Methode kann durch Verminderung des Volumeterinhalts und durch Erhöhung der Empfindlichkeit des Vakuummeters erhöht werden. Das Volumeter *F* bis zu den Hähnen r_1, r_2, r_3, r_4 steht in Verbindung mit den Röhren nebst Nebenapp., die zur Charakterisierung des Gases im untersuchten Gemisch dienen. Die Nebenapparate bestehen aus dem Röhrchen *E*, welches den *O* absorbiert, aus dem festes KOH enthaltenden Röhrchen *C* zur Absorption von CO_2; aus dem kleinen Reaktionsgefäß *D* mit 2 Pt-Elektroden; aus dem PLÜCKERschen Rohr *A* mit Al-Elektroden und dem Röhrchen *B*, welches ein Goldblättchen enthält, zum Zurückhalten von Hg-Dämpfen. *RNM* ist die Hg-Pumpe. Der Druck wird im Vakuummeter *O L* r_{11} abgelesen. Der nicht absorbierte Rest sammelt sich im PLÜCKERschen Rohr, wo er mit Hilfe eines Spektroskops charakterisiert wird. Zur *Analyse der aus einer festen Substanz entweichenden Gase* (in K erhitzt) werden die Gefäße von K + J + G + MAC LEOD mit dem entwickelten Gase

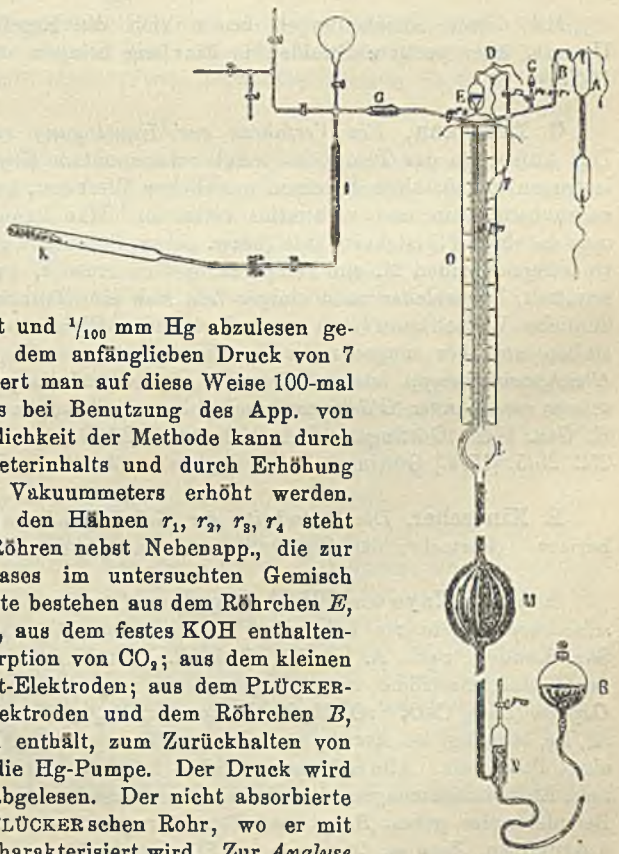


Fig. 23.

gefüllt; das Volumen beträgt 50 ccm, die Hälfte davon befindet sich rechts von r_4. Die Analyse wird nur mit dem rechts von r_4 befindlichen Gase ausgeführt; mit Hilfe der Pumpe werden die Gase nach rechts vom Hahn r_4 geleitet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **159**. 154—57. 13/7.) SCHÖNFELD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. H. Loring, *Eine Bemerkung zur Frage „assoziierter" Atome.* Vf. setzt seine Erörterungen über die At.-Geww. der *Elemente* fort (vgl. Chem. News **109**. 169; C. **1914**. I. 2024.) Als Beispiele für die von ihm angenommene Zus. der Atome aus „assoziierten" Komponenten von ganzzahligem At.-Gew. seien folgende angeführt:

Zink:	Cadmium:	Quecksilber:
64 × 6 = 384	111 × 7 = 777	199 × 8 = 1592
68 × 3 = 204	115 × 4 = 460	203 × 5 = 1015
9 . . 588	11 . . 1237	13 . . 2607
65,333	112,454	200,538

Mit diesen Anschauungen lassen sich die Ergebnisse der THOMSONschen Unterss. über positive Strahlen in Einklang bringen. (Chem. News **110**. 25—26. 17/7.) BUGGE.

G. Tammann, *Ein Verfahren zur Erzwingung spontaner Krystallisationen.* Das Aufsuchen der Temp., bei welcher das spontane Krystallisationsvermögen einer isotropen unterkühlten M. einen merklichen Wert hat, kann unter Umständen sehr zeitraubend sein und resultatlos verlaufen. Man kann sich dadurch helfen, daß man in einer Flüssigkeitssäule (bezw. einem Stabe bei glasartigen Stoffen) aus der zu untersuchenden M. ein Temperaturgefälle erzeugt, und die Temp. der Stelle ermittelt, bei welcher nach einiger Zeit sich eine Trübung bemerkbar macht. Auf ähnliche Weise kann man auch Temp. des Gleichgewichtes zwischen den Krystallen und der umgebenden M. erfahren. Dieses *Verfahren der Feststellung von Gleichgewichtstempp.* ist besonders für die *Ausarbeitung von Zustandsdiagrammen schwer entglasender Gläser* aus zwei und mehr Komponenten verwendbar. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1914**. 110—14. [7/2.*]; Ztschr. f. anorg. Ch. **87**. 248 bis 252. 26/5. [17/4.] Göttingen. Inst. f. physik. Chemie d. Univ.) GROSCHUFF.

E. Kindscher, *Die Fortschritte der Kolloidchemie im Jahre 1913.* Fortschrittsbericht. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **10**. 129—43. 1/10.) PFLÜCKE.

G. W. C. Kaye und **W. F. Higgins**, *Die Emission von Elektrizität aus verschiedenen Substanzen bei hohen Temperaturen.* (Vgl. KAYE, EWEN, Proc. Royal Soc. London. Serie A. **89**. 58; C. **1913**. II. 1126.) Vf. benutzte für die Messung der Ionisationsströme einen Kohlerohrofen; untersucht wurde die Emission aus *Oxyden* (BaO, CaO, SrO, MgO, Natronkalk, Fe_2O_3, SiO_2) und aus *Metallen* (Sn, Cu, Al, Fe, Messing) bei Atmosphärendruck u. Tempp. von 2000—2500° ohne Anwendung eines Potentials. Alle Substanzen gaben bei ihrer raschen Verflüchtigung beträchtliche Elektrizitätsmengen ab, die (mit einer Ausnahme) negatives Vorzeichen hatten. Beispielsweise gaben *Baryt* und *Tonerde* negative Ströme von der Größenordnung 4 Amp./qcm, *Zinn* ca. 2 Amp./qcm, *Eisen* ca. 1 Amp./qcm; mit *Messing* wurde ein positiver Strom von ca. 0,5 Amp./qcm erhalten. Diese Ergebnisse sind von Interesse für die Erklärung des Magnetismus der Sonne. Es wurden beim Durchgang

des Lichtes aus dem Ofen durch die Dämpfe von alkal. Erden usw. deutliche Absorptionsfarben beobachtet; z. B. gab CaO eine gelbgrüne, BaO eine lachsrote, SrO eine intensiv grüne Färbung. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **90**. 430—37. 20/7. [21/3.*].) BUGGE.

F. G. Donnan und **G. M. Green**, *Die Änderung des elektrischen Potentials an einer halbdurchlässigen Membran.* Nach DONNAN (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 572; C. **1911**. II. 743) kann in gewissen Fällen die Potentialdifferenz zwischen zwei Lsgg. eines Elektrolyten, die durch eine für den Elektrolyten undurchlässige, für das Lösungsmittel aber durchlässige Membran getrennt sind, berechnet werden. Die Differenz der positiven Potentiale der Lsgg. $\pi_2 - \pi = \frac{RT}{nF} \log \frac{c_1}{c_2}$, worin c_1, c_2 die molaren Konzz. der Kationen, n ihre Valenz und F die mit einem Grammäquivalent Ionensubstanz verbundene Elektrizitätsmenge bedeuten. Vf. macht den Vers., diese Gleichung durch Messung der Potentialdifferenz zwischen zwei wss. Lsgg. von *Kaliumferrocyanid*, die durch eine Membran von kolloidalem Kupferferrocyanid getrennt sind, nachzuprüfen. Es zeigte sich, daß diese Potentialdifferenz durch die Gleichung: $\pi_2 - \pi_1 = \frac{RT}{F} \log \frac{a_1}{a_2}$ (a_1, a_2 sind die „Aktivitäten" des Kaliumions in beiden Lsgg.) wiedergegeben werden kann, eine Gleichung, die identisch mit der eingangs erwähnten Formel wird, wenn die Konzentrationen der K-Ionen ihren Aktivitäten proportional sind. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **90**. 450 bis 455. 20/7. [24/6.*].) BUGGE.

William Robert Bousfield, *Ionisation und Massenwirkungsgesetz.* Teil III. *Verwertung osmotischer Daten und ein neues Verdünnungsgesetz.* (Teil II: Journ. Chem. Soc. London **105**. 600; C. **1914**. I. 1624.) Aus den osmotischen Daten für sich oder in Verb. mit Leitfähigkeiten lassen sich die Ionisation, α, und das gebundene W., n, nicht ableiten. Nun kann aber die Beziehung $\alpha^2/(1-\alpha) = K(h-n)^{1/2}$ auf das Massenwirkungsgesetz gestützt und als wahres *Verdünnungsgesetz* für LiCl, NaCl und KCl erwiesen werden, so daß sie zusammen mit Dampfdruck- oder Gefrierpunktsdaten zur Auswertung von α u. n benutzt werden kann, wobei zunächst K trotz des Einflusses der Konstitution des W. als konstant angesehen werden kann. Die Änderung von K mit der Temp. erfolgt nach: $\log G = \log G_{18}(273+t)/291$ für $G = 1/K$. Aus dem Verdünnungsgesetz und der Dampfdruckformel (S. 910) läßt sich unter Vernachlässigung von n die empirische Gleichung:

$$h\,\delta p/p = 2 - G\,h^{-1/2} + A\,h^{-1} - B\,h^{-3/2}$$

ableiten, welche in der Form: $h\,\delta p/p = 2 - 5{,}966\,h^{-1/2} + 48{,}15\,h^{-1} - 79{,}2\,h^{-3/2}$ die durch graphische Extrapolation aus den Unterss. TAMMANNS über LiCl-Lsgg. für 18° erhaltenen Werte von $\delta p/p$ bis zu den konzentriertesten Lsgg. in befriedigender Weise wiedergibt. Die Identität des Koeffizienten von $h^{-1/2}$ mit K wird durch Ableitung der letzteren aus den Leitfähigkeiten, die Gültigkeit der Extrapolation von $\delta p/p$ von höheren Tempp. auf 18° durch Ableitung von α aus der empirischen Dampfdruckformel bestätigt. Für NaCl-Lsgg. lautet bei 18° die entsprechende Gleichung: $h\,\delta p/p = 2 - 5{,}821\,h^{-1/2} + 42{,}417\,h^{-1} - 67{,}81\,h^{-3/2}$, für KCl-Lsgg.: $h\,\delta p/p = 2 - 5{,}37\,h^{-1/2} + 37{,}62\,h^{-1} - 78{,}4\,h^{-3/2}$.

Kann aber n nicht vernachlässigt werden, so erhält man (S. 910) durch Substitution von $h - n$:

$$\frac{\alpha^4}{(1-\alpha)^2(1+\alpha)} = \frac{K^2}{\Delta/F'} = \frac{K^2}{\delta p/p},$$

woraus sich zwei unabhängige Reihen von α-Werten ergeben, die zur Best. von

$h - n$ und n verwendet werden können. Zur Auflösung der Gleichung nach α findet man im Original eine Tabelle von Werken des logarithmierten Ausdrucks auf der linken Seite für eine Reihe von α-Werten. Die benutzten Dampfdruckwerte werden auf 18° korrigiert, während für die Gefrierpunktsdaten die auf F. korr. K genommen wurden; die Reduktion aller Werte auf eine Temp. ist nicht nötig, da sich α und n mit der Temp. derart ändern, daß für einen kleineren Bereich der Einfluß der Temp. außer acht gelassen werden kann. Für LiCl ergibt sich bei —8° bis 18°: $n = 38\alpha - 14$, woraus $n = 24$ (Proc. Royal Soc. London, Serie A, **88**. 169; C. **1913**. I. 1806) für $\alpha = 1$ folgt; die entsprechenden Werte für NaCl und KCl sind 13 und 9. Allgemein gültig ist das Verdünnungsgesetz nicht, denn beim KNO_3 wird $n < 0$.

Für eine gesättigte LiCl-Lsg. findet man bei 18° durch Extrapolation $n = 1{,}4$ und hieraus $\alpha = 0{,}4$; dasselbe kann durch die Gleichung:

$$5LiCl + 7H_2O = 3LiCl \cdot H_2O + 2Li^{\cdot} \cdot H_2O + 2Cl' \cdot H_2O$$

ausgedrückt werden, die man in:

$$LiCl + H_2O = LiCl \cdot H_2O \text{ und } LiCl \cdot H_2O + H_2O \rightleftharpoons Li^{\cdot} \cdot H_2O + Cl' \cdot H_2O$$

zerlegen kann. Da aber die letzte Gleichung zu $\alpha^2/(1-\alpha) = K(h-n)$ führt, kann das W. nicht als H_2O an der Rk. teilnehmen. Nimmt man dagegen an, daß Dihydrol, $(H_2O)_2$, die Ionisation bewirkt, daß also das Gleichgewicht:

$$2LiCl \cdot H_2O + (H_2O)_2 \rightleftharpoons 2Li^{\cdot} \cdot H_2O + 2Cl' \cdot H_2O$$

besteht, so erhält man nicht nur die richtige Form des Verdünnungsgesetzes, sondern findet auch die Vereinbarkeit desselben mit dem Massenwirkungsgesetz. Ein gleiches Ergebnis erhält man bei der Annahme, daß Hydrol und Trihydrol nach: $2(LiCl \cdot 2H_2O) + (H_2O)_3 + H_2O \rightleftharpoons 2(Li^{\cdot} \cdot 2H_2O) + 2Cl' \cdot H_2O + (H_2O)_2$ wirken; K müßte dann jedenfalls wegen der Änderung der Zus. des W. etwas veränderlich sein. Die Theorie der Ionisation durch fortschreitende Hydratation führt demnach zu einem Verdünnungsgesetz von der Form des Massenwirkungsgesetzes. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1809—28. Juli. Hendon. N. W. St. SWITHINS.) FRANZ.

W. J. Pawlow, *Über die Ionisation der Gase durch Stoß und das Ionisierungspotential für positive Ionen und negative Korpuskeln.* Vf. untersuchte die Eigenschaft positiver *Ionen*, in Gasen negative Ladungen zu erzeugen, für die verschiedensten Geschwindigkeiten der Ionen. Es erwies sich als wahrscheinlich, daß diese Erscheinung auf Ionisation durch Stoß zurückzuführen ist. Das Ionisationspotential für positive Ionen in *Wasserstoff* beträgt etwa 10 Volt; es ist also von derselben Größenordnung wie das Ionisationspotential für negative Korpuskeln, wenn die positiven Ionen aus erhitzten Salzen stammen. Mittels einer neuen Versuchsanordnung wurden Messungen des Ionisationspotentials für negative Korpuskeln ausgeführt, die für Wasserstoff u. Helium die Werte 11 u. 20 Volt ergaben. Ferner werden noch Beobachtungen über die Emission positiver Ionen aus erhitztem Natriumphosphat in Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff u. Helium mitgeteilt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **90**. 398—411. 26/7. [21/5.*].) BUGGE.

C.-G. Bedreag, *Elektrisierung durch die X-Strahlen.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 39; C. **1913**. II. 842) zeigt Vf., daß der durch homogene *X-Strahlen* beim Auftreffen auf Metallelektroden erzeugte „radioelektrische Effekt" in gewisser Hinsicht dem photoelektrischen Effekt analog ist; das Quadrat der größten Geschwindigkeit der emittierten Elektronen ist der Frequenz der einfallenden X-Strahlung proportional. (C. r. d. l'Acad. des sciences **159**. 169—71. [13/7.*].) BUGGE.

A. van den Broek, *Zu dem „Nachtrag zu dem Aufsatz von Dr. K. Fajans: Die Radioelemente und das periodische System“.* (Vgl. FAJANS, Die Naturwissenschaften **2.** 543; sowie S. 603.) Vf. erörtert die Bedeutung der von FAJANS angezeigten experimentellen Best. der „wirklichen“ At.-Geww. der Isotopen für das Problem der Struktur der *Atome.* (Die Naturwissenschaften **2.** 717. 17/7. [19/6.] Gorsel. Niederlande.) BUGGE.

A. Fowler, *Serienlinien in Funkenspektren.* (Baker-Vorlesung.) Vf. hat früher (vgl. Monthly Notices Roy. Astron. Soc. **73.** 62) eine Anzahl neuer Linien (λ 4686 usw.) entdeckt, die beim Durchgang starker Entladungen durch wasserstoffhaltiges *Helium* entstehen, mit Wasserstoff allein aber nicht auftreten. Im Laufe einer späteren Unters. (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **89.** 133; C. **1913.** II. 1272) über das Funkenspektrum des Magnesiums wurde erkannt, daß die Linie λ 4481 das erste Glied einer Serie von ähnlichem Charakter darstellt. Vf. beweist, daß die Linie λ 4686 und die zugehörigen anderen Linien eine Serie vom „Funkenserientyp“ bilden, deren Konstante gleich dem Vierfachen von RYDBERGS N ist. Sie gehören nicht zur selben Gruppe wie die BALMERsche Serie des Wasserstoffs, die dem „Bogentyp“ mit der Serienkonstante N angehört. Experimentelle Gründe sprechen dafür, daß die „4686-Serie“ nicht dem Wasserstoff, sondern dem *Helium* zuzuschreiben ist. Nach der Nomenklatur von LOCKYER sind diese Linien als *Protohelium*-Linien zu bezeichnen. Den nahen Beziehungen zwischen den Linien des Wasserstoffs und verschiedenen Linien des Protoheliums trägt die BOHRsche Theorie des Ursprungs dieser Spektren Rechnung. Die Formeln, in denen p und m nur ganze Zahlen sein können, sind:

Wasserstoff . . . $n = N(1/p^2 - 1/m^2)$; $p = 2$ für BALMERsche Serie

Protohelium . . . $n = N'(1/p^2 - 1/m^2)$; $\begin{cases} p = 3 \text{ für „4686-Serie“} \\ p = 4 \text{ für PICKERINGsche Serie.} \end{cases}$

Die für N u. N' beobachteten Werte sind 109,675 und 438,879 $\pm$ 1,0. Nach BOHR steht das Verhältnis N/N' in guter Übereinstimmung mit den von ihm abgeleiteten Formeln, wenn der Masse des Elektrons Rechnung getragen wird. Die Masse des Wasserstoffatoms berechnet sich aus diesen Werten, bezogen auf die Masse des Elektrons, zu 1836 $\pm$ 12 oder — wenn die internationale Wellenlängenskala zugrunde gelegt wird — zu 1855 $\pm$ 12. — Das Linienspektrum des Wasserstoffs besteht nach Ansicht des Vfs. nur aus der BALMERschen Serie und den entsprechenden Serien im Infrarot und im Schumannbereich. Da N und $4N$ konstant sind, so folgt aus der BOHRschen Therie in bezug auf komplexere Spektren, daß Bogenserien im allgemeinen von Atomen hervorgerufen werden, denen nur ein Elektron durch die erregende Quelle entzogen worden ist, während Funkenserien dann auftreten, wenn zwei Elektronen entfernt wurden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **90.** 426—30. 20/7. [2/4.*] South Kensington. Imp. Coll.) BUGGE.

Anorganische Chemie.

M. Le Blanc und **M. Volmer**, *Tritt bei der Belichtung von Chlorknallgas Ionisierung ein, und erfolgt unter der ionisierenden Wirkung von Röntgenstrahlen eine Reaktion von Chlorknallgas?* Über die Beantwortung der ersten Frage liegen in der Literatur abweichende Angaben vor. Die Vff. benutzen ein Glasgefäß, dessen Wandung mit Pt-Folie ausgekleidet und mit 180 Volt aufgeladen ist. Eine isoliert eingeführte Elektrode führt zum Elektrometer. Bei Belichtung mit einer Osramlampe wurde keine Ionisierung beobachtet, obwohl kräftige Rk. des belichteten

Chlorknallgases einsetzte. Die entgegengesetzte Behauptung von KÜMMELL (Ztschr. f. Elektrochem. **17.** 409; C. **1911.** II. 262) muß also auf einem Versuchsfehler beruhen. Belichtet man das Reaktionsgefäß mit intensiven Röntgenstrahlen, so tritt gleichzeitig Rk. und Ionisierung ein. Aus dem Betrage der Rk. im Vergleich mit der Lichtreaktion geht hervor, daß die Vereinigung des H mit dem Cl nicht durch eine katalytische Wrkg. der freien Elektronen hervorgerufen wird. (Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 494—97. 1/8. [6/7.] Leipzig. Physik.-Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Irving Langmuir und **G. M. J. Mackay**, *Die Dissoziation des Wasserstoffs in Atome.* Teil I. *Experimentelles.* In früheren Abhandlungen war gezeigt worden, daß H_2 bei hohen Tempp. an Wolframdrähten in die Atome gespalten wird (Journ. Americ. Chem. Soc. **34.** 860. 1310; C. **1912.** II. 1000. 2030). Diese Verss. werden weitergeführt, und das Ergebnis wird sichergestellt. Zu diesem Zwecke wurden die Wärmeverluste bestimmt, die ein in verd. Gase befindlicher, mit bekannter Energie elektrisch geheizter Wolframdraht erleidet. Dieser Wärmeverlust setzt sich additiv zusammen aus dem Verlust durch Leitung u. Strahlung u. der zur Dissoziation des Gases notwendigen Energie. Die erstere Größe kann theoretisch in ihrem Temperaturverlauf berechnet werden, und es ergab sich in N_2 auch ein ganz normaler Temperaturverlauf. In H_2 wird jedoch, besonders bei niedrigen Drucken oberhalb 1700° absol., ein wesentlich höherer Wärmeverlust beobachtet. Die Differenz übersteigt um das 50—100fache die möglichen Versuchsfehler. In einer zweiten Abhandlung soll die quantitative Best. des Dissoziationsgrades und der Dissoziationswärme mitgeteilt werden. Der früher angegebene Wert für diese letztere Größe ist unrichtig. (Ztschr. f. Elektrochem. **20.** 498—505. 1/8.; Journ. Americ. Chem. Soc. **36.** 1708—22. August. [15/6.] Research Lab. General Electric Co. Schenectady, N. Y.) SACKUR.

Theodore W. Richards und **Marshall W. Cox**, *Die Reinheit von geschmolzenem Lithiumperchlorat und ihre Beziehung zu dem Atomgewicht des Silbers.* (Vgl. RICHARDS, COX, Chem. News **107.** 267; C. **1913.** II. 417.) Das reinste *Lithiumperchlorat* zers. sich langsam zwischen 410 und 430° und äußerst schnell bei 450°. Aus den Verss. folgt, daß aus geschmolzenem $LiClO_4$ bei Tempp. von 300—450° keine merklichen Spuren von W. ausgetrieben werden. Das verwendete Salz wird auf besonders sorgfältige Weise hergestellt, bei der Schmelze wird der ganz feine Staub samt den entwickelten Spuren von Gasen (Cl u. O) mit Luft durch einen porösen, unglasierten „Pukal"-Zylinder geblasen, der poröse Zylinder ist mit AgCl an den das Salz enthaltenden Teil angeschmolzen, wie aus der Fig. 24 ersichtlich ist. Der von RICHARDS u. WILLARD (Journ. Americ. Chem. Soc. **32.** 4; C. **1910.** I. 800) für das At.-Gew. des Ag = 107,871 angegebene Wert ist von den Vff. bestätigt. (Vortrag, gehalten auf dem 8. Intern. Kongreß f. angew. Chemie 1912. **25.** 157.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **36.** 819—28. Mai. [6/3.] Cambridge, Mass. HARVARD Univ.) STEINHORST.

Fig. 24.

Henry Bassett jun. und **Hugh Stott Taylor**, *Calciumnitrat.* Teil III. *Das Dreikomponentensystem: Calciumnitrat-gelöschter Kalk-Wasser.* (Teil II: Journ. Chem. Soc. London **101.** 576; C. **1912.** II. 91.) Dem ersten Stück der 25°-Isotherme entspricht als feste Phase $Ca(OH)_2$, das mit wss. Lsgg., welche weniger als 44,5 g $Ca(NO_3)_2$ in 100 g Lsg. enthalten, im stabilen Gleichgewicht existiert; kleine Mengen

$Ca(NO_3)_2$ verringern die Löslichkeit des $Ca(OH)_2$, doch ist sie in sehr konz. $Ca(NO_3)_2$-Lsgg. etwa dreimal so groß wie in W. Bis zu einem Gehalt von 57,5 g $Ca(NO_3)_2$ in 100 g Lsg. bildet das basische Nitrat, $Ca_2N_2O_7 \cdot 3H_2O$, große Nadeln, bei höheren Konzentrationen, bis 57,98 g, endlich das Tetrahydrat, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, die feste Phase. Die von CAMERON und ROBINSON (Journ. of Physical Chem. **11**. 273; C. **1907**. II. 1481) angenommene Reihe fester Lsgg. existiert nicht. Bei 100° ist die größte Löslichkeit des $Ca(OH)_2$ in $Ca(NO_3)_2$-Lsg. etwa fünfmal so groß wie bei 25°; bis 57 g $Ca(NO_3)_2$ in 100 g Lsg. ist $Ca(OH)_2$, bis 70,6 g $Ca(NO_3)_2$ ist $Ca_2N_2O_7 \cdot 2H_2O$, bis 76,94 g $Ca(NO_3)_2$ ist $Ca_2N_2O_7 \cdot {}^1/_2 H_2O$, u. bis 78,43 g $Ca(NO_3)_2$ ist letzteres selbst die feste Phase. Es existiert also nur das eine basische Salz $Ca_2N_2O_7$, das mehrere Hydrate bildet. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1926—41. August.) FRANZ.

Sergius Popow, *Über eine Gesetzmäßigkeit in den Linienspektren.* Die Arbeit bringt im Anschluß an die Abh. von PASCHEN und BACK (Ann. der Physik [4] **39**. 897; C. **1913**. I. 374) neue Messungen über die Spektren von *Calcium*, *Strontium*, *Barium*, *Yttrium* und *Lanthan* im Zeemaneffekt. Auf die theoretische Verwertung kann im Referat nicht eingegangen werden. (Ann. der Physik [4] **45**. 147—75. 14/8. [23/4.] Tübingen.) SACKUR.

G. Weissenberger, *Über das Gleichgewicht* $BaCO_3$—H_2O. Die Löslichkeit des $BaCO_3$ ist mehrfach in W. bestimmt worden, aber stets mit abweichendem Erfolge. Dies liegt an dem außerordentlich großen Einfluß, den die Kohlensäure ausübt. Der Vf. arbeitet bei völligem Ausschluß dieses Gases in großen Nickelkolben. Reines W. wurde siedend mit reinem $BaCO_3$ gesättigt; dann wurde die Lösung auf die gewünschte Temperatur abgekühlt, stehen gelassen und abfiltriert. In etwa 2 l Lsg. wurde das gelöste $BaCO_3$ mit H_2SO_4 gefällt und gewogen. Zwischen 14 und 38° ergab sich ein starkes Ansteigen der so bestimmten Löslichkeit. Die erhaltenen Zahlen, z. B. 1,62 mg in 100 ccm, geben aber nicht die wahre Löslichkeit, da stets eine Hydrolyse gemäß der Gleichung $CO_3'' + H^{\cdot} = HCO_3'$ eintritt. Die wahre Löslichkeit, die kleiner ist, kann man aus Löslichkeitsbestst. in Ggw. von OH'-Ionen erhalten. Das Minimum der Löslichkeit wird bei einer OH'-Konzentration von $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ OH' erreicht, bei stärkerem Alkaligehalt tritt infolge doppelter Umsetzung eine Löslichkeitserhöhung ein. Die wahre Löslichkeit des $BaBO_3$ beträgt bei 14° nur 0,432 mg; sie steigt mit der Temperatur viel langsamer als die scheinbare, weil die Hydrolyse mit der Temperatur steigt. Die Lösungswärme berechnet sich zu ca. 4000 cal. (Ztschr. f. physik. Ch. **88**. 257—70. 4/8. [14/4.] Wien, Lab. f. anorg. Chem. Techn. Hochschule). SACKUR.

Fr. Flade und **H. Koch**, *Beiträge zur Kenntnis der Passivität* (2. Mitteilung). *Einfluß verschiedenartiger chemischer Stoffe auf die Passivität des Eisens* (vgl. Zeitschr. f. physik. Ch. **76**. 513; C. **1911**. I. 1777.) Nach früheren Unterss. stellt sich beim anodischen Polarisieren von Fe in verd. H_2SO_4 bei bestimmter Polarisation auch eine bestimmte Stromstärke ein; unterbricht man den Strom, so wird das Fe wieder aktiv, und zwar tritt der Potentialabfall bei einem bestimmten, für den passiven Zustand charakteristischen Umschlagspunkte ruckweise ein. In der vorliegenden Mitteilung untersuchten die Vff. den Einfluß gewisser Zusätze zum Elektrolyten auf die Lage des Umschlagspunktes und auf die charakteristische Stromstärke. Wird der passive Zustand durch die Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode bedingt, so sollte man annehmen, daß oberflächenaktive Stoffe, wie die höheren Alkohole, den Umschlagspunkt stark beeinflussen. Dies ist jedoch durchaus nicht der Fall. Schwache organische SS., wie Buttersäure etc., verschieben den Umschlagspunkt nach der unedlen S. hin, während man von H'-Ionen, die bekanntlich den Eintritt

der Aktivität begünstigen, das Gegenteil erwarten sollte. Die Ursache dieser Erscheinung ist noch nicht aufgeklärt. Oxydationsmittel begünstigen, wie bekannt, die Passivität; deswegen verschieben sie den Umschlagspunkt nach der unedlen Seite. Reduktionsmittel wirken im entgegengesetzten Sinne, manche sind jedoch ohne Einfluß. Wasserstoffsuperoxyd beeinflußt den Umschlagspunkt wie ein Oxydationsmittel, wirkt aber auf die charakteristische Stromstärke wie ein Reduktionsmittel. Halogenionen machen passive Elektroden aktiv, jedoch erst nach einer gewissen Induktionszeit. (Zeitschr. f. physik. Ch. **88**. 307—20. 4/8. [14/4.] Chem. Inst. der Univ. Marburg.) SACKUR.

Edwin F. Northrup, *Widerstand von reinem Silber in festem und geschmolzenem Zustand.* (Vgl. Journ. Franklin Inst. **177**. 287; C. **1914**. I. 2034.) Vf. bestimmte den Widerstand des *Silbers* in Form eines Drahtes bei Tempp. zwischen 20 und 60° in einem Ölbad, sowie in einem Temp.-Bereich von 20—1340° in einem Behälter aus Magnesit und Alundum. Für das Temp.-Gebiet von 20—60° nimmt der Widerstand mit der Temp. linear zu. Die Messungen bei 20—960° zeigen aber, daß die Kurve für den Widerstand des festen Silbers leicht konvex nach der Temp.-Achse ist. Beim F. nimmt der Widerstand plötzlich von 8,5 auf 16,6 Mikroohm zu. Im geschmolzenen Zustand ist das Silber durch eine lineare Zunahme seines Widerstandes vom F. bis zur Höchsttemperatur (1340°) charakterisiert. (Journ. Franklin Inst. **178**. 85 bis 87. Juli. Princeton. N. J. PALMER Phys. Lab.) BUGGE.

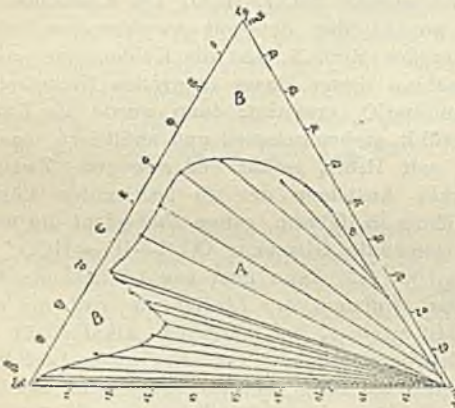


Fig. 25.

B. Bogitch, *Ternäre Zink-Silber-Blei-Legierung.* Vf. untersuchte die Verteilung von *Zink*, *Silber* u. *Blei* in den zwei Schichten, die man beim Zusammenschmelzen dieser drei Metalle bei der Temp. der Festwerdung der oberen Schicht erhält. Die Ergebnisse stellt die nebenstehende Fig. 25 dar, bei der *A* das Gebiet der beiden übereinanderliegenden Schichten ist, und *B* denjenigen Mischungsverhältnissen entspricht, in denen die drei Metalle ohne Seigerung existieren können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **159**. 178—80. [13/7.*].) BUGGE.

Organische Chemie.

G. Bredig, *Zur chemischen Kinetik der Ameisensäurebildung.* Die B. der Ameisensäure aus CO und Alkalilsg. ist besonders von HABER mit WEBER und FONDA studiert worden. (Dissertationen Karlsruhe 1908 u. 1910.) In Fortsetzung dieser Arbeiten hat der Vf. die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Rk. in verschiedenen starken und schwachen Basen unter erhöhtem Druck zwischen 50 und 80° untersucht. Die hierzu benutzte Druckbombe ist bereits von den Mitarbeitern STUCKERT und ENDERLI beschrieben worden. (Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 570; C. **1913**. II. 733.) Bei starken Basen wächst die Geschwindigkeitskonstante nicht

proportional mit den OH'-Konzentrationen, sondern rascher, andererseits zeigt der Vergleich von starken und schwachen Basen, daß sie doch im wesentlichen durch die OH'-Konzentration bedingt ist. Eine quantitative Erklärung ergab sich unter der Annahme, daß sowohl die Ionen OH' wie die ungespaltenen Molekeln der Basen mit dem CO in Rk. treten, und zwar ist ebenso, wie es SNETHLAGE für die katalytische Wirksamkeit der SS. gefunden hat (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 211; C. **1912**. II. 480) die Wirksamkeit der ungespaltenen Molekeln um so größer, je stärker die Base ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 489—92. 1/8. [23/5.*] Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellsch. Leipzig-Karlsruhe.) SACKUR.

L. Michaelis, *Nachtrag zu den Säuredissoziationskonstanten der Kohlenhydrate.* Die früher von L. MICHAELIS u. P. RONA (Biochem. Ztschr. **49**. 232; C. **1913**. I. 1668) angegebene *Säuredissoziationskonstante der Maltose* hat sich als zu hoch herausgestellt, da das benutzte Präparat noch nicht ganz rein war. Neue Unterss. an einem sorgfältig gereinigten und aus A. umkrystallisierten Präparat ergaben einen Durchschnittswert von $9{,}0 \cdot 10^{-13}$. Die Säurenatur der Maltose ist also, wie zu erwarten, gleich oder sogar etwas größer als die der reduzierenden Mono- und Disaccharide. (Biochem. Ztschr. **65**. 360—62. 18/7. [11/6.].) RIESSER.

Bawa Kartar Singh, *Studien über substituierte quaternäre Azoniumverbindungen mit einem asymmetrischen Stickstoffatom.* Teil II. *Spaltung des Phenylbenzylmethylazoniumjodids in optisch-aktive Komponenten.* (Teil I: Journ. Chem. Soc. London **103**. 604; C. **1913**. II. 251.) *d,l-Phenylbenzylmethylazoniumjodid*, $C_{14}H_{17}N_2J = C_7H_7 \cdot N(CH_3)(C_6H_5)J \cdot NH_2$, aus 20 g Phenylbenzylhydrazin und 15 g CH_3J oder aus 25 g Phenylmethylhydrazin und 45 g Benzyljodid in Ä. bei 0°, weiße Krystalle aus A., F. 122° (Zers.) nach vorherigem Rotwerden, l. in Methylalkohol, wl. in A., Chlf., swl. in k. W., unl. in Bzl., Ä. — $C_{14}H_{17}N_2Cl$, farblose Prismen, F. 158—159° (Zers.), sll. in W., A., unl. in Bzl., Ä. — $(C_{14}H_{17}N_2)_2PtCl_6$, orange Nadeln aus verd. HCl, F. 162° (Zers.), unl. in k. W. u. organischen Fll. — $C_{14}H_{17}N_2 \cdot AuCl_4$, gelbe Prismen aus verd. HCl, F. 134° (Zers.), unl. in k. W. — Saures Ferrocyanid, $(C_{14}H_{17}N_2)_3H_5 \cdot [Fe(CN)_6]_2$, weißer Nd., zers. sich allmählich beim Erhitzen, fast unl. in W. und organischen Fll. — Saures Ferricyanid, $(C_{14}H_{17}N_2)_2HFe(CN)_6$, gelbe Prismen mit $1H_2O$, F. 140° (Zers.), l. in W., Methylalkohol, unl. in Chlf., Ä. — $(C_{14}H_{17}N_2)_2HgJ_4$, farblose Prismen aus Methylalkohol, F. 135—136° (Zers.), sll. in Aceton, zl. in Methylalkohol, wl. in k. A., unl. in Ä., W. — $C_{14}H_{17}N_2 \cdot HgJ_3$, gelbe Prismen aus A., F. 128—129° (Zers.), sll. in Aceton, Methylalkohol, wl. in A., unl. in Ä., Chlf., W. — Pikrat, $C_{14}H_{17}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Prismen aus A., F. 152° (Zers.), sll. in Aceton, zl. in Methylalkohol, wl. in k. A., Chlf., unl. in Ä., W. — Das *Azoniumhydroxyd* ist ein stark basisches Öl, das beim Erhitzen in A. in Methylalkohol u. *Phenylbenzylhydrazin* zerfällt, das das saure Ferrocyanid, $(C_{13}H_{14}N_2)_2H_4Fe(CN)_6 \cdot 2H_2O$, weißer Nd., zers. sich allmählich beim Erhitzen, unl. in W., l. in A., liefert. — Ferrocyanid des *Phenylmethylhydrazins*, $(C_7H_{10}N_2)_4H_4Fe(CN)_6$, farblose Prismen mit $1H_2O$, zers. sich, ohne zu schm., l. in k. W., wl. in A.

Die Spaltung des d,l-Phenylbenzylmethylazonium-d-campher-β-sulfonats, $C_{14}H_{17}N_2 \cdot C_{10}H_{15}O_4S$, F. 170—171°, sll. in Methylalkohol, Chlf., zl. in W., A., wl. in Bzl., unl. in Ä., durch Fällung aus k. Methylalkohol mittels Ä. gelingt nur teilweise, da in der Lsg. eine feste Lsg. der Komponenten zurückbleibt; man erhält das d-Phenylbenzylmethylazonium-d-campher-β-sulfonat, F. 176—177°, $[\alpha]_D^{29-30} = +38{,}4°$ (0,1037 g in 19,9 ccm W.). — Auf gleiche Weise erhält man aus d,l-Phenylbenzylmethylazonium-d-α-bromcampher-β-sulfonat, $C_{14}H_{17}N_2 \cdot C_{10}H_{14}O_4BrS$, F. 173 bis 175°, nur einen Teil des Salzes der d-Base, F. 197°, zl. in Methylalkohol, W., unl. in Ä., Bzl., $[\alpha]_D^{24} = +78{,}6°$ (0,1111 g in 19,9 ccm Methylalkohol), $= +86{,}58°$

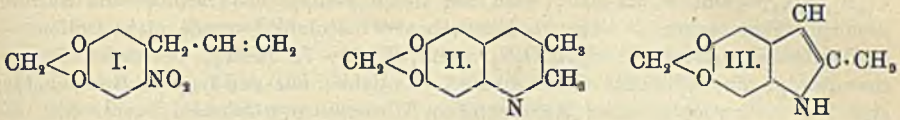
(0,1215 g in 19,9 ccm Chlf.); das Salz der l-Base war nicht rein. — Salze des *d-Phenylbenzylmethylazoniums:* Jodid, weiße Prismen, F. 114° (Zers.), $[\alpha]_D^{28}$ = +28,89° (0,2022 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — Pikrat, $C_{14}H_{17}N_2 \cdot C_6H_2O_7N_3$, gelbe Prismen aus A. + Ä., F. 146—147°, $[\alpha]_D^{25}$ = +20,27° (0,1055 g in 19,9 ccm Methylalkohol), $[\alpha]_D^{21,5}$ = +57,55° (0,0415 g in 19,9 ccm Chlf.). — $(C_{14}H_{17}N_2)_2HgJ_4$, F. 128 bis 129° (Zers.), $[\alpha]_D^{26}$ = +16,0° (0,2364 g in 19,9 ccm Aceton). — $C_{14}H_{17}N_2 \cdot HgJ_3$, F. 124° (Zers.), $[\alpha]_D^{26}$ = +11,08° (0,1437 g in 19,9 ccm Aceton). — $(C_{14}H_{17}N_2)_2PtCl_6$, F. 154° (Zers.), unl. — $C_{14}H_{17}N_2 \cdot AuCl_4$, F. 128—129°, ll. in Methylalkohol, A., wl. in Chlf., unl. in W., Ä., $[\alpha]_D^{24,5}$ = +14,48° (0,1237 g in 19,9 ccm Methylalkohol). — Mutarotation war nicht zu beobachten.

Phenyldibenzylazoniumjodid, $C_{20}H_{21}N_2J = C_6H_5 \cdot N(C_7H_7)_2J \cdot NH_2$, aus 16 g Phenylbenzylhydrazin u. 18 g Benzyljodid in k. Ä., Krystalle aus A., F. 133—134° (Zers.), l. in h. A., swl. in W., unl. in Ä. — $C_{20}H_{21}N_2 \cdot AuCl_4$, gelbe Prismen aus Methylalkohol, F. 147—148° (Zers.) — $(C_{20}H_{21}N_2)_2PtCl_6$, braune Nadeln aus A., F. 151° (Zers.), unl. in W., k. A. — *Phenyldimethylazoniumjodid*, $C_8H_{13}N_2J = C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2J \cdot NH_2$, aus 12,2 g Phenylmethylhydrazin und 15 g CH_3J in k. Ä., farblose Prismen, F. 126° (Zers.), sll. in Methylalkohol, zl. in W., wl. in A., unl. in Chlf., Ä., Bzl. — $C_8H_{13}N_2 \cdot Cl$, F. 187—188° (Zers.), hygroskopisch, ll. in A., W. — $(C_8H_{13}N_2)_2PtCl_6$, gelbe Prismen aus W., F. 158—159° (Zers.), wl. in k. W., unl. in A. — $C_8H_{13}N_2 \cdot AuCl_4$, gelbe Prismen aus W., F. 123—124° (Zers.), l. in A., wl. in k. W. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1972—87. August. Bengal. Indien. Dacca. Dacca College. Chem. Lab.) FRANZ.

C. S. Mummery, *Morphologische Untersuchung von Benzolderivaten. VI. p-Sulfoderivate von Chlor-, Brom-, Jodbenzol und Benzonitril.* (Vgl. II. Mitteil.: COLGATE, RODD, Journ. Chem. Soc. London **97**. 1585; C. **1910**. II. 1374.) Vf. ermittelte die krystallographischen Konstanten folgender Verbb.: *p-Chlorbenzolsulfochlorid* (monosymm.), *p-Chlorbenzolsulfobromid* (monosymm.), *p-Chlorbenzolsulfamid* (monosymm.), *p-Chlorbenzolsulfo-p-toluidid* (trikl.), *p-Brombenzolsulfochlorid* (monosymm.), *p-Brombenzolsulfamid* (monosymm.), *p-Brombenzolsulfanilid*, *p-Jodbenzolsulfochlorid* (monosymm.), *Benzonitril-p-sulfosäure* (Darst.: aus Diazobenzolsulfosäureanhydrid und Cuprokaliumcyanid in der Kälte und Ansäuern mit HCl), *p-Benzonitrilsulfochlorid* (rhomb.), *p-Benzonitrilsulfamid* (rhomb.), *p-chlorbenzolsulfosaures Magnesium* $(C_6H_4Cl \cdot SO_3)_2Mg \cdot 6H_2O$ (monosymm.), *p-brombenzolsulfosaures Magnesium* $(C_6H_4BrSO_3)_2Mg \cdot 6H_2O$, monosymm.), *p-jodbenzolsulfosaures Magnesium* $(C_6H_4JSO_3)_2Mg \cdot 6H_2O$ (monosymm.). — Im Falle der Sulfochloride und Sulfamide sind die krystallographischen Konstanten ähnlicher Verbb. (Cl-, Br-, J-Verbb.) praktisch identisch. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **90**. 455—62. 20/7. [25/6.*].) BUGGE.

Robinson Percy Foulds und **Robert Robinson**, *Einige Derivate des Safrols. 6-Nitrosafrol*, $C_{10}H_9O_4N$ (I.), aus 40 g Safrol in 160 ccm Eg. und 32 g HNO_3 (D. 1,42) in einer Kältemischung in 2 Stdn., gelbliche Nadeln aus Ä. + PAe., F. 25°, ll. in organischen Fll. außer PAe. — *6-Nitropiperonylessigsäure*, $C_9H_7O_6N$, aus 9 g 6-Nitrosafrol in 60 ccm Aceton und 30 g $KMnO_4$ in 600 ccm W., gelbliche Blättchen aus W., F. 183°; läßt sich nicht weiter oxydieren, was nach WERNER durch die Valenzverteilung unter dem Einfluß des NO_2 erklärt werden kann; liefert beim starken Erhitzen mit Glycerin *6-Nitropiperonylmethan*, das auch aus dem Kondensationsprod. von Nitropiperonal mit Hippursäure bei der Zers. mit Alkali entsteht, womit die 6-Stellung des NO_2 bewiesen ist. — *6-Aminosafrol*, $C_{10}H_{11}O_2N$, aus 5 g 6-Nitrosafrol, 20 ccm konz. HCl u. 12 g granuliertem Sn auf dem Wasserbade, farbloses Öl, Kp.$_{15}$ 168°, erstarrt in einer Kältemischung, ll. in organischen Fll., etwas l. in W., mit Dampf wenig flüchtig; verharzt an der Luft; die Salze

sind wl. — *Safrolazo-β-naphthol*, aus Safroldiazoniumchlorid und β-Naphthol in Ggw. von Natriumacetat, tief rote, grün glänzende Nadeln aus Eg., F. 166—167°. — *6-Acetylaminosafrol*, $C_{12}H_{13}O_3N$, aus gleichen Raumteilen Aminosafrol und Acetanhydrid, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 163°, wl. in A. — *6-Acetylaminosafroldibromid*, $C_{12}H_{13}O_3NBr_2 = CH_2<(O)_2>C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, aus 5 g Acetylaminosafrol, in 30 ccm Chlf. fein aufgeschlämmt, und 3,7 g Brom in 2,5 ccm Chlf., farblose Nadeln aus A., F. 191°, wl. in A., Ä., Chlf.



6,7-Methylendioxy-2,3-dimethylchinolin, $C_{12}H_{11}O_2N$ (II.), aus 5 g 6-Acetylaminosafrol beim Kochen mit 20 ccm $POCl_3$ in 5 Min., gelbliches Öl; Pikrat, $C_{12}H_{11}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$, kanariengelbe Prismen aus Aceton, F. 170° (Zers.) nach dem Dunkelwerden bei 165°. — *5,6-Methylendioxy-2-methylindol*, $C_{10}H_9O_2N$ (III.), aus 10 g 6-Acetylaminosafroldibromid in 100 ccm A. bei 1/4-stdg. Kochen mit 40 ccm 50%ig. wss. KOH, farblose Nadeln aus PAe., F. 152°, ll. in organischen Fll. außer PAe.; zeigt große Ähnlichkeit mit 2-Methylindol. — *Anhydrokotarnin-5,6-methylendioxy-2-methylindol*, $C_{22}H_{22}O_5N_2$ (IV.), aus 3 g Kotarnin und 4 g 5,6-Methylendioxy-2-methylindol in 15 ccm A. bei mehrstündigem Stehen, farblose Nadeln aus A. mit Krystallflüssigkeit, F. 130—135° (Gasentw.), oder Nadeln aus Bzl., F. 207° (Zers.), ll. in Bzl., Chlf., Aceton, wl. in A., PAe.; wird beim Kochen mit Essigsäure in die Komponenten zerlegt; da die Indolrkk. erst nach der Hydrolyse eintreten, dürfte die Kondensation in der β-Stellung des Pyrrolringes erfolgt sein, was damit übereinstimmt, daß 2,3-Dimethylindol sich nicht mit Kotarnin kondensiert. Demnach wird dem *Anhydrokotarnin-2-methylindol* (Journ. Chem. Soc. London **103**. 361; C. **1913**. I. 2040) eine analoge Konstitution zu geben sein.

IV. $C_8H_6O_3 \cdot CH$———C———$C_6H_2<^{O}_{O}>CH_2$
C_6H_4——$N(CH_3)$ $C(CH_3) \cdot NH$

Isosafrol gibt in Chlf. mit überschüssigem Brom Bromisosafroldibromid mit einem Br im Ring; dagegen entsteht in CS_2 in normaler Weise *Isosafroldibromid*, das bei der Dest. unter vermindertem Druck in HBr u. *Bromisosafrol*, $C_{10}H_9O_2Br = CH_2<(O)_2>C_6H_3 \cdot CBr : CH \cdot CH_3$ oder $CH_2<(O)_2>C_6H_3 \cdot CH : CBr \cdot CH_3$, Öl, $Kp._{15}$ 145 bis 150°, zerfällt. — *Piperonylallylen*, $C_{10}H_8O_2 = CH_2<(O)_2>C_6H_3 \cdot C : C \cdot CH_3$, aus 9 g Bromisosafrol, 14 ccm Methylalkohol und 7,5 g KOH bei 125° in 2½ Stdn., farblose Prismen aus PAe., F. 42—43°, Kp. 141°, sll. in organischen Fll.; liefert (5 g) bei 3-stdg. Kochen mit 60 ccm A., 60 ccm W. u. 20 ccm H_2SO_4 *3,4-Methylendioxypropiophenon*, $CH_2<(O)_2>C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Nadeln aus verd. A., F. 38°. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1963—72. August. Manchester. Sydney. Univv.)

FRANZ.

Alfred Senier und **Rosalind Clarke**, *Studien über Phototropie und Thermotropie.* Teil IV. *o-Nitrobenzalarylamine und ihre Photoisomerisation.* (Teil III: Journ. Chem. Soc. London **101**. 1950; C. **1913**. I. 402.) Die aus o-Nitrobenzaldehyd und Arylamin in A. leicht entstehenden o-Nitrobenzalarylamine sind sämtlich thermotrop u. zum Teil phototrop; die meisten von ihnen verwandeln sich bei längerer Einw. des Sonnenlichtes in nichtreversible, dimorphe Formen, welche aber in der Nähe des F. wieder in die ursprünglichen Formen übergehen. Bei langer Belichtung der Lsgg. in Bzl. werden fast alle o-Nitrobenzalarylamine in die isomeren o-Nitrosobenzanilide (SACHS, KEMPF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2704; C. **1902**.

II. 636) umgelagert, von denen aber oft nur sehr kleine Mengen isoliert werden konnten. — *o-Nitrobenzalanilin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$, bei tiefen Tempp. thermotrop; die tiefer gefärbte, dimorphe Form schm. 2° niedriger als die ursprüngliche. — *o-Nitrobenzal-o-toluidin*, $C_{14}H_{12}O_2N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, F. 81—81,5° (korr.), ist bei tiefen Tempp. thermotrop; die rotbraune, dimorphe Form schm. 4° niedriger; aus der Lsg. in Bzl. scheidet sich im Licht *o-Nitrosobenzo-o-toluidid*, $NO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, zers. sich bei 140°, ab. — *o-Nitrobenzal-m-toluidin*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$, gelb, F. 52—53°, wird bei tiefen Tempp. fast farblos; die tiefrote, dimorphe Form schm. 3° tiefer; o-Nitrosobenzo-m-toluidid wurde nicht isoliert. — *o-Nitrobenzal-p-toluidin*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$, gelb, F. 73—74° (korr.), bei tiefen Tempp. thermotrop; die tiefbraune Form schm. 1—2° tiefer; aus der Lsg. in Bzl. scheidet sich bei mehrwöchentlicher Belichtung *o-Nitrosobenzo-p-toluidid*, zers. sich bei 160°, ab.

o-Nitrobenzal-o-chloranilin, $C_{13}H_9O_2N_2Cl = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4Cl$, gelb, F. 116,5° (korr.), bei tiefen u. höheren Tempp. thermotrop, schwach phototrop; bei längerer Belichtung entsteht die ziegelrote Form, die 2° tiefer schm.; B. der Nitrosoverb. war nicht zu beobachten. — *o-Nitrobenzal-m-chloranilin*, $C_{13}H_9O_2N_2Cl$, cremefarbige Nadeln aus A., F. 77—78° (korr.), bei tiefen Tempp. thermotrop, schwach phototrop; die tief ziegelrote Form schm. 1° tiefer; *o-Nitrosobenzo-m-chloranilid*, Pulver, F. oberhalb 145° (Zers.). — *o-Nitrobenzal-p-chloranilin*, $C_{13}H_9O_2N_2Cl$, gelb, F. 92,5° (korr.), bei höheren und tiefen Tempp. thermotrop; die bräunliche Form schm. 2° niedriger; *o-Nitrosobenzo-p-chloranilid*, $C_{13}H_9O_2N_2Cl$, farblos, zers. sich oberhalb 170°. — *o-Nitrobenzal-o-bromanilin*, $C_{13}H_9O_2N_2Br = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4Br$, citronengelbe Nadeln, F. 118,5—119° (korr.), bei tiefen Tempp. thermotrop; die ziegelrote Form schm. 4° tiefer und verwandelt sich schon unterhalb F. in die gelbe. — *o-Nitrobenzal-m-bromanilin*, $C_{13}H_9O_2N_2Br$, gelb, F. 77—78°, bei tiefer Temp. thermotrop, bei gewöhnlicher Temp. phototrop; die hellbraune Form schm. 1° tiefer; das isomere *o-Nitrosobenzo-m-bromanilid* zers. sich bei ca. 140°. — *o-Nitrobenzal-p-bromanilin*, $C_{13}H_9O_2N_2Br$, gelbe Prismen, F. 99° (korr.), bei tiefen Tempp. thermotrop, sehr schwach bei höheren; die tiefer gefärbte dimorphe Form hat denselben F.; *o-Nitrosobenzo-p-bromanilid* zers. sich oberhalb 170°.

o-Nitrobenzal-o-aminophenol, $C_{13}H_{10}O_3N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$, gelbe Nadeln, F. 107,5° (korr.), bei tiefen Tempp. thermotrop; die tiefbraune, dimorphe Form schm. 2° tiefer; *o-Nitrosobenzo-o-oxyanilid* schm. nicht unter 200°. — *o-Nitrobenzal-m-aminophenol*, $C_{13}H_{10}O_3N_2$, gelbe Prismen, F. 106,5—107,5° (korr.); bei tiefen Tempp. thermotrop; die dimorphe Form schm. 2° tiefer; *o-Nitrosobenzo-m-oxyanilid* schm. nicht unter 200°. — *o-Nitrobenzal-p-aminophenol*, F. 163° (korr.), bei höheren Tempp. thermotrop, nur schwach bei tiefen; *o-Nitrosobenzo-p-oxyanilid*, zers. sich oberhalb 159°. — *o-Nitrobenzal-o-anisidin*, $C_{14}H_{12}O_3N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, gelb, F. 64,5—65° (korr.), thermotrop bei tiefen Tempp.; die braune, dimorphe Form hat denselben F. — *o-Nitrobenzal-m-anisidin*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$, gelb, F. 74—75° (korr.), bei tiefer Temp. thermotrop; die rote, dimorphe Form schm. 2° tiefer. — *o-Nitrobenzal-p-anisidin*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$, gelb, F. 80—81° (korr.), bei tiefer Temp. thermotrop, nur schwach bei hoher; die tiefbraune Form schm. 1—2° niedriger; *o-Nitrosobenzo-p-anisidid* schm. dicht unter 200°. — *o-Nitrobenzal-o-aminobenzoesäure*, Krystalle aus Xylol, F. 176° (korr.), bei tiefer Temp. thermotrop; die dimorphe Form schm. 1—2° niedriger; liefert nur Spuren der isomeren Nitrosoverb. — *o-Nitrobenzal-m-aminobenzoesäure*, $C_{14}H_{10}O_4N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, gelbliche Nadeln aus Aceton, F. 225° (korr.) unter Zers., l. in A., Chlf., swl. in Bzl., Ä., unl. in PAe., schwach thermotrop bei tiefer Temp.; die ziegelrote, dimorphe Form verwandelt sich bei 110° in die gelbe. — *o-Nitrobenzal-p-aminobenzoesäure*, $C_{14}H_{10}O_4N_2$, gelbe Prismen aus A., zers. sich oberhalb 230°, wl. in Chlf., swl. in Ä.,

unl. in Bzl., PAe., bei hohen und tiefen Tempp. thermotrop; die gelbgrüne Form schm. unterhalb 230° unter Zers.

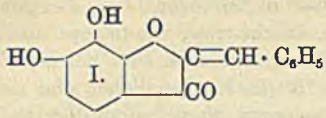
o-Nitrobenzal-o-4-xylidin, $C_{15}H_{14}O_2N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, gelb, F. 85° (korr.), bei tiefer Temp. thermotrop; die dimorphe Form ist gelbgrün; *o-Nitrosobenzo-o-4-xylidid*, F. ca. 170° (Zers.). — *o-Nitrobenzal-m-4-xylidin*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$, gelb, F. 83° (korr.), bei tiefer Temp. thermotrop, phototrop; die dimorphe Form schm. 1—2° tiefer; *o-Nitrosobenzo-m-4-xylidid* zers. sich bei ca. 150°. — *o-Nitrobenzal-p-xylidin*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$, gelb, F. 75° (korr.), bei hoher und tiefer Temp. schwach thermotrop; die tiefgefärbte, dimorphe Form schm. 6° tiefer; *o-Nitrosobenzo-p-xylidid*, F. ca. 125° (Zers.). — *o-Nitrobenzal-α-naphthylamin*, $C_{17}H_{12}O_2N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_7$, gelb, F. 118—118,5° (korr.), bei höherer und tiefer Temp. thermotrop; die tiefer gefärbte Form hat denselben F. — *o-Nitrobenzal-β-naphthylamin*, gelbe Krystalle aus PAe., F. 95—96° (korr.), bei tiefer Temp. thermotrop, schwach bei höherer; die tiefbraune Form beginnt bei 5° tiefer zu schm. — *o-Nitrobenzal-ψ-cumidin*, $C_{16}H_{16}O_2N_2 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$, gelb, F. 112,5—113,5° (korr.), bei höherer und tiefer Temp. thermotrop; die gelbbraune Form schm. 1—2° niedriger. — *Di-o-nitrobenzalbenzidin*, $C_{26}H_{18}O_4N_4 = (\cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, aus Benzidin u. 2 Mol. o-Nitrobenzaldehyd in A., gelbe Prismen aus Chlf., F. 231,5—232,5° (korr.), l. in Bzl., wl. in A., swl. in Aceton, fast unl. in PAe., thermotrop bei höherer Temp., schwach bei tiefer; die tiefgelbe, dimorphe Form schm. niedriger.

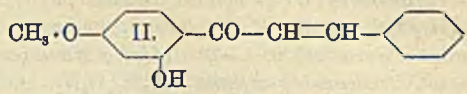
Mono-o-nitrobenzal-o-phenylendiamin, $C_{13}H_{11}O_2N_3 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ oder $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH < (NH)_2 > C_6H_4$, aus o-Phenylendiamin und 1 oder 2 Mol. o-Nitrobenzaldehyd in A., rote Nadeln aus A., F. 93—94° (korr.), bei höherer und tiefer Temp. thermotrop, gegen Licht unempfindlich; *Mono-o-nitrosobenzo-o-phenylendiamid*, schwach gefärbtes Pulver, F. oberhalb 210°. — *Di-o-nitrobenzal-m-phenylendiamin*, $C_{20}H_{14}O_4N_4 = C_6H_4(\cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, aus m-Phenylendiamin u. 2 Mol. o-Nitrobenzaldehyd, citronengelbe Nadeln aus Aceton, F. 141,5°, l. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä., swl. in PAe., bei höherer und tiefer Temp. schwach thermotrop; die braungelbe, dimorphe Form schm. 1—2° tiefer; *Di-o-nitrosobenzo-m-phenylendiamid*, F. oberhalb 200°. — *Di-o-nitrobenzal-p-phenylendiamin*, $C_{20}H_{14}O_4N_4$, tiefgelbe Nadeln aus A., F. 214,5° (korr.), l. in Chlf., fast unl. in Ä., bei höherer und tiefer Temp. thermotrop; die grünlichbraune, dimorphe Form geht bei 150° in die gelbe über. — Mit höherer Temp. ist eine dicht unter F., mit tiefer Temp. die des festen CO_2 gemeint. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 1917—25. August. Galway. Univ. College.) FRANZ.

G. Bargellini und **Lydia Monti**, *Chalkone und Hydrochalkone.* IV. Mitteilung. (III. Mitteilung s. BARGELLINI und MARTEGIANI, Gazz. chim. ital. **42**. II. 427; C. **1913**. I. 295.) Die Reduktion der Chalkone zu den Hydrochalkonen erfolgte durch Durchleiten eines Wasserstoffstromes durch die Palladiumschwarz enthaltende alkoh. Lsg. des Chalkons bis zur Entfärbung oder besser durch Schütteln der Chalkonlsg. mit Palladiumschwarz in Wasserstoffatmosphäre unter leichtem Druck, bis das Gas nicht mehr absorbiert wurde. Durch Messen des übrigbleibenden Gasvolumens im zweiten Falle konnte die Rk. leicht quantitativ verfolgt werden. Auch das Dioxybenzalcumaron (I.), das eine den Chalkonen gewissermaßen analoge Struktur besitzt, wurde dieser Reduktion unterworfen. Es wird auch hier nur die am Benzalrest sitzende Doppelbindung hydriert, die CO-Gruppe dagegen nicht angegriffen.

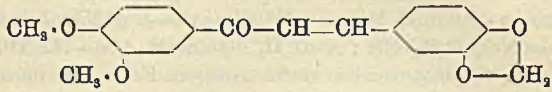
Experimenteller Teil. *2'-Oxy-4'-methoxychalkon, Benzalpäonol*, $C_{16}H_{14}O_3$ (II.), nach der Methode von EMILEWICZ und v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 698 u. **32**. 311) durch Zufügen von 50%ig. wss. NaOH zu einer alkoh. Lsg. von Benzaldehyd und Päonol. Gelbe Krystalle aus A., F. 106—108°. —

2'-Oxy-4'-methoxyhydrochalkon, $C_{16}H_{18}O_3$ (Formel analog II. statt: —CH=CH— ist zu setzen: —$CH_2 \cdot CH_2$—). Weiße Nadeln aus w. A., F. 103—104°; ll. in A., Ä., Aceton, Chlf., Bzl. und Essigsäure. Die gleiche Verb. wird auch erhalten, wenn man Hydrozimtsäure mit Resorcin in Ggw. von Zinkchlorid kondensiert und das

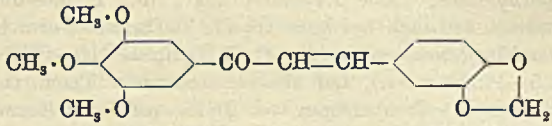




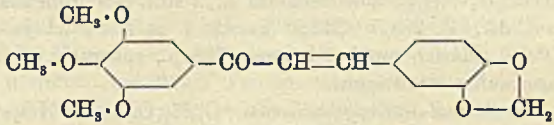
III.



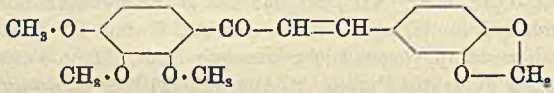
IV.



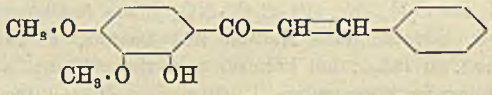
V.

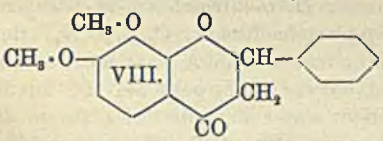


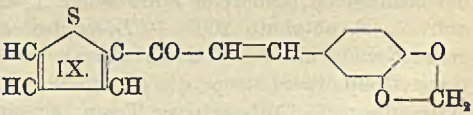
VI.



VII.







erhaltene Prod. mit Dimethylsulfat veräthert (vgl. dazu Vf., MARANTONIO, Gazz. chim. ital. **38**. II. 514; C. **1908**. II. 1923). In der damaligen Mitteilung sind die FF. der beiden Äther verwechselt worden. Es muß heißen: Monomethyläther, F. 103—104°, Dimethyläther, *2',4'-Dimethoxyhydrochalkon*, F. 74—75°. — *3,4-Methylendioxy-3',4'-dimethoxychalkon*, $C_{18}H_{16}O_5$ (III.). B. analog wie das vorhergehende Chalkon aus 3,4-Dimethoxyacetophenon und Piperonal in A. durch 50%ig. wss. NaOH. Hellgelbe Krystalle aus w. A., F. 140—142°; ll. in der Wärme in A., Aceton und Bzl.; gibt mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung. Das zur Darst. der eben beschriebenen Verb. benötigte *3,4-Dimethoxyacetophenon* wurde durch Kondensation von Veratrol mit Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Ggw. von sublimiertem Aluminiumchlorid gewonnen, $Kp._{(10-15)}$ 205—207°, F. 49—50°.

3,4-Methylendioxy-3',4'-dimethoxyhydrochalkon, $C_{18}H_{18}O_5$ (Formel analog III.), wollige Nadeln aus w. A., F. 98—100°; sll. in A. und Bzl. — *3,4-Methylendioxy-3',4',5'-trimethoxychalkon*, $C_{19}H_{18}O_6$ (IV.), aus 3,4,5-Trimethoxyacetopbenon vom F. 72° und Piperonal in A. durch Kondensation mit NaOH. Hellgelbe Krystalle aus A., F. 118—120°; ll. in A., Bzl., Chlf. und Aceton; löst sich in konz. H_2SO_4 unter Rotfärbung. — *3,4-Methylendioxy-3',4',5'-trimethoxyhydrochalkon*, $C_{19}H_{20}O_6$ (Formel

analog IV.). Farblose Blättchen aus verd. A., F. 96—98°; sll. in A., Aceton und Chlf. — *3,4-Methylendioxy-2',3',4'-trimethoxychalkon*, $C_{19}H_{18}O_6$ (VI.), aus 2,3,4-Trimethoxyacetophenon und Piperonal durch wss. 50%ig. NaOH. Gelbe, prismatische Nadeln aus A., F. 97—98°; ll. in A., Aceton, Bzl. und Chlf.; l. in konz. H_2SO_4 unter Rotfärbung. Bei der Reduktion mit Wasserstoff in Ggw. von Palladiumschwarz entstand ein öliges Hydrochalkon, das sich nicht weiter reinigen ließ, da es sich bei der Dest., auch unter vermindertem Druck, zersetzte.

2'-Oxy-3',4'-dimethoxychalkon, $C_{17}H_{16}O_4$ (VII.), durch Kondensation von Benzaldehyd mit 2-Oxy-3,4-dimethoxyacetophenon (Gallacetophenondimethyläther) in A. durch 50%ig. wss. NaOH. Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 98°. Dieselbe Verb. wird auch durch Einw. von NaOH in der Wärme auf 7,8-Dimethoxyflavanon erhalten. Die Umwandlung findet augenblicklich statt. Sie ist deswegen bemerkenswert, weil sie der zweite bisher bekannte Fall einer Umwandlung eines Flavanons in das entsprechende Chalkon ist. — Das *7,8-Dimethoxyflavanon* (VIII.) wurde aus 2'-Oxy-3',4'-dimethoxychalkon in alkoh. Lsg. durch Zusats von verd. H_2SO_4 (1 Tl. konz. H_2SO_4 auf 3 Tle. W.) und 24-stünd. Kochen am Rückflußkühler erhalten. Weiße Nadeln, F. 114—115°, weniger l. in A., als das entsprechende Chalkon. — *2'-Oxy-3',4'-dimethoxyhydrochalkon*, $C_{17}H_{18}O_4$ (Formel analog VII.), glänzende Nädelchen aus verd. A., F. 80—82°; ll. in A., Bzl., Chlf. und Aceton. — *Piperonalacetothienon*, $C_{14}H_{10}O_3S$ (IX.), aus Piperonal und Acetothienon in A. durch 50%ig. NaOH. Hellgelbe Schuppen aus verd. A., F. 127—129°; ll. in A., Bzl. u. anderen organischen Lösungsmitteln, l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Läßt sich leicht hydrieren, während freies Thiophen bekanntlich das Platin- oder Palladiumschwarz unwirksam macht. — *Verb.* $C_{14}H_{12}O_3S$ (Formel analog IX.), weiße, tafelförmige Krystalle aus A. durch vorsichtigen Zusatz von W., F. 50—52°; ll. in A., Ä., Aceton und Chlf.; unl. in konz. H_2SO_4, doch werden die Krystalle durch dieses Agens granatrot gefärbt.

Dioxybenzalcumaron (I.), aus Chloracetopyrogallol u. Benzaldehyd in A. durch 50%ig. wss. KOH. Lebhaft gelbe Blätter aus verd. sd. A., F. 221°. — *Dioxybenzylcumaron*, $C_{15}H_{12}O_4$ (Formel analog I.). Hellgelbe Krystalle mit $^1/_2$ Mol. W. aus verd. Essigsäure, F. ca. 120°. Wird bei 100° wasserfrei und schmutzigweiß, schm. wasserfrei bei 160—164°; ll. in A., Essigsäure, Aceton und Ä.; l. in sd. Bzl., auf Zusatz von PAe. zur sd. Bzl.-Lsg. krystallisiert die Verb. wasserfrei mit dem F. 160—164°; aus verd. Essigsäure krystallisiert auch die wasserfreie Substanz wieder mit $^1/_2H_2O$. (Gazz. chim. ital. **44**. II. 25—34. 18/7. Rom. Chem. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

E. Rimbach und **H. Horsters**, *Polarimetrische Aviditätsbestimmungen in nichtwässerigen Lösungen. II. Säuren.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **77**. 385; C. **1911**. II. 878.) Das Prinzip der in der ersten Mitteilung für Basen benutzten Methode wird auf SS. übertragen. Eine optisch-aktive S. und eine inaktive S. werden mit einer unzureichenden Menge einer Base in 98%ig. Alkohol gelöst und der relative Betrag der Salzbildung aus polarimetrischen Messungen bestimmt. Als aktive S. diente d-Mandelsäure, als Base Piperidin, als inaktive SS. *Benzoesäuren, o-, m-, p-Oxybenzoesäure, o-,m-,p-Chlorbenzoesäure, o-,m-,p-Brombenzoesäure, p-,m-,p-Nitrobenzoesäure, o-,m-,p-Aminobenzoesäure, o-,m-,p-Toluylsäure, 1,2,4-Dinitrobenzoesäure, 1,3,5-Dinitrobenzoesäure.* Es ergab sich, daß der Gang der Aviditäten dieser SS. im allgemeinen dem Gang der Dissoziationskonstanten in W. entspricht. Manche in W. auftretenden Anomalien zwischen der substituierten S. und der Muttersäure verschwinden in der alkoh. Lsg. Ein typischer Einfluß des Lösungsmittels ist daher nicht von der Hand zu weisen. (Ztschr. f. physik. Ch. **88**. 271—90. 4/8. [26/3.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

Emil Fischer und **Walter Brieger**, *Über Thiocarbamidphenylpropiolsäure und β-Sulfhydrylzimtsäure.* Aus Propiolsäure und Thioharnstoff läßt sich durch Zusammenschmelzen in geringer Menge ein Additionsprod., die Thiocarbamidphenylpropiolsäure, $C_{10}H_{10}O_2N_2S$, gewinnen, das in weit besserer Ausbeute durch längeres Kochen in Acetonlsg. erhalten wird. Dieses Additionsprod. ist eine Base und bildet ein krystallinisches Sulfat, $C_{10}H_{10}O_2N_2S \cdot H_2SO_4$, aus dem es durch $NaHCO_3$ wieder in Freiheit gesetzt werden kann. Durch verd. k. Alkalien wird das Prod. gel., aber auch zugleich in Sulfhydrylzimtsäure und Dicyandiamid zers. Nimmt man an, daß letzteres aus primär entstandenem Cyanamid gebildet wird, so dürfte die Spaltung im wesentlichen im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_{10}O_2N_2S = C_9H_8O_2S + CN_2H_2$$

erfolgen. Diese neue S. ist isomer mit der längst bekannten Sulfhydrylzimtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : C(SH) \cdot COOH$, von BONDZYNSKI, die in Zukunft als α-Säure zu bezeichnen ist. Da die neue S. bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 große Mengen von Benzoesäure liefert, so muß die SH-Gruppe in der Seitenkette stehen. Durch Na-Amalgam wird die neue S. schon in der Kälte unter Aufnahme von 2 Atomen H reduziert; durch $FeCl_3$ wird das Reduktionsprod. sehr leicht in das entsprechende Disulfid verwandelt. Da die α-Sulfhydrylzimtsäure durch Na-Amalgam ebenfalls reduziert wird, dabei aber ein anderes Dihydroderivat liefert, so kann es sich hier nicht um Stereoisomerie handeln, sondern es muß Strukturisomerie vorliegen. Die neue S. dürfte daher die Konstitution einer β-Sulfhydrylzimtsäure, $C_6H_5 \cdot C(SH) : CH \cdot COOH$, besitzen.

Thiocarbamidphenylpropiolsäure, $C_{10}H_{10}O_2N_2S = NH : C(NH_2) \cdot S \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot COOH$, farblose, mkr. Krystalle, beginnt sich gegen 172° (korr.) zu bräunen, sintert bei 190° (korr.) und schm. gegen 191° (korr.), bei etwas langsamerem Erhitzen bei 188° (korr.) unter Aufschäumen, swl., bezw. unl. in W., neutralen organischen Lösungsmitteln, Pyridin und Anilin, ll. in Essigsäure und verd. Mineralsäuren. $C_{10}H_{10}O_2N_2S \cdot H_2SO_4$, farblose Nadeln aus 70%ig. A. Als Nebenprodd. bei der Einw. von Phenylpropiolsäure auf Thioharnstoff wurden beträchtliche Mengen von Harnstoff und ein blauviolettes, unangenehm riechendes Öl erhalten. — *β-Sulfhydrylzimtsäure*, $C_9H_8O_2S = C_6H_5 \cdot C(SH) : CH \cdot COOH$, breite, schwach gelbliche Nadeln aus Chlf. + PAe., beginnt sich gegen 98° violett zu färben und schm. bei 110° (korr.) unter Aufschäumen, swl. in k. W., ll. in A., Ä., Chlf., etwas schwerer in CS_2, swl. in PAe., wird durch sd. W. merklich zers. In reinem Zustande geruchlos, nimmt die S. bereits beim Aufbewahren allmählich einen unangenehmen Geruch an und löst sich dann in Chlf. mit violetter Farbe. Die verd. alkoh. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ und Bleiacetat amorphe, gelbe Ndd., die beim Kochen der Fl. dunkel werden. Mit $CuSO_4$ entsteht sofort ein dunkelbrauner, amorpher Nd. Suspendiert man die S. in W., fügt dann wenig NH_3 und sehr wenig $FeCl_3$ hinzu, so entsteht je nach der Konzentration eine intensive blaue bis braune Färbung. Die verd. ammoniakalische Lsg. gibt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ keine Fällung, dagegen mit Cu-, Ag- und Pb-Salzen sofort dunkelbraune Ndd.

β-Disulfidzimtsäure, $C_{18}H_{14}O_4S_2 = COOH \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot S \cdot S \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot COOH$, durch Oxydation der β-Sulfhydrylzimtsäure mit Jod in CS_2-Lsg., schwach orangefarbene Blättchen aus Aceton + W., beginnt bei 140° (korr.) zu sintern, schm. gegen 155° (korr.) unter Aufschäumen, ll. in A. und Aceton, zwl. in Ä., swl. in Bzl. u. Chlf., nahezu unl. in W. u. PAe. Die hellgelb gefärbte ammoniakalische Lsg. gibt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ gelbliche, amorphe Ndd., mit $AgNO_3$ eine braune, in NH_3 l. Fällung, mit $CuSO_4$ einen amorphen, grünen, mit $FeCl_3$ einen braunen Nd. — *β-Sulfhydrylhydrozimtsäure*, $C_9H_{10}O_2S = C_6H_5 \cdot CH(SH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, farblose Blättchen aus h. W., F. 111,5—112,5° ohne Zers., sublimieren im Hochvakuum

bereits bei 56°, swl. in k. W., keineswegs ll. in h. W., sll. in A., Ä., Aceton, Chlf., w. Bzl., wl. in PAe., zeigt beim Kochen mit W. einen unangenehmen, ziemlich durchdringenden Geruch. Die verd. ammoniakalische Lsg. wird durch $CaCl_2$ und $BaCl_2$ nicht gefällt, dagegen gibt sie mit $AgNO_3$ einen fast farblosen, amorphen, in überschüssigem NH_3 und in HNO_3 l. Nd., der beim Kochen etwas dunkler wird. — *β-Disulfidhydrozimtsäure*, $C_{18}H_{18}O_4S_2$ = $COOH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot S \cdot S \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$, durch Oxydation der β-Sulfhydrylhydrozimtsäure mit $FeCl_3$ in wss. Lsg. und Zers. des sich abscheidenden Eisensalzes mit Natronlauge, farblose Krystalle aus A. + W., sintert bei 141°, schm. bei 146—147° (korr.), ll. in A., Ä., Aceton, Essigester, schwerer in Bzl. u. Chlf., swl. in PAe. Die verd. ammoniakal. Lsg. wird durch $CaCl_2$ und $BaCl_2$ nicht gefällt. Die verd. alkoh. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ einen farblosen, in NH_3 und HNO_3 l. Nd., der beim Erwärmen gelb wird. — *α-Sulfhydrylhydrozimtsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot COOH$, erhalten wie die β-Verb., farblose Nadeln aus PAe., F. 48—49° unter vorherigem Sintern, leichter l. in den organischen Lösungsmitteln als die isomere Verb., zl. in w. PAe. Die verd. ammoniakalische Lsg. wird durch $CaCl_2$ u. $BaCl_2$ nicht gefällt, gibt aber mit $AgNO_3$ einen farblosen, in NH_3 und HNO_3 l. Nd. Die durch $FeCl_3$ bewirkte Oxydation führt zu einem gelben, zähfl. Öl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2469—78. 26/9. [22/7.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

L. Vanino und A. Schinner, *Über Verbindungen des Hexamethylentetramins.* Im Gegensatz zu den Angaben anderer Forscher konnten Vff., indem sie mit ganz konz. Lsgg. arbeiteten, Verbb. vom Hexamethylentetramin sowohl mit Cu- und Cd-Salzen, als auch mit Fe-, Co- und Ni-Salzen erhalten. — *Hexamethylentetraminkupferchlorid*, $C_6H_{12}N_4 \cdot 2CuCl_2$, braungelber Nd., der sich mit W., besonders beim Erwärmen, zers. und beim Kochen mit verd. H_2SO_4 Formaldehyd entwickelt. — *Hexamethylentetraminkupferacetat*, $C_6H_{12}N_4 \cdot 2Cu(CH_3COO)_2$, grüne, prismatische Krystalle, unl. in A., Ä., Aceton, zers. sich mit w. W. — Mit $FeCl_3$ gibt Hexamethylentetramin einen braunen, ziemlich unbeständigen Nd. Aus einer h. Lsg. von $FeCl_3$ und Hexamethylentetramin in absol. A. scheiden sich beim Erkalten gelbe Tafeln ab, ll. in W., swl. in A. und Ä., die ebenfalls wenig beständig sind und anscheinend auf ein Mol. Hexamethylentetramin ein Mol. $FeCl_3$ enthalten. — *Hexamethylentetraminkobaltnitrat*, $2C_6H_{12}N_4 \cdot Co(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, aus säulenförmigen Krystallen bestehendes, rotes Pulver, sll. in W., unl. in A., Ä. und Aceton, sehr luftbeständig, wird durch sd. verd. SS. unter Entw. von Formaldehyd zers. — *Hexamethylentetraminnickelnitrat*, $2C_6H_{12}N_4 \cdot Ni(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$, grüner Nd., der in seinen Eigenschaften der Co-Verb. gleicht. — *Hexamethylentetramincadmiumsulfat*, $C_6H_{12}N_4 \cdot CdSO_4 \cdot 6H_2O$, weiße, prismatische Krystalle, sll. in W., swl. in A. und Ä. — *Hexamethylentetraminmanganochlorid*, $2C_6H_{12}N_4 \cdot MnCl_2 \cdot 8H_2O$, weiße, prismatische Krystalle, sll. in W., unl. in A., Ä. und Aceton. — *Hexamethylentetramincalciumchlorid*, $2C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 6H_2O$, weißes Krystallpulver, sll. in W., l. in absol. A., unl. in Ä. und Aceton. — *Hexamethylentetraminquecksilbercyanid*, $C_6H_{12}N_4 \cdot 3Hg(CN)_2 \cdot 1{,}5H_2O$, weiße, hexagonale Krystalle, besitzen die Löslichkeit des Quecksilbercyanids, verkohlen beim Erhitzen.

Die Verss. zur Darst. von Hexamethylentetraminbenzoperoxyd durch Einw. von Natronlauge und H_2O_2 auf Hexamethylentetraminbenzoylchlorid, sowie aus Benzoperoxyd und Hexamethylentetramin mißlangen. Das bei dieser Gelegenheit dargestellte *Hexamethylentetramin-m-nitrobenzoylchlorid*, $C_6H_{12}N_4 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot COCl$, ist ein bald klebrig werdender Nd., l. in A. und Holzgeist, unl. in Ä., Aceton, Lg., das *Hexamethylentetraminphthalylchlorid*, $C_6H_{12}N_4 \cdot C_8H_4O_2Cl_2$, eine weiße, hygroskopische, hornartige M., ll. in W., A. und Ä., unl. in Aceton und Bzl., das *Hexa-*

methylentetraminsuccinylchlorid eine klebrige M. (Arch. der Pharm. **252**. 449—59. 19/9. [1/8.] München. Chem. Staatslab.) DÜSTERBEHN.

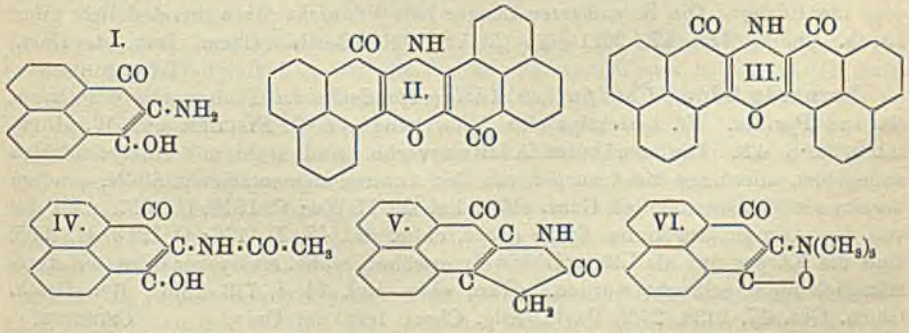
Y. Asahina und **Y. Murayama**, *Über das ätherische Öl von Elsholtzia cristata Willdenow* (*Labiatae*). Durch Dest. des getrockneten Krautes mit Wasserdampf erhielten Vff. 2% eines gelben, sich allmählich bräunenden, leicht beweglichen Öles von eigentümlichem Geruch. $D.^{15}$ 0,970, α_D = —2,7, SZ. 0, VZ. 14,84, nach der Acetylierung 14,7, sd. in der Hauptsache zwischen 210 und 215°, enthält keine Aldehyde und Phenole, ist frei von Methoxyl, besteht in der Hauptsache aus einem Keton $C_{10}H_{14}O_2$, dem Elsholtziaketon, welches offenbar ein Furanderivat ist. — Semicarbazon des Elsholtziaketons, $C_{11}H_{17}O_2N_3$, farblose Blättchen aus Holzgeist, F. 171°. — Oxim des Elsholtziaketons, $C_{10}H_{15}O_2N$, farblose Prismen aus Holzgeist, F. 54°; Chlorhydrat, große Prismen. — *Elsholtziaketon*, $C_{10}H_{14}O_2 = C_4H_2O(CH_3)[CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]$, durch Zers. des Semicarbazons oder Oxims mit überschüssiger Oxalsäurelsg., fast farbloses, leicht bewegliches, eigentümlich aromatisch riechendes Öl. $D.^{20}$ 0,9817, $Kp._{764}$ 210°, $Kp._{31}$ 112°, $Kp._{10}$ 87—88°, opt.-inakt., n_D^{21} = 1,48424, Mol.-Refr. 48,4, ber. 46,9. Gibt die LIEBERMANNsche Farbenreaktion, erst rosenrot bis rotviolett, dann olivgrün. Zeigt keine Fichtenspanreaktion. Enthält keine OH-Gruppe. Liefert bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ Isovaleriansäure, bei der Reduktion mit Zinkamalgam und HCl in schlechter Ausbeute ein Reduktionsprod., $C_{10}H_{16}O$, eine farblose, nach Elsholtziaketon riechende, mit Semicarbazid nicht mehr reagierende Fl., die nach dem Erhitzen mit alkoh. NH_3 im Rohr auf 200° die Fichtenspanreaktion gibt. Bei der Behandlung des Ketons in absol. äth. Lsg. mit Na und Amylnitrit entsteht eine Säure $C_6H_6O_3$, die *Elsholtziasäure*, weiße Nadeln aus sd. W., F. 134°, sublimiert beim Erhitzen, verbrennt unter Entw. stechend riechender Dämpfe, gibt, in etwas konz. H_2SO_4 gel., beim Erwärmen mit einer Spur Isatin eine rotviolette Färbung. Diese S. dürfte eine Homobrenzschleimsäure sein.

Im Anschluß an diese Unters. haben Vff. durch Einw. von Alkylmagnesiumhaloid auf Furfuronitril einige Alkylfurylketone dargestellt. Diese synthetischen Alkylfurylketone geben wie das Elsholtziaketon in reinem Zustande keine Fichtenspanreaktion, lassen sich durch Platinschwarz u. H nur unvollkommen reduzieren, zeigen mehr oder weniger stark dieselbe LIEBERMANNsche Farbenreaktion und liefern bei der Einw. von Na und Amylnitrit Brenzschleimsäure. — *Furylmethylketon*, $C_6H_8O_2$, farblose, allmählich gelbbraun werdende Fl., Kp. 168—169°, F. ca. 30°, $D.^{20}$ 1,0975, n_D^{20} = 1,50167, Mol.-Refr. 29,56, ber. 28,43; Semicarbazon, $C_7H_9O_2N_3$, farblose Blättchen aus Holzgeist, F. 150°. — *Furyläthylketon*, $C_7H_8O_2$, farblose, sich allmählich braun färbende Krystallmasse von eigentümlichem Geruch, F. 28°, Kp. 182—183°, $D.^{28}$ 1,0626, n_D^{28} = 1,49837, Mol.-Refr. 34,22, ber. 33,02; Semicarbazon, $C_8H_{11}O_2N_3$, farblose Blättchen, F. 188—190°. — *Furylpropylketon*, $C_8H_{10}O_2$, farblose, sich allmählich bräunende Fl., $Kp._{20}$ 96°, Kp. 192°, $D.^{20}$ 1,0485, n_D^{20} = 1,49165, Mol.-Refr. 38,18, ber. 37,66; Semicarbazon, $C_9H_{13}O_2N_3$, kleine, prismatische Krystalle aus Holzgeist, F. 190°. — *Furylisobutylketon*, $C_9H_{12}O_2$, farblose, sich rasch bräunende Fl., Geruch ähnlich demjenigen des Elsholtziaketons, $Kp._{18}$ 98°, $Kp._{760}$ 207°, $D.^{19}$ 1,0110, n_D^{19} = 1,48905, Mol.-Refr. 43,41, ber. 42,28; Semicarbazon, $C_{10}H_{15}O_2N_3$, farblose Prismen, F. 174°. — *Furylisoamylketon*, $C_{10}H_{14}O_2$, farblose, sich rasch bräunende, etwas nach Elsholtziaketon riechende Fl., $Kp._{22}$ 119°, $Kp._{760}$ 221°, $D.^{22}$ 0,9900, n_D^{23} = 1,48385, Mol.-Refr. 47,96, ber. 46,90; Semicarbazon, $C_{11}H_{17}O_2N_3$, farblose Nadeln, F. 101°. — *Furylphenylketon*, $C_{11}H_8O_2$, farblose, sich rasch gelb färbende Fl. von eigentümlichem Geruch, Kp. 282—284°, $D.^{20}$ 1,1732, n_D^{20} = 1,57975, Mol.-Refr. 48,77, ber. 47,68; Semicarbazon, $C_{12}H_{11}O_2N_3$, F. 182°; Oxim. F. 138°. (Arch. der Pharm. **252**. 435—48. 19/9. [Juli.] Tokio. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

G. Errera, *Über das Aminooxyketoperinaphthinden.* V. Mitteilung. (IV. Mitteilung vgl. Gazz. chim. ital. **43.** II. 625; C. **1914.** I. 546.) Die durch Erwärmen von Phenylhydrazin mit Oxyketoperinaphthinden in essigsaurer Lsg. entstandene und früher (vgl. Gazz. chim. ital. **41.** II. 807 und **43.** I. 583; C. **1912.** I. 812 und **1913.** II. 774) als Verb. unbekannter Zus. beschriebene und wegen ihrer geringen Löslichkeit nur schwierig rein darstellbare Verb. wurde aus sehr reinem und sehr fein gepulvertem Oxyketoperinaphthinden aufs neue dargestellt, sorgfältig gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene Prod. ergab nunmehr bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel $C_{18}H_9O_2N$ stimmen. Das Phenylhydrazin hat demnach in diesem Falle lediglich als Oxydationsmittel gewirkt unter gleichzeitiger Einführung einer Aminogruppe nach dem Schema:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CO\\ \geqslant CH\\ C\cdot OH\end{matrix}\right. + NH_2\cdot NH\cdot C_6H_5 = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CO\\ \geqslant C\cdot NH_2\\ C\cdot OH\end{matrix}\right. + NH_2\cdot C_6H_5.$$

Die Verb. ist also als Aminooxyketoperinaphthinden (I.) anzusprechen. Sie krystallisiert in goldbraunen, glänzenden Blättchen, zers. sich gegen 260°, indem es sich schwärzt, ohne zu schm., swl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, färbt W. in der Wärme schwach violett, stärker wird die Färbung bei Ggw. von etwas Alkalicarbonat. Wird von Alkalihydraten unter starker Violettfärbung leicht gel. und durch SS. unverändert wieder gefällt. Bei langem Stehen der alkal. Lsg. zers. sie sich unter Abscheidung einer schwarzen Substanz. L. in k. konz. H_2SO_4 und in w. verd. SS. mit gelber bis rötlicher (in konz. Lsgg.) Farbe; sll. in w. Benzaldehyd; beim Abkühlen scheidet sich die Verb. krystallinisch in orangeroten Nadeln als sehr wenig stabiles Additionsprod. mit Benzaldehyd (?), welches selbst beim Behandeln mit k. A. die ursprüngliche Verb. zurück liefert. Ein Prod. der Kondensation war aus der Verb. nicht zu erhalten, beim Kochen mit Acetanhydrid z. B. entsteht nur das Aminoacetylderivat (s. später). Als Aminoderivat wird es zers. durch längeres Kochen mit A. + 10% H_2SO_4. Dabei wird einesteils durch Ersatz der Aminogruppe durch Hydroxyl Dioxyketoperinaphthinden, welches gel. bleibt, gebildet, andererseits fällt dabei als Hauptprod. eine braune, krystallinische Substanz aus. Diese *Verb.* $C_{28}H_{13}O_3N$ entsteht durch Vereinigung von 1 Mol. der unveränderten Aminoverb. mit einem Dioxyketoperinaphthinden unter Austritt von 2 Mol. W. Sehr wahrscheinlich kommt ihm daher eine der beiden Konstitutionsformeln II. oder III. zu. Sie ist unl. in Basen, wl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Dagegen ll. in w., wl. in k. Nitrobenzol, wl. in w., swl. in k. Xylol; die Lsgg. sind schmutzig violett gefärbt. Krystallisiert in dunkelblauen Nadeln oder Blättchen, die erst oberhalb 300° schm.



Acetylaminooxyketoperinaphthinden, $C_{15}H_{11}O_3N$ (IV.). Durch kurzes Aufkochen des Aminooxyketoperinaphthindens mit stark überschüssigem Acetanhydrid und so-

fortiges Abkühlen der entstandenen Lsg. Orangerote Nadeln aus A., F. (korr.) 191—192°; zl. in Bzl., wl. in A., noch weniger l. in Petroleumbenzin und in W., ll. in Alkalicarbonaten mit gelber Farbe, wird aus der Lsg. durch Säuren wieder gefällt. Kocht man die auf obige Weise erhaltene Lsg. in Acetanhydrid längere Zeit, so fällt beim Abkühlen nichts mehr aus. Erst auf Zusatz von W. scheidet sich *Anhydroacetylaminooxyketoperinaphthinden*, $C_{15}H_9O_2N$ (V.), als ein gelber Nd. ab. Unl. in Basen, gelbe Nadeln aus Lg., F. (korr.) 185—186°; wl. in W. u. Lg., viel leichter l. in Bzn., aus welchem es sich in rötlichgelben Nadeln oder tafelförmigen Krystallen abscheidet, welche wahrscheinlich Krystallbenzin enthalten, da sie an der Luft verwittern; ll. in A. und Essigsäure, die Lsgg. zeigen eine leicht grünliche Fluorescenz.

Betain des Aminooxyketoperinaphthindens, $C_{16}H_{15}O_2N$ (VI.), durch erschöpfendes Methylieren des Aminooxyketoperinaphthindens mit Methylsulfat stark kalialkal. Lsg. Braungelbe, opake Blättchen aus Bzl. oder besser aus einem Gemisch dieses Lösungsmittels mit Petroleumbenzin; riecht schwach nach Trimethylamin, F. (korr.) 187—188°; ll. in w. W., scheidet sich daraus beim Erkalten langsam, aber fast vollständig wieder ab; ll. in A., zl. in Bzl., swl. in Lg. Verbindet sich mit SS., das Chlorhydrat krystallisiert in gelben Nadeln. Die ZEISELsche Methoxylbest. fiel negativ aus, die Verb. wurde dabei zers. unter B. von Oxyketoperinaphthinden, ein Beweis, daß alle Methylgruppen direkt am Stickstoff sitzen, die Verb. mithin als Betain anzusprechen ist. (Gazz. chim. ital. **44**. II. 18—24. 18/7. Palermo. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

Emil Fischer, *Notiz über Vicin und Divicin.* Die von T. B. JOHNSON (Amer. Chem. Journ. **36**. 337. 545; C. **1914**. I. 1582) als sehr wahrscheinlich bezeichnete Identität des Divicins von RITTHAUSEN mit dem TRAUBEschen *4,5-Diaminouracil* trifft, wie Vf. festgestellt hat, nicht zu. Während das TRAUBEsche Diaminouracil beim Erhitzen mit der gleichen Menge Harnstoff auf 170—180° in ausgezeichneter Ausbeute Harnsäure liefert, entsteht bei der gleichen Behandlung des Divicins ein schleimiger, dunkel gefärbter Nd., der sich in der Hitze in der Fl. zum größten Teil wieder löst. Während ferner frisch aus W. umkrystallisiertes, an der Luft getrocknetes 4,5-Diaminouracilsulfat 2 Mol. (TRAUBE gibt 1,5 Mol. an) Krystallwasser enthält, krystallisiert das Divicinsulfat wasserfrei. Die Analysen des Divicins stimmten besser auf die JOHNSONsche Formel $C_4H_6O_2N_4$, als die RITTHAUSENsche $C_4H_7O_2N_4$. — Vielleicht sind die beiden Basen stereoisomer. Wenn sich diese Vermutung bestätigen sollte, läge es nahe, die TRAUBEsche Base wegen der leichten Verwandlung in Harnsäure als die maleinoide Form zu bezeichnen. — Der bei der Hydrolyse des Vicins durch H_2SO_4 entstehende Zucker wurde vom Vf. als d-Glucose identifiziert. Die B. mehrerer Zucker hält Vf. nicht für wahrscheinlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2611—15. 26/9. [10/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Bernardo Oddo, *Über farblose Additionsproduktc des Fluoresceins mit Chinolin und Pyridin.* Vf. berichtigt eine Anmerkung von O. FISCHER und W. HOFFMANN (s. S. 42). Die erwähnten Additionsverbb. sind wohl mit Analysenzahlen angegeben, allerdings nicht an der von den Autoren angenommenen Stelle, sondern bereits viel früher, nämlich Gazz. chim. ital. **42**. II. 204; C. **1912**. II. 1557. An der von den Autoren erwähnten Stelle (Gazz. chim. ital. **43**. II. 176; C. **1913**. II. 1905) sind die Körper nur als Literaturhinweis erwähnt, wobei Analysenzahlen selbstverständlich nicht gebracht wurden. (Gazz. chim. ital. **44**. I. 713. 18/6.; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 2433. 26/9. Pavia. Allg. Chem. Inst. der Univ.) CZENSNY.

L. Vanino, *Über acetylsalicylsaures Chinin.* Basisches und neutrales Salz

lassen sich glatt in alkoh. Lsg. darstellen. 10 ccm absol. A. lösen bei ca. 17° 10,2 g, bei 50° etwa 11 g wasserhaltiges, bei 17° 4,89 g, bei 50° 6,40 g wasserfreies Chinin. — Zur Darst. von wasserhaltigem Chininacetylsalicylat löst man 5 g Acetylsalicylsäure in 45 ccm absol. A. und vermischt die Lsg. mit einer solchen von 10,496 g wasserhaltigem Chinin (+ $3H_2O$) in 15 ccm A. Nach 4 Stdn. saugt man die abgeschiedenen Prismen, welche in Chlf., A., Ä., Aceton und Bzl. l. sind, ab und krystallisiert aus Chlf. um. Ausbeute 8,5 g. Zur Darst. des wasserfreien Salzes löst man 5 g S. in 40 ccm absol. A. und mischt die Lsg. mit einer solchen von 10,496 g wasserfreiem Chinin in 30 ccm absol. A. Die auskrystallisierenden Prismen (Ausbeute 10,7 g) sind ll. in A. und Chlf., zll. in Aceton und Bzl., fast unl. in Ä. (Arch. der Pharm. **252**. 401—2. 19/9. [23/6].) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Konrad Bournot, *Über das Enzym der Chelidoniumsamen.* II. Mitteilung. (Vgl. I. Mitteilung: Biochem. Ztschr. **52**. 172; C. **1913**. II. 594.) Die ölhaltigen Samen von Chelidonium geben beim Verreiben eine stark lipolytisch wirksame M. Preßt man das Material aus, wobei 75% des Öls entfernt werden, so erhält man einen noch wirksameren Trockenrückstand, während das Öl unwirksam ist. Das trockne, an Öl arme Präparat wird durch Zerreiben in seiner Wirksamkeit stark herabgesetzt. Durch 24-stdg. Digestion der fein gemahlenen Samen mit PAe. bei 20° erhält man eine Aufschwemmung feinster Partikel, die, getrocknet, ein stark wirksames Präparat darstellt. Die Emulsionsbildung beim Ansetzen mit Cottonöl ist bei diesen Präparaten wenig ausgeprägt. Das durch Digerieren mit PAe. aus dem letzteren gewonnene Öl ist ebenfalls lipolytisch wirksam, wenn auch nur in geringem Grade; seine Wirksamkeit nimmt beim Stehen ab.

Das Chelidoniumenzym wirkt sehr stark synthetisch. Bei der Synthese von Ölsäure mit den meisten einwertigen Alkoholen liegt der Grenzwert der veresterten S. bei 90%. Die Synthese mit Glycerin wird durch einen Überschuß dieses Alkohols und Ggw. von etwas W. stark begünstigt. Es konnten bis 78% S. gebunden werden, wenn ca. 5% W. zugegen war.

Innerhalb der Reihe der einwertigen Alkohole ist die enzymatische Esterbildung mit Ölsäure während der ersten 3—6 Stdn. um so ausgiebiger, je höher das Molekulargewicht ist. Von den sekundären Alkoholen erwies sich bisher nur der Isopropylalkohol als geeignet zur Esterbildung. Ganz ungeeignet erwiesen sich tertiäre Alkohole. Zwei- und dreiwertige Alkohole lassen sich im allgemeinen gut durch die Chelidoniumlipase esterifizieren.

Hinsichtlich der verschiedenen Fettsäuren ergibt die Unters. bzgl. der Esterifizierung mit Isobutylalkohol, daß die meisten SS. vom Typus $R \cdot CH_2 \cdot COOH$ sich gut eignen, während die vom Typus $R_2 \cdot CH \cdot COOH$ u. $R_3 \cdot C \cdot COOH$, mit Ausnahme der Isobuttersäure u. Benzoesäure, keine Esterifizierung ergeben. Im allgemeinen sind die Isosäuren weniger geeignet als die normalen, während zwischen gesättigten und ungesättigten SS. kein wesentlicher Unterschied erkennbar ist. In der Reihe der Fettsäuren nimmt die Esterifizierungsgeschwindigkeit bis zur Caprylsäure mit steigender Zahl der C-Atome stetig zu. Im allgemeinen sind anfänglich die Mengen gebildeten Esters direkt proportional den Zeiten.

Bei der Synthese von Ölsäure mit Glycerin mittels Chelidoniumlipase bildet sich wenig Monoolein neben Di- u. Triolein. Eine weiße, krystallinische Substanz vom F. 26° mit der Verseifungszahl 157,9, die isoliert werden konnte, scheint β-Monoolein zu sein. Aus Heptylsäure und Isobutylalkohol wurden durch die

Lipase 60% reinen Heptylsäureisobutylesters gebildet. (Biochem. Ztschr. **65**. 140 bis 157. 3/7. [28/5.] Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

E. Hekma, *Über das Fibrin und seine Beziehung zu einigen Fragen der Biologie und Kolloidchemie. Mit besonderer Berücksichtigung des Blutgerinnungsproblems. V. Über Gelbildung in flüssig erhaltenem Plasma und Transsudaten unter Salzeinfluß, sowie über Reversibilität dieser Gele, bezw. die Eigenschaften ihrer Sole, an der Hand von Versuchsbeispielen.* (Vgl. S. 575.) Vf. gibt eine Reihe weiterer Versuchsbeispiele, die aufs klarste die reversible Gelbildung in Oxalatplasma und Ascitesfl. unter dem Einfluß verschiedener Agenzien, die Löslichkeit und Wiederausfällung (Reversibilität), und die Identität aller dieser Ndd. mit Fibrin dartun. (Biochem. Ztschr. **65**. 311—31. 9/7. [6/6.] Groningen. Physiolog. Inst. der Univ.) RIESSER.

Oskar Weltmann, *Experimentelle Untersuchungen über die Hämoconien.* Die chemische Unters. der Hämoconien ergibt, daß es sich um Tröpfchen von Neutralfett handelt, die während der *Verdauung ins Blut* gelangen. Ihr Nachweis als Fetttröpfchen wird dadurch erschwert, daß sie durch die Eiweißkörper des Serums, vielleicht durch Umschließung, eine Änderung ihres physikalischen Zustandes erleiden, die ihre Löslichkeit in den üblichen Fettsolvenzien und ihr chemisches Verhalten modifiziert. Erst nach Zerstörung des Eiweißes durch verdauende Fermente läßt sich die Fettnatur der Hämoconien einfach feststellen.

Verss. über die Entstehung der Hämoconien ergaben folgendes. Sie treten bei Omnivoren nur nach Fettfütterung, bei Herbivoren aber auch nach ausschließlicher Grünfütterung auf. Gibt man Kaninchen neben Fett Cholesterin, so erzielt man stärkere Lipämie als mit Fett allein. Paraffin und Lanolin geben keine B. von Hämoconien, wohl aber Fütterung mit freien Fettsäuren. Subcutan einverleibtes Fett führt nicht zur Entstehung von Hämoconien. Weder durch S., noch durch Alkali, auch nicht durch Narkose wird der Hämoconiengehalt in vivo beeinträchtigt. (Biochem. Ztschr. **65**. 440—50. 18/7. [15/6.] Wien. Chem. Lab. d. LUDWIG SPIEGLER-Stiftung und III. med. Klinik.) RIESSER.

Calmette und **L. Massol**, *Über die Haltbarkeit des Cobragiftes und seines Antitoxins.* Das *Cobragift* verliert, selbst wenn es in geschlossenem Gefäß unter Lichtabschluß aufbewahrt wird, allmählich seine Giftigkeit (nach 6 Jahren ist z. B. ein Verlust von 83,5% zu konstatieren). Das Antitoxin des antitoxischen Serums wird nicht nur von der toxischen Substanz des Giftes absorbiert, sondern auch von andern Substanzen, welche die letztere begleiten; denn das Volumen des zur Neutralisation einer bestimmten Gewichtsmenge Gift erforderlichen Serums bleibt dasselbe, während die Toxizität dieses Giftes mit der Zeit abnimmt. Das Serum behält seine antitoxische Wirksamkeit mindestens 6 Jahre lang unverändert. In den vom Serum erzeugten atoxischen Ndd. des Giftes bleibt die Giftigkeit besser erhalten als in dem Gift allein (sie erwies sich noch nach 5 Jahren unverändert). (C. r. d. l'Acad. des sciences **159**. 152—54. [13/7.*].) BUGGE.

S. Oseki, *Untersuchungen über qualitativ unzureichende Ernährung.* Die Ergebnisse werden in folgenden Sätzen zusammengefaßt. Mit W. bereitetes Roggenbrot ist als Nährmaterial für weiße Mäuse dem aus feinem Weizenmehl bereiteten Brote weit überlegen. Durch Zusatz von Milch, Preßhefe, Roggenfuttermehl und daraus, sowie aus Kommißbrot, bereiteten Extrakten kann die Nährleistung des Weizenbrotes wesentlich gehoben u. der des Roggenbrotes gleich gemacht werden. Die für die Erhaltung des Lebens notwendigen, akzessorischen Bestandteile des Roggenbrotes lassen sich leicht mit W., aber nicht mit A. und Ä. ausziehen und

dürfen daher vorderhand nicht mit den lipoidähnlichen, akzessorischen Nährstoffen der Milch identifiziert werden. (Biochem. Ztschr. **65.** 158—76. 3/7. [2/6.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) RIESSER.

Paul Tachau, *Versuche über einseitige Ernährung.* In Verss. an Mäusen wird gezeigt, daß eine an sich qualitativ und quantitativ zureichende Nahrung aus Kommißbrot bestehend, durch eine erhebliche Vermehrung der nichteiweißartigen Bestandteile (Salze, Kohlenhydrate, Fette) für die Erhaltung des Lebens ungeeignet wird. Zusatz von NaCl, aber auch von anderen Na-Salzen, wirkte stark lebenverkürzend; dabei treten in der Mehrzahl der Fälle Ödeme auf. Bei Rohrzuckerzusatz trat bald verminderte Nahrungsaufnahme ein, und die Tiere starben nach starker Gewichtsabnahme. Bei Fettzusatz nahm, trotz guter Nahrungsaufnahme, das Gewicht der Tiere ständig ab. Dies liegt wahrscheinlich an einem Eiweißmangel bei dieser Art der Ernährung, denn eine Zulage von Aleuronat behob sofort die Schädlichkeit der fettreichen Nahrung. (Biochem. Ztschr. **65.** 253—72. 9/7. [2/6.] Straßburg. Physiol.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

A. Loewy und **R. v. d. Heide**, *Über die Aufnahme des Methylalkohols durch die Atmung.* Die Vff. geben folgende Zusammenfassung ihrer Arbeitsergebnisse. Bei Ggw. schon kleiner Mengen von Methylalkohol in der Atemluft (0,2%) werden nicht unbeträchtliche Mengen davon in den Körper aufgenommen, wie Verss. an Ratten und Hunden lehren. Die Aufnahme geschieht langsam. Bei 0,2% bis gegen 0,5% ist die Sättigung der Körpers für die betreffende Spannung nach 2 Stdn. erreicht. Bei höheren Konzentrationen dauert die Zeit bis zur Sättigung erheblich länger, so daß sie z. B. bei $2^1/_4$% nach 8 Stunden noch lange nicht erreicht ist. Fette Tiere nehmen unter gleichen Bedingungen erheblich weniger Methylalkohol auf als magere. Das hängt mit der geringen Lipoidlöslichkeit des Methylalkohols zusammen; das Teilungsverhältnis des Methylalkohols zwischen Öl und W. beträgt nämlich ca. 2,5 : 100; in der Reihe der einfachen Alkohole beginnt die Lipoidlöslichkeit erst beim Propylalkohol. (Biochem. Ztschr. **65.** 230 bis 252. 9/7. [30/5.] Berlin. Tierphysiol. Inst. d. Kgl. Landw. Hochschule.) RIESSER.

M. Guggenheim, *Beitrag zur Kenntnis des wirksamen Prinzips der Hypophyse.* Vf. gibt in folgenden Sätzen eine Zusammenfassung seiner eingehenden Unterss. Im Hypophysenextrakt (Pituglandol) befindet sich neben proteinogenen Aminen, wie sie auch in anderen Organextrakten vorkommen, eine spezifisch wirkende Substanz, die eine charakteristische Wrkg. auf Blutdruck und Respiration zeigt, und die am Rattenuterus im Gegensatz zu gewissen proteinogenen Aminen und zu anderen Organextrakten Tonussteigerung verursacht. Diese spezifische Hypophysensubstanz ist gegen Alkali sehr empfindlich. Von fein verteilten Substanzen, wie Talcum, PbS u. s. w. wird sie in weitgehendem Maße adsorbiert.

Bezüglich der Empfindlichkeit gegen Alkali erinnert die Hypophysensubstanz an das Pilocarpin. Auch dieses wird durch verd. Alkali unwirksam, indem Pilocarpinsäure entsteht. Während aber mit Alkali inaktiviertes Pilocarpin durch Behandeln mit S. wieder wirksam wird, ist dies beim inaktivierten Pituglandol nicht möglich. Auch hinsichtlich der pharmakologischen Wirksamkeit besteht eine gewisse Ähnlichkeit zwischen Pilocarpin und Pituglandol.

Noch weitgehender sind aber die Analogien mit dem pharmakologischen Verhalten des Acetylcholins. Die Wrkgg. auf Blutdruck, Respiration und Tonus des Rattenuterus sind beim Acetylcholin ganz ähnlich wie beim Pituglandol. Auch das Verhalten gegen Alkali ist das gleiche. Ein prinzipieller Unterschied in der Wrkg. der beiden Substanzen besteht nur darin, daß bei wiederholter Injektion

die Wrkg. des Acetylcholins unverändert auftritt, was beim Pituglandol nicht der Fall ist, und darin, daß die beim Pituglandol sekundär eintretende Blutdrucksteigerung beim Acetylcholin fehlt.

β-Imidazoläthylamin unterscheidet sich von Pituglandol durch die Beständigkeit gegen Alkali und die Wrkg. auf den Rattenuterus. Vf. hält es für wahrscheinlich, daß die wirksame Hypophysensubstanz eine ätherartige Verb. eines Alkanolamins mit einem Acylrest darstellt. (Biochem. Ztschr. **65**. 189—218. 9/7. [20/5.] Physiol.-chem. Lab. von F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co.) RIESSER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Georg Wiegner, *Über die Änderung einiger physikalischer Eigenschaften der Kuhmilch mit der Zerteilung ihrer dispersen Phasen.* III. *Beitrag zur Kolloidchemie der Milch.* (II. vgl. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 425; C. **1914**. I. 1690.) Die Milch enthält in erster Linie drei hochdisperse Zerteilungen, nämlich des Fettes, des Caseins und des Albumins. Die Arbeit enthält Angaben über die Änderung von physikalischen Konstanten der Milch mit der Änderung der Zerteilung, vor allem des Fettes und zum Teil des Caseins. Es werden zunächst die Zerteilung des Fettes u. die dabei festgestellten Gesetzmäßigkeiten besprochen. Zur Prüfung der Einw. der Zerteilung des Fettes auf physikalische Konstanten wurde homogenisierte Milch verwendet; durch das Homogenisieren wird jede Fettkugel der Milch in etwa 1200 kleinere Kugeln zerspalten. Es ergab sich, daß durch das Homogenisieren die Dichte sich innerhalb der Genauigkeit der Messung nicht merklich ändert. Die innere Reibug der Milch nimmt beim Homogenisieren zu, was sich durch die Annahme von 6—7 $\mu\mu$ dicken Adsorptionshüllen um die Fettkugeln erklären ließe, die auch auf anderem Wege schon nachgewiesen wurden. Die Leitfähigkeit wird durch zunehmende Zerteilung des Fettes wenig, im Sinne einer geringen Abnahme geändert; dasselbe scheint mit dem osmotischen Druck der Fall zu sein, doch sind hier die Ergebnisse noch nicht eindeutig. Die Viscosität normaler Milch steigt an, wenn die Fettkugeln erstarren; es scheint allerdings mit der Änderung des Aggregatzustandes auch eine solche der Dispersität des Fettes verbunden zu sein.

Bei der Prüfung der Einw. der Dispersität des Caseins wurde Magermilch verwendet, um eine Beeinflussung der Ergebnisse durch das Fett möglichst auszuschließen. Es ergab sich, daß die innere Reibung der Milch durch Zusatz von KOH, welche die Ionisation u. die Hydratation des Milchcaseins erhöht, innerhalb der untersuchten Konzentrationen (auf je 25 ccm Milch 0,5, 1, 1,5 u. 2 ccm n. KOH) ansteigt. Durch Zusatz von S. (auf je 25 ccm Milch 4, 5, 6, 7 u. 8 ccm Essigsäure) nimmt die innere Reibung nach anfänglichem Anstiege bis zu einem Minimum ab, dem nach WO. PAULI jedenfalls das Minimum der Hydratation entspricht, u. steigt dann sehr rasch wieder an. Wegen der Einzelheiten vgl. das Original. (Kolloid-Zeitschrift **15**. 105—23. Sept. [4/6.] Zürich.) RÜHLE.

R. Pfister, *Über nützliche und schädliche Bakterien der Milch.* Zusammenfassende Besprechung der einschlägigen Fragen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **43**. 466—69. 15/9.) RÜHLE.

C. Kippenberger, *Über Kaffee und Kaffeepräparat.* Ein zusammenfassender Bericht über Kaffee, seine Zubereitungen und Ersatzstoffe. (Vortrag vor dem Verein Deutscher Kaffee-Großhändler und -Röster Cöln [22/6.*] 8 Seiten. Sep. vom Vf.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

Evelyn Ashley Cooper, *Die Heilwirkung autolysierter Hefe gegenüber Vogelpolyneuritis.* Im Anschluß an die Beobachtungen von SCHAUMANN (Arch. f. Schiffs- u. Tropenhygiene **14.** 8) und FUNK und COOPER (Lancet **2.** 1266) bestätigt die Verfasserin, daß man durch Autolyse von Brauereihefe eine Lsg. erhalten kann, die eine ausgesprochen curative Wrkg. auf experimentelle Polyneuritis bei Vögeln (Tauben) hat, ebenso wie die Hefe selbst. Die Lsg. behält ihre Heilwrkg. für mindestens 8 Wochen und hat bei Vögeln per os auch in 10fach größerer Dosis als die minima curativa keine toxische Wrkg. Lufttrockene Hefe behält ihre Heilwrkg. auch nach zweijährigem Lagern in dünner Schicht und autolysiert noch nach Lagerung von vier Monaten. Verfasserin glaubt, in der autolysierten Hefe ein einfaches und billiges Mittel zur oralen Behandlung der menschlichen Beri-Beri gefunden zu haben. (Biochem. Journ. **8.** 250—52. Juni. [5/5.] LISTER Institute.)
FRANCK.

Ivar Bang, *Über den Mechanismus einiger experimenteller Hyperglykämieformen bei Kaninchen.* II. Mitteilung. Nach des Vfs. früher schon (Biochem. Ztschr. **58.** 236; C. **1914.** I. 910) ausgesprochener Meinung lassen sich die experimentellen Hyperglykämieformen durch schwache Urethannarkose ganz oder teilweise aufheben, während höhere Dosen der Narkotica, so des Chlorals in den Verss. von JACOBSEN (Biochem. Ztschr. **51.** 443; C. **1913.** II. 453) ein starkes Ansteigen der Blutzuckermenge bewirken. Es wird zunächst gezeigt, daß dies Verhalten auch für das Urethan gilt, das in geringen Dosen die durch Diuretin beim Kaninchen eintretende Hyperglykämie völlig aufhebt, in großen Dosen sie dagegen stark vermehrt. Daß diese Steigerung nicht durch die bei stärkerer Narkose eintretende Temperaturherabsetzung bedingt ist, wird in besonderen Verss. erwiesen.

Es stellte sich aber weiterhin heraus, daß Diuretin allein in vielen Fällen ohne jede Wrkg. auf die Blutzuckermenge ist. Der Anschauung, daß der Diuretin- und der Erregungshyperglykämie der gleiche Mechanismus zugrunde liegt, widerspricht die Tatsache, daß von zwei gegen Diuretin refraktären Tieren das eine auf Erregung zwar auch negativ, das andere aber positiv reagierte. Die Annahme, daß die fehlende Diuretinwrkg. durch eine vermehrte Pituitrinwrkg. zustande komme, da nach STENSTRÖM (Biochem. Ztschr. **49.** 225; C. **1913.** I. 1618) Pituitrin die Adrenalinhyperglykämie hemmt, wird dadurch widerlegt, daß auch Fütterung mit Thyreoideasubstanz, die nach BOE (S. 577) diese Pituitrinwrkg. aufhebt, die Diuretinwrkg. nicht herbeiführt.

Verss., in denen bei einem gegen Diuretin refraktären Tiere Diuretin zusammen mit Urethan gegeben wurde, zeigen deutlich, daß das Diuretin den Organismus gegen die Wrkg. des Urethans empfindlicher macht. Vf. läßt daher seine Annahme, größere Dosen der Narkotica verstärkten die experimentelle Hyperglykämie, fallen; die Abschwächung, bezw. Unterdrückung durch schwache Dosen konnte dagegen bestätigt werden. (Biochem. Ztschr. **65.** 283—95. 9/7. [3/6.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Ivar Bang, *Über den Mechanismus einiger experimenteller Hyperglykämieformen bei Kaninchen.* III. Mitteilung. (Vgl. vorst. Ref.) Die durch Urethan bewirkte Hyperglykämie ist in mehr als einer Hinsicht von allen anderen künstlichen Hyperglykämieformen verschieden, ähnelt dagegen sehr dem eigentlichen Pankreasdiabetes. Die Blutzuckersteigerung tritt sehr spät ein und kann 2—3 Tage lang andauern. Sie ist unabhängig von der Menge des Leberglykogens, tritt daher auch an Hunger-

tieren auf. Stets tritt auf Urethan auch Glucosurie auf, meist auch erst am zweiten Tage nach der Zufuhr. 1 g Urethan pro kg Tier ist stets wirkungslos, 1,8—2 g bewirken dagegen konstant Hyperglykämie, die Zwischenwerte ergeben wechselnde Resultate.

Pituitrin, das nach STENSTRÖM alle vom Adrenalin abhängigen Hyperglykämieformen hemmt, ist gegenüber der Urethanhyperglykämie ebenso wirkungslos wie gegenüber dem Pankreasdiabetes.

Alle Beobachtungen machen es sehr wahrscheinlich, daß der Mechanismus der Urethanhyperglykämie und -glucosurie mit dem des Pankreasdiabetes identisch ist, und daß beide, im Gegensatz zu allen anderen Hyperglykämieformen, nichts mit der Adrenalinsekretion zu tun haben. (Biochem. Ztschr. **65**. 296—310. 9/7. [3/6.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

P. L. J. de Bloeme, S. P. Swart und A. J. L. Terwen, *Der kolloidale Stickstoff des Harns und seine Bedeutung für die klinische Carcinomdiagnostik.* Vff. bestimmten in einer Reihe von Krankheitsfällen das Verhältnis des nach KOJO (Ztschr. f. physiol. Ch. **73**. 416; C. **1911**. II. 1261) mittels $ZnSO_4$ aus dem eiweißfreien, filtrierten Harn gefällten N × 100 zum Total-N. Im normalen Harn fanden sie in 13 von 20 Fällen über 2%. Die in verschiedenen Krankheitsfällen erhaltenen Zahlen ergeben keine charakteristischen Werte, insbesondere kann von einem erhöhten Wert bei Carcinom nicht die Rede sein. Auch bei Berücksichtigung des im Zn-Niederschlage enthaltenen Harnsäure-N ergeben sich keine brauchbareren Werte. Sicher enthält der Zn-Nd. neben Harnsäure und Purinbasen noch andere N-haltige Substanzen.

Interessantere Resultate ergab die Best. des nicht dialysablen Anteils der in Essigsäure, unter Vermeidung eines Überschusses, gel. Zn-Ndd. Es stellte sich heraus, daß in mehreren bisher untersuchten Carcinomfällen die prozentische Menge dieses nicht dialysablen N erheblich vermehrt war. (Biochem. Ztschr. **65**. 345—59. 18/7. [11/6.] Amsterdam. Patholog. Lab. d. Univ.) RIESSER.

N. Schoorl, *Die Aufnahme der Kalkbilanz bei der Stoffwechselkontrolle.* Die Verwendung einer besonderen Diät ist zu verwerfen; der Vf. empfiehlt, dem Patienten die gewöhnliche Kost zu überlassen. $^1/_5$ des Harns soll in einer Flasche gesammelt werden, ebenso $^1/_5$ der genossenen Nahrung. In der Butter, im W., in der gut durchmischten Nahrung, im Harn u. in den Faeces führe man eine Ca-Best. aus. Man bekommt auf diese Weise eine Übereinstimmung bis zu 2%. (Pharmaceutisch Weekblad **51**. 1216—19. 26/9. Utrecht, Pharm. Lab., Univ.) SCHÖNFELD.

Pharmazeutische Chemie.

A. Bandrexel, *Die Bedeutung des Alkohols für die Arzneiwissenschaft. Über seine verschiedenartige Verwendung als Heilmittel.* Der Vf. berichtet über die Verwendung des A. in der chemisch-pharmazeutischen Technik, über die Anwendung von A. bei Infektionskrankheiten usw. (Wchschr. f. Brauerei **31**. 362—64. 12/9. 370—72. 19/9. 378—80. 26/9.) SCHÖNFELD.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten.* (Vgl. S. 70.) *Gonoktein*, ein innerliches Mittel gegen Gonorrhoe, soll Extrakte aus gerbstoffhaltigen Drogen, Kawa-Kawa-Harz, eine geringe Menge von Wismutsubnitrat u. Wachholderöl enthalten. — *Sagrotan*, ein neues, in W. l. Desinfektionsmittel, besteht aus einem in Seife gel., molekularen Gemisch von Chlorxylenol und Chlorkresol,

bezw. Grotan, welches nach SCHOTTELIUS dem Lysol fast um das Doppelte, der Kresolseife nahezu um das Dreifache überlegen ist. — *Chromoform* ist eine Verb. der Dichromsäure mit Methylhexamethylentetramin, $(C_6H_{12}N_4CH_3)_2Cr_2O_7$, orangerotes Krystallpulver, ll. in h. W., l. zu ca. 3% in k. W., swl. in A., spaltet in wss. Lsg. auf Zusatz von SS. und Alkalien, sowie beim Erwärmen Formaldehyd ab. — *Fornetscher eiweißarmer Typhusimpfstoff* wird hergestellt, indem man eine in LANGENDORFFscher Salzlsg., der 0,5% Pepton zugesetzt ist, gezüchtete, 24-stünd. Typhuskultur 55 Min. auf 55° erwärmt und zur Entfernung der Abbauprodd. und Peptone einige Tage gegen die gleiche, aber peptonfreie Nährlsg. dialysiert. Soll keine Rk. hervorrufen. — *Mercoid* ist eine sterile Suspension von Kalomel und mercurisalicylsulfosaurem Na in Paraffinöl, die pro ccm je 0,04 g der beiden Komponenten enthält. — *Toxodesmin* soll aus 5 Tln. Tierkohle, 2,5 Tln. Na_2SO_4 und 2,5 Tln. $MgSO_4$ bestehen. — *Trivalin locale* enthält pro ccm 0,0048375 g Morphinvalerianat, 0,0074 g Kaffeinvalerianat, 0,01012 g Cocainvalerianat u. einen Tropfen 0,5‰ig. Suprareninvalerianatlsg.

Acetoform ist essigcitronensaures Aluminiumhexamethylentetramin, ein weißes, in W. ll. Pulver. — *Hydrastopon*, ein neues Antidysmenorrhoicum, enthält in 100 g 0,08 g Hydrastinin- u. 0,2 g Papaverinhydrochlorid, sowie ein Geschmackskorrigens. — *Ilun* ist sehr reines Kreatinin. — *Klinoplast* in ein neues, sterilisierbares Kautschukpflaster. — *Septan* ist ein mit W., A. und Glycerin mischbares, formaldehydhaltiges Desinfektionsmittel, insbesondere für die tierärztliche Praxis. — *Uzaratan* besteht aus den wirksamen Stoffen von Uzara und Tannin; wird als Mittel gegen Durchfall, Dysenterie u. Asthma empfohlen. — *Kleol* ist ein Mastisolersatz, eine Lsg. von 15 g Terpentin, 12 g Mastix, 25 g Kolophonium, 8 g weißem Fichtenharz in 180 g 90%ig. A. — *Luetin*, ein Mittel zur Anstellung der Intradermork. auf Syphilis, ist eine Emulsion aus Reinkulturen von Spirochaeta pallida, welche nach dem Verf. von NOGUCHI gezogen und durch Hitze getötet worden sind. — *Testormon-Richter* ist ein Testisextrakt, von der 1 ccm 2,3 g frischer Drüsensubstanz entspricht. — *Alcresta Ipecacuanhae* sind Tabletten aus Alcresta (Aluminiumsilicathydrat), welches aus einer neutralen oder schwach sauren, 1%ig. Lsg. der Ipecacuanhaalkaloide diese adsorbiert hat. Das Präparat wirkt erst im alkal. Darm. — *Gelonida somnifera* enthalten pro dosi 0,01 g Kodeinphosphat, 0,25 g diäthylbarbitursaures Na u. 0,25 g Ervasincalcium. — *Gynormon*, ein haltbares Ovarialpräparat, stellt ein bräunlichgraues Pulver dar, welches die sämtlichen Bestandteile der Schweineovarien enthält. — *Menogen* ist ein Gemisch des vorhergehenden Präparates mit Arsenmetaferrin, welches pro Tablette 0,2 g Arsenmetaferrin und den Extrakt aus 0,2 g frischen Schweineovarien enthält. — *Lecipur* ist reines geruch- und geschmackfreies, ca. 95%ig. Lecithin. — *Tricalcolcasein* ist ein weißes, geschmack- und geruchfreies Pulver, welches 5% Kalk, 2% Phosphorsäure und ca. 12% N enthält und zur Bereitung von Eiweißmilch dienen soll. — *Agobilin III* enthält ein Drittel des Phenolphthaleindiacetatgehaltes des Agobilins. — *Lakmébalsam* soll eine konz. Chininlsg. in Salbenform sein, die 21% Chinin (wovon 15,8% als Chininbromid), ferner je 2 g Thymol und Eugenol und je 3 g Campher und Eucalyptol enthält. — *Sopiumpräparate* werden Salicylsalbenseifen mit verschiedenen Zusätzen genannt. — *Synthalin* ist der Methylester der 2-Piperonylchinolin-4-carbonsäure, grünlichgelbes, geruch- und geschmackloses Krystallpulver, F. 134—135,5°, unl. in W., swl. in A., ll. in Chlf.

Gelonida neurenterica enthalten 5 mg Cocain, sowie etwas Menthol und eine geringe Menge $NaHCO_3$ und sollen zur Behandlung der Diarrhöen dienen. — *Radazyl „Merz"* wird ein neues, radioaktives Acetylsalicylsäurepräparat genannt. — *Siccocitin* ist ein wohlschmeckendes Lecithinnährpräparat, welches 11,05% Lecithin, 11,24% Proteine, 24,35% Lactose, 6,65% W., 5,81% Mineralstoffe, 10,86%

Phosphatide enthalten soll. — *Bolusbiozyme* ist ein Gemisch von Hefe mit 2 Tln. sterilisiertem Bolus und 20% Zuckerpulver. — *Glykojogurtin* ist ein fl. Yoghurtferment mit Glucobakterien, mit dem man in 2 Stdn. einen Glucobakterien enthaltenden Yoghurt herstellen kann. — *Korrelatin-Pochl* enthält außer Maltose, Hämoglobin und Glycerophosphaten noch die nicht spezifischen Immunkörper der Milch, das sogen. Milchspermin und sperminähnliche Stoffe. — *Salvarsankupfer* ist eine von EHRLICH und KARRER dargestellte komplexe Metallverb. von Salvarsan und Kupfer, gelbrotes, feinkörniges Pulver. — *Tetrapyrin* werden Tabletten genannt, die 0,05 g Kaffein, 0,15 g Pyrazolondimethylaminophenyldimethylat, 0,2 g Acetylsalicylsäure, 0,1 g Guaranapaste u. 5% Stärke enthalten. (Pharmaz. Ztg. **59**. 402. 20/5. 422. 27/5. 441. 3/6. 531. 4/7. 571. 18/7. 589—90. 25/7. 602. 29/7. 623. 5/8.)
DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Albert Schaefer, *Einiges über die Untersuchung der Pflanzenschutzmittel Lohsol, Creolinum vienense und Lysokresol.* Die Unters. erstreckte sich auf Feststellung der D., der Farbe und Konsistenz, auf die fraktionierte Dest. u. die Best. von Asche und W. Ferner wurden Misch- und Emulgierungsverss. ausgeführt u. die Entmischung der 3 Mittel in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen, u. der Einfluß der Härte des W. auf die Emulsion festgestellt.

	Farbe	$D.^{15}$	Konsistenz	Viscosität E.	flüchtige Bestandteile	Asche %	W. %	Seife %
Lohsol . .	dunkelbraun	1,0085	dickflüssig	1′ 20″	79	2,9	5,2	ca. 17
Creolinum vienense .	„	1,0476	„	3′ 30″	66	3,9	14	„ 24
Lysokresol.	„	1,0805	„	5′ 25″	47	7,4	17	„ 38

(Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **17**. 702—8. Aug.—Sept. K. K. Pflanzenschutzstation. Wien.)
SCHÖNFELD.

W. Krüger und **G. Wimmer**, *Über Ursache und Abwendung der Dörrfleckenkrankheit des Hafers.* Die Krankheit wird hervorgerufen durch die schädigende Wrkg. der Reste physiologisch alkal. Salze und kann sicher verhindert werden durch Beseitigung der durch diese Reste entstehenden alkal. Rk. des Bodens. Als Hauptvertreter der schädlichen physiologisch alkal. Salze sind die Nitrate und von diesen der Chilesalpeter, $NaNO_3$, anzusehen; daneben sind auch alle diejenigen Düngemittel und Bodenbestandteile von Bedeutung, die mit anderen Düngemitteln und Bodenbestandteilen zur B. stärker alkal. reagierender Verbb. Anlaß geben. In erster Linie gehört hierher $CaCO_3$, ferner auch Mg-Salze, das Ca der Phosphate u. a. Die Frage nach den Mitteln zur Abwendung dieser Krankheit kann nur von Fall zu Fall endgültig geregelt werden. Es wird schon viel erreicht, wenn man den $NaNO_3$ durch Norgesalpeter ersetzt oder zwei N-Dünger gleichzeitig verwendet, deren Reste sich gegenseitig neutralisieren, wie $NaNO_3$ u. $(NH_4)_2SO_4$. Wegen der Einzelheiten ist das Original einzusehen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1914**. 707—57. Sept. Bernburg. Herzogl. Anhalt. Vers.-Stat.)
RUHLE.

E. Blanck, *Agrikulturchemie.* II. Bericht über die Fortschritte vom Juli 1913 bis Juni 1914 (vgl. auch S. 890). (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **10**. 145—58. 1/10.)
PFLÜCKE.

O. M. Shedd, *Das Vorkommen von Mangan in Kentuckyböden und seine wahrscheinliche Bedeutung.* Die ausführlichen Verss. des Vfs. ergaben, daß Mn in allen Böden und Pflanzen vorkommt. Reizdüngung mit Mn-Salzen, vor allem Sulfat, erhöht das Pflanzenwachstum. Bei jungfräulichen Böden enthält die Oberkrume mehr Mn als der Untergrund. In der Regel sinkt mit steigendem Mn-Gehalt der P_2O_5-Gehalt. In Kentuckyböden schwankt der Mn-Gehalt der Oberkrume zwischen 0,005 und 0,331%, der Gehalt des Untergrundes zwischen 0,002 und 0,264%, wobei die Beobachtung gemacht wurde, daß der Gehalt am höchsten in den fruchtbarsten Gebieten war. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 660—64. August. [22/4.] Lexington. Landw. Vers.-Station der Kentucky-Univ.) GRIMME.

S. L. Jodidi, *Über den gegenwärtigen Stand der Bodenchemie mit besonderer Berücksichtigung der organischen Verbindungen.* Bericht über die Unterss. der letzten Jahre bezüglich der chemischen Natur der im *Erdboden* enthaltenen organischen Verbb. (Landw. Vers.-Stat. 85. 359—88. 28/9.) SCHÖNFELD.

Analytische Chemie.

E. Beckmann, *Verfahren zur Prüfung der Luft auf Gehalt an brennbaren Stoffen. Nach gemeinsamen Versuchen mit* Kurt Steglich. Übersicht über die Methoden zum Nachweis von Schlagwettern. Als Explosionsvorprüfer für *Methan* dient ein Kolben, in dem durch Cereisenzündung Methan-Luftgemische von 7—10,3% Methan zur Explosion gebracht werden. Im Explosionshauptprüfer werden Luft-Methangemische am erhitzten Pt-Draht zur Verbrennung gebracht, und der Methangehalt wird nach der üblichen Methode der Gasanalyse durch Ablesung des entstehenden Unterdruckes bestimmt. Für den Gebrauch in der Grube wird das Explosionsgefäß in Metall ausgeführt. Zur Sicherheit ist die elektrische Glühwirkung für den Pt-Draht so geschaltet, daß sie nicht betätigt werden kann, ehe der App. durch einen Hahn gegen die äußere Grubenluft abgeschlossen ist. Bei mangelndem O_2 kann infolge der Entstehung von nicht absorbierbarem CO Überdruck statt Unterdruck entstehen. Überdruck deutet also in der Grubenpraxis höhere Methankonzentrationen an. Kohlenstaub wird durch den App. mitangesogen und bestimmt, so daß für diesen keine Gefahrenzuschläge vorzunehmen sind. *Leuchtgas* detoniert mit Luft im Vorprüfer beim Gehalt von 8—25%, *Wasserstoff* bei 9—24%. Die Verbrennung dieser beiden Gase beginnt schon bei Tempp. des Pt-Drahtes (Rotglut), die CH_4 noch unverändert lassen. Der Explosionshauptprüfer läßt sich daher zur Best. von H_2 oder Leuchtgas neben CH_4 verwenden. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914. 924—36. 30/7. [18/6.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. für Chemie.) BYK.

R. Hottinger, *Über „Lackmosol", den empfindlichen Bestandteil des Indicators Lackmoid. Darstellung und einige Eigenschaften.* Aus käuflichem Lackmoid läßt sich ein in Ä. l. Bestandteil in einer Ausbeute von 20% gewinnen, der darin neben dem eigentlichen Lackmoid und einem weiteren, in Ä. unl., gelben Farbstoff vorhanden ist. Dieser in Ä. l. Farbstoff, das *Lackmosol*, zeigt ähnlichen Farbenumschlag wie das Lackmoid, ist aber erheblich empfindlicher. Der Neutralpunkt liegt bei einer H-Ionenkonzentration von $1{,}1 \cdot 10^{-5}$; Rot tritt auf bei $4 \cdot 10^{-5}$, Blau bei $3{,}2 \cdot 10^{-6}$.

Zur Darst. des Lackmosols erhitzt man 10 g Resorcin mit 2 ccm konz. $NaNO_2$-Lsg. auf höchstens 105°. Nach ca. 40 Min. wird die Schmelze in angesäuerte konz. NaCl-Lsg. gegossen, wobei sich das Lackmosol als feiner Nd. abscheidet. Durch

Lösen in NH_3 und Eingießen in NaCl-Lsg. kann der Farbstoff weiter gereinigt werden. Schließlich wird er in Aceton gel. und in das 70-fache Volumen gewöhnlichen Ä. gegossen, wodurch ein rotbrauner, in Ä. unl. Anteil entfernt werden kann.

Besonders geeignet ist der Indicator zur Titration des NH_3, also auch bei der N-Best. nach KJELDAHL. (Biochem. Ztschr. **65**. 177—88. 9/7. [5/4.] São Paulo, Brasilien. Zootechn.-biolog. Inst., Escola Polytechnica.) RIESSER.

Addison Gulick, *Vereinfachung der colorimetrischen Gesamtstickstoffbestimmung.* Bei der von FOLIN und FARMER (Journ. of Biol. Chem. **11**. 493; C. **1912**. II. 760) angegebenen Methode läßt sich die Aspiration des NH_3 aus dem Oxydationsgemisch in eine neue Lsg. vermeiden, wenn man bei der Oxydation des Harns nur sehr wenig H_2SO_4 und K_2SO_4 verwendet. (Journ. of Biol. Chem. **18**. 541—47. August. University of Missouri.) HENLE.

R. von der Heide, *Zur Analyse des Calciums im Kot und Harn.* Vf. hat die von ARON (Biochem. Ztschr. **4**. 268; C. **1907**. II. 356) eingeführte Methode der Ca-Best. als $CaSO_4$ einer Nachprüfung unterzogen. Zu beachten ist zunächst, daß besonders im Kot der Pflanzenfresser nach der Veraschung mit HNO_3-H_2SO_4 nicht nur $CaSO_4$, sondern auch oft nicht unerhebliche Mengen Sand und Kieselsäure enthalten sind, die nicht mitgewogen werden dürfen. Auch stellt es sich heraus, daß die Vorschrift, daß $CaSO_4$ bei 105° zu trocknen ungenügend ist, da $CaSO_4$ sein Krystallwasser erst beim Glühen völlig verliert.

Eine Kontrolle der ARONschen Methode an einfachen Salzgemischen, die neben Ca geringe Mengen Fe, Mg, Na u. P und freie H_2SO_4 enthielten, ergab durchweg erheblich zu hohe Werte, wobei bemerkenswert ist, daß die Parallelanalysen häufig sehr gut untereinander stimmten. Die Höhe des Fehlers hängt von der Menge der neben Ca anwesenden Salze, aber auch von der Dauer des Stehens der mit A. versetzten schwefelsauren Lsgg. ab. Die Zus. der Lsgg. wurde so gewählt, daß sie qualitativ und quantitativ den durch nassen Aufschluß von Harn und Kot erhaltenen Lsgg. nahe kamen.

Verss. mit Ca-haltigem Kot und Harn ergaben ganz analoge Resultate, wobei die Oxalatmethode als Kontrolle diente. Bei den Harnanalysen fand sich im $CaSO_4$-Nd. viel Kieselsäure.

Um korrekte Werte zu erhalten, muß man das ARONsche Verf. in folgender Weise ändern. Der nach 4—5-stündigem Stehen im Goochtiegel gesammelte und mit 70%ig. A. ausgewaschene Sulfat-Nd. wird mit heißer konz. HCl gel., wobei Kieselsäure und Sand ungel. bleiben. In der mit NH_3 neutralisierten Lsg. wird die Ferri-Acetatfällung vorgenommen unter Zusatz von 2—3 Tropfen 10%ig. $FeCl_3$-Lsg. Im kochenden Filtrat wird das Ca als Oxalat gefällt und als solches nach Trocknen bei 105° gewogen.

Die direkte Oxalatmethode kann mitunter zu niedrige Resultate geben, wenn viel $(NH_4)_2SO_4$ zugegen ist. Dieses kann nämlich einen Teil des Oxalats in Lsg. halten. (Biochem. Ztschr. **65**. 363—80. 18/7. [12/6.] Berlin. Thierphysiol. Inst. d. Kgl. Landw. Hochsch.) RIESSER.

Franz Knorr, *Fettsäuren für die Seifenindustrie.* Der Vf. empfiehlt, zur Beurteilung der Qualität einer Fettsäure außer der Analyse auch einen Probesud auszuführen. Dieser wird folgendermaßen ausgeführt: Man gibt in eine Porzellanschale 10 ccm NaOH von 38° Bé., 50 ccm W. und erhitzt zum Sieden, wonach so viel Fettsäure unter Rühren eingetragen wird, bis der Zungenstich verschwunden ist. Man fügt nun W. und Lauge zu, bis der Seifenleim beim Sieden einen schwachen Stich zeigt, und salzt den Leim aus. Die M. gibt man in 2 Flaschen

à 100 ccm u. läßt den Inhalt im Wasserbad absetzen. Die Analyse erstreckt sich auf den Trockenverlust, Unverseifbares, Aschengehalt etc. Zur *Best. des Trockenverlustes* empfiehlt sich folgende Methode. Der zur Best. verwendete App. besteht aus mit einer CO_2-Bombe in Verbindung stehenden Waschflasche mit konz. H_2SO_4; von der Waschflasche aus wird CO_2 in einen Trockenturm mit $CaCl_2$ geführt; darauf gelangt sie in ein Vorwärmungsgefäß, welches in einem beheizten Asbestbad eingebettet ist, u. von da aus in den eigentlichen Trockenapp., der aus einem weithalsigen Gefäß besteht, in welchem sich ein kleines Gläschen mit großer Verdampfungsfläche befindet. Das Gefäß hängt in einem auf 110° erhitzten Warmbad. Die bei der Trocknung entwickelten Dämpfe werden durch gewogene U-Röhren mit $CaCl_2$ geleitet. Zur Unters. werden 25 g des Fettes abgewogen. Eine zweite schneller ausführbare Methode ergibt sich aus der Fig. 26. Im folgenden wird die Bedeutung der chemischen Konstanten und der Gewinnungsart der Fettsäuren für die Qualität der Seifen besprochen. Die gehärteten Trane und deren Fettsäuren sind nur in mäßigem Prozentsatz für Seifen zu empfehlen. In Tabellen sind die Konstanten, der Trockenverlust etc. von durch Saponifikation gewonnenen *Fettsäuren*, von Goudrondestillaten, von Neutralfetten, von gehärteten Tranfettsäuren, die Beschaffenheit der *Seifen*, sowie die Glycerinausbeuten etc. zusammengestellt. (Seifensieder-Ztg. **41.** 726—28. 24/6.; 805—6. 8/7.; 895—96. 29/7.; 948—50. 12/8.; 971—72. 26/8.) SCHÖNFELD.

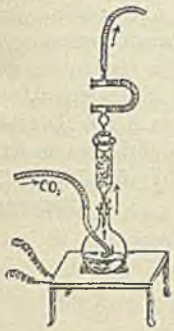


Fig. 26.

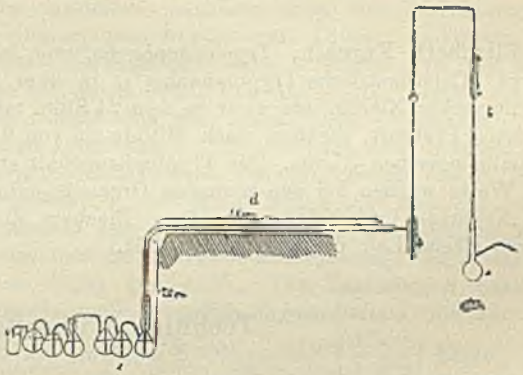


Fig. 27.

Franz Wohack, *Zur Glycerinbestimmung im Weine.* Der Vf. versuchte, das Verf. von KLEMENC zur Methoxyl- und Äthoxylbest. (vgl. Monatshefte f. Chemie **34.** 901; C. **1913.** II. 996) für die *Glycerinbest. im Weine* zu verwerten. Durch zweckmäßige Umgestaltung des Verf. erhielt der Vf. sehr befriedigende Resultate; das Verf. wird zur allgemeinen Einführung empfohlen. Die Best. wird folgendermaßen ausgeführt: 100 ccm Wein werden auf ca. 30 eingeengt, verlustlos in ein 50 ccm-Kölbchen gebracht, durchgemischt und 5 ccm (= 10 Wein) in das Zersetzungskölbchen *a* (s. Fig. 27) gebracht, mit 15 ccm HJ (D. 1,96) und einigen Siedesteinchen versetzt, das Zersetzungsrohr *d* angeheizt, die mit W. gefüllten Absorptionsapp. *e* vorgeschaltet und O vorsichtig durchgeleitet. Wenn das Zersetzungsrohr glüht, wird HJ bis zum deutlichen Sieden erwärmt. Das abgesetzte J wird mit kleiner Flamme in das untere Ende des Rohres übergetrieben. Wenn nach 10 Minuten keine J-Abscheidung erfolgt, ist die Zers. beendet. Nach Ab-

kühlen im O-Strome werden die Absorptionsapp. entleert. Die Hauptmasse des J (im verjüngten Rohrende) wird mit KJ-Lsg. gel. und das Rohr mit W. nachgewaschen. Das J wird mit $Na_2S_2O_3$ und Stärke titriert, sodann wird (Methylrot) HJ mit KOH titriert. Der zu verwendende P muß mit CS_2, Ä., A. und W. behandelt werden. (*c* ist ein Phosphorwäscher, *b* Steigrohr; der App. wird von H. GAREIS in Wien IX. geliefert.) Die Best. dauert ca. 1 Stde., bei Süßweinen dauert die vollständige Zers. manchmal bis zu 3 Stdn. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **17**. 684—97. August-September. K. K. landw. chem. Versuchsstation Görz.) SCHÖNFELD.

R. Chodat und **R. H. Kummer**, *Über den Nachweis von Peptiden im Harn mittels der p-Kresol-Tyrosinasereaktion.* Die von CHODAT ermittelte Tatsache, daß alle Polypeptide mit p-Kresol und Tyrosinase eine Rotfärbung geben, die bald in eine Grünfärbung übergeht, läßt sich gut zum *Nachweis der Polypeptide im normalen Harn* verwenden. In der Tat fällt die Rk. stets positiv aus. Tyrosinase allein, die mit Tyrosin und tyrosinhaltigen Polypeptiden stets Rotfärbung mit darauffolgender Melaninbildung bedingt, bleibt im Harn wirkungslos; die im Harn enthaltenen Polypeptide sind also frei von Tyrosin. Nach Behandeln des Harns mit Trypsin ändert sich die Farbrk. mit p-Kresol-Tyrosinase in charakteristischer Weise, wie sie nach Spaltung der Polypeptide zu erwarten ist. Durch vorheriges Erhitzen des Harns wird die p-Kresol-Tyrosinasereaktion beschleunigt. (Biochem. Ztschr. **65**. 392—99. 18/7. [15/6.] Genf. Botan. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Elisabeth Kurchin, *Tryptophanbestimmung in normalen und pathologischen Nieren.* Colorimetrische Tryptophanbestst. in einer größeren Anzahl normaler und pathologischer Nieren, und zwar in dem 24 Stdn. mit Pankreatin verdauten, völlig geklärten Preßsaft, ergaben einen Mittelwert von 0,0603 g bei normalen, 0,0586 g bei pathologischen Nieren. Der Tryptophangehalt steigt mit dem Alter. Die höchsten Werte wurden bei den normalen Organen gefunden, die niedrigsten in Fällen von Nephritis interstitialis chronica. (Biochem. Ztschr. **65**. 451—59. 18/7. [25/5.] Zürich. Chem. Lab. d. Med. Univ.-Klinik.) RIESSER.

Technische Chemie.

John Don, *Permutit und Polarit zur Wasserreinigung.* Polarit ist ein in England bekanntes Filtermaterial, das im Gegensatz zum Sand als Filtermaterial einen großen Fortschritt bedeutet; seine Zus. ist (%): Fe_3O_4 54, SiO_2 26, CaO 2, Al_2O_3 6, MgO 7, C 5. Es sollte erforscht werden, wie weit die Einw. von Polarit und Permutit (vgl. GANS, Chem. Ind. **33**. 48; C. **1910**. I. 966) auf Adsorption zurückzuführen ist. Beim Polarit darf man annehmen, daß der in der Oberflächenschicht der Körner okkludierte Sauerstoff von dem gel. Fe des filtrierenden W. rasch gebunden wird, und daß weiterer O nur langsam aus den tieferen Schichten nachdringt. Demnach verläuft auch die Rk. zunächst sehr rasch, um sich schnell bedeutend zu verlangsamen. Es handelt sich hier also um eine Art allmählicher Exosmose von Sauerstoff nach außen, also um einen der Adsorption entgegengesetzten Vorgang. Beim Permutit findet man einen fortschreitenden chemischen Austausch, der sich nach dem Inneren eines feuchten, festen Körpers zu erstreckt, ein typisches Beispiel für eine chemische Substitution innerhalb eines porigen, von Fl. durchdrungenen Körpers. (Kolloid-Zeitschrift **15**. 132—34. Sept. [2/7.] Glasgow. Royal Technical College.) RÜHLE.

A. Kertess, *Ein neues Verfahren zur Prüfung der Festigkeit von Tuchen.* (Ztschr. f. angew. Ch. **27.** 501—4. 21/8. — C. **1914.** II. 958.) SCHÖNFELD.

G. Weißenberger, *Stickstoffverbindungen im Portlandzement.* 1 kg *Zement* enthält etwa 2,2 ccm und vermag bei vollständiger Entbindung desselben 2,5 ccm NH_3 zu entwickeln. Der N ist im Zement (Schachtofenzement) möglicherweise in Form von *Aluminiumnitrid, Calciumcyanamid* und $Ca(CN)_2$ enthalten; hauptsächlich sind wohl Nitride anwesend. (Tonind.-Ztg. **38.** 1249—50. 20/6. Anorg.-chem. Lab. K. K. Techn. Hochschule Wien.) SCHÖNFELD.

Friedr. Freise, *Experimentaluntersuchungen über die Aufbereitung von Monazit und Wolframit.* Vf. teilt Laboratoriumsverss. über die magnetische Aufbereitung, die Aufbereitung nach dem WITTschen Reibungsprozeß, die Trennung durch den Lösungsprozeß, das ELMOREsche Verf. u. das pneumatische Verf. bei monazitischen Mineralgemengen, sowie über Trennung von Wolframit u. Gangart auf der schiefen Ebene mit. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie" **11.** 573—78. 22/8. 587—94. 8/9.) GROSCHUFF.

P. Chevenard, *Die Ausdehnung von Nickelstählen in einem großen Temperaturbereich.* (Vgl. S. 549.) Die dilatometrischen Messungen erstrecken sich über ein Temp.-Gebiet von —195° bis +750°. — 1. *Legierungen* zwischen *Fe* und Fe_2Ni. Es wurden die Kurven der Dimensionsänderungen beim Erhitzen und beim darauffolgenden Abkühlen miteinander verglichen, nachdem zuvor eine Abkühlung auf die Temp. von fl. Wasserstoff vorgenommen worden war. Die von L. DUMAS und GUILLAUME beobachtete doppelte Umwandlung — eine reversible und eine übergelagerte irreversible — konnte bei einem Gehalt von 31,9% Ni bestätigt werden. Es werden die Werte für die Amplituden der irreversiblen Umwandlung, die Differenzen zwischen den linearen Dimensionen vor und nach dem Erhitzen, für Gehalte von 25,9—35,4% Ni tabellarisch mitgeteilt. Bei einem Gehalt von 31,9% Ni ist die Dimensionsänderung identisch, ob das Metall auf —195° oder auf —250° abgekühlt wurde. Die Werte streben dem Wert 0 zu, wenn man sich der Verb. Fe_2Ni nähert, die also als Grenzgehalt der irreversiblen Legierungen zu betrachten ist. — 2. *Legierungen* zwischen Fe_2Ni und $FeNi_2$. Die Legierungen zwischen 34,45 u. 67,75% Ni haben anormale, quasi-reversible Eigenschaften. Die Anomalie tritt besonders bei den Kurven des „wahren Koeffizienten" $\left(\frac{1}{l}\frac{dl}{d\Theta}\right)$ hervor. Bei niedrigen Ni-Konzentrationen zeigen die Kurven zwei Einbiegungen, von denen die eine bei höheren Konzentrationen verschwindet, wobei gleichzeitig die ganze Anomalie an Intensität abnimmt und schließlich, in dem Maße wie man sich der Verb. $FeNi_2$ nähert, dem Wert Null entgegenstrebt. — 3. *Legierungen* zwischen $FeNi_2$ und *Ni.* Mit zunehmendem Fe-Gehalt wird der Winkel, den die beiden geradlinigen Stücke der Kurve für die wahren Koeffizienten bilden, kleiner; bei einem Gehalt, der der Verb. $FeNi_2$ entspricht, wird er merklich gleich Null. Für diese Legierung erfolgt also die Ausdehnung — wenigstens zwischen 0 u. 800° — nach einem parabolischen Gesetz. — In einem Diagramm werden im Original die gesamten Resultate in Form von Kurven, welche die Ausdehnung als Funktion der Zusammensetzung darstellen, zusammengefaßt. Der plötzliche Abfall der Kurve für 700° fast genau bei $FeNi_2$ beweist die Existenz dieser Verb. bei dieser Temp. Die Verlängerung der Kurve bis zur Ordinate entspricht dem Ausdehnungskoeffizienten des γ-Eisens bei 700°. Verss. mit einer Reihe von *Manganstählen* ergaben für diese Größe einen gut übereinstimmenden Wert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **159.** 175—78. [13/7.*].) BUGGE.

C. E. Stromeyer, *Die Bestimmung der Ermüdungsgrenzen bei abwechselnden Beanspruchungen.* Vf. berichtet über Torsionsunterss. an verschiedenen *Stahlsorten*, *Gußeisen*, *Nickel*, *Kupfer*, *Phosphorbronze*, *Aluminium* u. *Magnalium.* (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **90**. 411—25. 20/7. [21/5.*].) BUGGE.

John Winkler, *Das Problem des Gasolins für Motoren.* Californisches *Petroleum* enthält ca. 80% Bestandteile, die keine rußfreie Verbrennung im Motorzylinder ermöglichen. Es wurden daher verschiedene Verss. angestellt, um die schweren KW-stoffe zu einfacheren, leichteren zu depolymerisieren: Destillation in H-Atmosphäre unter gleichzeitiger Einw. von Elektrizität (Glimmentladung, Bogen usw.), Einw. von Aluminium und Wasserdampf bei erhöhter Temp. und erhöhtem Druck, Einw. von reduziertem Nickeloxyd und Wasserstoff nach vorheriger Oxydation und Hydrierung mit Rhodiumschwarz. Die Hydrierungsmethoden leiden unter der die Katalysatoren „vergiftenden" Wrkg. der im Petroleum enthaltenen Schwefelverbb. Befriedigende Resultate wurden in keinem Fall erhalten. (Journ. Franklin Inst. **178**. 97—99. Juli. [Mai.] Univ. of California.) BUGGE.

Patente.

Kl. 8i. Nr. 279863 vom 1/8. 1912. [29/10. 1914].

Lazar Golodetz und **Bernhard Benedix**, Hamburg, *Verfahren zur Beschleunigung der Bleichwirkung von Wasserstoffsuperoxyd* oder sonstigen Peroxyden oder Persalzen unter Verwendung oxydasenhaltiger Stoffe. Das zu bleichende Gut wird zunächst mit der Oxydase und dann mit der Bleichlsg. behandelt. Als Enzym für diesen Zweck haben sich neben den für Sauerstoffentw. bekannten Oxyden auch Pflanzenextrakte, wie z. B. wss. alkoh. Extrakte vom Meerrettich u. dgl., brauchbar gezeigt. Auch Hefe und Hefeexktrakte lassen sich verwenden.

Kl. 10a. Nr. 279817 vom 4/4. 1914. [27/10. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 270573; C. **1914**. I. 926.)

Anton Fingerland, Pécs, Ungarn, **Alois Indra** und **Anton Lissner**, Brünn, Mähren, *Verfahren der Herstellung von schwefelarmen Brennstoffen.* Es werden natürliche oder künstliche schwefelreiche Brennstoffe nach dem Erhitzen mit bei der nachfolgenden Behandlung katalytisch wirkenden Zuschlägen, wie Metallen, Oxyden, Hydroxyden oder Salzen, in der Kälte der Einw. von SS. oder sauren Fll. ausgesetzt.

Kl. 12i. Nr. 279678 vom 24/12. 1913. [27/10. 1914].

Deutsche Licht-Industrie, G. m. b. H., München, *Sauerstoffentwickler*, welcher aus einem mit Fl. gefüllten Behälter und einer innerhalb desselben über ein festes Sauerstoffpräparat gestülpten Glocke besteht, wobei die Entw. nach Maßgabe des Gasverbrauches selbsttätig geregelt wird. Es ist ein Glockenhals angeordnet, aus welchem durch ein abgezweigtes Rohr der entwickelte Sauerstoff nach unten in die Entwicklungsflüssigkeit geleitet wird, von wo aus derselbe erst nach dem Gasraum oberhalb der Fl. im Außenbehälter emporsteigt. Der Glockenhals ist nach unten durch ein Ventil abschließbar, dessen Steuerung durch eine im erweiterten oberen Teile des Glockenhalses angeordnete, durch eine Feder in ihrer Normalstellung gehaltene Membran erfolgt.

Kl. 12k. Nr. 279953 vom 23/4. 1914. [30/10. 1914].

Bambach & Co., Chemische Gesellschaft m. b. H., Cöln, *Verfahren zur*

Darstellung von Ammoniumsulfat, dadurch gekennzeichnet, daß man Erdalkalisulfat mittels neutralen oder sauren Ammoniumsulfits, bezw. dessen Bildungskomponenten zu Ammoniumsulfat und Erdalkalisulfit umsetzt.

Kl. 12k. Nr. 279954 vom 3/1. 1913. [31/10. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 254344; C. 1913. I. 195.)

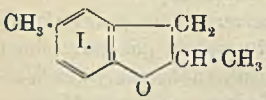
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus seinen Elementen mittels unedler Metalle als Katalysatoren.* Die Entfernung der im *Wasserstoff* enthaltenen Schwefelverbb. gelingt rasch, sicher und vollständig, wenn man die Behandlung des Wasserstoffs, bezw. des denselben enthaltenden kohlenoxydfreien Gasgemisches mit Alkalilauge in der Wärme unter Druck vornimmt. Die Konzentration der Alkalilsg., die Temp. und der Druck können innerhalb weiter Grenzen gewählt werden.

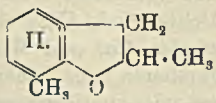
Kl. 12m. Nr. 279956 vom 30/11. 1913. [31/10.] 1914.

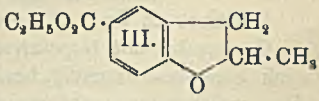
Kunheim & Co., Berlin-Niederschöneweide, *Verfahren zur Herstellung eines zur Gewinnung von Thorium-X-Lösung geeigneten Radiothorpräparates.* An Stelle des bisher zur Fällung benutzten Ammoniaks wird zur Abtrennung des Radiothors aus gereinigten neutralen Lsgg., welche z. B. durch Ausfällen der rohen Lsgg. von gereiften Mesothorpräparaten oder Mutterlaugen von der Gewinnung des Mesothoriums mit Barythydrat und Ausziehen mit konz. Schwefelsäure erhalten werden, reines Wasserstoffsuperoxyd benutzt. Wichtig ist dabei, daß die Lsgg. noch geringe Mengen Edelerden enthalten. Bei Zugabe des Wasserstoffsuperoxyds scheidet sich mit den noch anwesenden geringen Mengen von Edelerden sämtliches Radiothor als Superoxydhydrat aus in Gestalt eines Nd., welcher schon nach kurzer Zeit eine dichte Beschaffenheit annimmt und sich vorzüglich filtrieren und auslaugen läßt. Aus dem Superoxydhydratniederschlag wird das jeweilig gebildete *Thorium-X* durch einfaches Auslaugen mit dünner Kochsalzlsg herausgelöst.

Kl. 12o. Nr. 279864 vom 9/10. 1913. [29/10. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von α-Methylcumaranen.* Es wurde gefunden, daß die *C-o-Allylphenole* in *α-Methylcumarane* übergeführt werden können, indem man die Allylphenole mit Halogenwasserstoff behandelt und das Reaktionsprod. event. nach vorhergehender Erwärmung mit alkoh. Alkali im Vakuum destilliert, oder indem man o-Allylphenole mit sauren Kondensationsmitteln auf höhere Temp. erhitzt und die gebildeten α-Methylcumarane event. im Vakuum abdestilliert. Die neuen Körper bilden farblose Fll. und geben mit Eisenchlorid und konz. Schwefelsäure eine charakteristische rotviolette Färbung. Sie sollen für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden. — *o-Allyl-p-kresol* liefert mit Bromwasserstoff das *α-3-Dimethylcumaran* (I.), eine wasserhelle Fl., Kp. 219°, von angenehmem aromatischen Geruch,







in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln l., in Natronlauge unl. Aus *o-Allylphenol* und salzsaurem Pyridin entsteht beim Erhitzen auf 220° und nachfolgendem Destillieren im Vakuum *α-Methylcumaran*, farbloses, eigenartig riechendes Öl, Kp. 197—198°. Das aus *o-Allyl-o-kresol* erhaltene *α-1-Dimethylcumaran* (II.) bildet eine farblose Fl. von ausgesprochenem Blumengeruch, Kp. 211—212°; der *α-Methylcumaran-3-carbonsäuremethylester* (III.) den man aus *3-Allyl-4-oxybenzoe-*

säuremethylester erhalten kann, siedet bei 167—168° unter einem Druck von 15 mm und bildet ein farbloses Öl von schwachem Geruch, das durch Verseifen die *α-Methylcumaran-3-carbonsäure* liefert; farblose Nadeln, F. 150°.

Kl. 12o. Nr. 279955 vom 10/9. 1913. [29/10. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von 2-Halogen-2-methylbutan*, dadurch gekennzeichnet, daß man die bis etwa 45° siedenden Fraktionen des bei der destruktiven Destillation hochsiedender KW-stoffe erhältlichen Öles mit Halogenwasserstoffsäure behandelt. Aus *Gasnaphtha* (*Crackingöl*) und konz. Salzsäure gewinnt man neben *n-Pentan*, Kp. 37—39°, eine Fraktion Kp. 75—85°, die aus tertiärem *Chlorisopentan* besteht.

Kl. 12p Nr. 279999 vom 10/6. 1913. [31/10. 1914].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung eines Hydrierungsproduktes des Colchicins*, darin bestehend, daß man auf Colchicin molekularen Wasserstoff in Ggw. von Palladium in kolloidaler Lsg. oder fein verteilter Form als Katalysator einwirken läßt. *Tetrahydrocolchicin*, $C_{22}H_{29}NO_6$, aus Colchicin in verd. A. und kolloidalem Palladium beim Einleiten von Wasserstoff unter gelindem Überdruck, nach dem Verdampfen des A. wird das Hydrierungsprod. der wss. Lsg. durch Chlf. entzogen. Durch Verdampfen des Chlf. und Trocknen im Vakuum erhält man das *Tetrahydrocolchicin* als amorphe, spröde M., F. ca. 100°, sll. in A., Chlf., l. in Ä., wl. in W.; es ist weniger giftig als das Colchicin.

Kl. 22b. Nr. 279549 vom 18/5. 1913. [20/10. 1914].

Carl Jäger, G. m. b. H., Düsseldolf-Derendorf und **R. W. Carl**, Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung von Selenfluoresceinen*, darin bestehend, daß man Fluorescein selbst oder Halogene enthaltende Fluoresceine in alkalischer Lsg. mit Selen behandelt. Dichlorfluorescein liefert in NaOH beim Erhitzen mit Selen in 6 Stdn. nach dem Ansäuern *Dichlorselenofluorescein*, rotbraune Kryställchen aus A., schm. unter Zers., wl. in A. und organischen Fll. fast unl. in W. Die Lsgg. der Alkalisalze zeigen keine Fluorescenz.

Kl. 24e. Nr. 279550 vom 20/9. 1913. [19/10. 1914].

Heinrich Koppers, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Erhöhung des Durchsatzes und der Ammoniakausbeute in Gaserzeugern*, unter Einführung eines brennbaren Gases als Verdünnungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorgang auf einer derart hohen Temp. durchgeführt wird, daß das brennbare Gas (Wasserstoff, Erzeugergas) ständig zur Verbrennung gelangt, um die Erhaltung der Temp. der Umsetzungszone zu gewährleisten.

Kl. 26d. Nr. 279436 vom 19/6. 1913. [19/10. 1914].

Walther & Co., Akt.-Ges., Dellbrück b. Cöln, *Wasserzerstäubungsvorrichtung für Gaswascher mit Gegenstrom zwischen Gas und Waschflüssigkeit*, gekennzeichnet durch einen zweckmäßig herausnehmbaren, aus leichten Rohren bestehenden Verteiler, welcher aus mehreren rahmen- oder ringförmigen Gliedern, an denen Wasserbrausen verteilt sind, sowie aus einzelnen daran hängenden Rohren mit je einer Wasserbrause am unteren freien Ende besteht.

Kl. 30h. Nr. 279553 vom 15/7. 1913. [22/10. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 267219; C. 1913. II. 2070.)

Chemische Werke vorm. Heinrich Byk, Lehnitz (Nordbahn), *Verfahren*

zur Gewinnung der Gesamtalkaloide der Lobelia. Es wurde gefunden, daß man auch das wirksame Prinzip der *Lobelia* nach dem Verf. des Hauptpat. isolieren kann.

Kl. 55b. Nr. 279411 vom 11/1. 1914. [17/10. 1914].

Ernst Bergerhoff, Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Halbzellstoff aus Holz.* Es wird das zerkleinerte Holz unter Verwendung von Sulfitlauge nur so weit angekocht, daß die Holzstückchen in ihrer ursprünglichen Form durchweg erhalten bleiben, aber durch Quetschen zerfasert werden können, wobei die Mengenverhältnisse der Sulfitlauge gegebenenfalls derart gewählt werden, daß die Ablauge noch genügende Mengen von SO_2 zur Vornahme einer weiteren Kochung enthält.

Kl. 55b. Nr. 279516 vom 17/1. 1914. [21/10. 1914].

Wilhelm Fornhoff, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff und Viehfutter aus der Pfahlwurzel von Brassikaarten, wie Strünke von Weißkohl, Rotkohl, Wirsingkohl, Blumenkohl usw.*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wurzeln mit Dampf oder W., gegebenenfalls nach Zusatz eines Alkalis und zweckmäßig unter Druck, einige Zeit aufschließt und das cellulosehaltige Fasermaterial durch Pressen oder Quetschen von den als Viehfutter dienenden Weich- oder Markteilen befreit, worauf das Fasermaterial unmittelbar oder nach weiterem Aufschluß mit Natron oder nur W. unter Druck im Holländer aufgeschlagen oder sonstwie zerquetscht und allein oder als Zusatz zu anderem Fasermaterial in üblicher Weise auf Papier oder Pappe verarbeitet wird.

Kl. 55b. Nr. 279517 vom 17/6. 1913. [21/10. 1914].

Carl Brann, München, *Verfahren zur Erzeugung von hellfarbigem und leicht bleichbarem Zellstoff aus Rotbuchenholz.* Es wird das zerkleinerte Holz im Kocher unter Druck mit nur 40—50% freie SO_2 enthaltenden Gemischen von Calciumbisulfit und Alkalisulfiten oder Magnesiumsulfit gekocht und nach Abblasen der Ablaugen unter Ausschluß von Luft im Kocher mit h. und dann mit schwach SO_2-haltigem, k. W. gewaschen.

Kl. 64b. Nr. 279375 vom 5/4. 1914. [17/10. 1914].

Emil Lebbäus, Genf, Schweiz, *Trichter für Flüssigkeiten.* Der Trichter besteht aus zwei aus Segeltuch oder gummiertem Stoff durch Annähen aneinander befestigten Einzeltrichtern, von denen der obere flachere Trichter an seiner unteren Öffnung, welche kleiner sein muß als der lichte Flaschenhals, mit Einschnitten versehen ist, so daß einzelne Lappen gebildet werden, welche an ihrem unteren Rande durch eine Gummischnur federnd zusammengehalten werden, und daß der untere schlankere eine dem äußeren Durchmesser des Flaschenhalses angepaßte Öffnung aufweist.

Bibliographie.

Effront, J., Les Catalysateurs biochimiques dans la Vie et dans l'Industrie. Ferments protéolytiques. Paris 1914. gr. in-8. 770 pg. relié. Mark 21.

Escales, R., Die Explosivstoffe, mit besonderer Berücksichtigung der neueren Patente. (8 Hefte.) Heft 1: Schwarzpulver u. Sprengsalpeter. 2., umgearbeitete und erweiterte Auflage. Leipzig 1914. gr. 8. mit 1 Tafel u. Fig. Mark 15.

Ferner in 1. Auflage bisher erschienen: Heft 2—5 (Schießbaumwolle; Nitroglycerin und Dynamit; Ammonsalpetersprengstoffe; Chloratsprengstoffe). 1905 bis 1910. mit Fig. Mark 37.

Handbuch der Arbeitsmethoden in der Anorganischen Chemie. Bearbeitet von K. Arndt, P. A. Guye, F. Krafft, W. Ramsay u. a., herausgegeben von A. Stähler. (5 Bände.) Bd. III: Allgemeiner Teil: Physikochemische Bestimmungen. 2. Hälfte. Leipzig 1914. gr. 8. SS. I—VIII und 693—1555 mit 1 Tafel und 347 Figuren. Mark 30; in Halbfranzband Mark 33.

Band III, jetzt vollständig in 2 Teilen, 1913—1914. 1573 SS. mit 1 Tafel u. 701 Fig. Mark 52, in 2 Halbfranzbdn. Mark 58. — Ferner bisher erschienen: Bd. I. 1913. 799 SS. mit 1064 Fig. Mark 25, in Halbfranzbd. Mark 28.

Jahrbuch der Organischen Chemie, bearbeitet von **J. Schmidt**. Jahrgang 7: Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1913. Leipzig 1914. gr. 8. XIV u. 258 SS. Mark 12,80.

König J., Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel. 4., vollständig umgearbeitete Auflage. (3 Bände.) Bd. III: Untersuchung von Nahrungs-, Genußmitteln u. Gebrauchsgegenständen. (3 Teile.) Teil 2: Tierische u. pflanzliche Nahrungsmittel. Berlin 1914. gr. 8. XXXV u. 972 SS. mit 260 Figuren. Halbfranzband. Mark 36.

Lebbin, G., Allgemeine Nahrungsmittelkunde. Volksausgabe. Berlin 1914. gr. 8. XI und 543 SS. mit 1 colorierten Tafel (Pilzmerkblatt) und 58 Fig. Mark 5.

Lodge, O., Radioaktivität und Kontinuität. Zwei Vorträge. Leipzig 1914. 8. 217 SS. Mark 5.

Lueger, O., Lexikon der gesamten Technik und ihrer Hilfswissenschaften. 2. Auflage. Ergänzungsband. Stuttgart 1914. Lex. 8. 880 SS. mit Abbildungen. Halbfranzband. Mark 30.

Lexikon der gesamten Technik. 2. Aufl. 8 Bände. 1904—1910. mit Abbild. Halbfranzband. Mark 240.

Metzger, H., Die Technik des Filterns. Wien. 1914. 8. VII und 162 SS. mit 124 Figuren. Mark 4.

Meyer, O., Geschichte des Elektroeisens, mit besonderer Berücksichtigung der zu seiner Erzeugung bestimmten Öfen. Berlin 1914. gr. 8. VIII und 187 SS. mit 206 Figuren. Mark 7.

Morse, H. N., The Osmotic Pressure of Aqueous Solutions. Report on investigations made in the Chemical Laboratory of the Johns Hopkins University 1899—1913. Washington 1914. 8. Mark 10.

Noel, P., et **Rosset, P.**, Le Pommier, sa culture et ses parasites et le Cidre, sa fabrication et ses maladies. Rouen 1913. 12. 118 pg. av. 1 planche et figures. Mark 1,50.

Romann R., Contribution à l'étude des équilibres en Solution diluée. Nancy 1913. gr. in-8. XI et 160 pg. av. 1 planche et figures.

Rosenthaler, L., Der Nachweis organischer Verbindungen. Ausgewählte Reaktionen und Verfahren. Stuttgart 1914. (Aus der Sammlung: „Die Chemische Analyse" von Margosches) gr. 8. XVIII und 1070 SS. Mark 34.

Sabatier, P., Die Katalyse in der organischen Chemie. Leipzig 1914. gr. 8. IV. und 243 SS. Mark 10.

Schulz, K., Einführung in die Krystallographie. Leipzig 1914. 8. VIII u. 40 SS. mit 73 Figuren. Mark 0,80.

Soddy, F., Die Chemie der Radioelemente. Deutsch von **M. Iklé**. Teil II: Radioelemente und periodisches Gesetz. Leipzig 1914. 8. 85 SS. mit 11 Figuren. Mark 2.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile, 1912—1914. 178 u. 85 SS. mit Fig. Mark 6.

Schluß der Redaktion: den 2. November 1914.