

Apparate.

W. Swientoslawski und J. Pakowicz, *Über eine neue Konstruktion eines adiabatischen Calorimeters*. Der im Original abgebildete App. besteht aus einem Calorimetergefäß (3,5 l), welches von einem Gefäß *B* von 19 l umgeben ist. *B* ist mit Kerosin gefüllt. Auf der Innenseite von *B* ist ein Karton angebracht, an welchen ein 60 m langer Eisendraht befestigt ist. Der Draht ist in 3 Teile geteilt; jeder Teil erwärmt gleichmäßig die Seitenflächen von *B*. Das Gefäß *B* ist mit einem adiabatischen Deckel versehen. An der Innenseite des Deckels befindet sich ein Karton mit Eisendraht. (Betreffs weiterer Details vgl. im Original.) Verss. ergaben, daß bei einer Temperaturdifferenz von $\pm 0,100^\circ$ zwischen dem Calorimeter und dem adiabatischen Gefäß *B* der Verlust durch Strahlung sehr gering ist; er kommt im Laufe von 10 Minuten nicht zum Vorschein. Eine Temperaturdifferenz von $\pm 0,200^\circ$ ruft eine sehr geringe Strahlung hervor. Auch bedeutende Temperaturdifferenzen zwischen dem adiabatischen Deckel und Calorimeter beeinflussen nur sehr wenig die durch das Calorimeter ausgestrahlte Wärme. Differenzen von $\pm 1,000^\circ$ verändern die Temp. des Calorimeters um $\pm 0,0001^\circ$. Bei Einführung des adiabatischen Prozesses ist auf Temperaturgleichheit des Calorimeters und des umhüllenden Gefäßes *B* genau zu achten (mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^\circ$). Die Temp. des adiabatischen Deckels kann bis zu $\pm 0,200^\circ$ konstant erhalten werden. Bei Einhaltung dieser Bedingungen, und wenn die Temperaturerhöhung $\Delta t = 3,000^\circ$ beträgt, ist die Strahlung des Calorimeters praktisch gleich 0. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1284—93. 27/10. 1914. Therm. Lab. von LUGININ. Univ. Moskau.)
SCHÖNFELD.

W. Swientoslawski, M. Popow und J. Pakowicz, *Adiabatische Bestimmungen der Verbrennungswärme der Benzoesäure*. (Vgl. vorst. Ref. und S. 943.) Die Vff. bestimmten die Verbrennungswärme der Benzoesäure im adiabatischen Calorimeter; die Verbrennungswärme von 1 g Benzoesäure bei $v = \text{konst. } A_{17}^{17} = 6304,6 \text{ cal.}$; sie ist um 0,9% kleiner als die nicht adiabatisch bestimmte Verbrennungswärme. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1293—1301. 27/10. 1914. Therm. Lab. von LUGININ. Univ. Moskau.)
SCHÖNFELD.

W. Swientoslawski, *Über die Formel von Regnaut-Pfaundler*. (Vgl. vorst. Ref.) Die am adiabatischen Calorimeter gemachten Beobachtungen ergaben folgendes: Adiabatische Bestst. unterscheiden sich von nicht adiabatischen; der Wärmeeffekt der ersteren ist um 0,1% kleiner als der Wärmeeffekt der nicht adiabatischen Messungen. Die Formel von REGNAUT-PFAUNDLER berücksichtigt den Wärmeverlust durch Strahlung; sie bestimmt jedoch ungenau die durch Wasserverdunstung an der Oberfläche hervorgerufenen Verluste. Nicht adiabatische Messungen, bei denen die Verdampfung von W. beseitigt ist, stimmen mit adiabatischen Messungen gut überein. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1302—10. 27/10. 1914. Therm. Lab. von LUGININ. Univ. Moskau.)
SCHÖNFELD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. P. Jorissen und J. A. Vollgraff, *Die Umwandlung der chemischen Elemente. I.* (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 151—54. 22/12. [20/7.] 1914. Leiden. — C. 1914. II. 1091.) MEYER.

A. Smits, *Über die metastabile Fortsetzung der Schmelzlinien und Mischkristallinien und über den Zusammenhang der Erscheinungen Monotropie und Enantiotropie.* Rein theoretische Erörterungen an der Hand der Theorie der Allotropie des Vfs. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 257—70. 9/3. 1915. [16/7. 1914.] Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) MEYER.

L. K. Wolff und E. H. Büchner, *Über das von Schroedersche Paradoxon.* Als VON SCHROEDER (Ztschr. f. physik. Ch. 45. 75) ein Stück Gelatine in gesättigtem W.-Dampf so lange liegen ließ, bis es kein W. mehr aufnahm, und es dann bei derselben Temp. unter fl. W. brachte, zeigte sich, daß die Gelatine noch viel mehr W. absorbierte und dabei stark aufquoll. Brachte er die Gelatine nun wieder in den gesättigten Dampf zurück, so entquoll dieselbe wieder und gab W. ab. Diese Tatsache steht mit dem zweiten Hauptsatze im Widerspruch und ist bisher noch nicht einwandfrei erklärt worden. Es wurden diese Verss. an den Systemen *Gelatine-Wasser, Agar-Agar-Wasser* u. *Celloidin-Alkohol* in einem besonderen App. wiederholt. Dabei zeigte sich, daß die erste VON SCHROEDERSCHE Beobachtung richtig ist, und daß die Gallerten, die sich scheinbar mit Fl.-Dampf gesättigt haben, in der Fl. noch mehr Substanz aufnehmen. Dies rührt aber davon her, daß das System Gallerte-Dampf sich noch nicht im Gleichgewichtszustande befand. Man kann diese Erscheinung überall erwarten, wo der Dampfdruck schon lange, bevor das Gleichgewicht erreicht ist, dem Druck der reinen Fl. nahe kommt. Die Gewichtsverringerung, welche die in der Fl. gequollene Gallerte scheinbar in gesättigtem Dampfe erfährt, ist auf Versuchsfehler zurückzuführen und wird bei geeigneter Versuchsanordnung nicht beobachtet. Damit verschwindet auch das VON SCHROEDERSCHE Paradoxon und ein Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze ist nicht vorhanden. Besteht die Fl. aus einer Lösung einer nicht flüchtigen Substanz, so wird eine Quellungsdifferenz in Fl. und Dampf beobachtet, die mit der Löslichkeit des Salzes im Gel zusammenhängt und um so größer sein wird, je mehr Salz vom Kolloid aufgenommen wird. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 271—80. 9/3. 1915. [24/7. 1914.] Amsterdam. Path.-anat. u. anorgan.-chem. Lab. d. Univ.) MEYER.

Otto Hauser und A. Lewite, *Zur Frage der quantitativen Bestimmung von Fällungswerten bei Hydrosolen.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 25. 100; C. 1912. I. 1205.) Die hervorragende Beständigkeit des *Tantalsäuresols* (bei Aufbewahrung in paraffinierten Glasflaschen ändert sich der Fällungswert gegen H_2SO_4 innerhalb 3 Monaten nicht) u. seine hohe Empfindlichkeit gegen Elektrolytzusatz ließen dieses Sol zur Best. des Fällungswertes nach der Titrationsmethode geeignet erscheinen. Vff. teilen Best. des Fällungswertes mittels KNO_3 , $BaCl_2$, $Ce(NO_3)_3$, H_2SO_4 mit; mit abnehmender Konzentration der fallenden Elektrolytsg. steigen die Fällungswerte recht gleichmäßig, bis schließlich ein Punkt erreicht wird, bei dem (innerhalb 48 Stdn.) überhaupt keine Fällung mehr stattfindet. Die Methode gibt die Möglichkeit, vergleichbare Werte zusammenzustellen, indem man nur diejenigen wählt, bei welchen die Konzentration des Elektrolyten noch ohne Einfluß auf den relativen Fällungswert bleibt. (Kolloid-Zeitschrift 16. 33—36. Februar. [14/1.] Berlin.) GROSCHUFF.

H. Freundlich, *Bemerkungen zu der Arbeit: „Zur Frage der quantitativen Bestimmung von Fällungswerten bei Hydrosolen“* von O. Hauser und A. Lewite. (Vgl. vorsteh. Ref.) Der Fällungswert, mit dem man meist die koagulierende Wrkg. eines Elektrolyten kennzeichnet, ist allerdings nur ein Notbehelf. Die Best. der Koagulationsgeschwindigkeit selbst in ihrer Abhängigkeit von der Natur und Konzentration des Elektrolyten ist stets vorzuziehen. In dieser Richtung liegen bereits Verss. vor von PAINE (Kolloidchem. Beih. 4. 24; C. 1912. II. 2034) an Kupferoxyd- u. Hydroxydsolen u. von ISHIZAKA (Ztschr. f. physik. Ch. 83. 97; C. 1913. I. 2079), sowie FREUNDLICH u. ISHIZAKA (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 230; C. 1913. II. 935) an $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Solen. Da bei der Koagulation stets eine Adsorption des einen aktiven Ions des fällenden Elektrolyten eintritt, muß man die Koagulationsgeschwindigkeitskonstante statt auf die Gesamtkonzentration entweder auf die adsorbierte Menge des Anions oder auf die Gleichgewichtskonzentration in der Lsg. beziehen. Auch bei voller Berücksichtigung der Koagulationsgeschwindigkeit treten dieselben großen Unterschiede zwischen verschiedenartigen Ionen auf wie bei den Fällungswerten. Die Titrationswerte von HAUSER und LEWITE sind physikalisch weniger einfach definiert als die Fällungswerte des Vf., da während der Koagulation, bezw. Titration verschiedene Änderungen (Volumen, Konzentration) erfolgen; es ist kaum richtig, auf die Änderung der Konzentration während des Vers. Rücksicht zu nehmen, da es auf die Menge, weniger auf die Konzentration des zugesetzten Elektrolyten ankommt. Das Verf. von HAUSER u. LEWITE ist wohl geeignet, schnell den Charakter der Koagulation bei einem Sol oder zeitliche Veränderungen desselben festzustellen, und bedeutet einen Fortschritt gegenüber dem Titrationsverf. von LINDER u. PICTON (Journ. Chem. Soc. London 67. 63). (Kolloid-Zeitschrift 16. 36—39. Febr. [23/2.] Braunschweig.) GROSCHUFF.

Günther Schulze, *Die Ionendiffusion im Permutit und Natrolith*. Der Permutit, ein wasserhaltiges Natrium-Aluminumsilicat, ist imstande, sein Natrium im festen Zustande gegen andere Metalle auszutauschen. Durch genügend langes Schütteln des festen Permutits mit Silbernitratlsg. wird das gesamte Na durch Diffusion gegen Ag ausgetauscht. Demnach müssen also Na und Ag im Inneren des festen Permutits zu wandern vermögen. Versuche mit Ammoniak und mit Ammoniumsalzen zeigten, daß aus dem schwach dissoziierten NH_4OH nur sehr wenig NH_4 in den Permutit eindringt und dafür auch nur sehr wenig Na herausdiffundiert, während bei dem stark dissoziierten NH_4NO_3 die ausgetauschten Mengen recht beträchtlich sind. Das gleiche zeigte sich auch bei Versuchen mit stark und mit schwach dissoziierten Salzen des Hg und des Cd. Demnach ist der Austausch der Metalle beim Permutit ein Vorgang, für den die Ionenkonz. und nicht die Gesamtkonz. der Salze maßgebend sind.

Die Frage, ob hier Ionendiffusion vorliegt oder nicht, läßt sich durch Unters. des *elektrischen Leitvermögens des Permutits* entscheiden. Leitet er, so liegt Ionendiffusion vor. Bei 20° besitzt Natriumpermutit eine elektrische Leitfähigkeit von $6,53 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Silberpermutit eine solche von $4,48 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Hieraus berechnet sich die *Diffusionskonstante für Natriumpermutit* zu $D = 1,30 \cdot 10^{-8} \text{ qcm/sec}$, für *Silberpermutit* zu $D = 1,90 \cdot 10^{-8} \text{ qcm/sec}$.

Um die Diffusionskonstante aus Diffusionsversuchen zu bestimmen, mußte das *Porenvolumen des Permutits* gemessen werden. Zu diesem Zwecke wurden die Poren einer bestimmten Menge Permutits mit Na-, bezw. Ag-Nitrat durchtränkt u. nach Abspülen ausgelaugt, worauf die ausgelaugte Menge bestimmt wurde. Aus der gemessenen NaNO_3 -Menge u. der bekannten Konz. der Ausgangslsg. läßt sich das Porenvolumen berechnen, das sich in beiden Fällen zu 30% des Gesamtvolumens ergab. Es wurden dann Diffusionsversuche angestellt, indem Na-Permutit

bestimmte Zeiten hindurch mit AgNO_3 -Lsg. behandelt wurde. Der Quotient Silbermenge $\sqrt{\text{Zeit}}$ erwies sich in Übereinstimmung mit der Diffusionstheorie als konstant. Man erhält aus diesen Diffusionsversuchen dieselbe Diffusionskonstante wie aus Leitfähigkeitsmessungen, wenn man annimmt, daß die gesamte wirksame Oberfläche der Permutitkörner 9–10-mal so groß ist, wie die gleich großer, nicht poröser Kugeln. Die Diffusionskonstante eines untersuchten Stückes *Natrolith* ergab sich aus Diffusionsversuchen zu $D = 1,48 \cdot 10^{-10}$ qcm/sec. (Ztschr. f. physik. Chem. 89. 168–78. 22/12. [13/7.] 1914. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) MEYER.

Frank Powis, *Der Einfluß von Elektrolyten auf die Potentialdifferenz an der Öl-Wassergrenzfläche einer Ölemulsion und an einer Glas-Wassergrenzfläche.* Die verwendeten Lsgg. wurden durch zweitägiges Schütteln von 1 l W. mit 15 Tropfen besonders reinem Zylinderöl dargestellt. Die mittlere Leitfähigkeit dieser Emulsion betrug $3-4,5 \cdot 10^{-6}$ reziproke Ohm. Die Potentialbestimmung wurde nach ELLIS (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 597; C. 1913. I. 91) ausgeführt, indem die Bewegung der Öltröpfchen in der Emulsion, die sich auf einem Objektträger zwischen zwei Platinelektroden befindet, mikroskopisch beobachtet wird. Das Potential an der Oberfläche erhält man aus den beobachteten Geschwindigkeiten mittels der Formeln:

$$e_{\text{Öl-Wasser}} = \frac{4\pi \cdot \eta \cdot V}{H \cdot D} \quad \text{und} \quad e_{\text{Glas-Wasser}} = \frac{4\pi \cdot \eta \cdot W}{H \cdot D},$$
 wo e das Potential an der Grenzfläche in elektrostatischen Einheiten, η die Viscosität des Mediums, V und W die wahre Geschwindigkeit des Öls, bezw. des W. in cm pro Sekunde, H das Potentialgefälle in elektrostatischen Einheiten pro cm und D die Dielektrizitätskonstante des Mediums bedeutet. Bei Anwendung von Elektrolytsgg., die stärker als 5 millimolar sind, wurde wegen der Gasentwicklung an den Elektroden eine etwas abgeänderte Form des App. benutzt.

Die Potentialdifferenz an der Oberfläche in W. suspendierter kleiner Teilchen von besonders reinem Zylinderöl beträgt annähernd $-0,046$ Volt. Geringe Mengen von KCl erhöhen den negativen Wert, aber größere Mengen erniedrigen ihn. Alle Anionen in einer wss. Lsg., in der die Teilchen suspendiert sind, haben das Bestreben, die Potentialdifferenz negativ zu machen, und alle Kationen sind bestrebt, es positiv zu machen. In „reinem“ W. und bei kleinen Elektrolytkonz. herrscht der negative Effekt vor. Die Wrkg. sowohl der Anionen als auch der Kationen nimmt beträchtlich mit ihrer Wertigkeit zu. So zeigen die Konz. von KCl, BaCl_2 , AlCl_3 und ThCl_4 , die notwendig sind, um das Potential auf Null zu bringen, eine starke Abnahme in der angegebenen Reihenfolge. Das positive Potential, das durch Zusatz einer genügend großen Menge von AlCl_3 oder ThCl_4 hervorgebracht wird, rührt nicht, wie in solchen Fällen bisher angenommen wurde, von der Gegenwart kolloidaler Hydroxyde her, sondern von der stark positiven Wrkg. des Al^{+++} - und Th^{++++} -Ions. Die untersuchten Elektrolyte üben einen sehr ähnlichen Einfluß auf die Potentialdifferenz an einer Glas-Wassergrenzfläche aus, ausgenommen, daß geringe Mengen von KCl und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ den für „reines“ W. gefundenen negativen Wert nicht zu erhöhen scheinen. Je geringer die Konz. der Ölteilchen ist, desto geringer ist die Elektrolytkonz., deren es zur Erreichung eines gegebenen Potentials bedarf. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 91–110. 24/11. [30/4.] 1914. Liverpool. MUSPRATT-Lab. f. Physik- u. Elektrochemie.) MEYER.

Frank Powis, *Der Einfluß der Zeit auf die Potentialdifferenz an der Oberfläche von in wässrigen Lösungen suspendierten Ölteilchen.* Es wurde die Potentialdifferenz zwischen den Öltröpfchen und dem W. einer Öl-W.-Emulsion nach der früher beschriebenen Methode (vgl. vorst. Ref.) bei Ggw. von Elektrolyten in ihrer Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Der Wert des Öl-W.-Potentials sinkt all-

mählich auf einen Gleichgewichtswert, und die Geschwindigkeit der Änderung nimmt mit der Annäherung an das Gleichgewicht ab. Setzt man zu einer reinen Öl-W.-Emulsion einen Elektrolyten hinzu, so ändert sich die Potentialdifferenz an der Grenzfläche augenblicklich bis zu einem Werte, der von der Konzentration des Elektrolyten abhängt. Darauf findet langsam eine weitere Änderung statt, bis Gleichgewicht erreicht ist. Diese langsame Änderung erweist sich nicht einfach als Fortsetzung des schnellen Vorganges. In Ggw. eines beständigen Elektrolyten, wie BaCl_2 , führt die langsame Änderung zu einem Werte, der sich anfänglich mit einer höheren Elektrolytenkonzentration eingestellt haben würde. Mit Stoffen wie AlCl_3 ist dagegen die langsame Änderung entgegengesetzt gerichtet, weil die zunehmende Hydrolyse den Ersatz der Al^{+++} -Ionen durch Hydroxyd bewirkt, und daher ist das Potential bestrebt, sich nach einem Werte zu verändern, der einer weniger konz. Lsg. entspricht. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 179—85. 22/12. [24/4.] 1914. Univ. Liverpool, MUSPRATT Lab. f. Physik u. Elektrochemie.) MEYER.

Frank Powis, *Die Beziehung zwischen der Beständigkeit einer Ölemulsion und der Potentialdifferenz an der Öl-Wassergrenzfläche und die Koagulation kolloider Suspensionen.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach verschiedenen Theorien werden kolloidal gelöste Stoffe und Suspensionen in dem Augenblicke ausgefällt, in dem das Grenzflächenpotential gleich Null wird, also im isoelektrischen Punkte, der durch gewisse Konzentrationen von Elektrolyten herbeigeführt werden kann. Verss. an Emulsionen von reinem Zylinderöl in W. unter Zusatz von verschiedenen Elektrolyten führten aber zu einem anderen Ergebnis. Wenn die Potentialdifferenz von in einer wss. Lsg. suspendierten Teilchen gereinigten Zylinderöls einen gewissen kritischen Wert überschreitet, der angenähert 0,030 Volt (positiv oder negativ) beträgt, so ist die Emulsion verhältnismäßig beständig. Wenn die Potentialdifferenz nicht so groß ist, so erfolgt eine Koagulation der suspendierten Öltröpfchen mit einer Geschwindigkeit, die für alle Werte des Potentials ungefähr die gleiche ist. Dieses Verhalten ist unvereinbar mit der Annahme, daß die Beständigkeit kontinuierlich mit dem Potential abnimmt und so beim isoelektrischen Punkte sehr klein wird. Die relativen Konzentrationen der benutzten Salze ThCl_4 , AlCl_3 , BaCl_2 und KCl , die erforderlich sind, um ein Potential von $-0,030$ Volt zu erzeugen, liegen denen, die notwendig sind, um „rasche Koagulation“ zu bewirken, sehr viel näher als diejenigen, die das Potential Null hervorbringen. Wenn Koagulation stattfindet, so fließen die meisten Teilchen nicht zusammen, sondern sammeln sich nur zu Gruppen an. Die Theorie eines kritischen Potentials, oberhalb dessen eine kolloide Lsg. beständig, unterhalb dessen sie aber unbeständig ist, steht in Übereinstimmung mit den meisten der hinsichtlich der Beständigkeit kolloider Lsgg. bekannten Tatsachen und erklärt viele, die nicht in befriedigender Übereinstimmung mit der Theorie des isoelektrischen Punktes stehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 186—212. 22/12. [24/4.] 1914. Univ. Liverpool, MUSPRATT Lab. f. Physik u. Elektrochemie.) MEYER.

J. A. Pollock, *Die Natur der großen Ionen in der Luft.* Die von LANGEVIN entdeckten großen Ionen in der Luft besitzen eine Beweglichkeit, die bei konstantem Atmosphärendruck nur eine Funktion der Luftfeuchtigkeit ist. Bei einer Feuchtigkeit von 4% ist die Beweglichkeit $\frac{1}{1250}$; sie ändert sich bis $\frac{1}{5440}$ bei Sättigungsdruck. In staubfreier Luft kommen keine großen Ionen vor. Die Größenordnung des Durchmessers eines großen Ions berechnet sich, je nach den atmosphärischen Bedingungen, zu $3-4 \times 10^{-7}$ cm. (Philos. Magazine [6] 29. 514—26. April 1915. [25/11. 1914.] Sidney. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

O. W. Richardson und F. J. Rogers, *Die lichtelektrische Wirkung. III.* (II. Mitteilung: COMPTON, RICHARDSON, Philos. Magazine [6] 26. 549; C. 1913. II.

1644.) Vff. haben die früher mitgeteilten Werte für die relative *photoelektrische Empfindlichkeit* der Metalle Platin, Aluminium, Natrium, Caesium auf absolute Werte reduziert. Sie stellen fest, daß von den untersuchten Metallen *Caesium*, ähnlich wie *Platin*, photoelektrisch viel weniger wirksam ist als Aluminium und Natrium. Dieses in Anbetracht des stark positiven Charakters des Cs überraschende Ergebnis läßt sich durch die Annahme erklären, daß das für die Verss. benutzte Cs schon vor Beginn der Messungen stark ermüdet war. Die von POHL u. PRINGSHEIM erhaltenen typischen Kurven (vgl. Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 15. 111. 173. 431) entsprechen einem Zustand von weniger weit vorgeschrittener Ermüdung. (Philos. Magazine [6] 29. 618—23. April. London. Univ. King's Coll. u. Stanford Univ. California.)

BUGGE.

George Jaffé, *Berichtigung zu der Arbeit: Zur Theorie der Lichtabsorption in Metallen und Nichtleitern.* (Vgl. S. 188.) Die Arbeit von ENSKOG (Ann. der Physik [4] 38. 731; C. 1912. II. 671), sowie einige andere, die sich mit der früheren Arbeit des Vfs. berühren, waren ihm entgangen. (Ann. der Physik [4] 46. 984—86. 20/4. 1915. [19/12. 1914.] Leipzig.)

BYK.

Franz Strieder, *Über den Einfluß der Röntgenstrahlen auf die Kondensation des Wasserdampfes nach Versuchen von C. Leibfried und O. Conrad.* (Marburger Inauguraldissertationen 1914 und 1915.) Kondensation von H_2O -Dampf an Ionen kann im allgemeinen nur jenseits der sogenannten „Ionengrenze“, d. h. für mindestens vierfache Übersättigung des Gases mit W. eintreten. Neben den größeren, schnell nach unten sinkenden Kondensationströpfchen bildet sich in gewissen Fällen ein feinerer, längere Zeit beständiger, blauer Nebel, dessen Kerne bei Ionisierung durch ultraviolettes Licht aus H_2O_2 bestehen.

Leibfried verwandte Röntgenstrahlen als Ionisator, und zwar eine Intensivstromröhre mit Regeneriervorrichtung, die zur Ablendung der überflüssigen Strahlen in einem mit Pb-Blech ausgeschlagenen Holzkasten untergebracht war. Die Nebelbildung wurde durch Entspannung des feuchten Gases bewirkt. Bei Röntgenbestrahlung von Luft treten Kerne für Kondensation unter der Ionengrenze auf. Bei länger dauernder Bestrahlung sinkt der erforderliche Grad der Übersättigung bis zu einem Grenzwert. In völlig O_2 -freiem H_2 tritt keine Kondensation unterhalb der Ionengrenze ein. Durch Röntgenbestrahlung von Luft können Kerne des blauen Nebels entstehen, und zwar unterhalb der Ionengrenze.

Conrad setzte die vorangehenden Verss. fort, um zu sehen, ob sich die für Nebelbildung durch Röntgenstrahlen erforderliche Übersättigung bis auf Null herunterdrücken läßt, d. h. ob hier schließlich freiwillige Kondensation eintritt. Er benutzte ein Kondensationsgefäß, in dem er mit einer einmal eingefüllten Gasmenge beliebig viele Verss. machen konnte, da Nebelgefäß und Vakuum voneinander getrennt waren. Wurde Luft mittels $CaCl_2$ und Wattefilter möglichst kernfrei gemacht und durch Entspannungen über der Ionengrenze von allen Kernen befreit, so trat doch unterhalb der Ionengrenze durch Röntgenstrahlen wieder Kondensation ein. Durch Erhöhung der Bestrahlungsdauer läßt sich bei genügend intensiver Bestrahlung die freiwillige Kondensation erreichen. Die Kurven, die die Übersättigung als Funktion der Bestrahlungsdauer darstellen, ergeben für die Dauer Null extrapoliert die der Ionengrenze entsprechende Übersättigung. In reinem O_2 entstehen Kerne der freiwilligen Kondensation leichter als in Luft. In reinem N_2 ist kein blauer Nebel und keine freiwillige Kondensation zu erhalten.

Nach den Verss. ist das Entstehen des blauen Nebels durch Röntgenstrahlen an die Existenz von O_2 gebunden. Nachdem für die durch ultraviolettes Licht hervorgerufenen Kerne des blauen Nebels H_2O_2 als Kernsubstanz chemisch nach-

gewiesen ist, darf man bei Röntgenstrahlen H_2O , ebenfalls als Kernsubstanz ansehen. Für die Gleichartigkeit in beiden Fällen spricht auch ein Vers. von Conrad, wonach bei sukzessiver Anwendung von ultravioletem Licht und Röntgenstrahlen als Ionisatoren die Reihenfolge gleichgültig ist. (Ann. der Physik [4] 46. 987 bis 1008. 20/4. [10/3.] Physikal. Inst. d. Univ. Marburg i. H.)

Byk.

Albert Parker, *Die Flammengeschwindigkeiten in Gemischen von Methan und Luft*. Teil II. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 105. 2150; C. 1914. II. 1421). Die Kritik von WHEELER (S. 245) ist unberechtigt, da es gerade der Zweck der früheren Unters. war, den Einfluß der Rohrwandungen auf die Flammengeschwindigkeit festzustellen. Jetzt wurden Röhren verschiedener Weite benutzt, wobei sich eine erhebliche Zunahme der Flammengeschwindigkeit in Gemischen von *Methan und Luft* bei wachsendem Röhrendurchmesser ergab. Für Gemische mit 10% CH_4 , in denen ungefähr die größte Geschwindigkeit auftritt, dürfte der Grenzwert des Durchmessers nicht viel über 20 cm liegen, doch wäre in einer solchen Röhre die Geschwindigkeit nur um 1% größer als in einer Röhre mit 15 cm Weite. Die gemessene Geschwindigkeit war bei 1,25 cm Rohrweite 52 cm/sec, bei 17,5 cm Weite 108 cm/sec. Die Art der Zündung hat einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Flamme; anscheinend gibt ein Funke stets eine zu große Anfangsgeschwindigkeit. (Journ. Chem. Soc. London 107. 328—37. März. [8/2.] Birmingham. Univ.)

FRANZ.

E. Beckmann und O. Liesche, *Ebullioskopisches Verhalten von Lösungsmitteln bei verschiedenen Drucken*. III. *Anilin, Phenol, Naphthalin, Diphenyl*. Bei der Ausdehnung der ebullioskopischen Versuche unter verschiedenen Drucken (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 419; C. 1914. II. 1380) auf höhere Temp. wurden zunächst *Anilin und Phenol* einer genaueren Kontrolle unterworfen, da diese beiden Lösungsmittel in ihrem Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit aufweisen. Auch bei verminderten Drucken liegen die ebullioskopischen Konstanten einander ziemlich nahe. Gegenüber den mit gelöster Substanz ermittelten Werten zeigen nur die Werte der WALDENSchen Formel eine sehr beträchtliche Abweichung, welche beim Phenol erheblich größer ist als beim Anilin. Dies entspricht einem stärkeren Assoziationsgrad beim Phenol. Es deutet aber manches darauf hin, daß auch das Anilin nicht im strengen Sinne normal ist und gegebenenfalls ebenfalls, wenn auch schwächer assoziiert ist. *Naphthalin und Diphenyl* wurden weniger ausführlich behandelt. Die mit gelöster Substanz ermittelten Werte geben befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie.

Auch bei diesen hochsiedenden Lösungsmitteln hat sich die Berechnung der ebullioskopischen Konstanten aus den kritischen Daten nach den kürzlich aufgestellten Formeln als brauchbar erwiesen. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 111—24. 24/11. [17/7.] 1914. Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Institut f. Chemie.) MEYER.

Anorganische Chemie.

P. W. Bridgman, *Nochmals die Frage des unbeständigen Eises*. Bemerkungen zu einer kritischen Betrachtung G. TAMMANNs (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 57; C. 1914. II. 684) über den experimentellen Nachweis von unbeständigen Eisvarietäten. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 252—53. 22/12. [14/11.] 1914. Cambridge. Mass. HARVARD Univ. Physik. Lab.)

MEYER.

Bengt Beckman, *Über den Einfluß des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit bei Tellur*. (Vgl. S. 780.) Vf. bestimmt den Druckkoeffizienten der elektrischen

Leitfähigkeit von Te für Te-Präparate von verschiedenem Leitvermögen. Solche erhält man durch Kühlung von geschmolzenem Te mit verschiedenen Geschwindigkeiten. Der Druckkoeffizient wächst mit steigendem spezifischen Widerstand des Präparates. (Ann. der Physik [4] 46. 931—40. 20/4. [8/2.] Upsala. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

A. O. Rankine, *Über die Viscosität des Joddampfes*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. 88. 575; C. 1913. II. 925.) Die bei Br_2 angewandte Methode wird wegen der geringeren Beweglichkeit des fl. J_2 etwas modifiziert. In absol. Maße wurden für die Reibungskoeffizienten η die Werte bei den Celsiusstemp. T erhalten:

T	η	T	η
124,0	1,843	205,4	2,198
170,0	2,038	247,1	2,397

Aus η läßt sich die gastheoretische Konstante C von SUTHERLAND berechnen, die den Einfluß der Anziehung der Moleküle mißt. Ist T_c die absol. kritische Temp. von J_2 , so ist $T_c/C = 1,32$, während das gleiche Verhältnis für Cl_2 1,28, für Br_2 1,25, d. h. sehr nahezu das gleiche ist. Berechnet man durch Extrapolation den Reibungskoeffizienten für die kritische Temp. η_c , so ist, wenn A das At.-Gew. bedeutet, $\eta_c^2/A = 1,01 \cdot 10^{-9}$, d. h. praktisch gleich demselben Ausdruck für Cl_2 u. und Br_2 . Für die Halogene herrschen somit ähnliche Gesetzmäßigkeiten wie für die Edelgase (vgl. Philos. Magazine [6] 21. 45; C. 1911. I. 626). (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 91. 201—8. 1/3. [15/1.] University College. London.) BYK.

F. A. H. Schreinemakers und Fr. W. C. de Baat, *Verbindungen des Arsenigsäureanhydrids*. Vff. untersuchten das System: $\text{Wasser-As}_2\text{O}_3\text{-NH}_3$ bei 30° . Bei dieser Temp. tritt das Salz NH_4AsO_3 auf; die Existenz des Salzes $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_3$ ist nicht ausgeschlossen. Die Ergebnisse der Unters. sind tabellarisch und graphisch dargestellt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 23. 1097—1100. 13/3. Leiden. Anorgan.-chem. Lab.) SCHÖNFELD.

de Forcrand, *Über ein Hydrat von Arsenwasserstoff*. AsH_3 wurde nach der Methode von FONZES-DIACON (C. r. d. l'Acad. des sciences 130. 1314; C. 1900. II. 19) fast rein erhalten, mit einigen Tropfen W. in den CAILLETETSchen App. gebracht und komprimiert, worauf nach einer plötzlichen Unterbrechung und Erneuerung des Druckes zwischen 0 u. $+28,2^\circ$ Krystalle erschienen, welche beliebig haltbar waren unter dem der Dissoziationsspannung des Hydrates entsprechenden, mit der Temp. wachsenden Druck (17,5 Atmosphären bei $28,2^\circ$). Über $28,2^\circ$ (z. B. bei 29°) zerfällt das Hydrat und bildet sich selbst unter einem Druck von 30 bis 40 Atmosphären nicht wieder. Einen ähnlichen kritischen Zersetzungspunkt haben alle Gashydrate. Bei 0° wurde die Dissoziationsspannung zu 0,806 Atmosphären bestimmt. Die Formel des Hydrates ist $\text{AsH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 467—70. [12/4.*]) ERZOLD.

A. C. G. Egerton, *Die Analyse der Gase nach Durchtritt elektrischer Entladungen*. Nach COLLIE und PATTERSON (Journ. Chem. Soc. London 103. 419; C. 1913. I. 2092) soll bei Durchgang elektrischer Entladungen aus reinem H_2 durch Transmutation Ne und He entstehen. Zur Nachprüfung dieser Ergebnisse hat Vf. mit Abänderung der Formen der elektrischen Entladung, und zwar mit drei verschiedenen Spulen, drei verschiedenen Unterbrechern, mit Entladungsröhren verschiedener Form und Größe gearbeitet, sowie mit Pd, Pt, Al-Elektroden verschie-

dener Form und Größe. Die Analyse des Gasinhaltes wurde ebenfalls in der verschiedensten Weise vorgenommen. Aber in keinem Falle konnte die B. von Ne oder He konstatiert werden. Was die theoretische Aussicht ihrer Entstehung aus H_2 betrifft, so zeigt Vf., daß sie wegen der Größe der nach dem Relativitätsprinzip aufzuwendenden Energie, sowie der geringen Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens der 4 H-Atome, die ein He-Atom bilden müßten, sehr gering ist. Eher könnte man an die Entstehung der Edelgase durch Abbau der Elektroden-substanzen von hohem At.-Gew. denken. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 91. 180—89. 1/3. 1915. [10/6. 1914.] BYK.

Theodore W. Richards und Marshall W. Cox, *Die Reinheit von geschmolzenem Lithiumperchlorat und ihre Beziehung zu dem Atomgewicht des Silbers.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 91. 320—32. — C. 1914. II. 1184.) GROSCHUFF.

Hans Küstner, *Die Rolle von Gasen bei dem lichtelektrischen Verhalten des Zinks.* (Gekürzte Leipziger Dissertation.) (Vgl. Physikal. Ztschr. 15. 68; C. 1914. I. 605.) Nachzutragen ist: Bei einem Druck reaktionsfähiger Gase von 5×10^{-7} mm Hg wurde ein starker lichtelektrischer Strom beobachtet; bei dem mehrtausendfachen Drucke neutraler Gase blieb derselbe aus. Dieser Umstand spricht gegen die Theorie, die den lichtelektrischen Effekt mit der D.E. des Gases in Verbindung setzt, da nach dieser nur in absol. Vakuum der lichtelektrische Strom Null werden kann. Hiergegen spricht auch die Beobachtung, daß der Strom an der frischgeschabten Zn-Oberfläche nicht anstieg, nachdem der Druck in der Zelle durch Zufuhr von H_2 auf mehr als das 16-fache erhöht worden war. Ermüdung u. Erholung verlaufen auch in den Gebieten stärkster Stromänderung im Vakuum unabhängig von der Belichtung. (Ann. der Physik [4] 46. 893—930. 20/4. [16/2.] Leipzig. Theor.-Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

M. Centnerszwer und Js. Sachs, *Lösungsgeschwindigkeit der Metalle in Säuren.* II. *Lösungsgeschwindigkeit einiger Zink-Kupfer-Legierungen in Salzsäure.* Im Anschluß an die Unters. über die Lösungsgeschwindigkeit des reinen Zinks (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 692; C. 1914. II. 609) wurden Lösungsversuche an Zinklegierungen mit einem Gehalte von 0,51 bis 9,75% Kupfer ausgeführt. Es wurde das Volumen des entwickelten Wasserstoffes gemessen und daraus die Lösungsgeschwindigkeit in einem bestimmten Zeitintervall berechnet. Es ergab sich, daß die Zn-Cu-Legierungen bei ihrer Auflösung in verd. Salzsäure eine Induktionsperiode zeigen, welche jedoch bedeutend kürzer ist, als die bei der Auflösung des reinen Zn beobachtete. Die nach BOGUSKI berechnete Geschwindigkeitskonstante fällt nach dem Ablauf der Induktionsperiode zunächst rasch ab; später erreicht sie einen Grenzwert. Die Lösungsgeschwindigkeit vermindert sich mit steigendem Cu-Gehalte. Angeätzte und dadurch aktivierte Platten der Zn-Cu-Legierungen zeigen einen regelmäßigen Verlauf der Auflösung und folgen dem Gesetze von BOGUSKI. Langsam abgekühlte Legierungen haben eine längere Induktionsperiode, aber eine größere Lösungsgeschwindigkeit als rasch gekühlte. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 213—29. 22/12. [7/7.] 1914. Riga. Physik.-Chem. Lab. des Polytechn. Inst.) MEYER.

Arne Westgren, *Bestimmung der Diffusion, der Fallgeschwindigkeit und des Sedimentationsgleichgewichts der Teilchen in Selen- und Goldhydrosohlen.* Die Grundannahme für die Formeln der Brownschen Bewegung — die Unabhängigkeit des durchschnittlichen Betrags der kinetischen Energie eines Teilchens in einer kolloidalen Lsg. von seiner Masse — ist bisher noch nicht einwandfrei als richtig nachgewiesen worden, weil die Feststellung der Teilchengröße der untersuchten Sole

bisher unzuverlässig war. Am geeignetsten zur Feststellung der Teilchengröße erscheinen die Diffusion und die Fallgeschwindigkeit der Teilchen. Es werden im Anschluß an EINSTEIN, v. SMOLUCHOWSKI u. a. die Gleichungen für die Teilchenverteilung eines bis zum Gleichgewichte sedimentierten gleichförmigen Soles, für die Diffusionsgeschwindigkeit und die Fallgeschwindigkeit dieser Teilchen entwickelt und an einigen Selen- und Goldsolen zu prüfen versucht.

Nach einer der PERRINSchen sehr ähnlichen Methode wurde die Teilchenverteilung einiger bis zum Gleichgewichte sedimentierten Gold- und Selensole festgestellt. Durch Zentrifugieren wurden die Teilchen an der geradlinigen Begrenzung einer mkr. Kammer orientiert und dann die durch Diffusion bewirkte Verteilung derselben nach einer Zeit τ bestimmt. Für diese Verteilung wurde folgende

Formel aufgestellt: $\tau \frac{\lg \frac{\nu_1}{\nu_2}}{x_2^2 - x_1^2} = \frac{Nf}{4RT}$, wo ν_1 und ν_2 die Teilchenkonz. in den Abständen x_1 und x_2 der geradlinigen Kante sind, und N die AVOGADROsche Konstante, f den Reibungswiderstand, R die Gaskonstante und T die abs. Temp. bedeuten.

Die Fallgeschwindigkeit wurde nach zwei verschiedenen Methoden ermittelt; teils durch Feststellung der in einer vertikalgestellten, möglichst planparallelen Kuvette in einer gewissen Zeit sedimentierten Zahl der Teilchen, die einem Teilchenkonzentrations-Höhendiagramm graphisch entnommen wurde, teils durch direkte Beobachtung der Verschiebung einer wie bei der Diffusion durch Zentrifugieren zusammengepreßten Menge von Teilchen in einem mkr. Präparat.

Aus den Versuchsergebnissen wurden folgende Sätze gefolgert: Die EINSTEINschen Formeln erwiesen sich für die BROWNSche Bewegung der Teilchen in den untersuchten Solen als streng gültig. Der durchschnittliche Wert der kinetischen Energie eines Teilchens scheint von seiner Masse ganz unabhängig zu sein. Das *Stokesche Gesetz* stellte sich innerhalb der Versuchsfehler, die auf etwa 5% geschätzt werden, als gültig heraus. Der aus den zuverlässigsten Werten ermittelte Wert der AVOGADROschen Konstanten betrug $N = (60,6 \pm 2,0) \cdot 10^{22}$, in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem MILLIKANSchen Werte $(60,6 \pm 0,1) \cdot 10^{22}$. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 63—90. 24/11. [23/6.] 1914. Upsala. Chem. Univ.-Lab.) MEYER.

Organische Chemie.

O. Bailly, *Über die Konstitution der Glycerophosphorsäure des Lecithins*. (Vgl. GRIMBERT u. BAILLY S. 878.) Durch alkal. Hydrolyse von 100 g möglichst reinen *Eierlecithins* wurden 23,25 (Theorie: 26,13) g Calciumglycerophosphat erhalten, welches sich als das Ca-Salz eines Monoesters erwies. Bei der Unters. des in das Na-Salz verwandelten Prod. nach der l. c. angegebenen Methode ergab es sich, daß in Übereinstimmung mit der Ansicht von FOURNEAU u. PIETRE das Eierlecithin ein Gemisch von mindestens 2 Isomeren ist, in welchem das β -Lecithin, $\text{OH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$, vorherrscht, während das α -Lecithin, $\text{OH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, nur etwa 25% ausmacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 395—98. [29/3.*]) DÜSTERBEHN.

E. Beckmann und O. Faust, *Die Dampfspannung der Aceton-Chloroformgemische in Abhängigkeit von der Temperatur*. Beitrag zur Kenntnis der Assoziation des Acetons. Es wurden unter Benutzung des Druckregulators von E. BECKMANN und O. LIESCHE (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 13; C. 1914 II. 677) die Dampfdruckkurven des binären Systems Aceton-Chloroform bei 55,10° bei 40,40° u. bei 28,15°

bestimmt. Der Manostat in Verb. mit einer besonderen Form eines Siedegeßes erwies sich als besonders geeignet zur genauen Dampfdruckmessung binärer Fl.-Gemische. Die Analyse der Fl.-Gemische erfolgte auf optischem Wege mittels des verbesserten PULFRICH'schen Refraktometers bis auf 0,25%. Die Form der beobachteten Dampfdruckkurven zeigt den typischen Verlauf der Dampfdruckkurven von binären Gemischen, bei denen die Bestandteile eine Verb. miteinander eingehen. Mit Hilfe der DOLEZALEK'schen Theorie wird die Gleichgewichtskonstante zwischen dieser Verb. und ihren Bestandteilen berechnet bei 55,10° zu $K = 1,03$, bei 40,40° zu 1,33 und bei 28,15° zu 1,53. Außerdem ergibt sich aber als sehr wahrscheinlich, daß das Aceton bei tieferen Temp. merklich assoziiert ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 235—46. 22/12. [18/7.] 1914. Berlin-Dahlem. Kaiser-WILHELM Inst. für Chemie.) MEYER.

E. Beckmann und O. Faust, *Molekulargewichtsbestimmungen von Aceton in gefrierendem Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform*. Aus der vorhergehenden Unters. (vgl. vorst. Ref.) schien hervorzugehen, daß das Aceton nach den Dampfdruckmessungen an Aceton-Chloroformgemischen nicht normales Molekulargewicht hat, sondern assoziiert ist. Diese Assoziation sollte auch bei tieferen Temp., bei denen sie in verstärktem Maße auftreten muß, nachgewiesen werden. Es wurde daher das Molekulargewicht des Acetons in gefrierendem Tetrachlorkohlenstoff bis zu einer Konz. von 3 Gewichtsprozenten Aceton bestimmt. Während die Extrapolation auf die Konz. Null für Aceton normales Molekulargewicht ergibt, zeigt sich mit zunehmender Konz. des Acetons auch eine zunehmende Assoziation, wie sie auf anderem Wege auch schon festgestellt worden ist.

Weiter wurde die *Gefrierpunktskonstante des Chloroforms* durch Bestst. mit Äthyläther u. Toluol neu bestimmt und ergab übereinstimmend den Wert 49,0 bei beiden Stoffen. Die darauf vorgenommene Molekulargewichtsbest. von Aceton in gefrierendem Chloroform ergab, daß auch bei der tiefen Temp. von -65° die B. der Verb. zwischen Aceton und Chloroform sofort beim Mischen der beiden Bestandteile vor sich geht. (Ztschr. für physik. Ch. 89. 247—51. 22/12. [18/7.] 1914. Berlin-Dahlem. Kaiser-WILHELM-Inst. für Chemie.) MEYER.

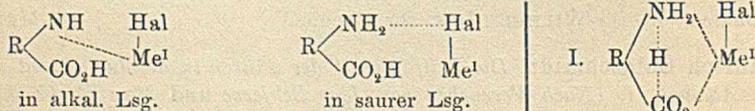
Heinrich Goldschmidt, *Die Leitfähigkeit der Säuren in absolutem und wasserhaltigem Alkohol. I.* (Nach Versuchen von Jens Schjerve und Max E. Feigl.) Der Inhalt dieser Unters. ist bereits in einem Vortrage der BUNSEN-Gesellschaft (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 473; C. 1914. II. 1097) mitgeteilt worden. (Ztschr. für physik. Ch. 89. 129—44. 22/12. [13/7.] 1914. Kristiania. Chem. Univ.-Lab.) MEYER.

Hugo Dubovitz, *Die katalytische Hydrierung von Fettsäuren im Laboratorium*. Es wird eine Versuchsanordnung besprochen, die es ermöglicht, die katalytische Hydrierung von Fettsäuren im Laboratorium vorzunehmen. Der mit As-freiem Zn entwickelte H passiert ein Lamingemisch (Sägemehl statt Kieselgur), eine Lsg. von Dichromat u. H_2SO_4 , Natronlauge, ein Pd-haltiges Rohr u. konz. H_2SO_4 . Die Fettsäure befindet sich in einem Jenaer Kolben. Die Hydrierung erfolgt in einem 163 cm langen Rohr, welches den Katalysator enthält. Der Katalysator wird folgendermaßen bereitet. 50—60 g $Ni(NO_3)_2$ werden in h. W. gel.; zur h. Lsg. gibt man mit HCl gereinigten und geglühten Bimsstein, man verdampft die Lsg. und glüht in einer Nickelschale bis zum Verschwinden der HNO_2 - und HNO_3 -Rk. Sämtliche Verbindungsstücke des App. (vgl. Abb. im Original) müssen sorgfältig abgedichtet werden. Zum Abdichten der Pfropfen dient ein 10% Asche enthaltendes Celluloid, hergestellt durch Zugabe von 10% Kieselgur zur Acetonlsg. des aschenfreien Celluloids. Vor Beginn der Hydrierung wird die Fettsäure (Destillat Olein) bei 110° getrocknet. Zunächst wird auf 70 cm evakuiert, darauf wird H durchgeleitet; das

Vakuum muß die ganze Zeit erhalten bleiben. Die Reduktion des NiO im Rohre (Verbrennungsofen) beginnt im Vakuum schon unter 100°. Der Kolben wird auf freier Flamme auf über 270° erhitzt; der Katalysator wird während der Reduktion auf 300–350° erhitzt. Der Vf. weist darauf hin, daß die Dest. der Fettsäuren mit H eine prinzipiell neue Lsg. darstellt. Bisher ist zur Dest. von Fettsäuren ausschließlich Dampf verwendet worden. Dadurch, daß der zur Hydrierung verwendete H selbst durch die Fettsäuren getrieben wird, verringern sich die Destillationskosten sehr wesentlich. (Seifensieder-Ztg. 42. 304–6. 7/4. Budapest.) SCHÖNFELD.

G. Stadnikow, *Über den anormalen Verlauf der Grignardschen Reaktion.* Im Ref. auf S. 879 ist zu berichtigen: *Methylcyclohexanylacetat* wird gebildet durch Erhitzen von Jodmagnesiumalkoholat des β -Methylcyclohexanols mit Äthylacetat. SCHÖNFELD.

Fritz Ephraim, *Über die Natur der Nebenvalenzen. IX. Über den Einfluß der Stellung des Neutralteiles im Molekül auf seine Haftfestigkeit.* (Fortsetzung von EPHRAIM und JAHNSEN, S. 347.) Vergleichende Betrachtungen über komplexe Anionen führen den Vf. zu der Regel, daß bei gleichbleibendem Anion und wechselndem Kation die Stabilität durch solche Veränderungen erhöht wird, welche die Stabilität komplexer Kationen verringert. Bei gleichbleibendem Kation scheint bezüglich der *Stabilität komplexer Anionen* vielfach dieselbe Gesetzmäßigkeit wie bei den komplexen Kationen zu herrschen: je kleiner das Zentralatom, umso größer die Stabilität. Die entgegengesetzte Wrkg. des Atomvolumens des kationischen Bestandteiles auf die Beständigkeit des Komplexes im Anion, bezw. Kation ist ausgeprägt u. läßt sich zu Konstitutionsbest. anwenden. Für die von PFEIFFER beschriebenen *komplexen Verbb. von Neutralsalzen mit Aminosäuren* schlägt Vf. die Formel I. vor, wonach Metall und Carbonylwasserstoff sich in die Absättigung der NH₂- und CO₂-Gruppe teilen. Die Umkehrung der *Fällung von Aminosäuren (z. B. Eiweiß) durch Neutralsalzreihen* auf Zusatz von Säure- oder Alkalispuren läßt sich durch folgende Formulierungen erklären:



In alkal. Lsg. sind danach metallammoniakähnliche Verbb. vorhanden, in saurer dagegen komplexe Anionen.

Bei nichtionisierten Anlagerungsverbb. scheint ebenso wie bei komplexen Kationen die Beständigkeit mit der Verkleinerung des Kernes zuzunehmen. Diese Regel scheint auch für Verbb. zu gelten, die man gewöhnlich nicht als Komplexverbb. auffaßt, wie z. B. SO₂F₂ und SO₂J₂. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 624–29. 24/4. [18/3.] Bern. Anorgan. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Fritz Ephraim und Ernst Hochuli, *Über die Natur der Nebenvalenzen. X. Beständigkeitsgrenzen komplexer Anionen. II.* (Vgl. EPHRAIM, vorst. Ref. und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1828; C. 1914. II. 827.) Vf. prüften *saure Haloidsalze organischer Basen durch Tensionsmessungen* auf ihre *Temperaturbeständigkeit*. Saure Bromide sind, wenn überhaupt, nur wenig labiler als die sauren Chloride. Von den sauren Jodiden konnte nur eines für Tensionsmessungen genügend rein erhalten werden; der Dissoziationsdruck desselben war merklich höher als für das entsprechende Bromid und Chlorid.

Chloride. *p*-Joddimethylanilindihydrochlorid. HCl-Tension 350 mm bei 14°. — 1-Dimethylamino-3-nitro-2-brombenzol, C₈H₉N₂O₂Br (orangefarbene Nadeln, F. 94°).

Aus *m*-Nitrodimethylanilin in CS_2 durch Br_2 -Zusatz als orangebraunes HBr -Salz; bildet nur *Monohydrochlorid*, das bei 130° noch keine wesentliche Tension besitzt. — *Methylbenzylanilindihydrochlorid*. Beginnt gegen 37° zu schm. HCl -Tension 350 mm bei 42° (extrapoliert). — *Diamylanilindihydrochlorid* (teilweise fl.). HCl -Tension 350 mm bei 42° (extrapoliert). — *Dimethylanilindihydrochlorid*. Die Neubest. der HCl -Tension ergab 350 mm bei 51° . — *Pyridindihydrochlorid*. Die Neubest. der HCl -Tension ergab 350 mm bei 45° . — *Methylallylanilin*, *Dipropylanilin*, *1,3,4-Dimethylxylydin*, α -*Picolin* nehmen 2 u. mehr Mol. HCl auf, ohne zu krystallisieren. — *Piperidindihydrochlorid*. Beginnt bei ca. $38,5^\circ$ zu schm., ist aber erst bei 50° völlig fl.; HCl -Tension 350 mm bei $26,5^\circ$. — *Chinaldindihydrochlorid*. Beginnt bei 31° zu schm. HCl -Tension 350 mm bei 29° . — *Chinintrihydrochlorid*. Ähneln mehr einer festen, unterkühlten Schmelze als einem krystallisierten Stoff. HCl -Tension 350 mm bei 44° . — *Strychnintetrahydrochlorid*. HCl -Tension 350 mm bei $21,5^\circ$. — *Azobenzoldihydrochlorid* (ebenso wie das *Monohydrochlorid* weißlichorange). F. 64 bis 65° . HCl -Tension 350 mm bei 45° . — *Dimethylpyrondihydrochlorid*. Beginnt bei etwa 30° zu schm. HCl -Tension 315 mm bei 14° . — *Chinon* geht mit HCl in *Chlorhydrochinon* über, bildet aber ein schwarzes Zwischenprod., welches schon durch Erwärmen wieder in Chinon übergeht. HCl -Tension des unreinen Zwischenprod. 358 mm bei 150° . — *Acetanilidhydrochlorid* (mit 1 Mol. HCl). HCl -Tension 350 mm bei 98° .

Bromide. *Diäthylanilindihydrobromid*. Beginnt bei 35° zu schm.; bei 51° fast völlig fl.; HCl -Tension 350 mm bei $46,5^\circ$. — *Pyridindihydrobromid*. Beginnt bei 36° zu schm.; bei 53 – 54° völlig fl.; HCl -Tension 350 mm bei 40° . — *Chinolindihydrobromid*. HCl -Tension 350 mm bei $45,5^\circ$. — *Dimethylanilin*, *Dimethyltoluidin*, *Methylbenzylanilin* nehmen leicht 2 und mehr Mol. HBr auf, ohne zu krystallisieren.

Jodide. *Chinolindihydrojodid*. Bei 30° teilweise, bei 40° völlig geschmolzen. HCl -Tension 350 mm bei 32° . — *Diäthylanilindihydrojodid* (fl.). HCl -Tension 350 mm bei $<21^\circ$. — *Methylbenzylanilindihydrojodid*. Bei Zimmertemp. teilweise, bei 65° völlig fl.; HCl -Tension 350 mm bei $<48^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 629–37. 24/4. [18/3.] Bern. Anorgan. Lab. d. Univ.)

GROSCHUFF.

Fritz Ephraim und Edouard Bolle, *Über die Natur der Nebervalenzen.*

XI. *Ammoniakate des Zinks*. Die Haftfestigkeit des Neutralteiles in Verbb. wie $[\text{Me}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_x]_2\text{X}_2^{\text{I}}$ wird durch mindestens zwei sich superponierende Einflüsse bedingt, durch den Einfluß des kationischen Metalls und den des Anions (EPHRAIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3104; C. 1913. II. 2097). Da diese Einflüsse entgegengesetzt sind (EPHRAIM, vorst. Ref.), kann auch bei analog zusammengesetzten Verbb. ein Parallelismus verschwinden. Die Reihenfolge der Zerfallstemp. ist bei den Ammoniakaten des Zn eine andere als bei den des Ni . Die Beständigkeitsgrenzen liegen beim Zn bedeutend weniger (innerhalb 70°) als beim Ni (mehr als 200°) auseinander. — *Pentammine* finden sich überwiegend bei Salzen zweibasischer SS. nimmt man an, daß bei ihnen der Säurerest eine Koordinationsstelle besetzt, so ist die Koordinationszahl 6 auch bei den Pentamminen erfüllt und erklärlich, daß die Zerfallstendenzen der Pentammine und der Hexammine so nahe stehen.

Zinktetramminnitrat, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$, durch Einleiten von NH_3 -Gas in eine konz., wss. Lsg. von Zinknitrat in NH_3 bei Zimmertemp. (bei 0° scheidet sich ein anderes, vermutlich wasserhaltiges Ammoniakat ab). Absol. Dissoziationstemp. bei 760 mm Druck (im folgenden abgekürzt absol. Diss.-Temp.) 481° ; Bildungswärme nach der NERNST'Schen Formel (im folgenden Q) 17,6 Cal. — *Zinkhexamminnitrat*, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$, aus Tetrammin und NH_3 -Gas bei 0° . Absol. Diss.-Temp. 306° ; Q 10,7 Cal. — *Zinktriamminthiosulfat*, $\text{ZnS}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$. B. wie Tetramminnitrat;

erleidet beim Erwärmen unerwünschte Zers., wobei ein gelbes Sublimat auftritt. — *Zinkpentamminthiosulfat*, $\text{ZnS}_2\text{O}_6 \cdot 5\text{NH}_3$. Aus dem Triammin und NH_3 -Gas schon bei Zimmertemp. Absol. Diss.-Temp. 331° ; Q 11,7 Cal. — *Zinktetrammindithionat*, $\text{ZnS}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (absol. Diss.-Temp. 370° ; Q 13,0 Cal.), wurde statt der von RAMMELSBERG beschriebenen Verb. $\text{ZnS}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{NH}_3$ beim Abkühlen einer w. ammoniakalischen Lsg. von Zinkdithionat erhalten. Beim Erhitzen im NH_3 -Strom wird das W. ausgetrieben und bei Zimmertemp. NH_3 aufgenommen unter B. von *Zinkpentammindithionat*, $\text{ZnS}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{NH}_3$ (absol. Diss.-Temp. 343° ; Q 12,1 Cal.). — *Zinktriammintetrathionat*, $\text{ZnS}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{NH}_3$, aus der w. Lsg. von Zinktetraathionat in wss. NH_3 ; zers. sich beim Erwärmen unter B. eines gelben Sublimats. — *Zinkpentammintrithionat*, $\text{ZnS}_4\text{O}_6 \cdot 5\text{NH}_3$, aus dem Triammin und NH_3 . Absol. Diss.-Temp. 332° ; Q 11,7 Cal. — *Zinktriamminsulfat*, $\text{ZnSO}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, aus konz. Lsg. von ZnSO_3 in NH_3 auf Zusatz von alkoh. NH_3 . Absol. Diss.-Temp. 386° ; Q 13,8 Cal.

Zinkhexamminchlorid, $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Absol. Diss.-Temp. $332,5^\circ$; Q 11,7 Cal. — *Zinkhexamminbromid*, $\text{ZnBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Absol. Diss.-Temp. 337° ; Q 11,9 Cal. — *Zinkhexamminjodid*, $\text{ZnJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Absol. Diss.-Temp. 340° ; Q 12,0 Cal. — *Zinkhexamminperchlorat*, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Absol. Diss.-Temp. 314° ; Q 11,0 Cal. — *Zinknitrit* nimmt etwa 1 Mol. NH_3 auf; die Reindarst. eines Ammoniakats gelang nicht. — *Zinkpentamminformiat*, $\text{Zn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 5\text{NH}_3$. Absol. Diss.-Temp. $324,5^\circ$; Q 11,4 Cal. — *Zinkdiamminacetat*, $\text{Zn}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Absol. Diss.-Temp. $420,5^\circ$; Q 15,2 Cal. — *Zinkpentamminoxalat*, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{NH}_3$. Absol. Diss.-Temp. 294° ; Q 10,2 Cal. — *Zinkdiamminrhodanid*, $\text{Zn}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{NH}_3$, beim Eindunsten einer Lsg. von $\text{Zn}(\text{CNS})_2$ in konz. NH_3 . — *Zinktetramminrhodanid*, $\text{Zn}(\text{CNS})_2 \cdot 4\text{NH}_3$, aus dem Diammin und NH_3 -Gas bei Zimmertemp.; absol. Diss.-Temp. 361° ; Q 12,8 Cal. — *Zinkhexamminrhodanid*, $\text{Zn}(\text{CNS})_2 \cdot 6\text{NH}_3$, aus dem Tetrammin und NH_3 -Gas bei 0° . Absol. Diss.-Temp. 274° ; Q 9,5 Cal. — *Zinktetramminbenzoat*, $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3$, aus wasserfreiem Zinkbenzoat und NH_3 -Gas bei Zimmertemp. — *Zinkhexamminbenzoat*, $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2)_2 \cdot 6\text{NH}_3$, aus dem Tetrammin und NH_3 -Gas in einer Kältemischung. Absol. Diss.-Temp. 270° ; Q 9,3 Cal.

Anhang. *Über einige Kupfer-Ammoniakverbindungen*. Während die Ammoniakate des Ni sehr von den des Zn im Verhalten abweichen, sind die des Cu diesem sehr ähnlich. Die NH_3 -Tensionen der Halogenide geben nahe beieinander liegende Werte, und die NH_3 -Tensionen der Hexamminchlorate sind beträchtlich. Vf. teilen Tensionsbest. von *Cupritetramminacetat* (NH_3 -Tension 770 mm bei 78°) und *Cupripentamminoxalat* (NH_3 -Tension 665 mm bei 36°) mit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 638—48. 24/4. [18/3.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

A. Piva, *Einwirkung des Broms auf Kohlenoxyd*. In der Literatur finden sich die widersprechendsten Angaben darüber, ob durch direkte Vereinigung von Kohlenoxyd und Brom im Sonnenlicht *Kohlenoxydbromid*, COBr_2 , entsteht oder nicht. Vf. hat daher untersucht, unter welchen Bedingungen *Kohlenoxyd* und Brom miteinander reagieren. Es wurde zunächst festgestellt, daß im diffusen Licht eine Rk. zwischen den beiden genannten Stoffen in der Tat stattfindet. Die Menge der umgesetzten Stoffe wächst mit der Zeit, aber die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ziemlich schnell ab, so daß offenbar bald ein Grenzzustand erreicht wird. Die höchste in Rk. tretende Menge beträgt etwa 10% des vorhandenen Broms. In einer besonderen Versuchsreihe wurde festgestellt, daß die Mitwirkung des Lichtes unerlässlich ist. Im Dunkeln findet keine merkbare Rk. statt. Bei Verwendung von besonders sorgfältig gereinigtem Brom wird die Rk., wenn nicht ganz verhindert, so doch stark verlangsamt. Von den vorhandenen Verunreinigungen des Broms kann für diese Differenz nur das W. in Betracht kommen. Bei Zusatz von wachsenden Mengen H_2O steigt die Menge der in Rk. tretenden Gasmengen

immer weiter, so daß unter diesen Umständen eine bemerkbare Verminderung der Färbung beobachtet werden kann. Unter diesen Bedingungen findet sogar im Dunkeln eine gewisse Rk. statt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit auch bei möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit zwar sehr klein, aber nicht gleich Null wird, so muß die Möglichkeit der B. von *Kohlenoxybromid*, wenn auch in nur geringen Mengen, zugestanden werden. Eine Sicherheit in dieser Beziehung konnte nicht gewonnen werden, da kleine Spuren von Feuchtigkeit sich kaum ausschließen lassen. Möglicherweise ist das Kohlenoxybromid als Zwischenprodukt bei der Oxydation des Kohlenoxyds durch Brom und W. aufzufassen und entsteht immer nur in dem Maße, wie es wieder vom W. zerlegt wird. Die wirklichen Endprodd. der Rk. sind Bromwasserstoff und Kohlensäure. (Gazz. chim. ital. 45. I. 219—37. 18/3. [16/1.] Palermo. Inst. f. technolog. Chemie d. Arbeitsschule.) POSNER.

Walter Fuchs, Über Bromierung aromatischer Amine. Die Bromierung gestaltet sich in Eg.-Lsg. sehr einfach. Die Base wird in Eg. gel. und die Lsg. mit Eis gekühlt. Auch das Brom wird in Eg. gel. (in der Regel 50 g Br auf 200 cem Lsg.); diese Konzentration kann aber in allen Fällen, wo dies nicht ausdrücklich untersagt wird, ohne Nachteil stark erhöht werden, auch kann manchmal die Kühlung unterbleiben. Die Bromlsg. wird stets in berechneter Menge zutropfen oder einfließen gelassen. Will man den entstehenden HBr binden, so setzt man gepulvertes Na-Acetat oder, wenn Oxydationen zu befürchten sind, Ammoniumacetat zu. Gegen das Ende der Bromierung gibt man, wenn diese träger wird, entweder die Bromlsg. rascher zu oder trägt etwas reines oder essigsäures W. bis zur Entfärbung ein. Nach beendeter Bromierung fällt man mit W. aus. — In der m-Reihe und beim Anilin bilden sich besonders leicht Tri-, in der o- und p-Reihe Dibromderivate; in den beiden letzteren Reihen wird manchmal ein negativer Substituent (SO_3H , COOH) unter B. von s. Tribromanilin durch Brom ersetzt. Die B. bromärmerer Derivate läßt sich durch Herabsetzung der Konzentration der Bromlsg. und gute Kühlung erreichen, vor allem wenn sich in o-Stellung zur Aminogruppe ein saurer Substituent befindet. — Was den Ort der Substitution anlangt, so werden die H-Atome 4, 6 und 2 zur Aminogruppe nacheinander durch Brom ersetzt; B. von Isomeren ist niemals beobachtet worden. — Bei der Feststellung der Struktur spielt die Diazotierung eine Hauptrolle; die Diazotierung u. Reduktion der Diazolsg. gelingen sehr glatt nach dem Verf. von WITT.

Experimenteller Teil. *Methyl-4-dibrom-2,6-anilin*, erhalten aus p-Toluidin, wobei als direktes Reaktionsprod. das Bromhydrat entsteht. — *Amino-4-dibrom-3,5-acetanilid*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}_2\text{Br}_2$, aus p-Aminoacetanilid unter Zusatz von Ammoniumacetat, farblose Nadeln aus viel W. oder Bzl., F. 239° unter Zers., l. in Ä., wl. in Bzl. und A., swl. in h. W. Wird durch sd. HCl zum *Dibrom-3,5-p-phenylendiamin*, F. 138° , verseift, durch Diazotieren nach WITT in das *Dibrom-3,5-acetanilid*, F. 231° , verwandelt. — *Methyl-(amino-4-dibrom-3,5-phenyl)-keton*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ONBr}_2$, aus p-Aminoacetophenon, weiße, prismatische Krystalle aus A., F. 180° , ll. in Ä. und Bzl., l. in Eg., wl. in k. A., unl. in W. Phenylhydrazon, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Br}_2$, goldgelbe Nadeln, F. 146° unscharf, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W., läßt sich nicht ohne Zers. umkristallisieren. Bei der Diazotierung und Reduktion nach WITT entsteht *Dibrom-3,5-acetophenon*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{OBr}_2$, farblose Nadeln aus 50%ig. A., F. 66° , l. in A., Ä., Bzl., unl. in W., welches bei der Oxydation mit KMnO_4 in alkal. Lsg. in *Dibrom-3,5-benzoessäure*, F. 209° , übergeht. — *Sulfanilsäure* reagiert mit Brom in Eg.-Lsg. in der Kälte nur träge, in der Hitze unter B. von s. Tribromanilin. *Sulfanilsäurecamid* liefert dagegen bei der Bromierung *Amino-4-dibrom-3,5-benzolsulfosäure-1-amid*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}$, schmale Blättchen aus absol. A., F. 237° , ll. in Laugen, l. in h. konz. SS. u. h. absol. A., unl. in Ä., Bzl. und W., wird durch sd., 75%ig. H_2SO_4

zum *Dibrom-2,6-anilin* verseift. — *Äthyl-(amino-4-dibrom-3,5-phenyl)-äther*, $C_8H_9ONBr_2$, aus p-Phenetidin, lange Nadeln aus A., F. 79°, l. in Ä., A., Bzl., unl. in W., liefert bei der Diazotierung und darauffolgenden Reduktion *Dibrom-3,5-phenetol*.

Methyl-2-dibrom-4,6-anilin, erhalten aus o-Toluidin; als direktes Reaktionsprod. entsteht hier ebenfalls wie bei der p-Verb. das Bromhydrat. — *Amino-2-dibrom-3,5-benzaldehyd*, aus o-Aminobenzaldehyd, gelbe Krystallmasse, F. 110°, dürfte trotz des niedrigeren F. mit dem Prod. von BAMBERGER u. DEMUTH (F. 137° nach der Wasserdampfdest.) identisch sein. Liefert bei der Diazotierung u. darauffolgenden Reduktion *Dibrom-3,5-benzaldehyd*, F. 90°. — *Methyl-(amino-2-dibrom-3,5-phenyl)-keton*, $C_8H_9ONBr_2$, aus o-Aminoacetophenon, goldgelbe Stäbchen aus A., F. 130°, ll. in Ä. und Bzl., wl. in k. A., unl. in W., liefert bei der Diazotierung und darauffolgenden Reduktion *Dibrom-3,5-acetophenon*, F. 68°. — *Methyl-(amino-2-dibrom-3,5-phenyl)-äther*, aus o-Anisidin, gelbliches Öl. Chlorhydrat und Bromhydrat kristallisieren. Acetat, $C_8H_9ONBr_2$, prismatische Krystalle aus A., F. 145°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. Das Öl liefert bei der Diazotierung in alkoh. Lsg. *Dibrom-3,5-anisol*, F. 38°. Wird das Bromhydrat mit der zweifach theoretischen Menge Kaliummetabisulfit verrührt u. im übrigen nach WITT diazotiert und reduziert, so erhält man eine N-haltige Substanz, die aus verd. A. in Nadeln vom F. 86° kristallisiert, in A., Ä. und Bzl. l., in W. unl. ist. — *o-Aminophenol* lieferte bei der Bromierung ein hellbraunes, nicht krystallinisch zu erhaltendes Prod., in dem wahrscheinlich das Amino-2-dibrom-3,5-phenol von BAMBERGER enthalten ist.

Tribrom-2,4,6-anilin, F. 122°, aus Anilin; Kühlung unnötig. — *Methyl-3-tribrom-2,4,6-anilin*, F. 101°, aus m-Toluidin. — *Nitro-3-tribrom-2,4,6-anilin*, F. 102,5°, aus m-Nitranilin. — m-Phenylendiamin liefert bei der Bromierung eine tiefbraune, nicht rein zu erhaltende Substanz. — *Amino-3-tribrom-2,4,6-benzaldehyd*, aus m-Aminobenzaldehyd, schwach grünstichige Nadeln aus verd. A., F. 147°, l. in A., Ä., Bzl. Eg., unl. in W. Liefert bei der Diazotierung und darauffolgenden Reduktion s. *Tribrombenzaldehyd*, schwach gelbliche Nadeln, F. 99°; Oxim. $C_7H_4ONBr_3$, Nadeln aus verd. A., F. 175°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. — *Methyl-(amino-3-tribrom-2,4,6-phenyl)-keton*, $C_8H_8ONBr_3$, aus m-Aminoacetophenon. Prismen aus verd. A., F. 121°, l. in A., Ä., Bzl. u. Eg., unl. in W. Phenylhydrazon, $C_{14}H_{11}N_2Br_3$, breite, spießige Nadeln aus verd. A., F. 120°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. Das obige Keton liefert bei der Diazotierung nach WITT und der darauffolgenden Reduktion s. *Tribromacetophenon*, $C_8H_5OBr_3 = (CH_3 \cdot CO)^1 C_6H_2Br_3^{2,4,6}$, lichtempfindliche Nadeln und Schüppchen aus verd. A., F. 93,5°, l. in A., Ä. u. Bzl., unl. in W. In alkal. Lsg. wird das Tribromacetophenon durch $KMnO_4$ zur α -Ketosäure, $C_8H_5O_3Br_3 = (COOH \cdot CO)^1 C_6H_2Br_3^{2,4,6}$, farblose Nadeln aus angesäuertem W., F. 174°, ll. in den organischen Lösungsmitteln, oxydiert, welche letztere bei der Behandlung mit $KMnO_4$ in sd. schwefelsaurer Lsg. in die s. *Tribrombenzoesäure*, F. 186°, überging.

p-Bromanilin, aus 5 g Anilin, gel. in 25 ccm Eg. und 34 ccm Bromlsg. unter Eiskühlung, wobei pro Minute nicht mehr als 1—1,5 ccm Bromlsg. zutropfen darf, und Ausfällen mit Na-Acetat nach beendigter Rk., F. 66°. — *Nitro-3-brom-4-anilin*, aus 5 g m-Nitranilin, gel. in 75 ccm Eg. und 23 ccm Bromlsg. wie oben, goldgelbe Krystalle, F. 131°. Bromiert man diese Verb. in der gleichen Weise mit 1 Mol. Brom weiter, so kann man aus dem Reaktionsprod. das *Nitro-3-dibrom-4,6-anilin* in Form goldgelber Nadeln, F. 114—115°, leicht durch fraktionierte Krystallisation aus A. von den Beimengungen trennen. — *Nitro-2-brom-4-anilin*, erhalten aus o-Nitranilin wie die m-Verb., orangegelbe Nadeln aus stark verd. A., F. 111—112°. — *Brom-5-anthranilsäure*, durch Bromieren von Anthranilsäure in der für Anilin angegebenen Weise u. Umkrystallisieren des resultierenden Hydrobromids aus Na-Acetatlg., F. 221°. (Monatshefte f. Chemie 36. 113—41. Febr. u. März. Wien. II. Chem. Lab. d. Univ.)

August Albert, Über Thioamide. Thioamide aus Oxysäurenitrilen sind bisher noch nicht beschrieben worden. Schützt man die durch Blausäureanlagerung an Aldehyde u. Ketone mitentstandene Hydroxylgruppe von α -Oxysäurenitrilen durch einen Säurerest, beispielsweise durch eine Acetyl- oder Benzoylgruppe gegen die Einw. des Schwefelwasserstoffs, so addiert sich Schwefelwasserstoff in glatter Rk. an die ungesättigte Nitrilgruppe der α -Oxysäurenitrile an, man erhält aus Cyanhydrinen von Aldehyden Thioamide folgender Konstitution: $R \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)C(:S) \cdot NH_2$, wobei R aliphatischer oder aromatischer Natur sein kann. Der Schwefelwasserstoff lagert sich an acylierte α -Oxysäurenitrile bei Anwendung von alkoh. Schwefelammonium als Schwefelwasserstoff abspaltendes Mittel meist schon in der Kälte an. Enthalten jedoch die Oxynitrile gegen Schwefelammonium empfindliche Gruppen, beispielsweise eine Nitrogruppe, so wird besser mit Thioessigsäure oder mit thioessigsäurem Ammonium gearbeitet. Die meisten der so dargestellten Thioamide zeigen mit Benzophenonchlorid die für die Thioamide charakteristische blaue Farbreaktion.

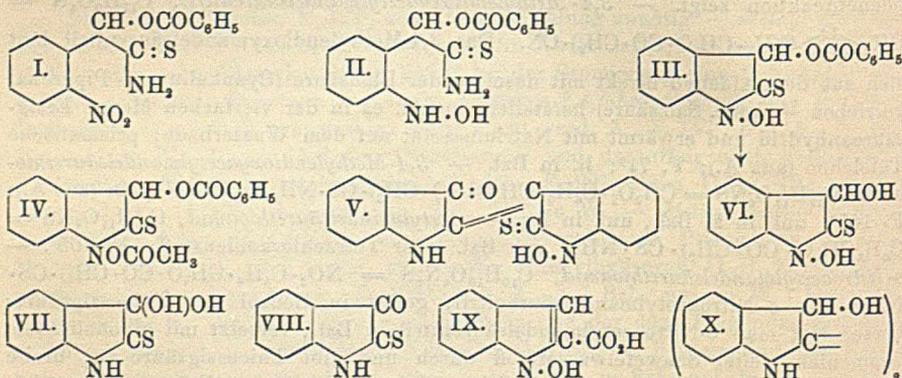
α -[Acetyloxy]-isobuttersäurethioamid, $C_6H_{11}O_4NS = (CH_3)_2C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$; acetyliertes Acetonycyanhydrin (Kp.₇₁₅ 180–181°) wird in Bzl. gelöst, die eisgekühlte Lsg. mit bei 0° gesättigtem alkoh. Ammoniak versetzt, und in die Lsg. wird Schwefelwasserstoff eingeleitet; farblose, kristallinische Blätter (aus Bzl.); F. 123°. In heißem W. ist das Thioamid l. und fällt beim Abkühlen kristallisiert wieder aus. Nebenbei entsteht ein schwach gelb gefärbtes Öl, das stark die Benzophenonreaktion zeigt. — 3,4-Methylenedioxyacetylmandelsäurenitril, $C_{11}H_9O_4N = CH_2 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown \end{matrix} C_6H_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$. Das 3,4-Methylenedioxymandelsäurenitril läßt

sich aus dem Aldehyd direkt mit naszierender Blausäure (Cyankalium + Piperonal verrieben + konz. Salzsäure) herstellen; man l. es in der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid und erwärmt mit Natriumacetat auf dem Wasserbade; prismatische Täfelchen (aus A.); F. 71°; ll. in Bzl. — 3,4-Methylenedioxyacetylmandelsäurethioamid, $C_{11}H_{11}O_4NS = CH_2O_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$; spitze Nadeln (aus A.); F. 145°; unl. in k. Bzl., unl. in Lg. — Acetylmandelsäurethioamid, $C_{10}H_{11}O_4NS = C_6H_5CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$; aus Bzl. oder Tetrachlorkohlenstoff; F. 105°. — o-Nitroacetylmandelsäurethioamid, $C_{10}H_9O_4N_2S = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$; aus o-Nitroacetylmandelsäurenitril, gelöst in Benzol mit Thioessigsäure; besser löst man o-Nitroacetylmandelsäurenitril in Bzl., versetzt mit alkoholischem Ammoniak, leitet Schwefelwasserstoff durch und gibt Thioessigsäure zu; breite Tafeln (aus A.); F. 145°. — In gleicher Weise wird aus o-Nitrobenzoylmandelsäurenitril o-Nitrobenzoylmandelsäurethioamid, $C_{15}H_{13}O_4N_2S = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CS \cdot NH_2$, dargestellt; regelmäßige, rechteckige, schmale Tafeln (aus Eg.); F. 173° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 470–73. 24/4. [12/3.] Chem.-techn. Lab. Techn. Hochschule München.) BLOCH.

August Albert, Thioindolderivate. Eine Synthese des Indirubins. Schwefelhaltige indigoide Farbstoffe. I. Es wurde versucht, das o-Nitrobenzoylmandelsäurethioamid (I.; vgl. vorstehendes Ref.) zu reduzieren, um unter Ringschluß zu einem schwefelhaltigen, bisher unbekanntem Indolderivat zu gelangen. Die Reduktion der Nitrogruppe im gewünschten Sinne erfolgt ungemein leicht, wenn man an Stelle von Thioessigsäure als Schwefelwasserstoff abspaltendes Mittel Schwefelammonium in der Kälte auf das acylierte Cyanhydrin des o-Nitrobenzaldehyds einwirken läßt. Die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an die ungesättigte Nitrilgruppe geht in einer Operation mit der Reduktion der Nitrogruppe vor sich und zwar erhält man das Thioamid der o-Hydroxylaminobenzoylmandelsäure (II). (Die Unters. hat also in Bestätigung früherer Befunde ergeben, daß Nitroverb. in der Kälte durch

Schwefelammonium nur bis zur Hydroxylaminstufe reduziert werden.) Das o-Hydroxylaminobenzoylmandelsäurethioamid zeigt Säurecharakter; es bildet ein Natriumsalz. Gegen A. ist dieses Natriumsalz unbeständig. — Der Ringschluß unter B. eines Indolderivats verläuft anscheinend noch leichter als bei allen bisher bekannten N-Oxyderivaten ähnlicher Konstitution. Mit verd. Salzsäure einige Zeit bei geringer Temp. geschüttelt, spaltet nämlich das o-Hydroxylaminobenzoylmandelsäurethioamid Ammoniak ab, und es findet B. von *N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol* (III.) statt. Mit wss. Essigsäureanhydrid kann man es in sein Acetylderivat (IV.) überführen.

Alle bisher beschriebenen N-Oxyindolderivate sind alkaliunbeständige Substanzen; entweder entstehen durch Aufspaltung des Indolrings isomere Prodd., oder es tritt Kondensation unter B. von Farbstoffen ein. Sowohl das o-Hydroxylaminobenzoylmandelsäurethioamid, als auch das aus ihm durch verd. k. Salzsäure entstandene *N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol* zeigen gegen wss. Alkalien, im Überschuß angewandt, dieselben Farbrkk., mit dem Unterschied, daß die alkal. Lsg. des Thioamids stark Ammoniak entwickelt. Alkali vermag wie Salzsäure aus dem Thioamid zuerst Ammoniak abzuspalten, und es entsteht als Zwischenprod. das Thioindolderivat. Während aber k. verd. Salzsäure nicht weiter auf das Indolprod. einwirkt, tritt unter dem Einfluß von Alkalien unter Abspaltung von Benzoesäure Farbstoffbildung auf (bei Kondensation in alkoh. Lsg. Geruch des Benzoesäureesters).



Einwirkungsprodd. von Natronlauge auf *N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol*. Läßt man 2 Mol. Natriumhydroxyd in wss. Lsg. auf *N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol* in der Kälte einwirken, so erhält man ein Farbstoffgemisch, welches zum wesentlichen aus einem in W. mit blauer Farbe sich lösenden Natriumsalz eines blauvioletten Farbstoffes besteht. Der in W. und Alkali unlösliche Anteil ist nicht einheitlich, er besteht aus Indigo und aus einem in A. mit rotvioletter Farbe l. Prod. Den in verd. Alkalien mit blauer Farbe l. Farbstoff kann man schon durch schwache SS., wie Kohlensäure, aus seiner Lsg. in Alkali krystallisiert oder auch durch Zugabe von starker Lauge ausfällen. Der Farbstoff dürfte die Konstitution V. haben u. deshalb als *2-Indol-3-N-oxythioindolindigo* bezeichnet werden. Die Farbvertiefung vom Rot des Indirubins nach dem Blauviolett des neuen Farbstoffs ist durch das Eintreten der wesentlich stärker chromophoren Thiocarbonylgruppe verständlich. Die Elimination einer Hydroxylgruppe bei seiner B. läßt sich nach Abspaltung der Benzoesäure durch einen Austausch zwischen der am Stickstoff haftenden Hydroxylgruppe und dem am gegenüberliegenden Kohlenstoff haftenden Wasserstoff erklären (vgl. III. → VI. → VII. → VIII.).

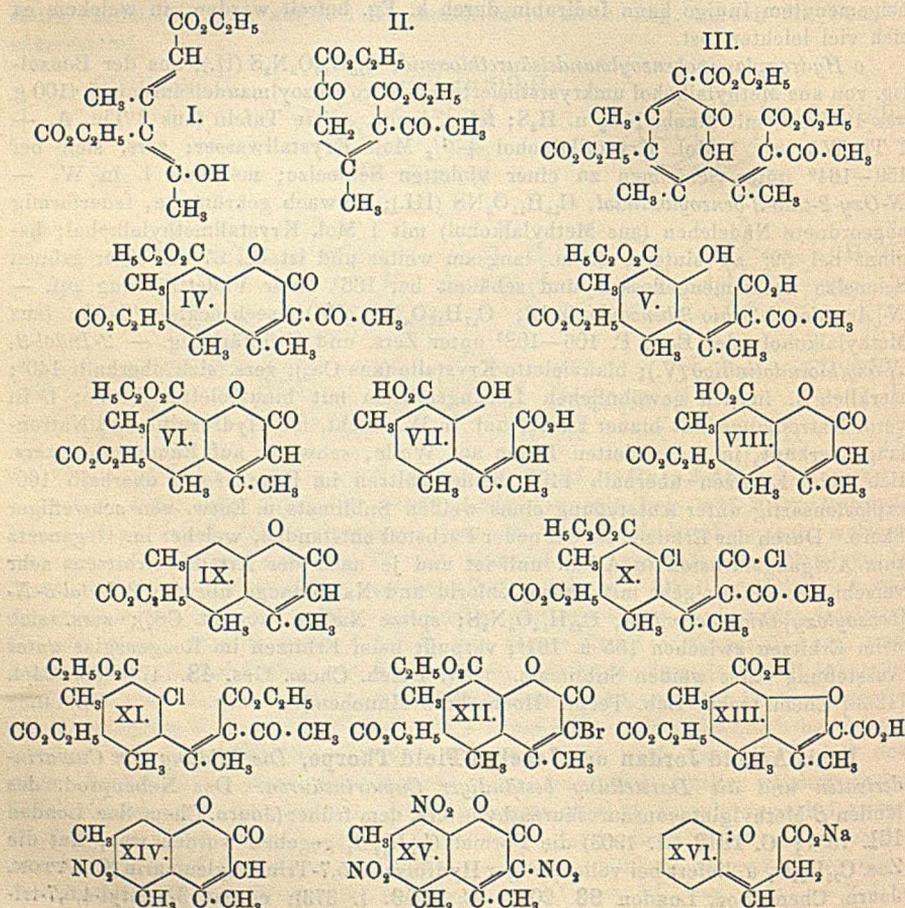
Diesem Vorgang analog ist die Entstehung von Isatin aus Trioxindol. (Nach dem Vf. erhält die *Indigobildung aus der N-Oxyindolcarbonsäure* erst dann eine verständliche Erklärung, wenn man auch dabei eine Abwanderung der Hydroxylgruppe vom Stickstoff nach dem gegenüberliegenden Kohlenstoffatom annimmt (vgl. IX. —> X.). Das als Zwischenprod. auftretende Thioisatin kondensiert sich sofort weiter mit 1 Mol. N-Oxy-2-thio-3-oxindol zum 2-Indol-3-N-oxythioindolindigo; als Nebenprod. entsteht dabei Indigo durch Kondensation aus 2 Mol. Thioisatin unter Abspaltung von Schwefel. Je tiefer die Temp. bei der Kondensation mit Alkali war, um so größer ist die Menge des gebildeten schwefelhaltigen Farbstoffs. Der Farbstoff läßt sich leicht an der Oxygruppe benzoylieren. Das Benzoylprod. ist dunkelblauviolett und alkaliunl. — Mit Hilfe von gasförmigem, trockenem Ammoniak gelingt es, den Indolring wieder aufzuspalten, und unter Aufnahme von 1 Mol. Ammoniak wird das ursprüngliche Thioamid regeneriert. — Während also durch Einwirkung von Alkalien auf das N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol ein indigoider Farbstoff vom Typus des Indirubins entsteht, welcher neben einer Carbonylgruppe noch eine Thiocarbonylgruppe enthält, ist das Einwirkungsprod. von Natriumsulfid in sodaalkal. Lsg. das schwefelfreie *Indirubin*, $C_{16}H_{10}O_2N_2$. Daneben entsteht eine Verb., welche an der Luft in einen blauen, alkaliunl., schwefelhaltigen Farbstoff übergeht, der mittels CS_2 abtrennbar ist. Von beigemengtem Indigo kann Indirubin durch k. Eg. befreit werden, in welchem es sich viel leichter löst.

o-Hydroxylaminobenzoylmandelsäurethioamid, $C_{15}H_{14}O_3N_2S$ (II.); aus der Benzolsg. von aus Methylalkohol umkrystallisiertem *o-Nitrobenzoylmandelsäurenitril* (100 g aus 165 ccm) mit alkoh. NH_3 u. H_2S ; feine, lange, spitze Tafeln (aus 2 Tln. A. + 1 Tl. W.) mit 1 Mol. Krystallalkohol + $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser; zers. sich bei 159–164° unter Schäumen zu einer violetten Schmelze; merklich l. in W. — *N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol*, $C_{15}H_{11}O_3NS$ (III.); schwach gekrümmte, federförmig angeordnete Nadelchen (aus Methylalkohol) mit 1 Mol. Krystallmethylalkohol; beginnt bei 59° zu sintern, schm. langsam weiter und ist bei 87° zu einer grünen Schmelze zusammengeflossen und schäumt bei 166° unter Violettfärbung auf. — *N-[Acetyloxy]-2-thio-3-benzoyloxindol*, $C_{17}H_{13}O_4NS$ (IV.); sechseckige Tafeln (aus Methylalkohol oder Eg.); F. 106–108° unter Zers. und Grünfärbung. — *2-Indol-3-N-oxythioindolindigo* (V.); blauviolette Krystalle (aus CS_2); zers. sich oberhalb 140°; merklich l. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit blauvioletter Farbe; l. in verd. Natronlauge mit blauer Farbe, unl. in W.; zieht, mit Hydrosulfit und Natronlauge verköpft, in grau violetten Tönen auf Wolle, schwerer auf Baumwolle; zers. sich beim Erhitzen überhalb 140°, beim Erhitzen im Reagensglas oberhalb 160° explosionsartig unter Ausstoßung eines weißen Sublimats u. Entw. von schwefliger Säure. Durch das Erhitzen ist ein neuer Farbstoff entstanden, welcher im Gegensatz zum Ausgangsfarbstoff in Alkali unl. ist und je nach der Art des Erhitzens sehr verschieden schm.; geht mit Benzoylchlorid und Natronlauge über in *2-Indol-3-N-[benzoyloxy]-thioindolindigo*, $C_{23}H_{14}O_5N_2S$; spitze Nadeln (aus sd. CS_2); zers. sich beim Erhitzen zwischen 155 u. 161°; verpufft beim Erhitzen im Reagensglas unter Ausstoßung eines weißen Sublimats. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 474–83. 24/4. [12/3.] Chem.-techn. Lab. Techn. Hochschule München.)

BLOCH.

Louis Arnold Jordan und Jocelyn Field Thorpe, *Die Bildung von Cumarinderivaten und die Darstellung beständiger Cumarinsäuren*. Das Nebenprod. des labilen β -Methylglutaconsäuresäureäthylesters, dem früher (Journ. Chem. Soc. London 101. 1557; C. 1912. II. 1903) die Formel $C_{12}H_{12}O_4$ gegeben worden war, hat die Zus. $C_{20}H_{22}O_7$, u. liefert bei vollständiger Hydrolyse 4,5,7-Trimethylcumarin (CLAYTON, Journ. Chem. Soc. London 93. 2020; C. 1909. I. 373); es ist 3-Acetyl-4,5,7-tri-

methylcumarin-6,8-dicarbonsäureäthylester (IV.), der aus dem Kondensationsprod. (III.) von je 1 Mol. Enol- (I.) und Ketoform (II.) des α -Acetyl- β -methylglutaconsäuresäureäthylesters hervorgeht. Die aus IV. mittels Alkali erhaltene Verbindung $C_{30}H_{24}O_8$, früher als $C_{12}H_{14}O_8$ beschrieben, ist entsprechend α -Acetyl-3,5-dicarboäthoxy- β -4,6-trimethylcumarinsäure (V.). Unter den aus IV. erhaltenen verschiedenen Cumarinsäuren sind einige durch hohe Beständigkeit ausgezeichnet; die Beständigkeit nimmt mit der Zahl der Substituenten im Benzolkern ab u. ist besonders groß, wenn in Stellung 8 ein Carboxyl steht. Cumarinsäuren konnten nicht erhalten werden. Das Acetyl in 3 ist äußerst beständig gegen Alkali; es hat aber nur sehr geringen Einfluß auf den Ringschluß, denn wenn man es mittels H_2SO_4 und A. abspaltet, erhält man ein Cumarin (VI.), das eine beständige Cumarinsäure liefert. Bei der Einw. von geschm. Alkali auf IV. wird nur die Estergruppe in 8 hydrolysiert, die in 6 stehende ist wohl durch die beiden o-ständigen Methylgruppen geschützt; durch konz. H_2SO_4 wird letztere im Augenblick der Hydrolyse vollständig entfernt, denn wenn man die bis zum 4,5,7-Trimethylcumarin führende Rk. rechtzeitig unterbricht, erhält man 3-Carboxy- β -4,6-trimethylcumarinsäure (VII.), die so beständig ist, daß sie nicht direkt in das zugehörige Cumarin verwandelt werden kann. Diese Störung ist der sauren Natur des Carboxyls zuzuschreiben, denn das NH_4 -Salz von VII. geht in das Salz des Cumarins über, und für den



Ester ist das Cumarin die stabile Form; letzterer wird so leicht durch Alkali hydrolysiert, daß die Cumarinsäure des Esters nicht zu erhalten war, während der aus VIII. entstehende isomere Ester (IX.) durch Alkali in das Salz der Cumarinsäure übergeführt wird, ohne daß die Estergruppe angegriffen wird. Zwischen VII. und der Cumarinsäure von VIII. zeigt sich ein Unterschied in der Beständigkeit des Carboxyls in 8, der nur so erklärt werden kann, daß ein Substituent in 6 die B. des Cumarinringes begünstigt.

Durch PCl_5 wird IV. zu X. aufgespalten, das mit A. 2-Chlor- α -acetyl-3,5-dicarbäthoxy- β -4,6-trimethylzimtsäureester (XI.) liefert; X. vereinigt sich mit PCl_5 zu einem purpur gefärbten Additionsprod. Analoge Ergebnisse erhält man bei allen Cumarinen, doch sind die Verbb. der gechlorten Säurechloride mit PCl_5 nur dann gefärbt, wenn die Cumarine einen Substituenten in 4 haben. Mit Brom reagiert IV. unter Verdrängung des Acetyls; das entstandene gebromte Cumarin (XII.) wird durch Alkali in die Cumarilsäure (XIII.) übergeführt. Beim Nitrieren (vgl. CLAYTON, Journ. Chem. Soc. London 97. 1396; C. 1910. II. 801) von 4,5,7-Trimethylcumarin entsteht zunächst 6-Nitro- (XIV.) und weiterhin Trinitrotrimethyleumarin (XV.); die 6,8-Dinitroverb. erhält man aus Trimethyleumarin-8-carbonsäure; nur die letzte gibt eine wenig beständige Cumarinsäure. In IV. wird durch HNO_3 die 6-Carbäthoxylgruppe durch NO_2 ersetzt, die 3-Acetylgruppe ohne Eintritt von NO_2 eliminiert; erst durch verstärkte Nitrierung entsteht das 3,6-Dinitroderivat, die 8-Carbäthoxylgruppe bleibt auch dann unverändert.

Alle bisher bekannten Cumarine mit einem Substituenten in der 4-Stellung bilden farblose Alkalisalze der entsprechenden Cumarinsäuren, die sonst gelb sind. Nun entsprechen die 4-Alkylcumarinsäuren in ihrer Konstitution der β -Methylglutaconsäure, für welche bewiesen (Journ. Chem. Soc. London 101. 856; C. 1912. II. 325) wurde, daß eine Gruppe am zentralen C des Systems C: C-CH die Verschiebung eines beweglichen H erschwert oder verhindert. Es kann also angenommen werden, daß die Salze der Cumarinsäure o-chinoid (XVI.) sind, während die Salze der 4-substituierten Cumarinsäuren normale Struktur haben.

Experimentelles. 3-Acetyl-4,5,7-trimethylcumarin-6,8-dicarbonensäureäthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7$ (IV.), erhält man in 30% Ausbeute, wenn man 100 g Isodehydracetsäureester mit einer Lsg. von 23 g Na in 270 g A. 3 Stdn. in einer Kältemischung stehen läßt, nach Zusatz von W. der labilen β -Methylglutaconsäureester ausäthert, die wss. Lsg. ansäuert und den äth. Extrakt mit A. und H_2SO_4 verestert, Nadeln aus A., F. 135°, Kp.₁₈ 253°, swl. in Ä. — α -Acetyl-3,5-dicarbäthoxy- β -4,6-trimethylcumarinsäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (V.), aus 3-Acetyl-4,5,7-trimethylcumarin-6,8-dicarbonensäureäthylester beim Lösen in w., konz., wss. NaOH und Ansäuern der alkal. Lsg., Täfelchen aus verd. A., F. 146°, geht bei 150° in das Cumarin über; FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. tief purpurn. — 4,5,7-Trimethylcumarin-6,8-dicarbonensäureäthylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (VI.), aus 3-Acetyl-4,5,7-trimethylcumarin-6,8-dicarbonensäureester mittels A. und H_2SO_4 nach PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 87. 109; C. 1905. I. 1051), Nadeln aus A., F. 131°. — 3,5-Dicarbäthoxy- β -4,6-trimethylcumarinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_7$, aus 4,5,7-Trimethylcumarin-6,8-dicarbonensäureester beim Auflösen in w., verd., wss. KOH und Ansäuern der alkal. Lsg., Tafeln aus verd. A., F. 122°, geht bei 150° in das Cumarin über; FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. tief purpurn. — α -Acetyl-3-carboxy-5-carbäthoxy- β -4,6-trimethylcumarinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8$, aus 3-Acetyl-4,5,7-trimethylcumarin-6,8-dicarbonensäureäthylester bei mehrstdg. Kochen mit 50%ig. wss. NaOH u. vorsichtigem Ansäuern der alkal. Lsg., Täfelchen aus verd. A., F. 176°; FeCl_3 färbt die alkoh. Lsg. purpurn; oberhalb F. entsteht unter Abspaltung von W. 6-Carbäthoxy-3-acetyl-4,5,7-trimethylcumarin-8-carbonsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7$, Nadeln aus A., F. 235°; w., wss. Alkali spaltet den Cumarinring wieder auf.

3-Carboxy-5-carbäthoxy- β -4,6-trimethylcumarinsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$, aus 6-Carbäthoxy-

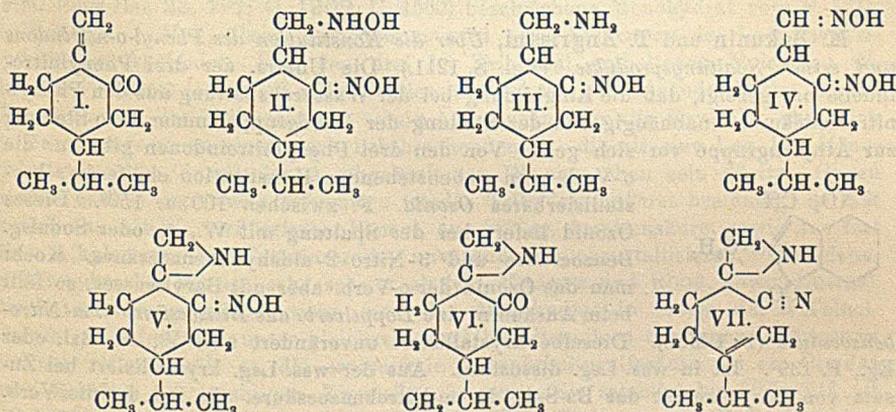
3-acetyl-4,5,7-trimethylcumarin-8-carbonsäure oder der entsprechenden Cumarinsäure mittels A. u. H_2SO_4 , Nadeln aus verd. A., F. 129°, zers. sich bei starkem Erhitzen vollständig; $FeCl_3$ färbt tief purpurn. — 6-Carbäthoxy-4,5,7-trimethylcumarin, $C_{15}H_{16}O_4$ (IX.), aus 3-Carboxy-5-carbäthoxy- β ,4,6-trimethylcumarinsäure bei 5-stdg. Erhitzen mit W. auf 180°, Nadeln aus A., F. 124°; die Estergruppe läßt sich nicht mit Alkali hydrolysieren; die aus dem Na-Salz freigemachte Cumarinsäure spaltet sofort W. ab. — Erhitzt man 25 g 3-Acetyl-4,5,7-trimethylcumarin-6,8-dicarbonensäure-äthylester 2 Stdn. mit 200 ccm 50%ig. wss. H_2SO_4 , so entstehen ungefähr gleiche Mengen 4,5,7-Trimethylcumarin (s. unten) u. 3-Carboxy- β ,4,6-trimethylcumarinsäure, $C_9H_8O_5$ (VII.), Nadeln aus verd. A., F. 300° (unter CO_2 -Entw.); gibt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung; geht oberhalb F. in 4,5,7-Trimethylcumarin über; das Diammoniumsalz entwickelt beim Kochen in neutraler Lsg. NH_3 ; säuert man aber die Lsg. des Salzes der Cumarincarbonensäure an, so erhält man nur die Cumarinsäure; das Ag-Salz der Cumarincarbonensäure, $AgC_9H_7O_4$, gibt mit C_2H_5J in Ä. 8-Carbäthoxy-4,5,7-trimethylcumarin, $C_{15}H_{16}O_4$, Blättchen aus verd. A., F. 133°, der beim Erwärmen mit wss. NaOH 3-Carboxy- β ,4,6-trimethylcumarinsäure liefert. — 4,5,7-Trimethylcumarin, $C_{12}H_{12}O_2$, entsteht allein bei 4-stdg. Hydrolyse von 3-Acetyl-4,5,7-trimethylcumarin-6,8-dicarbonensäureäthylester mit 50%ig. H_2SO_4 ; Blättchen aus A., F. 178°; beim Lösen in w. wss. NaOH und vorsichtigem Ansäuern der Lsg. bei 0° entsteht β ,4,6-Trimethylcumarinsäure, $C_{12}H_{14}O_3$, Nadeln, F. 128° unter Abspaltung von W., mit $FeCl_3$ tiefblaue Färbung; geht schon bei gewöhnlicher Temp., schnell beim Kochen mit W., in das Cumarin über.

2-Chlor- α -acetyl-3,5-dicarbäthoxy- β ,4,6-trimethylzimtsäureäthylester, $C_{22}H_{27}O_7Cl$ (XI.), aus 3-Acetyl-4,5,7-trimethylcumarin-6,8-dicarbonensäureäthylester in h. $POCl_3$ und 1 Mol. PCl_5 ; aus der tiefpurpurnen Lsg. fällt trockner Ä. einen kupferglänzenden, blauen, gegen W. sehr unbeständigen Stoff; bei Zusatz von A. zur farbigen Lsg. entsteht unter Entfärbung der Ester, der nicht destilliert werden kann, und der mit Alkali α -Acetyl-3,5-dicarbäthoxy- β ,4,6-trimethylcumarinsäure liefert. — 3-Brom-4,5,7-trimethylcumarin-6,8-dicarbonensäureäthylester, $C_{18}H_{19}O_6Br$ (XII.), aus 3-Acetyl-4,5,7-trimethylcumarin-6,8-dicarbonensäureäthylester oder 4,5,7-Trimethylcumarin-6,8-dicarbonensäureäthylester in Chlf. und Brom, Nadeln aus A., F. 114°, liefert bei 2-stdg. Kochen mit alkoh. KOH 4-Carbäthoxy-6-carboxy-2,3,5-trimethylcumarinsäure, $C_{16}H_{16}O_7$ (XIII.), Schuppen aus verd. A., F. 197°; $Ag_2C_{16}H_{14}O_7$. — 3-Brom-4,5,7-trimethylcumarin, $C_{12}H_{11}O_2Br$, aus 4,5,7-Trimethylcumarin oder β ,4,6-Trimethylcumarinsäure in Chlf. und Br, kleine Tafeln aus A., F. 163°; liefert beim Kochen mit verd. wss. KOH 2,3,5-Trimethylcumarinsäure, Krystalle aus A., F. 149°; $Ag \cdot C_{12}H_{11}O_3$.

6-Nitro-4,5,7-trimethylcumarin, $C_{12}H_{11}O_4N$ (XIV.), aus 1 g 4,5,7-Trimethylcumarin in 10 ccm konz. H_2SO_4 u. 2 ccm einer Mischung von 1 Tl. HNO_3 u. 3 Tln. H_2SO_4 unterhalb 0° in 30 Minuten; farblose Nadeln aus Eg., F. 208°; die Lsg. in sd. wss. Alkali ist orangerot, doch kann die Cumarinsäure nicht isoliert werden. — 6,8-Dinitro-4,5,7-trimethylcumarin, $C_{12}H_{10}O_6N_2$, aus 3 g 3-Carboxy- β ,4,6-trimethylcumarinsäure beim Eintragen in 25 ccm sd. 50%ig. wss. HNO_3 ; farblose Nadeln aus A., F. 203°; löst sich in sd. wss. NaOH mit orangeroter Farbe; aus der k. alkal. Lsg. scheiden SS. die wenig beständige 3,5-Dinitro- β ,4,6-trimethylcumarinsäure, $C_{12}H_{12}O_7N_2$, F. 182° (lebhaft Zers.), ab. — 3,6,8-Trinitro-4,5,7-trimethylcumarin, $C_{12}H_9O_8N_3$ (XV.), aus 2 g 4,5,7-Trimethylcumarin in 15 ccm H_2SO_4 und 15 ccm eines Gemisches von 1 Tl. HNO_3 u. 3 Tln. H_2SO_4 in 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temp., rahmfarbige Nadeln aus Eg., F. 225°; wird durch Alkali in ω ,3,5-Trinitro-2-oxy- α ,4,6-trimethylstyrol, $C_{11}H_{11}O_7N_3 = (CH_3)_2C_6(NO_2)_3(OH) \cdot C(CH_3) : CH \cdot NO_2$, Warzen aus Bzl., F. 103°, verwandelt. — 6-Nitro-4,5,7-trimethylcumarin-8-carbonsäureäthylester, $C_{15}H_{15}O_6N$, aus 3-Acetyl-4,5,7-trimethylcumarin-6,8-dicarbon-

säureäthylester oder 4,5,7-Trimethyleumarin-6,8-dicarbonsäureester in H_2SO_4 und HNO_3 bei 0° in 30 Minuten; farblose Nadeln aus Eg., F. 170° ; löst sich in sd. wss. Alkali mit tiefgelber Farbe; doch fällen SS. wieder das Cumarin. (Journ. Chem. Soc. London 107. 387—406. März. [4/3.] South Kensington. The Imperial College of Science and Techn.) FRANZ.

L. Francesconi und N. Granata, *Die Formel des α -Santolinenons*. Vor kurzem (S. 788) ist gezeigt worden, daß das α -Santolinenon eine Racemverb. ist, indem sich sein Hydroxylaminooxim in seine optischen Antipoden spalten läßt. Von besonderem Interesse für die Aufklärung der Struktur des α -Santolinenons erschien eine nähere Unters. dieses Hydroxylaminooxims. Bei der Einw. von verd. SS. auf diese Verb. wurde nicht, wie erwartet, das Keton zurückerhalten, sondern das Hydroxylaminooxim verhält sich analog demjenigen des Pulegons (vgl. S. 1117). Aus den anomalen Refraktionswerten, sowie aus dem Verhalten der Hydroxylaminoderivate im Vergleich mit denjenigen des Pulegons folgt die Richtigkeit der für das α -Santolinenon angenommenen Konstitutionsformel I.

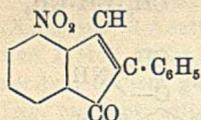


Experimenteller Teil. α -Santolinenonhydroxylaminooxim (II.). Farblose, hexagonale Prismen aus A., F. 190° . Wird dann unter Gasentw. wieder fest und schm. gegen 260° zum zweiten Male; l. in A. und Ä., wl. in W. und Alkalien; sll. in SS. Reduziert FEHLINGSche Lsg. schwach, nach dem Erwärmen mit Salzsäure stark. Reduziert auch H_2O und $AgNO_3$ aber nur schwach und in der Wärme. Natriumphosphormolybdat, sowie Ammoniak geben schwache Blaufärbung. — Oxalat. Nd. in alkoh. äth. Lsg. Kryställchen. F. 222° unter Zers. l. in A., swl. in W. — Dibenzoylverb., $C_{24}H_{28}O_4N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Weiße Krystalle mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser aus Ä. oder W., F. 127° , F. der wasserfreien Verb. 134° . Erhitzt man das α -Santolinenonhydroxylaminooxim in alkoh. Lsg., so entstehen nebeneinander folgende beiden Verbb.: α -Santolinenonaminooxim, $C_{10}H_{20}ON_2$ (III.). Derbe Krystalle aus Ä., F. 155° , ll. in A. Das Hydrochlorid ist sll. in W. und schm. bei 246° unter Zers. — α -Santolinenondioxim, $C_{10}H_{18}O_2N_2$ (IV.). Prismatische Krystalle aus A., F. 260° unter Dunkelfärbung, wl. in Ä., zwl. in A. — Dibenzoylverb., $C_{24}H_{26}O_4N_2$ (analog IV.). Weiße Krystalle aus A., F. 157 — 158° . Das vorher beschriebene Dioxim entsteht besser, wenn man das Hydroxylaminooxim mit A. und Quecksilberoxyd kocht. Kocht man α -Santolinenonhydroxylaminooxim längere Zeit mit verd. Salzsäure, so entstehen nebeneinander folgende beiden Verbb.: Verb. $C_{10}H_{16}N_2$ (Nitrilimin VII.?). Krystalle aus W., Ä. oder Lg., F. 119 — 120° , l. in Bicarbonatlsg. Wird durch KOH gefällt; l. in h. W. Reduziert FEHLINGSche Lsg. energisch,

ebenso Silbernitratlsg. — α -Santolinenoniminooxim, $C_{10}H_{18}ON_2$ (V.). Wird aus der Bicarbonatlsg. mit A. extrahiert. Krystalle aus W. oder A., F. 169–172°, ll. in Alkalien, zwl. in verd. SS. Reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Wärme oder nach vorheriger Behandlung mit Salzsäure. Gibt mit Natriumphosphormolybdat verd. Nd., noch Färbung, mit wenig Ammoniak Blaufärbung. Die Entstehung der letzteren Verb. ist nicht immer zu beobachten. An ihrer Stelle entsteht α -Santolinenonimin, $C_{10}H_{17}ON$ (VI.). Farbloses Öl, D. ungefähr 1. Ist in k. W. leichter l. als in w.; riecht nicotinartig. Reduziert in der Hitze FEHLINGSche Lsg. und Silbernitrat. Gibt viele Alkaloidrkk. Mit SONNENSCHENSchem Reagens entsteht ein gelblicher Nd., der sich bei Zusatz von Ammoniak unter intensiver Blaufärbung auflöst. (Gazz. chim. ital. 45. I. 167–81. 18/2. 1915. [16/8. 1914.] Cagliari. Inst. f. allgem. Chemie der Univ.) POSNER.

Rud. Ditmar, *Die Kautschukchemie im Jahre 1914*. Kritischer Jahresbericht über die Fortschritte der Kautschukchemie im Jahre 1914. (Kolloid-Zeitschrift 16. 39–53. Februar [6/1.] Graz.) GROSCHUFF.

M. Bakunin und T. Angrisani, *Über die Konstitution des Phenyl-o-nitroindons und seiner Spaltungsprodukte*. (Vgl. S. 1211.) Die Unters. der drei Phenylnitroindone hat gezeigt, daß die Ringbildung bei der Wasserabspaltung aus den Phenylnitrozimtsäuren unabhängig von der Stellung der Nitrogruppe immer in o-Stellung zur Äthylengruppe vor sich geht. Von den drei Phenylnitroindonen gibt nur die o-Verb. von nebenstehender Konstitution ein festes, kristallisierbares Ozonid. F. zwischen 100 u. 150°. Dieses Ozonid liefert bei der Spaltung mit W., A. oder Sodalsg. Benzoesäure und 3-Nitro-2-aldehydobenzoesäure. Köhlt man das Ozonid der o-Verb. aber mit Barytwasser, so fällt beim Ansäuern eine Doppelverb. aus Benzoesäure u. m-Nitrobenzoesäure (1:1 Mol.). Dieselbe kristallisiert unverändert aus W., A., Bzl. oder Eg., F. 139°. Ist in wss. Lsg. dissoziiert. Aus der wss. Lsg. kristallisiert bei Zusatz von Baryt zuerst das Ba-Salz der m-Nitrobenzoesäure. In Bzl. ist die Verb. nur in geringem Maße dissoziiert. Daß die genannte Doppelverb. wirklich existiert, zeigt das im Original in einer Kurve wiedergegebene Verhalten von Gemischen der beiden SS. beim Schm. F. der Benzoesäure 120°. Eutektischer Punkt 109° (ca. 88 Mol. Benzoesäure + 12 Mol. Nitrobenzoesäure), F. 139° (je 50 Mol.). Eutektischer Punkt 120° (ca. 20 Mol. Benzoesäure + 80 Mol. Nitrobenzoesäure), F. der Nitrobenzoesäure 141,5°. (Gazz. chim. ital. 45. I. 197–204. 18/3. 1915. [23/12. 1914.] Neapel. Chem. Inst. d. Univ. Organ.-chem. Inst. d. Polytechnikums.) POSNER.



Otto N. Witt, *Zur Kenntnis der Naphthalinmonosulfosäuren*. (1. Mitteilung.) Der Vf. bespricht in einem historischen Überblick kritisch die Sulfierungsmethoden des Naphthalins, insbesondere die Darst. und Isolierung der β -Naphthalinsulfosäure. Die bisher bekannt gewordenen Vorschriften für die Sulfierung des Naphthalins bei höherer Temp. lassen erkennen, daß es sich immer um einen in zwei Phasen verlaufenden Prezeß handelt. In der ersten Phase findet die Sulfierung des KW-stoffs durch die Schwefelsäure statt. Da gewöhnlich in der Kälte gearbeitet wird, so wird ziemlich viel α -Naphthalinsulfosäure entstehen, deren Umwandlung in das β -Isomere der zweiten, aus andauerndem Erhitzen des Gemisches auf 160–180° bestehenden Phase überlassen wird. Dem Vf. ist es gelungen, die Sulfierung auf die erste Phase zu beschränken und so ein einfaches Verf. zur Gewinnung der β -Naphthalinsulfosäure auszuarbeiten. Zu diesem Zwecke werden 250 Gew.-Teile Naphthalin auf 160° erhitzt und in die Schmelze 400 Gew.-Teile

H_2SO_4 (66-grädige von 93,7% Gehalt an H_2SO_4) eingetragen. Das Reaktionsprod. wird in k. W. gegossen. Beim Stehen scheiden sich die als Nebenprodukt entstehenden Dinaphthylsulfone aus, unter denen das β, β -Derivat bei weitem überwiegt. Diese werden abfiltriert, der Rest kann durch Ausschütteln mit Bzl. entfernt werden, stört aber nicht bei der weiteren Aufarbeitung. Engt man das Filtrat der Dinaphthylsulfone ein, so scheidet sich aus der hinreichend konz. Lsg. beim Erkalten unter der aussalzenden Wrkg. der als Nebenprod. entstandenen α -Naphthalinsulfosaure, bezw. Naphthalin-1,6-disulfosaure, die sich aus ersterer bei längerer Dauer der Sulfurierung bildet, die β -Naphthalinsulfosaure in Form ihres Trihydrates krystallinisch aus. Die Ausbeuten betragen bei strenger Innehaltung der Temp. von 165° 85% der β - und 15% der α -Verb. — Das Trihydrat der β -Naphthalinsulfosaure, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert aus W. auf Zusatz von HCl in weißen, perlmutterglänzenden Blättern, F. 83°. Läßt man das Trihydrat 12 bis 24 Stdn. in einem Vakuumexsiccator über Schwefelsäure oder Chlorcalcium stehen, so wird es glanzlos, verliert 2 Mol. W. und geht in das von KRAFFT und ROOS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2823; C. 94. I. 140), sowie von EUWES (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 298; C. 1909. II. 1560) beschriebene Monohydrat vom F. 124°, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, über. Aus diesem wird beim Stehen an der Luft das Trihydrat zurückgebildet. Von den drei im Trihydrat enthaltenen Molekülen W. sind zwei äußerst locker gebunden. Dies läßt sich auch in folgender Weise zeigen. Übergießt man das Trihydrat mit wenig Ä., so schmelzen die Krystalle, ohne sich zu lösen, langsam zu einer stark lichtbrechenden Fl., die als eine Lsg. des Monohydrats in dem durch den Ä. abgespaltenen W. anzusehen sein dürfte. Gegen manche andere organische Solvenzien ist das Trihydrat äußerst beständig; so läßt es sich aus mit W. verflüssigtem Phenol, aus 80%ig. Ameisensäure, sowie aus fast allen Alkylestern der Fettsäurereihe unverändert umkrystallisieren. Das Monohydrat gibt das W. nur sehr schwer ab (vgl. KRAFFT und ROOS, sowie EUWES). Die Entwässerung gelingt, wenn man das Monohydrat in einem durch Toluoldämpfe geheizten App. unter gleichzeitigem Überleiten eines trockenen Luftstromes trocknet. Man erhält so die wasserfreie β -Naphthalinsulfosaure als ein Öl, das beim Erkalten zu strahligen Krystallen erstarrt. Sie schmilzt bei 90,5–91°, ist äußerst hygroskopisch, aber nicht zerfließlich. Beim Stehen an der Luft absorbiert sie W., schwillt auf, zerklüftet sich in ähnlicher Weise wie Ätzkalk und zerfällt schließlich in ein Krystallpulver von Trihydrat. Die wasserfreie S. ist in Benzol, Toluol und anderen Lösungsmitteln unl., in welchen die Hydrate unl. sind. Bei dem Vers., die wasserfreie S. aus Bzl. umzukrystallisieren, werden zwar Krystalle erhalten, die aber stets aus Gemischen von Mono- u. Trihydrat zu bestehen scheinen. Beim Erhitzen in einem durch sd. Anilin geheizten App. verliert die wasserfreie S. 1 Mol. W. und geht in eine feste, glasartige M. über, die beim Übergießen mit Wasser porzellanartig wird und sich schließlich zu einer milchartigen Fl. löst. — *Salze der β -Naphthalinsulfosaure.* — $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{S}$. Monoklin-prismatische (TANNHÄUSER) Krystalle; wird bei 150° milchweiß, ohne W. zu verlieren; 13,144 g Salz sind in 100 ccm einer bei 25° gesättigten, wss. Lösung enthalten. — *Na-Salz* (E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4144; C. 1907. I. 258). Blätter; 100 ccm einer wss., bei 25° gesättigten Lsg. enthalten 5,6540 g Salz. — $\text{K} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{S} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (MERZ). Krystalle; wird bei 110° wasserfrei; 100 ccm einer wss., bei 25° gesättigten Lösung enthalten 8,018 g wasserfreies Salz. — $\text{Pb}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{S})_2 + \text{H}_2\text{O}$ (MERZ). Weiße, glänzende, sechsseitige Blättchen; wird bei 160° wasserfrei; das wasserfreie Salz läßt sich ohne Veränderung auf 200° erhitzen. — $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{S})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Krystalle aus verd. Ameisensäure oder Essigsäure; wird bei 180° wasserfrei; 100 ccm einer wss., bei 25° gesättigten Lsg. enthalten 0,4520 g wasserfreies Salz. — $\text{Co} \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{S})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Fleischrote, sechsseitige Blätter; zll. in h. W.;

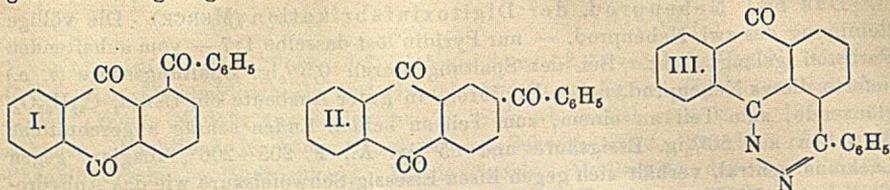
gibt das Krystallwasser erst bei hoher Temp. ab und färbt sich dabei rotviolett. — $\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{S})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Hellgrüne Krystalle, wird bei 160° wasserfrei u. färbt sich dabei gelb. — $\text{Cd}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{S})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Blätter aus W., sl. in h. W., wird bei 80° wasserfrei. — $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{S})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Helltürkisblaue Krystalle aus W., Tafeln aus Methylalkohol oder A.; geht bei längerem Kochen seiner Lsgg. in ein basisches Salz über; gibt bei $75-80^\circ$ $\frac{2}{3}$ seines Wassergehaltes ab u. wird dabei weiß. Der Rest des W. wird bei $125-134^\circ$ abgespalten, wobei sich das Salz gelb färbt. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{S}$. Silberglänzende Tafeln; zl. in h. W.; etwas lichtempfindlich; schm. ohne Zers.; zers. sich beim Erhitzen über den F. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 743—72. 8/5. [22/3.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Alfred Eckert und Karl Steiner, *Chlorierung cyclischer Ketone mit Antimonpentachlorid*. (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. Chem. Ges. s. C. 1914. II. 1154.] Nachzutragen ist folgendes: *Heptachloranthrachinon*, swl. in niedrig sd. Lösungsmitteln, leichter in Chlor- und Nitrobenzol, swl. in konz. H_2SO_4 , gibt beim Kochen mit Hydrosulfit oder Zn und Lauge, wenn es sehr fein verteilt ist, eine rote Küpe. Liefert bei der Behandlung mit SbCl_5 Perchlorbenzoylbenzoesäure, Tetrachlorphthalsäure und Hexachlorbenzol. — *Perchlorbenzoylbenzoesäure*, F. 266° unter Zers., nahezu unl. in W., ll. in A., Bzl., Eg. Chlorid, Krystalle aus Bzl., F. 180° , reagiert nicht mit k. W. und k. A. Methylester, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}_2$, durch längeres Kochen des Chlorids mit Methylalkohol, F. 213° , swl. in Methylalkohol, schwer verseifbar. Bei der Behandlung mit SbCl_5 zerfällt die Perchlorbenzoylbenzoesäure in Tetrachlorphthalsäure und Hexachlorbenzol. — *Pentachlor-o-phenyltetrachlorbenzoesäure*, $\text{C}_{15}\text{HO}_2\text{Cl}_5$. Blättchen durch Sublimation, F. 264° , ll. in A., Bzl., Eg., swl. in konz. H_2SO_4 , krystallisiert aus Methylalkohol mit einem Mol. CH_3OH . — *Octochloranthron*, swl. in niedrig sd. Lösungsmitteln, ll. in Chlor- und Nitrobenzol, im Vakuum unzers. sublimierbar. — *Octochloracridon*, swl. in niedrig sd. Lösungsmitteln und konz. H_2SO_4 , ll. in Chlor- und Nitrobenzol, l. in Chlorbenzol mit rotvioletter Farbe und braunroter Fluorescenz, l. in w. H_2SO_4 mit grüner Farbe und gelbgrüner Fluorescenz, sublimiert im Vakuum unzers. — *Methylacridon*, aus Acridonkalium und Dimethylsulfat, F. 203° . Liefert bei der Behandlung mit SbCl_5 in der Hauptsache *Octochloracridon* neben etwas *Pentachlorbenzoesäure*. (Monatshefte f. Chemie 36. 175—89. Febr. u. März. Prag. Chem. Lab. d. deutsch. Univ.) DÜSTERBEHN.

Alfred Schaarschmidt, *Über Benzoylanthrachinone*. Bei der Kondensation des 1-, bezw. 2-Anthrachinoncarbonsäurechlorids mit aromatischen KW-stoffen in Ggw. von AlCl_3 entstehen 1-, bezw. 2-Benzoylanthrachinone (I. und II.). Die Rk. verläuft bei dem Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid leicht u. gibt reine Reaktionsprodd. in guter Ausbeute. Das Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid u. die aus ihm gewonnenen 1-Benzoylanthrachinone sind gegen AlCl_3 empfindlicher, weshalb ein zu hohes und langes Erhitzen zu vermeiden ist. Die Ausbeute ist geringer, u. das Rohprod. ist in der Regel unter anderem durch ein in wss. Alkalien mit blaugrüner Farbe l. Nebenprod. verunreinigt. Die Ortsbest. der 1-Benzoylanthrachinone als 1,4-Diketone ist durch Überführung in ein Diazin (III.) mittels Hydrazin leicht zu bewerkstelligen. Die Lsgg. in wss., alkal. Hydrosulfit sind nach den bisherigen Erfahrungen bei den 1-Benzoylanthrachinonen rot, bei den 2-Isomeren teils blaugrün, teils braun. Unterschiede zeigen die beiden Verbindungsreihen bei der Reduktion in saurer Lsg. Die Lsg. des 1-Benzoylanthrachinons in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz von Kupfer- oder Aluminiumbronze, bezw. Zinkstaub bei gewöhnlicher Temp. oder schneller bei ca. 40° intensiv grün und gibt mit W. einen intensiv violetten bis violettbraunen Nd. Diese Rk. ist typisch für alle bisher dargestellten 1-Benzoylanthrachinone und sehr empfindlich. Die Lsg. der 2-Benzoyl-

anthrachinone in konz. H_2SO_4 verändern sich bei Zusatz von Kupfer- oder Aluminiumbronze auch beim Erwärmen kaum und scheiden beim Verdünnen mit W. ganz schwach gelb gefärbte Reduktionsprodd, wahrscheinlich Anthranolderivate, aus.



Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid. Aus 10 Tln. Anthrachinon-1-carbonsäure und 9 Tln. PCl_5 in 30 Tln. sd. Bzl. — *1-p-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon*, $C_{14}H_7O_2 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$. Aus Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid, Chlorbenzol u. $AlCl_3$. Schwach bräunlichgelb gefärbte, glänzende Plättchen aus Eg., F. 238°, l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber Farbe. — Als Nebenprod. entsteht eine Verb., die aus Eg. als weißes Krystallpulver vom F. 177° erhalten wird und das o-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon zu sein scheint. Sie löst sich in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe und ist in Natriumhydrosulfit wl. mit oranger Farbe. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich auf Zusatz von Kupferbronze grün u. gibt mit W. einen blauvioletten Nd. — *Diazin* aus *p-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon* und *Hydrazin*, $C_{21}H_{11}ON_2Cl$. Aus der *p*-Chlorverb. in Toluol mittels Hydrazinhydrat. Gelbe Nadeln aus Eg., schm. oberhalb 300°; l. in organ. Lösungsmitteln mit grüner Fluorescenz, in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. — *Benzoyl-1-anthrachinon* (I). Aus Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid, Bzl. und $AlCl_3$. Schwach gelblichweißes Krystallpulver, F. 229°; l. in konz. H_2SO_4 mit schwach gelber Farbe. — *p-Toluyll-1-anthrachinon*, $C_{14}H_7O_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid, Toluol und $AlCl_3$. Farblose Blättchen aus Eg., F. 200°; ll. in h., organ. Lösungsmitteln; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *p-Methoxybenzoyl-1-anthrachinon*. Aus Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid, Anisol und $AlCl_3$. Schm. bei 269°. — *p-Toluyll-2-anthrachinon*, $C_{14}H_7O_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid, Toluol und $AlCl_3$ bei 40–45° und dann bei 65–70°. Krystalle aus Toluol, F. 181–182°; l. in konz. H_2SO_4 mit schwachgelber Farbe; seine Küpe ist intensiv grün. — Bei der Kondensation von Anthrachinon-2-carbonsäurechlorid mit *m*-Chlortoluol entsteht ein Keton, dessen Küpe rotbraun gefärbt ist. — *1-Chlor-2-p-toluyllanthrachinon*, $C_{14}H_7O_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Man erhitzt 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäure in Toluol mit PCl_5 zum Sieden, trägt in die erkaltete Lsg. $AlCl_3$ ein und erwärmt auf 50–70°. Schwach bräunliche Krystalle aus Eg., F. 193°, l. in alkal. Hydrosulfit mit rotbrauner Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 831–39. 8/5. [14/4.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ. u. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

H. Kiliani, *Über Anhydrogitalin und über ein Nebenprodukt der Digitoxin-Fabrikation.* (Vgl. Arch. der Pharm. 252. 13; C. 1914. I. 2110.) Anhydrogitalin. Bei Verarbeitung von 46 g Gitalin (C. F. BOEHRINGER & SÖHNE) hatte Vf. 10,5 g in Chlf. unl. Anteile (rohes Anhydrogitalin) gewonnen, von dem bei der Behandlung mit 20 Tln. Methylalkohol-Chlf. 2,65 g ungel. blieben, während die Lsg. auf Zusatz von 450 g Ä. 3,46 g (nach nochmaliger Reinigung durch Methylalkohol) lieferte. Dieses gereinigte *Anhydrogitalin* (6,11 g) sinterte oberhalb 250° und schmolz bei 255°; die Analyse führte zur Formel $C_{38}H_{52}O_{12}$. Bei der Spaltung mit 0,5%ig. Spaltungssäure (100 cem 50%ig. A. + 1 cem HCl, D. 1,19) entstanden 39,2% *Anhydrogitaligenin*, $C_{21}H_{30}O_5$, F. 200°, und *Digitoxose*. Höchst wahrscheinlich verläuft die Spaltung in Übereinstimmung mit der obigen Anhydrogitalinformel in

folgendem Sinne: $C_{33}H_{52}O_{12} + H_2O = C_{21}H_{30}O_8 + 2C_6H_{12}O_4$. Mit Eisen-Eisessig-Schwefelsäure gibt das Anhydrogitaligenin zuerst eine goldgelbe Lsg., dann rasch Rotfärbung und endlich ein prächtiges Rotviolett.

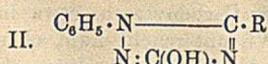
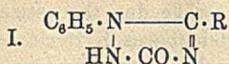
Das swl. Nebenprod. der Digitoxinfabrikation (MERCK). Die völlige Reinigung des swl. Nebenprod. — nur Pyridin löst dasselbe 1:7 — vom anhaftenden Farbstoff gelang nicht. Bei der Spaltung durch 0,5%ig. Spaltungssäure (s. o.) lieferte dieses Nebenprod. neben Digitoxose in guter Ausbeute ein *Genin*, $C_{22}H_{33}O_6$, glänzende, zum Teil an einem, zum Teil an beiden Enden schräg abgeschnittene Blättchen aus 50%ig. Essigsäure und 95%ig. A., F. 205–206°, reagiert gegen Lackmus neutral, verhält sich gegen Eisen-Eisessig-Schwefelsäure wie das Anhydrogitaligenin. Bindet in Ggw. von 50%ig. A. im Rohr bei 100° genau 1 Mol. NaOH zu einer schwach gelblichen, auf Phenolphthalein nicht reagierenden Fl.; beim Erkalten scheiden sich Nadeln ab, die etwa 2,5% Na enthalten. Wird das Genin in Pyridinlsg. unter Köhlen mit Benzoylchlorid behandelt, so liefert es ein Dibenzozat, $C_{22}H_{30}O_6(C_7H_5O)_2$, feine Nadelchen oder farblose Säulchen, sintern bei ca. 190°, ohne einen scharfen F. zu zeigen.

Beim Erhitzen der Digitoxose mit 5 Tln. verd. HNO_3 , D. 1,2, anfangs auf 30–32°, später steigend bis 90° entsteht neben Dioxylglutarsäure auch etwas *Mesowinsäure*. Zn-Salz der Mesowinsäure, $C_4H_4O_6Zn \cdot 3H_2O$, derbe Krusten dichter, anscheinend aus Tafeln bestehender Würzchen. Kupfersalz, $C_4H_4O_6Cu \cdot 2H_2O$, dichte Krusten von derben, hellblauen Würzchen. Das saure Kaliumsalz krystallisierte sehr leicht. — Chininsalz der Dioxylglutarsäure, $C_6H_8O_6 \cdot 2CH \cdot 5H_2O$, weiße Nadelwarzen, F. 160°. Die Lactonbildung der Dioxylglutarsäure ist stets eine unvollständige. Drehungsvermögen der S. = +4,8° (0,9644 g gel. in W. zu 14,2 ccm). Die *Dioxylglutarsäure* aus Digitoxose ist, wie sich aus der gleichzeitigen B. von Mesowinsäure ergibt, die rechtsdrehende Mesoform. — Das dem Genin $C_{22}H_{33}O_6$ zugrunde liegende swl. Glucosid besitzt wahrscheinlich die Zus. $C_{34}H_{52}O_{12}$ und wird dann gemäß der Gleichung: $C_{34}H_{52}O_{12} + 2H_2O = C_{22}H_{33}O_6 + 2C_6H_{12}O_4$ gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 334–49. 6/3. [15/2.] Freiburg. Med. Abt. d. Chem. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Bernardo Oddo und E. Ferrari, Über eine Reaktion der Aldehyde mit Diphenylcarbazid. Neue Methode zur Darstellung substituierter Oxytriazole. Die Vf. untersuchen die Kondensation des *symmetrischen Diphenylcarbazids*, $CO(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$, mit Carbonylverb. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich zunächst mit den Aldehyden. Dieselben kondensieren sich in essigsaurer Lsg. und bei Ggw. von wasserfreiem Natriumacetat leicht mit Diphenylcarbazid unter B. von Derivaten des 1-Phenyl-1,2,4-triazolons-3 (I.), bzw. des tautomeren 1-Phenyl-3-oxy-1,2,4-triazols (II.). Als regelmäßiges Nebenprod. der Rk. tritt Anilin auf, diese B. von Anilin ist nur bei Aldehyden möglich, während bei Anwendung von Ketonen, wenn überhaupt eine analoge Kondensation eintritt, ein substituiertes Anilin entstehen müßte. Der Nachweis von Anilin liefert daher ein empfindliches Mittel für die Erkennung der aldehydischen Funktion einer Verb. Zu diesem Zweck haben die Vf. noch geprüft, ob nicht etwa das Diphenylcarbazid unter den Kondensationsbedingungen für sich allein Anilin liefern kann. Beim Kochen mit Eg. u. Natriumacetat liefert das Diphenylcarbazid nur sehr geringe Spuren von Anilin, u. auch bei der Dest. mit Wasserdampf tritt Anilinbildung nur auf, wenn man in stark alkal. Lsg. arbeitet, was im vorliegenden Falle nicht erforderlich ist, da das Anilin auch aus essigsaurer, neutraler oder schwach alkal. Lsg. übergeht. Die Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten Aldehyde gegen Diphenylcarbazid ist nicht gleich. Eine Hydroxyl- oder Nitrogruppe in o-Stellung zur Aldehydgruppe übt einen hindernden Einfluß aus. Bei den Verss. mit Furfurol und mit Glucose wurde der

Eintritt der Rk. durch Anilinbildung nachgewiesen, die Kondensationsprodd. aber noch nicht in reinem Zustande isoliert.



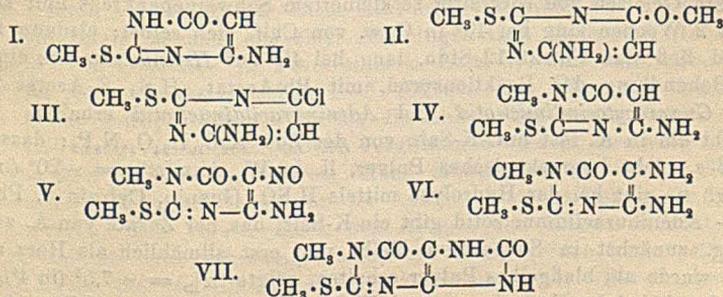
Experimenteller Teil. *1,5-Diphenyl-3-oxy-1,2,4-triazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ (II. R = C_6H_5). Aus Diphenylcarbazid und Benzaldehyd in sd. Eg. bei Ggw. von Natriumacetat. Weiße Nadeln aus Essigester, F. 288°, wl. in Bzl. und k. A., l. in verd. Alkalien. Farblos l. in konz. Salzsäure und Schwefelsäure. Reagiert nicht mit Phenylhydrazin. — Hydrochlorid. Weiße Nadeln. Verliert an der Luft allmählich die gesamte Salzsäure. — Dihydrochlorid, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ON}_3 + 2\text{HCl}$. In Ä. mit HCl-Gas. Weißes, krystallinisches Pulver. Schwärzt sich gegen 200°, F. 288°. — *5-p-Tolyl-1-phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ (II. R = $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$). Analog mit p-Tolylaldehyd. Weiße Nadeln aus Essigester oder A., F. 275—276°, swl. in Bzl., wl. l. in sd. W., l. in Alkalien und starker Salzsäure. — Hydrochlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Weiße Krystalle, F. 275°. — Chloroaurat, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_3, \text{HAuCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Gelber, krystallinischer Nd. Zieht sich bei 83° zusammen, schm. bei 133° nach vorherigem Erweichen. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Weiße Nadeln aus Lg., F. 107°. — *5-o-Oxyphenyl-1-phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ (II. R = $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$). Analog mit Salicylaldehyd. Weiße Nadeln aus Essigester, F. 297° unter Zers., wl. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, ll. in Alkalien. *Acetylverb.*, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$. Nadeln aus Lg. + Bzl., F. 100°, l. in A. und Bzl., wl. in Lg. — *5-o-Methoxyphenyl-1-phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ (II. R = $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$). Analog mit o-Anisaldehyd. Weiße Nadeln aus A., F. 300°, swl. in Essigester, wl. in A., l. in Alkalien. Hydrochlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3 + \text{HCl}$. In Ä. mit HCl-Gas. Weiße Nadeln. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Weiße, prismatische Nadeln aus Lg., F. 112°, zll. in A. und Bzl. — *5-o-Nitrophenyl-1-phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$ (II. R = $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$). Analog mit o-Nitrobenzaldehyd. Gelbliche Prismen aus A., F. 243—244°. Gelb l. in Alkalien. — Hydrochlorid. Prismatische Nadeln. — *5-m-Nitrophenyl-1-phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$ (II. R = $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$). Analog mit m-Nitrobenzaldehyd. Weiße Nadeln aus Bzl., F. 276—277°. — *5-β-Phenyläthyl-1-phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ (II. R = $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$). Analog mit Zimtaldehyd. Blätter aus A., F. 286°. — *Acetylverb.*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ON}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Weiße Prismen aus Lg., l. in A. und Bzl. — *5-Methylen-dioxyphenyl-1-phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ (II. R = $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3$). Analog mit Piperonal. Weiße Nadeln aus A., F. 274°, wl. in A., swl. in den meisten übrigen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 + \text{HCl}$. Aggregate von Prismen aus starker Salzsäure, F. 274°. — Bihydrochlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 + 2\text{HCl}$. In Ä. mit HCl-Gas. Schwach rosagefärbte Nadeln, F. 274°. — *Acetylverbindung*, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Weißes, krystallinisches Pulver aus Lg., F. 123°. — *5-p-Oxy-m-methoxyphenyl-1-phenyl-3-oxy-1,2,4-triazol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ [II. R = $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)$]. Analog mit Vanillin. Prismatische Nadeln aus A., F. 299—301°, zll. in h. A., wl. in Bzl., swl. in h. W. — Hydrochlorid, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. Weiße Krystalle. Verliert bei 190° HCl und schmilzt bei 299—301°. — *Acetylverbindung*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$. Weiße Nadeln aus Eg. oder Bzl., F. 149°. (Gazz. chim. ital. 45. I. 238—02. 18/3. [5/3.] Pavia. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ.) POSNER.

Bernardo Oddo, *Untersuchungen mit Phenylhydrazin*. IV. Mitteilung. *Kryoskopische Messungen der Fähigkeit zur Bildung der Phenylhydrazone*. (III. Mittlg. Gazz. chim. ital. 43. II. 354; C. 1913. II. 1565.) Während sich das wasserfreie Phenylhydrazin als kryoskopisches Lösungsmittel verschiedenen Körperklassen

gegenüber normal verhält, findet bei Aldehyden und Ketonen die bekannte Kondensation statt und bewirkt Erniedrigungen des Gefrierpunktes, aus denen sich das Mol.-Gew. der Carbonylverb. etwa in der halben Größe des theoretischen Wertes berechnet. Vf. untersucht nun, ob man ein vergleichbares Kriterium der aldehydischen oder ketonischen Funktion eines gegebenen Körpers gewinnen kann, wenn man äquimolekulare Konzentrationen der verschiedenen Substanzen in Phenylhydrazin untersucht und dabei dem Temperaturfaktor durch Innehaltung einer bestimmten Temperatur (Gefrierpunkt des wasserfreien Phenylhydrazins $+19,35^\circ$) Rechnung trägt. Bei drei sehr verschieden konstituierten Ketonen, dem *Aceton*, *Acetophenon* und *Benzophenon* haben sich in der Tat deutliche Verschiedenheiten der zur Phenylhydrazonbildung erforderlichen Zeiten ergeben. Dieselben werden durch Vergleich der Kurven in einem System mit den Zeiten als Abszissen u. den Temp. als Ordinaten verdeutlicht. Vf. hat nun untersucht, ob sich die Methode auch zur Feststellung kleiner Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit verwenden läßt. Er hat zu diesem Zweck aliphatische Ketone mit und ohne Methylgruppe in direkter Nachbarschaft des Carbonyls, Ketone mit fetten und aromatischen Radikalen und Ketone der Cyclohexanreihe mit dem gewöhnlichen Aceton verglichen. Die Cyclohexanone wurden besonders untersucht, weil sie unter gewöhnlichen Bedingungen Phenylhydrazone liefern, unter gewissen Umständen sich aber in tertiäre Alkohole isomerisieren. Außerdem wurden fette und aromatische Aldehyde untersucht. Die Unters. umfaßt folgende Verb.: *Aceton*, *Methylpropyl-*, *Methylisopropyl-*, *Methylbutyl-*, *Methylisobutyl-* und *Methylhexylketon*; *Diäthyl-*, *Dipropyl-*, *Diisobutyl-* und *Dipentylketon*; *Acetophenon*, *Propiophenon* und *Propylphenylketon*; *Cyclohexanon*, sowie *o-*, *m-* und *p-Methylcyclohexanon*; *Acet-*, *Isobutyl-*, *Capron-* u. *Nonylaldehyd*; *Benz-*, *p-Tolyl-*, *Salicylaldehyd* und *Piperonal*. Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen sind in Tabellen und Kurven dargestellt; sie lassen sich im Referat nicht wiedergeben. Als Hauptresultate seien angeführt: In der homologen Reihe der Methylarylketone nehmen in der Tat die zur Vollendung der Kondensation notwendigen Zeiten stufenweise mit der Vermehrung der CH_2 -Gruppen zu. Die Zunahme ist deutlich größer bei den Isomeren mit verzweigter Kette. Eine analoge Progression der Zeiten zeigt sich auch bei den Ketonen ohne eine dem Carbonyl benachbarte Methylgruppe. Deutliche Unterschiede zeigen sich auch zwischen den Methylarylketonen und den entsprechenden symmetrischen Ketonen von gleichem Mol.-Gew. Eine ausgeprägte Sonderstellung gegenüber den Methylarylketonen zeigt namentlich das Diisobutylketon, das stark verminderte Reaktionsgeschwindigkeit aufweist. Bezüglich der übrigen untersuchten Ketone ergibt sich ein kleiner aber deutlicher Unterschied in den erforderlichen Zeiten zwischen den drei homologen Ketonen Acetophenon, Propiophenon und Propylphenylketon. Viel deutlicher wird der Unterschied im Vergleich zu den rein aliphatischen Ketonen. Sehr bemerkbar bleibt der Unterschied im Vergleich mit den Cyclohexanonen, deren Reaktionsfähigkeit sogar größer ist, als die der Ketone mit zwei fetten Radikalen, gleichgültig ob letztere eine dem Carbonyl benachbarte Methylgruppe besitzen oder nicht. Nur bei dem *o-Methylcyclohexanon* ergibt sich eine bemerkbar geringere Reaktionsgeschwindigkeit, wohl infolge der Orthostellung des Methyls. Bei den Aldehyden macht sich namentlich die größere Reaktionsfähigkeit der aromatischen Aldehyde gegenüber den aliphatischen bemerkbar. In der homologen Reihe der fetten Aldehyde zeigt sich eine nicht sehr beträchtliche Verminderung der Reaktionsfähigkeit mit der Zunahme der CH_2 -Gruppen. Im ganzen reagieren die Aldehyde wesentlich leichter als die Ketone mit Ausnahme der Cyclohexanone. Letztere stehen in bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit den aromatischen Aldehyden am nächsten. (Gazz. chim. ital. 45. I. 262—82. 18/3. [5/3.] Pavia. Inst. für allgem. Chemie d. Univ.)

Bernardo Oddo, *Untersuchungen mit Phenylhydrazin*. V. Mitteilung. Über das Verhalten des Phenylhydrazinsemihydrats als kryoskopisches Lösungsmittel. (IV. Mittlg. siehe vorst. Ref.) Vf. hat früher (Gazz. chim. ital. 43. II. 274; C. 1913. II. 1565) das Gleichgewicht des binären Gemisches Phenylhydrazin + W. bestimmt und hat ein Gefrierpunktsminimum bei 16°, dem eutektischen Punkt des Systems „Phenylhydrazin und Phenylhydrazinhydrat“ und ein Maximum bei dem molekularen Verhältnis Phenylhydrazin: W. = 66,38 : 33,62 gefunden, das zu einem Hydrat von der Formel $(C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2)_2H_2O$ und dem F. 25,2° führt, das Vf. als *Phenylhydrazinsemihydrat* bezeichnet. Vf. untersucht jetzt das Verhalten dieses Hydrats als kryoskopisches Lösungsmittel, um bei den verschiedenen Kondensations- und Additionsrkk., deren erste Folge vorstehendes Ref. behandelt, den Einfluß des W. feststellen zu können. Die *kryoskopische Konstante* des Semihydrats wurde früher nach Bestimmungen mit Diphenyl, Naphthalin und Veratrol zu $K = 44,15$ bestimmt. Nach neuen Bestimmungen mit Dibenzyl (Mittel aus 5 Bestst.: 44,27) und Safrol (Mittel aus 6 Bestst.: 42,81) würde sich als Mittelwert 43,54 berechnen, Vf. benutzt jedoch den alten Wert weiter, weil das methoxylhaltige Safrol nicht aber der KW-stoff Dibenzyl davon abweicht. Die latente Schmelzwärme des Semihydrats berechnet sich zu 40,28. Unter Benutzung dieses Semihydrats als Lösungsmittel wurden folgende Substanzen untersucht: Benzol, Toluol, p-Xylol, Cymol; Äthyl-, n-Propyl- und Isobutylalkohol, Glykol, Triphenylcarbinol; Phenol, p-Kresol, β -Naphthol, Resorcin, Eugenol; Benzoesäure, Salicylsäure; Pyridin, Piperidin, Anilin, Dimethylanilin und Chinolin. Aus den mitgeteilten Werten ergibt sich, daß sich alle untersuchten Verbb. normal verhalten. Die Werte sind daher mit den in wasserfreiem Phenylhydrazin erhaltenen vergleichbar. Bei den KW-stoffen zeigt sich eine stufenweise Zunahme des Mol.-Gew. mit der Zunahme der Konzentration. Dasselbe findet, nur etwas weniger deutlich, bei den Alkoholen statt. Werte, die dem normalen Mol.-Gew. sehr nahe kommen, erhält man mit den Phenolen, SS. und Basen. (Gazz. chim. ital. 45. I. 283—92. 18/3. [5/3.] Pavia. Inst. f. allgem. Chemie d. Univ.) POSNER.

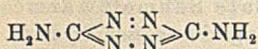
Carl O. Johns und Byron M. Hendrix, *Untersuchungen über Purine*. XVI. Über die isomeren Monomethylderivate des 2-Methylmercapto-4-amino-6-oxypyrimidins und über 1-Methyl-2-methylmercapto-6,8-dioxypurin. (Forts. von S. 748.) Löst man 2-Methylmercapto-4-amino-6-oxypyrimidin (I) in $\frac{1}{1}$ -n. KOH und versetzt mit Dimethylsulfat, so erhält man zwei verschiedene Monomethylderivate, deren eines sich in Ä. leicht auflöst, wogegen das andere, welches das Hauptprodukt der Rk. bildet, in Ä. unl. ist. Die in Ä. ll. Verb. ist 2-Methylmercapto-4-amino-6-methoxy-pyrimidin (II.); sie wird durch Lösen in 50%ig. A. und Eindampfen dieser Lsg. in Krystallen vom F. 144° erhalten, ist ll. in A., Ä., wl. in k. W. und entsteht



auch bei Einw. von Na-Methylat auf 2-Methylmercapto-4-amino-6-chlorpyrimidin (III).

— Die in Ä. unl. Verb. ist *1-Methyl-2-methylmercapto-4-amino-6-oxypyrimidin* (IV.) sie krystallisiert aus A. in Prismen vom F. 255° und ist zl. in A., h. W., fast unl. in Ä., Bzl. — Suspensiert man letztgenannte Verb. in verd. HCl und versetzt mit NaNO₂-Lsg., so entsteht *1-Methyl-2-methylmercapto-4-amino-5-nitroso-6-oxypyrimidin* (V.), tiefblaue Prismen aus W., F. 235°, wl. in W., A., fast unl. in Ä., Bzl. Durch Reduktion der in W. suspendierten Nitrosoverb. mittels NH₄-Sulfids erhält man *1-Methyl-2-methylmercapto-4,5-diamino-6-oxypyrimidin* (VI.), Prismen aus W., F. 212°, zl. in h. W., A., fast unl. in Ä., Bzl. Erhitzt man diese Verb. mit Harnstoff auf 160—170°, so entsteht *1-Methyl-2-methylmercapto-6,8-dioxypurin* (VII.), Krystalle, aus ammoniakalischer Lsg. durch Essigsäure fällbar, Zers.-Punkt oberhalb 300°, wl. in W., A., unl. in Ä., Bzl. (Journ. of Biol. Chem. 20. 153—60. Februar. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

G. Ponzio und C. Gastaldi, *Über symmetrisches Diaminotetrazin*. IV. Mitteilung. (III. Mitteilung: Gazz. chim. ital. 44. I. 277; C. 1914. II. 842.) Das *symmetrische Diaminotetrazin* von nebenstehender Formel entsteht auch aus dem



Bicarbonat des *Aminoguanidins* durch Erhitzen unter Mitwrkg. des Sauerstoffs der Luft u. wird in Form des charakteristischen Nitrats aus der Lsg. gefällt.

Von dem *Diaminotetrazin* wurden folgende neue Salze dargestellt, die sich aus k. Lsg. bei Zusatz der betr. S. abscheiden: Hydrobromid. Gelbe, unbeständige Blättchen. Explodiert gegen 120° mit großer Heftigkeit. — Pikrat. Gelber, amorpher Nd. — *Bicarbonat*, C₂H₄N₆, H₂CO₃. Beim Einleiten von CO₂ in eine wss., k. Lsg. der Base. Gelbe, beständige Blättchen, swl. in W., unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Verliert beim Erhitzen auf 100° CO₂ u. hinterläßt wasserfreies Diaminotetrazin vom F. 206—207°. (Gazz. chim. ital. 45. I. 181 bis 183. 18/2. 1915. [30/12. 1914]. Sassari. Inst. für Pharmazeut. Chemie der Univ.)

POSNER.

A. W. Bosworth, *Fibrin*. Aus frischem Ochsenblut dargestelltes und durch wiederholtes Auflösen in NaOH und Wiederausfällen mit Essigsäure gereinigtes *Fibrin* war ein weißes Pulver mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 1,8%; es enthielt, auf Trockensubstanz berechnet, 51,8% C, 6,9% H, 17,2% N, 0,95% S. Es verbindet sich sowohl mit SS., wie mit Basen; aus seinen Lsgg. in NaOH, KOH oder NH₄OH wird es durch CO₂ nicht ausgefällt. Lsgg. von Ca- oder Ba-Fibrinat geben beim Einleiten von CO₂ Ndd. von sauren Fibrinaten. Das Mol.-Gew. des Fibrins berechnet sich aus seinem S-Gehalt oder aus dem Na-Gehalt des Na-Salzes zu etwa 6666. (Journ. of Biol. Chem. 20. 91—94. Januar.) HENLE.

Walter Jones und A. E. Richards, *Einfachere Nucleotide aus Hefenucleinsäure*. Ein Gemisch von sorgfältig zerkleinertem Schweinepankreas und W. überließ man 2 Wochen lang bei 40° in Ggw. von Chlf. sich selbst; alsdann filtrierte man und ließ das Filtrat 12 Stdn. lang bei 40° auf *Hefenucleinsäure* einwirken. Durch Behandlung des Reaktionsprod. mit Pb-Acetat, H₂S, K-Acetat und A. wurden *Guanincytosindinucleotid* und *Adeninuracildinucleotid* erhalten. Erstere Verb. gibt ein in A. fast unl. K-Salz von der Zus. K₂C₁₅H₂₄O₁₅N₈P₂; dasselbe ist ein weißes, nicht hygroskopisches Pulver, ll. in W., hat [α]_D = -20° (in 4%ig. wss. Lsg.) u. gibt bei der Hydrolyse mittels H₂SO₄ Guanin, Cytosin u. Phosphorsäure. — Adeninuracildinucleotid gibt ein K-Salz, das bei Zusatz von A. zu seiner wss. Lsg. zunächst in Suspension bleibt und erst allmählich als Harz ausfällt; dasselbe wurde als blaßgelbes Pulver erhalten, zeigte [α]_D = -7,5° (in 4%ig. wss. Lsg.) und gab bei der Hydrolyse mittels H₂SO₄ Uracil, Adenin und Phosphorsäure. — Reine *Guanylsäure*, C₁₀H₁₄O₈N₅P, läßt sich dadurch gewinnen, daß man die bei

Einw. von Hefeenzymen oder von frischem Pankreasextrakt auf Hefenucleinsäure sich bildende Verb. von Guanin und Guanylsäure (Journ. of Biol. Chem. 17. 71; C. 1914. I. 1438) in h. wss. Lsg. mit Pb-Acetat und H₂S behandelt. (Journ. of Biol. Chem. 20. 25—35. Januar. Baltimore. JOHNS HOPKINS University.) HENLE.

Physiologische Chemie.

O. Tunmann, *Über das Hesperidin und die Krystalle in Hyssopus officinalis L.*

Nach einer Übersicht über das V. des Hesperidins in den verschiedenen Pflanzenfamilien — vom Vf. neuerdings auch in den Blüten und Früchten der Barosma-Arten mkr. nachgewiesen — beschreibt Vf. die Isolierung des Hesperidins aus dem lufttrocknen Kraute von *Hyssopus officinalis*. Das zuvor mit Ätheralkohol, Ä. und Chlf. erschöpfte Pulver wurde mit 2%ig. wss.-alkoh. Natronlauge k. ausgezogen u. das Rohhesperidin zum Schluß in der Weise gereinigt, daß letzteres in einem Gemisch aus 3 Tln. A. und 7 Tln. W. unter Zusatz der zur Lsg. erforderlichen Menge Natronlauge gel. und die Lsg. durch Einleiten von CO₂ gefällt wurde. Farblose, mkr. Nadeln, F. 252°, geschmacklos, an der Luft etwas zusammenbackend, ll. in Pyridin, langsam l. in sd. Eg. und Anilin, unl. in Ä., Chlf. und Ätheralkohol, nur spurengewise l. in W. und A., ll. mit gelber Farbe in verd. Alkalien, l. in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Braunrot übergeht. Der Hesperidin-gehalt betrug in 3 cm langen Laubblättern 5,2%, in 2 cm langen Laubblättern 5,8%, in voll entw. Keimblättern 6,9%, alles auf lufttrocknes Material berechnet. (Pharm. Zentralhalle 56. 135—41. 8/4. [16/1.] Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Euclid C. Marston, *Der Rotdorn*. Die Früchte sind tiefrote, holzige Beeren von 0,7—1 cm im Durchmesser. Der Zucker betrug 35,37% der getrockneten Frucht und erwies sich als aus Glucose und Fructose bestehend. Der Gehalt an Öl betrug 0,76% der ursprünglichen Frucht. Die Asche war 3,18% der ursprünglichen Frucht; sie bestand aus (%): SiO₂ 1,36, Al₂O₃ 10,78, Fe₂O₃ 0, MgO 4,77, CaO 15,18, K₂O 27,65, Na₂O 28,17, SO₃ 2,07, P₂O₅ 10,91. Der Gehalt an N betrug 0,55%. Im wss. Auszuge der Beeren, der zur Best. des Zuckers diente, wurden Weinsäure, Citronensäure und Essigsäure gefunden; letztere stammte wohl von der Gärung des Zuckers. (Chem. News 110. 310. 24/12. [11/11.] 1914. Cornell College.) RÜHLE.

A. Heffter, *Über die Ablagerung des Arsens in den Haaren*. Aus eignen Verss., sowie Literaturangaben werden folgende Schlüsse gezogen: Sowohl bei einmaliger, wie mehrfacher Aufnahme von anorganischen oder organischen As-Verbb. wird As in den Haaren aufgespeichert. Diese Einwanderung findet nur bei lebendem Haar statt, tote Haare nehmen aus einer As-haltigen Lsg. nichts auf. In den Haaren ist das As fest gebunden in Form einer in A. u. W. unl. Verb. Der Gehalt der Haare an As schwankt zwischen 1—5:100000. Der Übergang des As in die Haare findet zeitlich später statt als die Ablagerung in die Organe der Bauchhöhle. Bei rasch verlaufenden akuten Vergiftungen wird es darum zwar in letzteren gefunden, aber nicht in den Haaren. Nach arzneilicher chronischer Darreichung ist spätestens 14 Tage nach Beginn der Aufnahme ein As-Gehalt der Haare beobachtet worden. Das Verschwinden des As aus den Haaren braucht sehr lange Zeit, so daß es noch jahrelang hier nachgewiesen werden kann, selbst wenn es aus der Leber und den Knochen längst verschwunden ist. Der Nachweis von As in den ersten Wegen, sowie in Leber und Niere weist bei gleichzeitigem Fehlen des Giftes in den Haaren auf eine akute Vergiftung hin. Werden nur die Haare

As-haltig gefunden, während die anderen Teile As-frei, sind so ist eine unter Umständen Jahre zurückliegende ein oder mehrmalige Aufnahme von As anzunehmen. Bei dem hohen As-Gehalt der Haare sind schon 5 g für eine Unters. ausreichend. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 49. 194—205. April. Berlin. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

C. H. Goddard, *Der Einfluß der Filtration durch ein Berkefeldfilter auf die Koagulabilität von Oxalatplasma*. Durch ein Berkefeldfilter filtriertes Oxalatplasma flockt nach der Zugabe von l. Ca-Salz nicht aus, solange man für diese Probe nur die ersten Teile des Filtrats nimmt. Das allererste Filtrat flockt sogar nicht einmal mit einer aktiven Lsg. von Thrombin aus, woraus hervorgeht, daß das Fibrinogen fehlt. Die Zwischenfiltrate reagieren mit Ca-Salzen entweder überhaupt nicht, oder sie zeigen eine Koagulationsverzögerung von variierender Länge, während die letzten Teile des Filtrats scharf reagieren. (Amer. Journ. Physiol. 35. 333—39. 1/10. [28/8.] 1914. JOHNS HOPKINS Univ.) FRANCK.

W. H. Howell, *Prothrombin*. Das Prothrombin kann durch Aceton aus dem Oxalatblutplasma ausgefällt und mit Ausnahme von Spuren von Antithrombin in Lsg. frei von den anderen Fibrinbestandteilen erhalten werden. Prothrombin geht bei Ggw. von Ca-Salzen in aktives Thrombin über. Dabei scheint kein dritter Faktor einen aktivierenden Einfluß zu haben. Die aktivierende Wrkg. der Ca-Salze kann in geringerem Maße durch Strontiumsalze und sehr schwach durch Magnesiumsalze ersetzt werden. Das Prothrombin in salzfreien oder salzarmen Lsgg. wird abgeschwächt, doch nicht zerstört durch das Erhitzen auf 60°. Wässrige Extrakte der Blutplättchen zeigen die Ggw. von Prothrombin sowohl wie von Thromboplastin. Im Plasma des zirkulierenden Bluts ist Prothrombin wie auch etwas Thromboplastin enthalten. Zerstörung der Plättchen nach Blutausfluß vermehrt den Gehalt an Prothrombin und Thromboplastin. (Amer. Journ. Physiol. 35. 474—82. 1/11. [5/10.] 1914. JOHNS HOPKINS Univ.) FRANCK.

Paul J. Hanzlik, *Ausfällung von Serumalbumin und Glutin durch Alkaloidreagenzien*. Es wurde die Ausfällung von Pferdeserum und Glutin durch Tannin, J-JK, $K_4Fe(CN)_6$, K-Hg-Jodid, Na-Molybdat, Na-Phosphorwolframat, Phenol, Resorcin, Hydrochinon u. es Propylalkohol unter Berücksichtigung des isoelektrischen Punktes quantitativ studiert, und wurde untersucht, in welcher Weise die Ausfällung durch Säure- und Salzzusatz beeinflußt wird. Die Verss. lehren, daß der Mechanismus der Ausfällung von dialysiertem Pferdeserum und Glutin durch Tannin von dem der Ausfällung durch andere sog. Alkaloidreagenzien verschieden ist. Bei Anwendung der letzteren ist für die B. der komplexen unl. Verb. die Ggw. einer bestimmten Menge freier S. erforderlich. Tannin verhält sich wie Resorcin, Phenol, Hydrochinon und Propylalkohol; das Maximum der Ausfällung fällt hier zusammen mit dem isoelektrischen Punkt im Serumalbumin und Glutin. Von der Konzentration und der Ggw. von Neutralsalzen wie KCl und KCNS ist die Ausfällung des Serums innerhalb weiter Grenzen unabhängig. (Journ. of Biol. Chem. 20. 13—24. Januar. Wien. Univ.-Lab. f. physik.-chem. Biologie.) HENLE.

Frederic Fenger, *Über Größe und Zusammensetzung der Thymusdrüse*. Es wurde das Gewicht der Thymusdrüsen von Rinderföten, jungen Kälbern und ausgewachsenen Rindern und Schweinen ermittelt; die Drüsen wurden ferner auf ihren Gehalt an Feuchtigkeit, an petrolätherlöslicher Substanz, an Asche, Gesamt-N und P untersucht. Die Bestst. lehren, daß Föten und junge Tiere relativ weit mehr Thymusgewebe enthalten als ausgewachsene Tiere. Der Fettgehalt der

Drüsen war bei den Föten und jungen Tieren sehr gering, bei den ausgewachsenen verhältnismäßig hoch; der N-Gehalt der Drüsen war bei allen Tieren annähernd der gleiche. (Journ. of Biol. Chem. 20. 115—18. Februar. Chicago. Lab. von ARMOUR & Co.) HENLE.

J. Schumacher, *Über Entgiftung von Diphtherie- und Tetanotoxin*. Meerschweinchen, die mit der achtfach tödlichen Dosis Diphtherietoxin gespritzt wurden, erkrankten nicht, wenn das Toxin vorher in der Spritze mit 2 ccm einer 5%igen Ammoniumsulfatlsg. 10 Minuten lang behandelt wurde. Dieselben Ergebnisse wurden bei Tetanotoxin beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. 41. 310—11. 11/3. Berlin.) BORINSKI.

R. Kraus und B. Barbará, *Über Adsorption durch Tierkohle*. Es gelang, mittels Tierkohle Lyssavirus zu adsorbieren und eine Fl., in der das Virus suspendiert war, zu entgiften. Derselbe Erfolg ließ sich mit Kaolin, Aluminiumhydroxyd und Quarzsand erzielen. Weitere Verss. mit dem Virus der Hühnerpest u. Vaccine ergaben ähnliche Ergebnisse, so daß die Adsorption des filtrierbaren Virus durch Kohle und anorganische Adsorbentien als feststehend angenommen werden kann. In Übereinstimmung mit den Angaben STARKENSTEINS (vgl. Münch. med. Wchschr. 62. 27) ließ sich auch eine entgiftende Wrkg. der Tierkohle gegenüber bakteriellen Toxinen (Diphtherietoxin, Tetanustoxin) feststellen. (Dtsch. med. Wchschr. 41. 393—94. 1/4. Buenos-Aires. Bakter. Inst. des Departamento Nacional de Higiene.) BORINSKI.

A. Brachet, *Die Einwirkung der Buttersäure und die erste Zeit der Befruchtung*. Wie Vf. bereits gezeigt hat, ist die B. der Befruchtungshaut beim Seeigeli keineswegs, wie dies J. LOEB annimmt, die notwendige Einleitung und direkte Folge aller anderen durch das Eindringen eines Spermatozoiden bewirkten Umwandlungen des Eies. Man kann nämlich die B. der Befruchtungshaut völlig verhindern, wenn man die Eier von *Paracentrotus lividus* dem Sperma von *Sabellaria alveolata* aussetzt, bevor man sie durch das Sperma der eigenen Art befruchten läßt. Diese Eier teilen sich trotzdem in normaler Weise, kriechen aber nicht aus, sondern sterben stets im Augenblick der Gastrulation oder etwas später. Zerstört man aber mechanisch durch Erschüttern oder, wie Vf. neuerdings gefunden hat, durch Einw. von Buttersäure in der von J. LOEB angegebenen Konzentration während 1,5—2,5 Min. die rindenartige Hülle der Blastomeren des segmentierten Eies, so entwickelt sich dieses normal bis zur Stufe des Pluteus weiter. Die Buttersäure ruft hier also keine wirkliche befruchtende Wrkg. hervor, so daß dieser ganze Teil der LOEBschen Theorie hinfällig sein dürfte. Die B. der Befruchtungshaut ist nur eine Begleiterscheinung der Befruchtung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 642—44. 9/11.* 1914.) DÜSTERBEHN.

Otto Warburg, *Notizen zur Entwicklungsphysiologie des Seeigeleis*. I. Die Atmungsgröße der Spermatozoen. 0,5 ccm Sperma (von einem Tier) mit 6,1 mg N verbrauchten bei 23° in 20 Minuten 20 ccm Sauerstoff oder 20 mg N 66 ccm Sauerstoff. II. Die Atmungsgröße unbefruchteter Eier. 20 mg Ei-N verbrauchen bei 23° in 20 Minuten 10—14 ccm Sauerstoff. III. Der Anstieg der Atmungsgröße im Lauf der Entwicklung. Dieser ist außerordentlich groß: mehr als 2000% im Laufe von 24 Stunden. Die Geschwindigkeit wächst dauernd. Der Oxydationsanstieg von 500% ist bereits 10 Minuten nach der Befruchtung da. IV. Der respiratorische Quotient für die Atmung des befruchteten Eies beträgt ca. 0,9. V. Vergleich der Atmungsgrößen von Ei- und Samenzelle. Die zur Befruchtung einer bestimmten Eimenge nötige Spermamenge atmet 1500 bis

2000 mal so schwach wie die eben befruchtete Eimenge. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 160. 324—32. 25/1. Neapel. Zoolog. Station.) RONA.

G. Haberlandt, *Der Nährwert des Holzes*. Vf. weist darauf hin, daß im lebenden Holze der Bäume mehr oder minder reichlich Reservestoffe vorkommen, die auch für den Menschen und seine Haustiere einen bestimmten Nährwert besitzen. Diese Stoffe können jedoch nur dann ausgenutzt werden, wenn die Verdauungssäfte unmittelbar an sie herantreten können. Zu Ernährungszwecken dürften sich das Holz der Ahorn-, Pappel-, Ulmen-, Linden- und Birkenbäume am besten eignen. Selbstverständlich werden neue chemisch-analytische Unters. und Verdauungsverss. den Nährwert der verschiedenen Holzarten und ihre Verdaulichkeit festzustellen haben. Auch die mkr. Unters. der Exkremeute nach Holzgenuß wird wertvolle Winke geben. Der Spätherbst u. Winter sind die geeignetste Zeit zum Fällen der für Ernährungszwecke in Frage kommenden Bäume. Eine besonders wichtige Aufgabe fällt in dieser Frage der mechanischen Technologie zu, welche das zweckentsprechendste Verf. zu möglichst weitgehender Pulverisierung und Vermahlung des Holzes und Reisigs ausfindig machen wird. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin. 1915. 243—57.) DÜSTERBEHN.

G. Diesselhorst, *Über die Zusammensetzung des Fleisches bei verschiedener Ernährung*. Als Nachtrag zu seiner in PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 140. 256; C. 1911. II. 153 veröffentlichten Mitteilung erklärt Vf., daß seine Befunde den bisher geltenden Satz von der konstanten Zusammensetzung des Fleisches der Tiere bei verschiedenartiger Ernährung nicht umstoßen können. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 160. 522—24. 25/3.) RONA.

C. E. King, *Untersuchungen über die Amylase des Bluts und des Harns*. Die Untersuchungen wurden angestellt, um die Ausscheidung der Amylase im Urin, ihren Ursprung und ihre physiologische Bedeutung zu erforschen. Zu vergleichenden Bestst. wurde die Wirksamkeit der Amylase gegenüber Stärkelsgg. nach der Methode von ROBERTS (Proc. Royal Soc. London 32. 145) benutzt, der die Zeit bis zur Bildung von Achroodextrin bestimmt. Folgende Resultate wurden erhalten: In der amylytischen Wirksamkeit der Harns verschiedener Tierspezies und der Individuen derselben Spezies bestehen Unterschiede, die sich durch die Unterschiede der Diät und Fütterungsgewohnheiten nicht allein erklären lassen. Die Ausscheidung an Amylase im Harn pro Kilo Tiergewicht ist größer bei den Tieren, die sowohl Speichel- wie Pankreasamylase ausscheiden, als bei solchen, die nur letztere allein ausscheiden. Bei jungen Tieren geht die Steigerung der Harnamylase parallel mit der Steigerung der pankreatischen Wirksamkeit. Die Verdauungsdrüsen, die die Amylase in dem Ernährungstrakt ausscheiden, sind nicht die einzige Quelle des im Urin gefundenen Ferments. Das hinuntergeschluckte Ptyalin wird wahrscheinlich vollständig von der Magensalzsäure zerstört. Die Amylase des Darmkanals wird wahrscheinlich vollständig zerstört, absorbiert oder inaktiviert, während ihres Durchgangs durch die Darmschleimhaut. Verletzungen, die den natürlichen Ausfluß des Pankreas safts beeinträchtigen, führen zu einer Vermehrung der Amylase im Urin. Traumatische Verletzungen des Pankreas führen gleichfalls zu einer Erhöhung der amylytischen Fähigkeit. Pankreaktomie verursacht ein Sinken des Harnamylasegehalts. Die Nieren spielen bei der Zerstörung und Eliminierung der Amylase eine niedrigere Rolle. Der Gehalt des Urins an Amylase hängt von der Menge ab, die ihren Weg ins Blut findet, und von der Funktionsfähigkeit der Nieren. Die Steigerung des Amylasegehalts im Harn und zuweilen auch im Blut bei Kachexie ist bezeichnend und muß bei

der Anwendung der Amylaseprobe zu diagnostischen Zwecken berücksichtigt werden. Die Schlußfolgerung ABDERHALDENS und BRAHMS (Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 429), daß die Amylase im Blut nur nach parenteraler Zufuhr von Stärke erscheint, konnte vom Vf. nicht bestätigt werden. (Amer. Journ. Physiol. 35. 301 bis 332. 1/10. 1914. [13/8. 1915.] Univ. of Chicago.) FRANCK.

A. B. Luckhardt und A. J. Carlson, *Beitrag zur Physiologie des Magens. XVII. Über die chemische Kontrolle des Mechanismus des gastrischen Hungers.* (Vgl. CARLSON, Amer. Journ. Physiol. 31. 212; 32. 245. 369. 389; 34. 155.) Durchblutet man normale Tiere mit dem Blut von hungrigen oder pankreasdiabetischen Tieren, so wirkt es als vorübergehender Stimulus auf den Mechanismus des gastrischen Hungers. Starke Haemorrhagien sind die Folge dieser vorübergehenden Vermehrung der gastrischen Hungerkontraktionen. Andauerndes Hungern, Pankreasdiabetes und möglicherweise die starke Haemorrhagie führen zur Vermehrung einer Substanz oder von Substanzen im Blut (Hormone), die als Reiz auf den Mechanismus des gastrischen Hungers wirken. (Amer. Journ. Physiol. 36. 37—46. 1/12. [29/10.] 1914. Univ. of Chicago.) FRANCK.

Robert Stigler, *Vergleich zwischen der Wärmeregulierung der Weißen und der Neger bei Arbeit in überhitzten Räumen.* Die Verss. des Vfs. ergeben eine Überlegenheit der Schwarzen in der Wärmeregulierung im Vergleich mit den Weißen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 160. 445—86. 25/3. Wien. Physiol. Inst.) RONA.

Sergius Morgulis, *Studien über fastende Flundern.* Es wurde der O-Verbrauch zweier Flundern, welche 4 Wochen lang fasteten, in der Weise ermittelt, daß man die Tiere in luftdicht abgeschlossenen Gefäßen hielt, deren W. alle 24 Stdn. erneuert wurde, und daß man den O-Gehalt dieses W. alle 24 Stdn., zu Beginn und Ende jedes einzelnen Versuchs, bestimmte. Nach Abschluß der Verss., also nach Ablauf der 4 Wochen, wurden die Flundern getötet und ihr Gehalt an H_2O , N und an Fett festgestellt. Die Anfangszus. der Tiere wurde durch Analyse ähnlicher Flundern ermittelt. Die wirklich verbrauchte O-Menge stimmte überein mit der aus dem Substanzverlust der Tiere theoretisch berechneten. Die Tiere lebten, nachdem ihnen keine Nahrung mehr zugeführt wurde, von ihren eigenen Geweben; im Meerwasser gel. organische Substanz spielt, entgegen den Angaben von PÜTTER (Ztschr. f. allg. Physiol. 9. 147; C. 1909. I. 1344), bei der Ernährung der Fische keine Rolle. (Journ. of Biol. Chem. 20. 37—46. Januar. Woods Hole, Massachusetts.) HENLE.

Emil Abderhalden, Gottfried Ewald, Andor Fodor und Carl Röse, *Versuche über den Bedarf an Eiweiß unter verschiedenen Bedingungen. Ein Beitrag zum Problem des Stickstoffminimums.* Die Verss. zeigen, daß bei ca. 62 kg schweren Versuchspersonen während der Verabreichung von Kartoffeln eine Zufuhr von 4,5 g N genügte, um N-Gleichgewicht zu erreichen. Es ergibt sich demnach, daß wenn Kartoffeln (wie auch schwedisches Brot) verabreicht werden, überraschend kleine N-Mengen zur Erreichung des N-Gleichgewichtes nötig sind. Während des Vers. waren die Werte für Harnsäure- und Purin-N auffallend konstant. Kreatin wurde nicht ausgeschieden, dagegen Kreatinin; seine Menge war recht konstant. Beim Übergang zur Brotnahrung stieg der NH_3 -N sofort sehr stark an. — Für das praktische Leben ist eine möglichst niedrige N-Zufuhr nicht zu empfehlen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 160. 511—21. 25/3. Halle a. S. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Reuben L. Hill und Sutherland Simpson, *Der Einfluß der intramuskulären Injektion von Pituitrinextrakt auf die Milchsekretion beim Menschen.* Bei einer

jungen gesunden verheirateten Frau, die ihr zweites Kind im fünften Monat stillte, führte die Injektion von 1 cem Pituitrin (PARKE, DAVIS u. Co., äquivalent 20 mg der trocknen Infundibulussubstanz) nach 10 Minuten zu einer merklichen Steigerung der Milchsekretion. Nach einer Latenzzeit von 20—30 Sek. fühlte die Mutter die Milch in den Brüsten zuschießen, und wenige Minuten später traten Leibschmerzen auf, die offenbar von der gesteigerten Darmperistaltik herrührten. Die Milch nach der Injektion war reich an Fett (5,5% nach der Injektion gegenüber 3,4% des dreitägigen Durchschnitts der Vortage). 24 Stunden nach der Injektion war der Fettgehalt der Milch noch etwas über der Norm. Obgleich keine quantitativen Best. gemacht wurden, scheint es, daß, nach der Mutter Urteil über das Säugen des Kindes am Morgen nach der Injektion, die Quantität der Milch verringert war. (Amer. Journ. Physiol. 35. 361—66. 1/10. [14/9.] 1914. Medical College. CORNELL Univ. Ithaca, N. Y.)
FRANCK.

W. H. Howell, *Notiz über den Einfluß der Temperatur auf die Wirksamkeit von Thrombin und Antithrombin.* Bei Temp., die in der Nähe der Körpertemp. liegen, ist die Wirksamkeit des Antithrombins bedeutend vermehrt. Es ist wahrscheinlich, daß diese Einw. von Wichtigkeit ist für die Sicherstellung der Fluidität des zirkulierenden Blutes bei Tieren wie den Säugetieren, die einen geringen Gehalt an Antithrombin im Blute haben. Der Einfluß höherer Temp. (60—100°) auf die Abschwächung und Zerstörung der Wirksamkeit des Thrombins wird durch die Ggw. kleiner Neutralsalzmengen wie z. B. Kochsalz stark vermehrt. (Journ. Amer. Physiol. 36. 1—7. 1/12. [5/10.] 1914. JOHNS HOPKINS Univ.)
FRANCK.

C. Jacobj, *Beiträge zur Wirkung der Xanthinderivate.* Vf. teilt fünf Arbeiten mit, die über den im Titel erwähnten Gegenstand in seinem Institut von J. W. GOLOWINSKI ausgeführt worden sind. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 160. 205—6. 25/1. Tübingen. Pharmakol. Inst. d. Univ.)
RONA.

J. W. Golowinski, *Beiträge zur Frage über die Wirkung der Xanthinderivate. 2. Mitteilung. Über die Veränderung mechanischer Eigenschaften des ruhenden quergestreiften Muskels (Froschgastrocnemius) unter dem Einflusse der verschieden alkylierten Xanthine.* Die auf Anregung von C. JACOBJ (vorst. Ref.) ausgeführten Verss. zeigen, daß in die Abdominalvene des Frosches eingeführte Kaffeine, Theobromine, Theophylline (10^{-4} pro g Körpergewicht) bewirken, daß die Dehnbarkeit des Gastrocnemius unter ihrem Einfluß sich vermindert, die Dehnungskurve einer geraden Linie sich nähert und die Rückdehnung unvollkommener wird. Die trialkylierten Xanthine wirken dabei am schwächsten, stärker die di-, am stärksten die monomethylierten Xanthine. Auf die vielen Einzelheiten wie auch auf die in den folgenden zwei Mitteilungen niedergelegten Ergebnisse über den Einfluß der Purinderivate auf die mechanischen Eigenschaften des tätigen Skelettmuskels kann hier nicht eingegangen werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 160. 223—30. 25/1. Tübingen Pharmakol. Inst. d. Univ.)
RONA.

J. W. Golowinski, *Beitrag zur Frage über die Wirkung der Purinkörper. 5. Mitteilung. Zur Kenntnis der Wirkung der Purinderivate auf den Zirkulationsapparat und das zentrale Nervensystem.* Alkylierte Xanthine erhöhen (beim Frosch) den Blutdruck wie auch die Tätigkeit des isolierten Herzens. — Alle untersuchten trialkylierten Xanthine wirken (infolge der erregenden Wrkg. auf das Vasomotorenzentrum) auf das zentrale Nervensystem. Es besteht ein gewisser Parallelismus zwischen der Alkylierung der Xanthine und der Stärke ihrer erregenden Wrkg. auf das zentrale Nervensystem; andererseits wächst nach der Zerstörung desselben

parallel mit der Abnahme der Methylgruppen im Xanthinern der Widerstand der Blutzirkulation an der Peripherie. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 160. 283—323. 25/1. Tübingen. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

RONA.

H. Wüstenfeld, *Versuche über die Unschädlichkeit der Essigälchen im Menschen- und Tierkörper*. Die Verss. zeigen, daß Essigälchen selbst in außergewöhnlich großen Mengen längere Zeit hindurch von Menschen ohne gesundheitlichen Nachteil genossen werden können. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 160. 423—28. 18/2. Berlin. Inst. f. Gärungsgewerbe.)

RONA.

Thomas von Marschalkó, *Die Bekämpfung der Läuseplage im Felde*. Zur Vertilgung der Kleiderläuse wird die Verwendung von gereinigtem Terpentinöl in Sprayform oder als 50—65%ig. Salben empfohlen. (Dtsch. med. Wchschr. 41. 316—17. 11/3. Koloszar. Dermatol. Klinik d. Univ.)

BORINSKI.

Sigmund Fränkel, *Über ein neues sehr wirksames Mittel gegen die Kleiderlaus. (Methylphenyläther)*. In dem Anisol (Methylphenyläther) wurde eine äußerst wirksame Substanz zur Bekämpfung der Kleiderlaus gefunden. Innerhalb 4 Minuten vermag es die Läuse so zu betäuben, daß sie nur schwache Bewegungen zeigen, innerhalb 10 Minuten waren bei häufig wiederholten Verss. alle Läuse tot. Für den menschlichen Organismus ist Anisol unschädlich. Die Giftigkeit bei internem Gebrauch ist 10 mal schwächer als die von Phenol. Auf der Haut erzeugt es keinerlei Ekzeme oder Reizwirkung. (Wien. klin. Wchschr. 28. 313—14. 25/3. Wien. Chemisch. Lab. d. K. K. österreichischen Gesellschaft für Forschung und Bekämpfung der Krebskrankheit.)

BORINSKI.

Sigmund Fränkel, *Weitere Mitteilungen über läusetötende Mittel*. (Vgl. vorst. Ref.) Schon früher ist darauf hingewiesen worden, daß stark verdd. Lsgg. von Cl zur Abtötung der Kleiderlaus sehr geeignet sind. 1 kg Chlorkalk wird in 100 l W. gelöst und 500 ccm roher rauchender HCl zugesetzt. Sowohl die Lsg. selbst, wie ihre Dämpfe töten innerhalb 1 Minute die Läuse ab. Wolle und Baumwolle wird nicht angegriffen. Auch der von PREGL angegebene NH_3 hat sich als läusetötendes Mittel in 10%ig. und 25%ig. Lsg. gut bewährt. Als Vorbeugungsmittel können die erwähnten Stoffe aber ebensowenig wie Ä., Bzn., CS_2 , usw. benutzt werden. Am besten hat sich bisher für diesen Zweck das Anisol (Methylphenyläther) bewährt. Verss. mit Phenetol, Dimethylresorcin, Veratrol, Naphthalin, α -Naphthylmethyläther, β -Naphthylmethyläther, den drei Kresylmethyläthern, Globol (p -Dichlorbenzol), o -Dichlorbenzol, Texan und Nicotin zeitigten keine besseren Erfolge, als das Anisol. (Wien. klin. Wchschr. 28. 371. 8/4. Wien. Chem. Lab. der K. K. österr. Gesellschaft f. Erforschung u. Bekämpfung der Krebskrankheit.)

BORINSKI.

Carl Lutz, *Untersuchungen über die Wirkung des künstlichen Camphers*. Die Unterss. beziehen sich auf drei von verschiedenen Firmen hergestellte Sorten künstlichen Camphers. Irgendwelche schädlichen Nebenerscheinungen sind bei der subcutanen Anwendung nicht beobachtet worden. Nach den Ergebnissen der Herzfunktionsprüfung kann der künstliche Campher das natürliche Prod. gut ersetzen. (Berl. klin. Wchschr. 52. 322—23. 29/3. Berlin-Pankow. Chirurg. Abt. d. Krankenh.)

BORINSKI.

H. Busquet, *Vergleichende pharmakodynamische Wirkung des Goldes in kolloidalem Zustande und in Form von gelöstem Salz*. Die Verss. wurden einerseits mit wss. Goldchloridlsg., andererseits mit blauer, kolloidaler Goldlsg. am isolierten Kaninchen-

herz und am lebenden Hund durchgeführt. Die Ergebnisse waren folgende. Auf das isolierte Kaninchenherz wirkt kolloidales Gold in geeigneter Dosis außerordentlich kräftig herzstärkend, während gel. AuCl_3 die Zirkulation zum Stillstand bringt und schwere Störungen der Herztätigkeit hervorruft. Beim lebenden Hund vermindert kolloidales Gold in einer Menge von 0,003—0,005 g pro kg Körpergewicht die Pulsfrequenz, vergrößert den Pulsumfang beträchtlich und erhöht den Blutdruck. In der gleichen Dosis beschleunigt das gel. AuCl_3 den Herzschlag, vermindert dessen Umfang, erniedrigt den Blutdruck und kann gelegentlich den sofortigen Tod des Tieres herbeiführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 404—6. [29/3.].)

DÜSTERBEEN.

W. Neumann, *Experimentelles zur Wirkung des Benzols*. Durch Tierverss. wurde festgestellt, daß das Bzl. auf Erythrozyten keine oder eine nur leicht schädigende Wrkg. ausübte. Die Zahl der Leukozyten nahm dagegen bis auf wenige Hundert ab, so daß schließlich infolge Leukozytenverarmung Tod eintrat. Der Sektionsbefund der verendeten Tiere wird mitgeteilt. Zusammenfassend wird gesagt, daß bei der Wrkg. des Bzl. sehr große individuelle Verschiedenheiten mit-sprechen, daß es demnach als ein Leukotoxin von sehr starker, aber sehr schwer zu berechnender Wrkg. anzusehen ist. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 394—96. 1/4. Gießen Mediz. Klinik d. Univ.)

BORINSKI.

Leo Zupnik, *Zur Frage der Läusevertilgung*. Auf Grund von Verss., die in geschlossenen Eprouvetten und in flachen offenen Schalen mit den verschiedensten Stoffen angestellt wurden, wurden für Unterss. an verlausten Menschen Anisol, NH_3 und Essigsäure als am meisten Erfolg versprechend herangezogen. Pakete von verlausten Kleidern wurden mit 15%ig. Lsgg. von Anisol in Brennspritus, mit konz. Lsgg. von NH_3 und Lsgg. von Essigsäure in Brennspritus mit und ohne Zusatz von Xylol untersucht. Während die NH_3 -Pakete nach Ablauf einer halben Stunde stets lebende Läuse enthielten, waren in den Anisolkpaketen und in den Kleidern, die mit 40%ig. wss. Essigsäure oder einer Lsg. von 20%ig. Essigsäure und 20%ig. Xylol in Brennspritus bespritzt worden waren, alle Läuse tot. Die Verwendung von Essigsäure, die gesundheitsunschädlich ist und in 20%ig. Lsg. auch auf dem nackten Körper getragen wird, wird besonders empfohlen. (Wien. klin. Wchschr. 28. 371—73. 8/4. Wien K. K. Reservespital Nr. 7.)

BORINSKI.

Adam R. v. Lobaczewski, *Zur Frage der Entlausung*. Es wird empfohlen, zum Schutz gegen Verlausung die Wäsche mit einer 30%igen Lsg. von Oleum Betulae in 96%igem A. zu imprägnieren. (Wien. klin. Wchschr. 28. 373—74. 8/4. Krakau. Milit. Notspital d. K. K. Tabakfabrik.)

BORINSKI.

K. Spiro, *Die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd und von Zucker auf die Anaerobier*. Der Desinfektionswert von H_2O_2 ist nur gering. H_2O_2 wirkt auf physikalisch-chemischem Wege ähnlich wie eine Seifenlsg. Die zersetzten Gewebebestandteile und die Bakterien werden an die Oberfläche gebracht, dadurch die weitere Zersetzung der Gewebe gehemmt und die Äbtötung der Bakterien erleichtert. — Die seit langem bekannte günstige Wrkg., die das Aufstreuen von Zucker auf Wunden ausübt, führt Vf. im wesentlichen auf eine Änderung der Bakterienflora infolge des veränderten Milieus zurück. (Münch. med. Wchschr. 62. 497—99. 13/4. Straßburg i. Els. Physiolog.-chem. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

J. Ruhemann, *Über äußerliche Behandlung mit anhaltend desodorierend und desinfizierend wirkenden Pulvern*. Die l. Per-Salze zeigen gegenüber Blutkatalase

eine sehr rasche, nicht anhaltende O-Wrkg., während die unl. ihren O in Ggw. von Katalase langsam aber kontinuierlich abgeben. Einige unl. Per-Verbb. z. B. Magnesiumsuperoxyd, Calciumsuperoxyd geben durch Katalase keinen, Zinksuperoxyd nur sehr wenig O ab. Besonders geeignet für eine anhaltende, langsame O-Entwicklung ist das Calciumperborat, das mit gleichen Teilen Talkum gemischt unter dem Namen *Leukozon* in den Handel kommt u. sich in der Wundbehandlung bewährt hat. (Dtsch. med. Wehschr. 41. 461—62. 15/4. Berlin-Wilmersdorf.) BORINSKI.

W. E. Burge, *Der Einfluß der strahlenden Energie auf die Linse und die Flüssigkeiten im Auge*. Vf. fand, daß die Proteine des Auges (Linse usw.) einmal durch die alleinige Bestrahlung mittels einer Quarzquecksilberdampflampe bei Wellenlängen von 265—302 $\mu\mu$ nicht verändert werden, dagegen wohl in Ggw. von Lsgg. von CaCl_2 , MgCl_2 , Natriumsilicat oder Zucker, die allein keinen koagulierenden Einfluß haben, zu einer Präcipitierung des Linsenproteins und damit zu einer Transparenztrübung führen. Vf. sieht einen Kausalzusammenhang zwischen diesen experimentellen Befunden und der festgestellten Ggw. von Ca, Mg usw. bei senilem, menschlichem Katarakt. Auf die weiteren medizinischen Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. (Amer. Journ. Physiol. 36. 8—36. 1/12. [20/10.] 1914. Nela Research Laboratory.) FRANCK.

E. Partos, *Über die biologische Wirkung der kondensierten Radiumemanation*. Die durch Abkühlen mittels flüssiger Luft erhaltene kondensierte Radiumemanation verhält sich qualitativ wie ein im radioaktiven Gleichgewicht stehendes Salz, d. h. sie entsendet die charakteristischen Strahlungen der Radioelemente. Die kondensierte Emanation, die man sammeln u. in Glasröhrchen verschließen kann, besitzt auch biologisch dieselben Eigenschaften, wie die äquivalente Menge eines radioaktiven Salzes. Der Gebrauch der kondensierten Emanation bietet therapeutisch insofern Vorteile, als sich die Emanation in Gefäße von jeder Form einschließen und der Emanationsträger dem gegebenen Krankheitsfall adaptieren läßt. Ferner kann man, den fortschreitenden Zerfall benutzend, gewissermaßen eine chronische Behandlung unternehmen und so die stärkere Wrkg. hochaktiver Salzpräparate ersetzen. (Berl. klin. Wehschr. 52. 181—83. [30/7. 1914.] 22/2. 1915. Genf. Univ.-Frauenklinik.) BORINSKI.

Friedrich Peters, *Über die Bedeutung der klimatischen Faktoren für den gesunden Menschen*. Eine Besprechung der Einwirkung der Lufttemperatur, der Luftfeuchtigkeit, der Luftbewegung, der Strahlung mit ihrer Wärme, Helligkeits- und chemischen Wrkg. des Luftdruckes und der Luftelektrizität auf das Befinden des Menschen. (Vrhtjschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 49. 266—309. April.) BORINSKI.

Gustav Spieß und Adolf Feldt, *Über die Wirkung von Aurocantan und strahlende Energie auf den tuberkulös erkrankten Organismus*. Auf Grund experimenteller Ergebnisse wird gefolgert, daß die durch das Aurocantan beschleunigte Einschmelzung von tuberkulösem Gewebe, an die sich bindegewebige Abheilung anschließt, sowie die Anregung des Stoffwechsels auf katalytische Eigenschaften des Metalles zurückzuführen sind. Bestrahlung des Körpers bewirkt Pigmentierung der Haut, die ein Oxydationsvorgang ist. Sie wird durch Aurocantanzufuhr gesteigert. Die Wrkg. von Aurocantan u. strahender Energie auf den tuberkulös erkrankten Organismus besteht in einer Steigerung der Oxydationsvorgänge und ist bei kombinierter Anwendung der beiden Heilfaktoren am intensivsten. Die einschmelzende Wrkg. auf krankes Gewebe beruht auf gesteigertem oxydativen Abbau der Eiweiß-Kohlenhydrat-

und Fettkörper, sowie ihrer Bausteine. Die stoffwechsellanregende Wrkg. kommt durch oxydative Zerstörung der Krankheitsprodukte, sowie Steigerung normaler Oxydations-Reduktionsvorgänge zustande. Die Goldkatalyse wird *in vitro* und im Tierkörper durch Hg beschleunigt. Die biochemische Wrkg. der kurzwelligen Strahlen des elektromagnetischen Spektrums (RÖNTGEN, Radium) ist vorwiegend eine oxydativ spaltende. Die pharmakologische Wrkg. aller Metalle beruht in erster Linie auf katalytischer Sauerstoffübertragung. Die spezifische Giftwrkg. auf Mikroben und den tierischen Körper, wird zu einem Teil durch ihr verschiedenes Oxydationspotential bedingt. (Berl. klin. Wehschr. 52. 365—68. 12/4.) BORINSKI.

Jacob Rosenbloom, *Verteilung des Quecksilbers im Körper in einem Falle von akuter Sublimatvergiftung*. Die verschiedenen Organe und Gewebe der Leiche eines jungen, an HgCl₂-Vergiftung verstorbenen Mädchens wurden auf ihren Hg-Gehalt untersucht. Die relativ größten Mengen fanden sich in der Leber; sie enthielt 0,0036% Hg. (Journ. of Biol. Chem. 20. 123—24. Febr. Pittsburgh, Pennsylvania.) HENLE.

F. B. Kingsbury und **E. T. Bell**, *Die Hippursäuresynthese bei experimenteller Weinsäurenephritis beim Kaninchen*. Kaninchen, die durch Injektion von rac. Weinsäure nephritisch gemacht waren, erhielten subcutan Benzoesäure; der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an Benzoesäure und an Hippursäure untersucht. Die Verss. lehren, daß die Hippursäuresynthese im Organismus des Kaninchens durch Weinsäurenephritis nicht wesentlich beeinträchtigt wird. (Journ. of Biol. Chem. 20. 73—82. Januar. Minneapolis. University of Minnesota.) HENLE.

Andrew Hunter und **Sutherland Simpson**, *Der Einfluß einer Seealgendiät auf den Jodgehalt der Schilddrüse des Schafes*. Der Jodgehalt der Schilddrüsen der wilden Schafe, welche auf den Orkneyinseln leben und jodreiche Nahrung zu sich nehmen, erwies sich als sehr hoch; er betrug, auf Trockensubstanz berechnet, 0,4—1%. (Journ. of Biol. Chem. 20. 119—22. Febr. Ithaca, New York. CORNELL University.) HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittellehemic.

Haupt, *Die Beschaffung von keimfreiem Oberflächenwasser im Felde mittels des Chlordesinfektionsverfahrens*. Die Firma DAVID GROVE hat einen fahrbaren Trinkwassersterilisator hergestellt, der nach dem Chlorkalkverfahren (10—40 g Chlorkalk auf 1 cbm W.) arbeitet und stündlich 3000 l einwandfreies W. zu liefern vermag. Die Entchloring erfolgt mittels Eisen in feinverteilter Form. Das gelöste Eisen wird bis auf Spuren aus dem W. entfernt, so daß durch das Verf. ein völlig keimfreies, geruch- und geschmackloses W. erzielt wird. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 405—6. 1/4. Bautzen.) BORINSKI.

H. Vincent und **Gaillard**, *Über die Reinigung des Trinkwassers durch Calciumhypochlorit*. Vff. empfehlen die Anwendung von Pastillen, welche 0,015 g Calciumhypochlorit und 0,08 g NaCl enthalten, zur Sterilisation, bezw. Reinigung von Trinkwasser. Auf 1 l W. kommt eine Pastille. Nach 15—20 Minuten ist das W. genießbar, d. h. frei von pathogenen Mikroben. Der Geschmack des W. wird durch den Gebrauch der Pastillen nicht merklich beeinflußt. Der Kochsalzzusatz begünstigt und beschleunigt die Verteilung und Auflösung des aktiven Chlors in dem betreffenden W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 483—86. [12/4.*].) DÜSTERBEHN.

G. Wesenberg, *Die Trinkwassersterilisation mit Chlorkalk im Felde*. Es werden Desinfektionsverss. von Trinkwasser mittels Chlorkalk und nachfolgender Entchlorung nach dem Patent der BAYERSchen Fabriken (D. R.-P. 260653; C. 1913. II. 112) durch H_2O_2 abspaltende Verbb. mitgeteilt. Durch Zusatz von Chlorkalk in einer Menge, die 0,15 wirksamem Cl in 1 l W. entspricht, konnten alle als Infektionserreger in Betracht kommenden Bakterien innerhalb 10 Minuten auch in stark verschmutztem W. abgetötet werden. Für die Verss. wurde ein Chlorkalkpräparat von etwa 75% Gehalt an wirksamem Cl benutzt, welches sich durch verhältnismäßig große Haltbarkeit auszeichnet. Als Entchlorungsmittel wurde zuerst Natriumpercarbonat, später Ortizon verwendet. Das behandelte W. war von jedem Beigeschmack frei. Unterss. über die Bindung des Chlors durch organische Verunreinigungen des W. führten zu folgenden Ergebnissen: Das Chlorbindungsvermögen verschiedener Kotproben derselben Versuchsperson ist nicht gleich. Durch Vermehrung der Chlorkalkmenge wird nur eine geringe Erhöhung der Chlorbindung erzielt. Diese ist im wesentlichen von der Konzentration der Chlorkalklg. abhängig. Die l. u. unl. Bestandteile des Kots sind in gleicher Weise an der Chlorbindung beteiligt. Der hochprozentige Chlorkalk ist bezüglich der Anlagerung von Cl an organische Substanzen aktiver als der gewöhnliche Handelschlorkalk. (Hygien. Rdsch. 25. 273—86. 15/4. Elberfeld.)

BORINSKI.

O. v. Spindler, *Welches ist der wirksame Bestandteil der Schwefelbäder?* Die Wrkg. der Schwefelbäder führt Vf. auf ihren Gehalt an kolloidal gel. S zurück. Nach seiner Ansicht müßte es möglich sein, ein wirksames Schwefelbad ohne H_2S mit Hilfe eines organischen Schwefelpräparates herzustellen. Der Verwendung von Ichthyl für diesen Zweck steht der hohe Preis entgegen. Für die natürlichen Schwefelquellen liegt der Fall insofern etwas anders, als hier noch für Kuren in einzelnen Fällen — nicht in allen — klimatische Einflüsse, Gehalt an Emanation etc., in Betracht kommen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 53. 217—20. 15/4. Zürich.)

DÜSTERBEHN.

Th. Messerschmidt, *Phobrol, Grotan und Sagrotan*. Bemerkungen zu dem gleichlautenden Aufsatz von SCHOTTELIUS. (Vgl. S. 1276.) (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 461. 15/4.)

BORINSKI.

A. Heffter, *Über die akute Vergiftung durch Benzoldampf*. Anlässlich eines anscheinend durch Benzoleinatmung verursachten Todesfalles sollte ein Gutachten darüber erstattet werden, welche Dämpfe sich beim Ausströmen von Benzol entwickeln, welche Wrkg. diese auf den menschlichen Organismus haben, und auf welche Weise eine Benzolvergiftung durch Blut- und Harnunters. festzustellen ist. — Die größere Giftigkeit des Rohbenzols ist auf dessen Gehalt an Toluol zurückzuführen. Die Wrkg. des Benzols auf den menschlichen Organismus u. der Sektionsbefund bei Benzolvergiftungen werden beschrieben. Der chemische Nachweis des Benzols in Vergiftungsfällen ist bisher weder bei der Unters. des Blutes, noch verschiedener Organe gelungen. (Dtsch. med. Wehschr. 41. 182—85. 11/2. Berlin.)

BORINSKI.

Lucius L. van Slyke und Alfred W. Bosworth, *Zustand des Caseins und der Salze in der Milch*. Durch Filtrieren von Milch durch ein poröses Porzellanfilter unter Druck lassen sich die in der Milch enthalten in wahrer Lsg. befindlichen Bestandteile von denen, die unl. oder in Suspension sind, trennen. Das aus frischer Milch bereitete Serum ist gelb mit einem Stich ins Grüne; in ihm gelöst sind Zucker, Citronensäure, K, Na und Cl. Teils gelöst und teils in Suspension

befinden sich in der Milch Albumin, anorganische Phosphate, Ca, Mg. Das in der frischen Milch befindliche Albumin ist zu einem erheblichen Teil durch Casein adsorbiert und erscheint daher nur zum Teil im Serum. Im Serum aus saurer Milch oder aus Milch, zu welcher Formaldehyd zugesetzt wurde, erscheint fast alles in der Milch enthalten Albumin. — Der unl. Teil der Milch ist grauweiß bis grünlichweiß und von gelatinöser Konsistenz. Beim Schütteln mit H_2O geht die M. in Suspension; diese hat das opake, weiße Aussehen der Milch und ist neutral gegen Phenolphthalein. Die unl. M. besteht aus neutralem Ca-Caseinat und $CaHPO_4$. — Sowohl frische Milch wie das Serum aus frischer Milch zeigen gegen Phenolphthalein schwach saure Rk., sind aber gegenüber Methylorange stark alkalisch (vgl. S. 767); die Acidität beruht, wenigstens zum Teil, auf der Ggw. saurer Phosphate. Nach Behandlung mit K-Oxalat erweist sich die Acidität der Gesamtmilch als die gleiche wie die des Serums; ein Beweis dafür, daß die Bestandteile des Serums für die Acidität verantwortlich sind. (Journ. of Biol. Chem. 20. 135—52. Febr. Geneva. New York Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Theodor Paul, *Physikalische Chemie der Lebensmittel*. I. Abhandlung. *Der Säuregrad des Weines*. Vf. bespricht zusammenfassend die Begriffsbestimmung, das Wesen und die Bestimmungsverf. des Säuregrades des Weines. (Vgl. auch S. 460.) (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 80—89. 1/3. 1915. [8/7. 1914.] München. Lab. f. angew. Chem. a. d. Univ.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

W. H. Howell, *Die Koagulation der Lymphe*. Die Koagulationszeit der Lymphe schwankt innerhalb weiter Grenzen. Bei gut genährten Tieren mit viel Chylusfett in der Lymphe ist die Koagulation langsamer als bei der klaren Lymphe hungerner Tiere. Die Zugabe thromboplastischen Materials, wie Gewebsextrakt oder von Cephalinlsgg. veranlaßt ein sofortiges u. bestimmtes Ausflocken der Lymphe. Das Plasma der Lymphe enthält das Antithrombin in derselben Konzentration wie das Blutplasma. Wird es durch längere Zentrifugierung von den Körperchen befreit, so flockt das Lymphoplasma mit großer Langsamkeit aus, auf Grund des relativen Überschusses von Antithrombin. Die Zugabe von Cephalinlsgg. verursacht auch hier sofortige Ausfällung. Das in Lsg. befindliche Thromboplastin im Lymphoplasma ist geringer an Menge wie im Blutplasma. Bei abgezogener Lymphe wird die Menge des Thromboplastins durch die Lymphocyten vermehrt, doch langsamer als beim Blut, wo das zusätzliche Thromboplastin aus den unbeständigen Plättchen herrührt. In der zirkulierenden Lymphe ist Prothrombin vorhanden. Seine Aktivierung zum Thrombin durch Ca-Salze wird verzögert oder verhindert durch den relativen Überschuß an Antithrombin. (Amer. Journ. Physiol. 35. 483—91. 1/11. [5/11.] 1914. JOHNS HOPKINS University.) FRANCE.

I. Rabens und J. Lifschitz, *Über die sekretorische Innervation der Hypophyse*. Reizung der cervikalen sympathischen Nerven des bei Bewußtsein u. unter physiologischen Bedingungen sich befindenden Tieres ruft keine Hyperglykämie, Glucosurie oder Diurese hervor. Dies stimmt für Hunde, Katzen und Kaninchen. In allen Fällen, wo das Tier einer eingreifenden Operation unterworfen wird u. sich in andauernder Äthernarkose befindet, tritt Glykosurie auf, gleichgültig, ob die oberen cervikalen Ganglien gereizt werden oder nicht. Eine gleiche Glykosurie tritt ein bei verlängerter Anästhesie des Tieres ohne Beeinflussung der Nerven oder Ganglien. Schließt man alle abwärts gerichteten Impulse nach den Einge-

weiden durch Vagusreflexe aus u. läßt das Tier dann längere Zeit narkotisiert, so tritt mit oder ohne Ganglienreizung Glykosurie ein. Die Glykosurie der andauernden Ätheranästhesie hat einen gleichförmigen Verlauf, wobei die Zuckerausscheidung gleichmäßig zu einem Maximum ansteigt u. dann ebenso wieder abfällt. Dieser Verlauf wird durch die Reizung der cervikalen sympathischen Nerven nicht beeinflußt, noch durch eine Reizung der oberen cervikalen Ganglien. Vff. sind der Meinung, daß durch die Methode der Glykosurie oder Hyperglykämie das Vorhandensein von sekretorischen Nerven, welche die Wirksamkeit der Hypophyse regeln, nicht bewiesen werden kann. (Amer. Journ. Physiol. 36. 47—56. 1/12. [29/10.] 1914. University of Chicago.)

FRANCK.

C. G. Imrie, *Über das Blut Fett in einem Falle von Lipämie*. Im Serum eines an Diabetes und Lipämie verstorbenen Mannes wurden 12,5% Neutralfett, 1,5% Cholesterin und 0,4% fettsaure Salze aufgefunden. Das Neutralfett bestand fast ausschließlich aus einfachen Glyceriden. (Journ. of Biol. Chem. 20. 87—90. Jan. University of Toronto.)

HENLE.

R. T. Woodyatt, *Studien über die Theorie des Diabetes. IV. Der Parallelismus zwischen den Wirkungen des Pankreas und denen von Metallhydroxyden auf Zucker*. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 17. 521; C. 1914. II, 259.) Auf Grund einer Besprechung der bei Einw. von Alkali auf Zucker statthabenden Rkk. wird dargelegt, wie man den Diabetes mellitus erklären kann durch die Annahme, daß das Pankreas eine Substanz zu sezernieren unterläßt, deren Wrkg. der einer hinreichend konz. Alkalilsg. zu vergleichen ist. (Journ. of Biol. Chem. 20. 129—33. Febr. Chicago.)

HENLE.

J. Schumacher, *Zur Desinfektion des Operationsfeldes mit Jodtinktur oder anderen Arzneimitteln*. Da es wünschenswert erscheint, stets mit frischer Jodtinktur zu arbeiten, wird empfohlen, alkoholische Lsgg. von Jodkalium und Ammoniumpersulfat bereit zu halten und im Bedarfsfalle die zu desinfizierende Fläche zuerst mit der Jodkaliumlsg. u. darauf mit der Persulfatlsg. zu bestreichen. (Dtsch. med. Wchschr. 41. 220. 18/2. Berlin.)

BORINSKI.

Rudolf Höber, *Neue Versuche zur Theorie der Narkose*. Rinderblutkörperchen wurden mit isotonischer Rohrzuckerlsg. teils ohne, teils mit Zusatz von Narcoticum in verschiedener Konzentration gewaschen und ihre Leitfähigkeit bei konstanter Temp. verschiedene Zeiten nach dem Narcoticumzusatz bestimmt. Als Narcotica kamen zur Verwendung: Chlf., Amylalkohol, Heptylalkohol, Isobutylurethan, Phenylurethan, phenylcarbaminsaures Äthyl, Phenylharnstoff, Acetophenon und Thymol. Aus den Verss. ging hervor, daß kleine Narcoticumkonzentrationen die Effusion von Elektrolyten aus der Zelle hemmen, große sie steigern. Es ließ sich ferner nachweisen, daß sowohl die Hemmung der Elektrolyteffusion, als auch die Steigerung, solange eine gewisse Grenze nicht überschritten ist, durch Wegwaschen des Narcoticums rückgängig gemacht werden kann. Die beobachteten Permeabilitätsänderungen sind also wie die Narkose ein reversibler Vorgang. Vom physiologischen Standpunkt ist die Narkose demnach als reversible Permeabilitätsverringering anzuspochen. — Weiterhin wird die Frage erörtert, durch welche physikochemischen Vorgänge die Permeabilität der Zellen verändert wird. Es wird eine Theorie entwickelt, nach welcher der der Narkose zugrunde liegende Vorgang eine Grenzflächenerscheinung an den Kolloiden, die Folge der Übernarkotisierung eine Lösungserscheinung an den Lipoiden der Plasmahaut ist. (Dtsch. med. Wchschr. 41. 273—74. 4/3. Kiel. Physiolog. Inst. d. Univ.)

BORINSKI.

Albert Wolff, *Eine medizinische Verwendbarkeit des Ozons*. Vf. empfiehlt die Anwendung des Ozons zu Desodorierungszwecken bei allen Unterss., bei denen sich unangenehme und lästige Gerüche bemerkbar machen. Besonders brauchbar hat es sich bei Rektal- u. Carcinomunterss. erwiesen. Für Unterss. in der Nasenhöhle ist es nicht zu empfehlen, weil das O_3 zu leicht von Patienten eingeatmet wird, u. die respirable Dosis sehr niedrig ist. Die günstige desodorierende Wrkg. des O_3 ist experimentell an Skatol, Trimethylamin, Pyridin, Äthylsulfid, Buttersäure u. CS_2 erprobt worden. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 311—12. 11/3. Berlin-Grünwald.)

BORINSKI.

Karl Kisskalt, *Eine Modifikation des Typhusimpfstoffes*. Da ein Impfstoff um so weniger immunisiert, bei je höherer Temperatur die Bacillen abgetötet werden, wird empfohlen, die abgeschwemmten Kulturen überhaupt nicht mehr zu erhitzen. Der Zusatz von 0,5% Carbol allein genügt, um die Typhusbacillen abzutöten. Die Abtötung trat bei zahlreichen Verss. innerhalb 1—3 Tagen, bei Cholera nach 1 Tage ein. Wurde bei 37° aufbewahrt, so genügten zur Abtötung stets 24 Stdn., u. auch 0,25% Carbol tötete verhältnismäßig schnell ab. Es wird empfohlen, zunächst eine stärkere Aufschwemmung der Bacillen in NaCl-Lsg. mit 0,5% Carbol zu machen, dann nach 24 Stdn. mit entsprechend starken Verdünnungen, um Entwicklungshemmung zu vermeiden, zu untersuchen, ob Abtötung eingetreten ist, u. dann weiter mit 0,5%iger Carbol-NaCl-Lsg. zu verdünnen. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 393. Königsberg. Hygien. Instit. d. Univ.)

BORINSKI.

S. J. Meltzer, *Magnesiumsulfat beim Tetanus*. Beim Tetanus wird der Tod durch die schweren Symptome dieser Krankheit herbeigeführt. Eine Behandlung, welche diese Symptome aufzuheben oder zu lindern vermag, ist darum von größter Bedeutung. Magnesiumsulfat, welches in großen Dosen parenteral eingeführt, ein starkes Gift darstellt, kann in geeigneten Mengen eine Narkose und volle Muskeler schlaffung herbeiführen, ohne das Leben zu gefährden. Die Einspritzungsart kann intraspinal, subcutan u. intramuskulär sein. Wenn man bei der letztgenannten Methode gleichzeitig Äther inhalieren läßt, ist schon $\frac{1}{4}$ der wirksamen Dosis effektiv. Die Gefahr einer Atemlähmung, kann durch intramuskuläre Einspritzung eines Ca-Salzes beseitigt werden. Ebenso wirkt eine Eserineinspritzung. Das souveränste Mittel ist künstliche Atmung. Die Behandlung mit Magnesiumsulfat soll sehr früh begonnen werden. Die Dosis für den erwachsenen Menschen soll nicht weniger als 0,3 g pro kg betragen. (Berl. klin. Wehschr. 52. 261—66. 15/3. New York, ROCKEFELLER Institut.)

BORINSKI.

H. Vincent, *Über die experimentelle Impfung gegen den Choleravibrium durch die durch Äther sterilisierte Lymphe*. Der Choleravibrium wird in 1—2 Minuten durch Ä. abgetötet. Zur Herst. einer geeigneten Anticholeralymphe kultivierte Vf. mehrere Rassen des Cholera bacillus auf Gelose, mischte und emulgierte die Kulturen nach 24-stündigem Stehen bei 38° mit physiologischem W. und schüttelte sie kräftig mit Ä. Hierbei scheidet sich ein Kuchen reich an lipoiden Substanzen an der Oberfläche ab, der entfernt wird. Die untere, sterile, ziemlich klare Schicht dient als Lymphe. Verss. mit Meerschweinchen haben ergeben, daß die zwei- bis dreimal mit dieser Lymphe geimpften Tiere gegen 24 Stdn. alte, lebende, sehr virulente Kulturen des Choleravibrioms widerstandsfähig geworden waren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 378—80. [22/3.*].)

DÜSTERBEHN.

F. Ebeler und **E. Löhnberg**, *Weitere Erfahrungen mit der Aberhaldenschen Fermentreaktion*. Es werden die Ergebnisse von 160 Unterss. mitgeteilt. Unter

ihnen befanden sich 50 Fälle von normaler und pathologischer Gravidität und 110 normale und pathologische Fälle von Nichtgraviden und Männern. Alle wichtig erscheinenden Abänderungen in der Methodik, wie die Vordialyse usw., wurden berücksichtigt. Aus den Untersuchungsergebnissen ging hervor, daß das Dialysierverf. für die Schwangerschafts- und Carcinomdiagnose zwar keine einwandfreien, doch immerhin ziemlich brauchbare Resultate gibt. Die Frage nach der Spezifität der Rk. ist trotz der zahlreichen positiven Befunde bei Nichtgraviden noch nicht endgültig zu entscheiden. Durch die zahlreichen technischen Verbesserungen gestaltet sich die Methode immer schwieriger und wird für die Praxis ungeeignet. (Berl. klin. Wchschr. 52. 319—21. 29/3. Cöln. Gynäkolog. Klinik d. Akademie.)

BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

F. UMBER, *Caramose (Merck) für Diabetiker und Kinder*. Unter dem Namen Caramose bringt die Firma MERCK Traubenzuckercaramel in den Handel, der höchstens Spuren von Dextrose enthält und praktisch als zuckerfrei zu betrachten ist. Das Präparat hat sich als Diabetikernahrung bewährt. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 181—82. 11/2. Charlottenburg-Westend. Städt. Krankenhaus.)

BORINSKI.

Fritz STREBLOW, *Über Diogenal, ein neues Sedativum und Hypnoticum*. Das von E. MERCK hergestellte Diogenal ist eine Diäthylbarbitursäure mit einer Dibrompropylgruppe, von der Formel $C_{11}H_{16}O_3N_2Br_2$. Es stellt ein weißes, etwas bitterlich schmeckendes Pulver dar, dessen Toxicität 4 mal so gering ist, als die des Veronals. (Dtsch. med. Wchschr. 41. 278—79. 4/3. Berlin-Lichterfelde. STUBEN-RAUCH-Krankenhaus.)

BORINSKI.

Heinrich LOEB, *Salvarsannatrium*. Das Salvarsannatrium wird reaktionslos ertragen und ist ebenso leicht und bequem anwendbar wie Neosalvarsan. In therapeutischer Beziehung ist es den früheren Salvarsanpräparaten gleichwertig. (Dtsch. med. Wchschr. 41. 335—36. 18/3. Mannheim. Dermatolog. Abtlg. d. Städt. Krankenhaus.)

BORINSKI.

C. GUTMANN, *Über Salvarsannatrium*. Mitteilungen über die Verwendungsweise und therapeutische Wirksamkeit von Salvarsannatrium. (Berl. klin. Wchschr. 52. 400—2. 19/4. Wiesbaden. Städt. Krankenhaus.)

BORINSKI.

G. M. KREMER und W. NIESSEN, *Vernisanum purum als Antisepticum und zur Wundbehandlung*. Mitteilungen über Vernisan, eine Verb. von Jod-Phenol-Campher, das als antiseptisches, entzündungshemmend wirkendes Mittel empfohlen wird. (Dtsch. med. Wchschr. 41. 487—89. 22/4. Cöln. Bürgerhospital.)

BORINSKI.

C. MANNICH und B. KATHER, *Eksip*. Das von W. RICHARTZ, Cöln a. Rh., vertriebene Diabetesmittel besteht aus einem schwachen, wss., 1,7% freie HCl enthaltenden Auszug einer bitteren, etwas gerbstoffhaltigen, aber alkaloidfreien Droge. (Apoth.-Ztg. 30. 240. 5/5. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

P. GAUBERT, *Künstliche Zinnzwillinge*. Die von EWING u. ROSENHAIN (Proc. Royal Soc. London 193. 353; C. 1901. I. 361) beschriebene Zwillingsbildung beim

Zinn erhielt Vf. auf folgende Weise: Das Metall wurde zwischen zwei sorgfältig gereinigten und vollkommen ebenen Spiegelglasplatten geschmolzen und nach Ausübung eines passenden Druckes als mehr oder minder dünne Platte abgekühlt, deren Aufbau aus einem oder mehreren Krystallen sich mittels Ätzfiguren mit HCl erkennen ließ. Wurde nun die Platte mit einer Nadel rasch angestochen, so bildete sich an der Unterfläche ein gleich- oder ungleicharmiges, erhabenes Kreuz, außerdem aber entstanden durch die ganze Platte hindurch zwei oder drei Systeme von parallelen Zwillingslamellen, deren Orientierung kurz beschrieben wird. An entsprechend, aber der Ablösungsmöglichkeit wegen zwischen Glimmerlamellen hergestellten Bleiplatten ließ sich die Zwillingsbildung nicht nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 680—82. [16/11.* 1914].) ETZOLD.

Gregory Paul Baxter, *Untersuchungen zum Nachweis eines Alkaliementes mit höherem Atomgewicht als Caesium*. Aus den mit Polluzit angestellten Unters. folgt, daß in demselben kein unbekanntes Alkaliement mit höherem Atomgewicht als Caesium vorkommt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 286—88. Februar 1915. [10/12. 1914.] Cambridge, Mass. T. JEFFERSON COOLIDGE Chemical Lab. of HARVARD Col.) STEINHORST.

M. Rózsa, *Die Entstehung des Hartsalzes und die sekundären Umwandlungen der Zechsteinsalze im Zusammenhange mit den Gleichgewichtsschemata van't Hoff's*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 321; C. 1914. II. 1327; sowie S. 568.) Vf. erörtert eingehend die Umstände der Hartsalzentstehung und in Verb. hiermit die hydrothermalen Umwandlungsprozesse der Gemenge von Carnallit, Kieserit und Steinsalz. Die in den Kaliumsalzlagern vorkommenden, bisher untersuchten Salze können in zwei Gruppen eingeteilt werden: 1. Salze, die nicht nur als primäre Ablagerungsprodd. der Einengung vorkommen, sondern auch infolge sekundärer Umwandlungsprozesse entstanden sind (Anhydrit, Polyhalit, Kieserit, Carnallit, Sylvin); 2. Salze, die nur als sekundär entstandene Prodd. vorkommen (Kainit, Thanit, Schönit, Leonit, Astrakanit, Reichardit, Pinoit, Langbeinit, Vanthoffit, Glaserit). Mit Hilfe der Angaben VAN'T HOFF'S können die in den Salzlagern beobachteten Diskontinuitäten der Ausscheidungs- und Umwandlungsprozesse in den meisten Fällen erklärt werden. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 91. 299—319. 6/4. [19/1.] Budapest II. Städt. chem. Lab.) GROSCHUFF.

E. Gourdon, *Über den Aufbau der Insel Jenny (Antarktis)*. Die Unters. durch die zweite französische antarktische Expedition 1909 ergab, daß die Insel aus Gabbro aufgebaut wird, welchen Gänge von Andesitlabradoriten und Andesiten durchsetzen. Von LASSIEUR u. BOITEAU durchgeführte Analysen der Gesteine sind beigegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 369—71. [3/8.* 1914].) ETZOLD.

Foster, Charles L. Parsons und Archibald Douglas, *Radium*. Foster berichtet über die allgemeinen Verhältnisse und die Maßnahmen zur Vorbereitung eines Gesetzes, das das Schürfen auf radiumhaltige Erze und deren Verarbeitung im Gebiete der Vereinigten Staaten von Nordamerika fördern soll, zu dem Zwecke, für den Bedarf der Regierung und von Krankenhäusern, sowie für sonstige Zwecke ein ausreichendes Angebot sicher zu stellen.

Parsons bespricht im besonderen die Vorkommen radiumhaltiger Erze in den Vereinigten Staaten und den gegenwärtigen Stand ihrer Verwertung daselbst und die Lage des Handels mit solchen Erzen mit Beziehung auf die Wirtschaftlichkeit ihrer Verarbeitung.

Douglas berichtet über die Gründung eines Radiuminstitutes, die zu dem

Zwecke erfolgte, genügend Radium zu beschaffen zur Anstellung umfassender Verss. über die Radiumtherapie. (Report Nro. 214, presented to the House of Representatives, U. S. A., at the 63rd Congress; Chem. News 110. 264—66. 27/11. 276—78. 4/12. 284—86. 11/12. 301—2. 18/12. 310—12. 24/12. 1914.) RÜHLE.

A. Lacroix, *Körnige Nephelingesteine im vulkanischen Archipel der Kerguelen*. Bis jetzt sind von den Kerguelen nur große Basaltströme, trachytische und phonolithische Ganggesteine, sowie Lager von Lignit bekannt. Vf. beschreibt in 300 m Höhe am Berg Ballon gesammelte körnige *Nephelinsyenite* und *Mikromonzonite* als weiteres Beispiel für das Vorkommen körniger Alkaligesteinsintrusionen in vulkanischen Formationen und für die magmatische Verwandtschaft jener mit Phonolithen und Trachyten (Tahiti, Réunion). Derartige Intrusionen scheinen demnach auf den vulkanischen ozeanischen Inseln eine häufige Erscheinung zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 187—90. [8/2.*]) ETZOLD.

J. H. J. Poole, *Der durchschnittliche Thoriumgehalt der Erdkruste*. Im Anschluß an eine Veröffentlichung von JOLY (vgl. Philos. Magazine [6] 24. 694; C. 1912. II. 1846) bestimmte Vf. den Thoriumgehalt einer größeren Anzahl von Gesteinen (Granit, Syenit, Diorit, Trachyt, Porphy, Basalt, Gabbro, Diabas, Vesuvianlava, Gneis, Krakatoa-Asche usw.). Im allgemeinen zeigen die sauren Gesteine einen höheren Th-Gehalt als die basischen. Das Verhältnis zwischen dem Radiumgehalt und dem Th-Gehalt liegt, von einigen Ausnahmen abgesehen, zwischen 1,3 und $2,7 \times 10^{-7}$; es ist höher bei den sauren Gesteinen als bei den basischen. Der Th-Gehalt (in $g \times 10^{-5}$, bezogen auf 1 g Gestein) beträgt im Mittel: bei sauren Gesteinen 2,05, bei neutralen 1,64, bei basischen 0,56. (Philos. Magazine [6] 29. 483—89. April 1915. [Dez. 1914.] Iveagh. Geol. Lab.) BUGGE.

H. S. Shelton, *Sulfate in Flußwasser*. Vf. weist die Kritik DOLES (Chem. News 103. 289; C. 1911. II. 574) zurück und hält seine früheren Ausführungen (Chem. News 102. 75; C. 1910. II. 1162) aufrecht. Polemik. (Chem. News 110. 307—8. 24/12. 1914.) RÜHLE.

E. Giurgea, *Beitrag zum Studium der physikalischen Eigenschaften der Mineralwässer Rumäniens*. *Elektrolytisches Leitungsvermögen; Anwendungen*. Die zahlreichen Mineralquellen Rumäniens sind bei weitem nicht hinreichend untersucht. Vf. bestimmte für eine große Anzahl die elektrolytische Leitfähigkeit nach der Methode von KOHLRAUSCH und zeigt, daß sich an den gewonnenen Resultaten der Zutritt von Tagewässern, sowie die Beimischung anderer Quellwässer erkennen läßt. Auf demselben Wege läßt sich auch der Grad der chemischen Umänderung erkennen, welche die Wasser durch das Material der Leitungsrohre erfahren. Eiserne oder kupferne Rohre sind oft durch solche von Aluminium, Zement, Ton oder Holz zu ersetzen. Schließlich gestattet die Leitfähigkeit, die Vorgänge bei der Erwärmung von Mineralwässern zu verfolgen und dabei ein Optimum zu bestimmen. (Bull. de la Section scientifique de l'Académie roumaine 2. 171—79. [2/1.* 1914].) ETZOLD.

A. Müntz und E. Lainé, *Studien über die Bildung der Flußablagerungen und deren Transport in den Wasserläufen der Alpen und der Pyrenäen*. Die Untersuchungen wurden im Auftrag der Regierung unternommen, um festzustellen, welches Schicksal und welche Folgen für die Landwirtschaft Staubecken haben würden. Es ergab sich, daß die Abtragung im allgemeinen um so geringer ist, je älter das Gebirge ist; daher ist dieselbe in den Alpen größer als in den Pyrenäen und beträgt, auf das ganze Flußgebiet gleichmäßig verteilt, bei der Isère in 100 Jahren 81 cm, bei

der Durance 7,8 cm. Bei einer Sekundengeschwindigkeit des W. von 1,5 m setzt sich Sand der Korngröße von 0,25—0,10 mm, bei einer solchen von 0,75 m Sand von 0,10—0,05 mm Korngröße ab, und unter 0,05 mm sinken die niederfallenden Teilchen, wenn die Sekundengeschwindigkeit etwa 0,4 m beträgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 462—67. [12/4.*]) ETZOLD.

George A. Burrell und Frank M. Seibert, *Die Trennung der Bestandteile eines natürlichen Gases, aus welchem Gasolin kondensiert ist.* Unters. von Naturgas aus Pittsburgh, die Trennung in die einzelnen Bestandteile erfolgt durch fraktionierte Dest. bei tiefen Temp., wie früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1537; C. 1914. II. 802) beschrieben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 392—96. Febr. 1915. [7/12. 1914.] Pittsburgh, Pa. U. S. Bureau of Mines. Chem. Lab.) STEINHORST.

Analytische Chemie.

G. D. Elsdon, *Bemerkung über die Bestimmung von Sulfaten in Mehl.* Enthält Mehl saures Ca-Phosphat, so kann Schwefelsäure nicht in der Asche bestimmt werden (vgl. O'SULLIVAN, sowie CRIPPS u. WRIGHT, The Analyst 39. 425 u. 429). Vf. empfiehlt, dann 10 g Mehl in 25 ccm konz. HCl mäßig auf dem Wasserbade zu erhitzen, bis die Fl. eine tief purpurrote Färbung angenommen hat; dann wird noch 1 Stde. auf dem Wasserbade stärker erhitzt, ohne daß das Becherglas unmittelbar mit dem Dampf in Berührung kommt, filtriert, mit k. W. nachgewaschen und im Filtrate mit BaCl₂ gefällt. Abgesehen von geringwertigen Mehlen hält Vf. einen Betrag von 0,025% CaSO₄ als den höchst zulässigen, natürlich in Mehl vorkommenden Gehalt. (The Analyst 40. 142—43. April. [3/2.*] Salford. Städt. Lab.) RÜHLE.

J. Schumacher, *Der einfachste und schnellste Nachweis von Jod im Urin, Speichel und in anderen Körperflüssigkeiten.* Eine Tablette von Ammoniumpersulfat wird auf Filtrierpapier gelegt und 5—7 Tropfen der zu untersuchenden Fl. darauf gebracht. Bei Jodanwesenheit ist das Papier besonders deutlich unter der Tablette tief blau gefärbt, bei geringem Jodgehalt mehr violett, indem das durch das Persulfat freigemachte Jod die Cellulosestoffe des Papiers bläut. Bei einigen Verbb., die das Jod fest organisch gebunden enthalten, versagt die Methode. (Dtsch. med. Wechschr. 41. 196—97. 11/2. Berlin.) BORINSKI.

Joseph C. Bock und Stanley B. Benedict, *Eine Prüfung der Folin-Farmerschen Methode zur colorimetrischen Stickstoffbestimmung.* Ein Vergleich der Methode von FOLIN u. FARMER (Journ. of Biol. Chem. 11. 493; C. 1912. II. 760) mit der KJELDAHLSchen N-Bestimmungsmethode hat ergeben, daß letztere der ersteren bei weitem überlegen ist. Die FOLIN-FARMERSche Methode sollte daher nur dann angewandt werden, wenn sehr geringe Mengen Materials für die Analyse zur Verfügung stehen. (Journ. of Biol. Chem. 20. 47—59. Januar. New York. CORNELL University Medical College.) HENLE.

Robert M. Chapin und Wilmer C. Powick, *Eine verbesserte Methode zur Bestimmung anorganischer Phosphorsäure in gewissen Geweben und Nahrungsmitteln.* Die zu analysierende Substanz wird mit Sand verrieben, mit verd. HCl u. Pikrinsäure versetzt und $\frac{1}{2}$ —2 Stdn. gründlich geschüttelt; alsdann filtriert man, fällt einen aliquoten Teil des Filtrats mit Magnesiamischung und NH₃, filtriert, wäscht mit verd. NH₃ aus, löst den Nd. in verd. HNO₃, dampft zur Trockne, löst den

Rückstand von neuem in HNO_3 unter Zusatz von etwas H_2SO_4 und beendet die Analyse nach der bekannten LORENZschen Methode. — Mit Hilfe des beschriebenen Verf. wurde gefunden, daß in Eiern das Verhältnis des anorganischen P zum Gesamt-P beständig steigt; eine Steigerung, welche der zunehmenden Verschlechterung der Eier entspricht. (Journ. of Biol. Chem. 20. 97—114. Febr. Washington, Columbia. Bureau of Animal Industry.)

HENLE.

Lydia Bulyghin, Neues Verfahren zur Bestimmung geringer Arsenmengen. (Im Original fehlt die Überschrift; sie wurde vom Ref. gewählt.) Das unter Mitwrg. von BILETER ausgearbeitete Verf. gestattet, $\frac{1}{1000}$ mg Arsen ohne jeden Verlust nachzuweisen. Das Prinzip der Methode ist: nach Zerstörung der organischen Substanz das As durch *Dest. mit HCl* als AsCl_3 abzuscheiden, im Destillat die HCl mit *unterchloriger S.* zu zerstören und die nun wss. Lsg. im MARSHschen App. zu prüfen. Die Zerstörung der organ. Substanz kann mit HNO_3 - H_2SO_4 oder mit HCl - KClO_3 vorgenommen werden. Verss., *HCl* durch naszierenden H (mittels Zn oder Sn) vom As zu befreien, führten nicht zum Ziele; ein Rest des As wird hartnäckig zurückgehalten. *As-freie-HCl* läßt sich nur aus H_2SO_4 und NaCl herstellen. Für den Zweck muß das NaCl gereinigt werden; letzteres geschieht durch Behandeln mit Al-Sulfatlsg. und darauf mit reinstem NH_3 (aus dem Quarzkolben dest.), Filtrieren und Nachwaschen mit NH_3 -haltigem W. — Ein quantitativer Arsenübergang bei der *Dest. mit HCl* gelingt nach der Methode von JANNASCH: Reduktion mit Hydrazinsulfat unter Zusatz von KBr; alles As dest. dann mit den ersten $\frac{2}{3}$ der Gesamt-HCl (KAHLBAUMsche reinste *HCl* für forensische Zwecke enthält ca. 0,002 mg As in 100 cem). Der Übergang des HCl bei der *Dest.* ist quantitativ bei Anwendung von 1 g-Mol. H_2SO_4 auf $\frac{1}{3}$ g-Mol. NaCl; bei Verwendung von $\frac{1}{5}$ g-Mol. NaCl fällt der As-Übergang auf die Hälfte; letzterer wird gleich 0 bei Ggw. von $\frac{1}{10}$ g-Mol. NaCl, gleichgültig ob die As-Menge groß oder klein ist. — Die Trennung des Arsens nach Zerstörung der organ. Substanz mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ wird folgendermaßen ausgeführt: die resultierende H_2SO_4 wird auf 20% W. gebracht u. auf ein Gemisch von NaCl, KBr und Hydrazinsulfat einwirken gelassen. Man wäscht mit wenig S. nach und erwärmt den Kolben unter Umschütteln, bis kein HCl-Gas mehr entweicht. Das Destillat durchstreift ein Quarzrohr und wird in 2 Quarzkolben aufgefangen, in denen sich W. u. etwas unterchlorige S. befindet. Bei geringem As-Gehalt empfiehlt es sich, die *Dest.* so zu leiten, daß eine konz. HCl resultiert, und eine zweite *Dest.* über KBr und Hydrazinsulfat vorzunehmen. Die Schwierigkeiten bei der nun folgenden Zerstörung der HCl konnten beseitigt werden durch Anwendung der Rk. $\text{HClO} + \text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Die Darst. von *Chlormonoxyd* u. die Zerstörung der HCl geschieht nach von MONTMOLLIN (Univ. Neufchâtel) folgendermaßen: Man leitet vollkommen trockenes Chlorgas durch einen Kühler von 110—120 cem, dessen Innenrohr mit gelbem HgO gefüllt ist. Das Cl_2O leitet man in das Zerstörungsfläschchen aus Resistenzglas; das Ansatzrohr desselben ist mit einem Asbestrohr versehen. Um ein Zusammenballen des HgO zu vermeiden, wird es mit demselben Vol. Bimsstein vermischt. As-Freiheit der Chemikalien ist nicht erforderlich. Das Ende der Zerstörung kann man nur durch Titration erkennen und nicht etwa am Aufhören der Gasentw. Auch nach erfolgter Zerstörung geht noch Gas durch die Zerstörungsflasche (Cl_2O wird absorbiert). Dies hat 2 Ursachen: 1. Cl_2O ist nicht ganz rein, weil die Rk. teilweise in der Richtung $\text{Cl}_2 + \text{HgO} = \text{HgCl}_2 + \text{O}$ verlaufen kann. 2. Die Rk. der Zerstörung ist nicht momentan; gegen Ende der Zerstörung tritt starkes Perlen der Fl. ein; das Perlen wird durch allmähliches Zers. des bei der Zerstörung gebildeten *Chlorhydrats* bewirkt. Man muß deshalb einen Überschuß von HgO vermeiden, und zwar verwende man 25 g HgO auf je 120 milliäq. HCl. Nach Zerstörung der

HCl setzt man 10 ccm 15%iger H_2SO_4 zu, dampft ein und erwärmt bis zum beginnenden Rauchen. Nach Erkalten verd. man auf ca. 15% H_2SO_4 und bringt in einen im Original abgebildeten modifizierten *Marshapp.* Entgegen CHAPMANN und LAW, und in Übereinstimmung mit LOCKEMANN und HEFTI kann Cu als ein vortreffliches Aktivierungsmittel für Zn verwendet werden. Bei der Aktivierung mit Pt verwendet Vf. eine Platinchlorwasserstoffsäurelsg. Einen gleichmäßigen H-Strom erzielt man durch Verarbeitung des Zn zu Drehspänen. Die Zersetzungsröhrchen aus schwer schmelzbarem Glas haben 1 mm Wandstärke u. ein Lumen von 4 mm. Die Capillaren sollen nicht weniger als $1\frac{1}{2}$ mm Durchm. haben, sonst geht ein Teil des As verloren. Die Dauer der Rk. beträgt 20 Min. Von welchen Faktoren die B. der einen oder anderen As-Modifikation abhängt, konnte nicht festgestellt werden. Jedoch bemerkt die Vf., daß die schwarze, metallisch glänzende Modifikation meistens bei einem stärkeren H-Strom eintritt. Der goldgelbe Spiegel erscheint, wenn der Nd. sich zwischen der Flamme u. dem Kühlfaden bildet. Spiegel von 0,0005 mg verblassen beim Aufbewahren in P_2O_5 -haltigen zugeschmolzenen Röhrchen im Dunkeln nach kurzer Zeit. Über 0,001 mg bleiben die Spiegel unverändert. Zur Best. der Spiegel bedient man sich der Vergleichsmethode; Spiegel, die größer als 0,01 mg sind, können nicht mehr sicher geschätzt werden. Analysegang: In die Entwicklungs- und Reduktionsgefäße gibt man 1,5–2 g Zn, das Zn wird mit dest. W. übergossen; in das H-Entwicklungsgefäß gibt man 3–4 ccm $CuSO_4$ -Lsg. (von 5%), in das Reduktionsgefäß 0,5 ccm der Lsg., nach 1 Min. wird das W. abgegossen; dann wird die Luft vertrieben, indem man die H_2SO_4 einwirken läßt. Nach 10 Min. zündet man die Flamme vor der Capillare an, gibt die zu unters. Lsg. in das Reduktionsgefäß hinein usw. Nach 1–2 Min. wird der As-Spiegel sichtbar bei größeren As-Mengen. Zur Abscheidung des ganzen As genügen 20 Min. Zum Schluß werden einige Analysen von Leber, Haaren, Nägel und Harn mitgeteilt. 50 g frischer *Kalbsleber* gaben einen Spiegel von 3,8 μg As_2O_3 ; *Menschenleber*, Spiegel = 3 μg As_2O_3 . *Haare*: 10 g lieferten 3–4,0 μg As_2O_3 . Spiegel aus 0,981 g *Nägel* = 4 μg . (Bulet. Societ. de Stiinte din Bucuresti 23. 195–230. Mai–Aug. 1914. Univ. Neuchâtel.) SCHÖNFELD.

B. Toschi und A. Angiolani, *Das 4,4'-Diphenylsemicarbazid als Reagens für die Erkennung der Carbonylderivate.* Das 4,4'-Diphenylsemicarbazid, $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, dessen Darst. kürzlich (Gazz. chim. ital. 44. I. 443; C. 1914. II. 869) beschrieben worden ist, hat sich bei weiterer Unters. als vorzügliches Reagens zum Nachweis von Carbonylverbb. erwiesen, das in vielen Fällen dem nicht substituierten Semicarbazid vorzuziehen ist, weil es als freie Base vollkommen haltbar ist, weniger l. und leichter zu reinigende Derivate liefert u. viel schneller reagiert. Die Diphenylsemicarbazone der fetten Carbonylverbb. gewinnt man am besten, indem man das Hydrochlorid des Diphenylsemicarbazids in wss. Lsg. mit einer wss. oder wss.-alkoh. Lsg. des Carbonylkörpers u. der berechneten Menge Natriumacetat mischt. Sie sind krystallinisch, wl. in W., l. in verd. SS., von welchen letzteren sie beim Erhitzen unter Regenerierung der Carbonylverb. gespalten werden. Das Verhalten der Zuckerarten gegen Diphenylsemicarbazid wird in einer besonderen Mitteilung behandelt werden. Die Diphenylsemicarbazone der aromatischen Aldehyde werden am bequemsten aus Aldehyd u. freiem Diphenylsemicarbazid in alkoh. Lsg. dargestellt. Sie sind meist swl. in k. A. und fallen krystallinisch aus. Von verd. SS. werden sie in der Hitze leicht hydrolysiert. Auch aromatische Ketone reagieren momentan mit Diphenylsemicarbazid, während die Rk. mit unsubstituiertem Semicarbazid sehr langsam verläuft. Auch einige Diphenylsemicarbazone der Terpenreihe und von hydroaromatischen Verbb. wurden unter-

sucht. Einen besonderen Verlauf zeigt die Rk. mit *Carvon*, die noch näher untersucht wird.

Experimenteller Teil. *Aceton-4,4'-diphenylsemicarbazon*, $C_{16}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C:N \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Weiße Krystalle aus Ä., ll. in k. verd. Salzsäure. H. Salzsäure regeneriert beide Komponenten. F. 119° , swl. in k. W., l. in A. und Bzl., wl. in Ä. — *Acetaldehyd-4,4'-diphenylsemicarbazon*, $C_{15}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Farblose Nadeln aus Ä., F. 153° , wl. in W. u. Ä., l. in Bzl., ll. in A. u. Chlf. — *Önanthol-4,4'-diphenylsemicarbazon*, $C_{31}H_{27}ON_3 = C_7H_{15} \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Farblose Nadeln aus verd. A., F. $133-134^\circ$, wl. in W. u. Ä., l. in A., ll. in Bzl. und Chlf. — *Acetessigester-4,4'-diphenylsemicarbazon*, $C_{19}H_{21}O_3N_3 = (C_2H_5O_2C \cdot CH_2)(CH_3)C : N \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Weiße Krystalle aus Ä., F. 103 bis 104° , unl. in W., wl. in Ä., l. in A., Bzl. und Chlf. — *Glucose-4,4'-diphenylsemicarbazon*, $C_{19}H_{23}O_5N_3 + H_2O = C_6H_{12}O_5 : N \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2 + H_2O$. Weiße Nadeln aus W., F. $164-166^\circ$. Verlieren das W. im Vakuum allmählich und unvollständig, l. in W., unl. in Ä., sl. in A., l. in Bzl. und Chlf. — *Zimtaldehyd-4,4'-diphenylsemicarbazon*, $C_{22}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. $164-166^\circ$, zwl. in A., unl. in W. u. Ä., ll. in Chlf. Konz. H_2SO_4 gibt orangefarbene Färbung. — *Cuminaldehyd-4,4'-diphenylsemicarbazon*, $C_{22}H_{23}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Weiße Krystalle aus A., F. 162° , unl. in W., wl. in k. A., l. in Ä., sl. in Chlf. — *Salicylaldehyd-4,4'-diphenylsemicarbazon*, $C_{20}H_{17}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Farblose Nadeln aus A., F. 209° , unl. in W. und Ä., wl. in A., sl. in Bzl. u. Chlf. Konz. H_2SO_4 gibt Gelbfärbung. — *Vanillin-4,4'-diphenylsemicarbazon*, $C_{21}H_{19}O_3N_3 = (HO)(CH_3O)C_6H_3 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Weiße Nadeln aus A., F. $180-181^\circ$, unl. in W., wl. in k. A., l. in Bzl. und Chlf. Konz. H_2SO_4 gibt Gelbfärbung. — *Piperonal-4,4'-diphenylsemicarbazon*, $C_{21}H_{17}O_3N_3 = CH_2O_2C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 173° , unl. in W., swl. in Ä., wl. in A., l. in Bzl. u. Chlf. Konz. H_2SO_4 gibt orangefarbene Färbung. — *Benzophenon-4,4'-diphenylsemicarbazon*, $C_{23}H_{21}ON_3 = (C_6H_5)_2C : N \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Weiße Nadeln aus A., F. $186-187^\circ$, unl. in W. und Ä., wl. in k. A., l. in Bzl. und Chlf. — *Citronellal-4,4'-diphenylsemicarbazon*, $C_{23}H_{29}ON_3 = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Weiße Krystalle, F. $109-110^\circ$, unl. in W., zwl. in PAe., ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf. — *Campher-4,4'-diphenylsemicarbazon*, $C_{23}H_{27}ON_3 = C_{10}H_{16} : N \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Nadeln aus PAe., F. $154-155^\circ$, l. in A., Ä., Bzl., zwl. in PAe. (Gazz. chim. ital. 45. I. 205—13. 18/3. [19/1.] Bologna. Lab. für allgem. Chemie d. Univ.)

POSNER.

L. Lichtwitz, *Über die Reaktion auf Acetessigsäure nach Gerhardt*. Der Ausfall der Eisenchloridrk. ist von der Konzentration der Acetessigsäure in erheblichem Maße unabhängig. Sie ist deutlich positiv bei einem Gehalt von 0,0235% und negativ bei einem Gehalt von 0,0489%. Wie eine Anzahl von Unterss. zeigte, liegen zwischen diesen Grenzen Werte, bei denen die Stärke der Rk. zu dem Gehalt an Acetessigsäure in sehr wechselndem Verhältnis steht. Die Erklärung für dieses Verhalten liegt in der Fähigkeit des Acetessigesters, aus der Ketoform $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ in die Enolform mit der Gruppe $-C(OH) = CH - CO$ übergehen zu können. Da nur die Enolform eine intensive Färbung mit Eisenchlorid gibt und die Ketoform nicht, kann die GERHARDTSCHE Rk. auch nur die Enolform der Acetessigsäure anzeigen. Wahrscheinlich liegt in acetessigsäurehaltigem Harn ein Gemisch beider Formen vor. Unterss. haben ergeben, daß die Enolform sicher vorhanden ist, wenn der Gehalt an Acetessigsäure 0,05% überschreitet. Beim Eintritt einer Acidose erscheint im Harn zunächst nur die Ketoform. Wenn die Konzentration derselben steigt, so tritt auch die Enolform auf. Die Eisenchloridrk. zeigt demnach die schwerere Störung an, und die praktische

Bewertung der Rk. bei Acidose bleibt die alte. (Berl. klin. Wchschr. 52. 399—400. 19/4. Göttingen. Mediz. Klinik.)

BORINSKI

C. Posner, *Farbenanalyse des Brotes*. Schon früher (vgl. C. POSNER, Berl. klin. Wchschr. 35. Nr. 30) ist darauf hingewiesen worden, daß beim Färben eines Mehles mit EHRLICHScher Triacidlsg. oder einer Methylenblau-Eosinmischung eine Unterscheidung der einzelnen Mehlbestandteile in der Art ermöglicht ist, daß die Stärkekörner farblos bleiben, die Kleie grün, bezw. blau erscheint, während Kleber und Aleuron einen rötlichen Ton annehmen. Neuere Unterss. haben gezeigt, daß im Gegensatz zu der aus Cerealien gewonnenen Stärke die Körner der Kartoffelstärke von Methylenblau deutlich blau gefärbt werden. Diese Eigenschaft behalten auch die verkleisterten Stärkekörner bei, so daß mit Hilfe der Färbemethode auch im Gebäck die Anwesenheit von Kartoffel- neben Cerealienstärke feststellen kann. (Berl. klin. Wchschr. 52. 173—77. 22/2.)

BORINSKI

Robert C. Lewis und Stanley R. Benedict, *Eine Methode zur Bestimmung des Zuckers in kleinen Mengen Bluts*. Man versetzt 2 ccm Blut mit etwas K-Oxalat und 5 ccm W., schüttelt, versetzt zur Entfernung des Blutproteins mit 15 ccm gesättigter wss. Pikrinsäurelsg. und 1—2 Tropfen A., füllt auf 25 ccm mit W. auf, schüttelt, filtriert, versetzt 8 ccm des Filtrats mit 2 ccm gesättigter Pikrinsäurelsg. und 1 ccm 10%ig. Sodalsg., dampft bis zum Ausfallen eines Nd. ein, erhitzt mit 3 ccm W. bis zur Lsg. des Nd., läßt erkalten, füllt auf 10 ccm mit W. auf, schüttelt, filtriert durch Watte und vergleicht die rote Farbe mit der einer aus 0,00064 g Dextrose, 5 ccm gesättigter Pikrinsäurelsg. und 1 ccm 10%ig. Sodalsg. bereiteten Standardlsg. (Journ. of Biol. Chem. 20. 61—72. Januar. New York.)

HENLE

Ch. Arragon, *Chemische Analyse der Gewürze*. Veranlaßt durch die Revision des Abschnittes „Gewürze“ des schweizerischen Nahrungsmittelbuches macht Vf. in Gemeinschaft mit G. BONIFAZI bezüglich der Best. des W., des Fettes, der äth. Öle, der Stärke und der Cellulose einige Verbesserungsvorschläge. — 1. Best. des W. Das Verf. besteht in einer Dest. mit Terpentinöl unter Benutzung eines von AUER & Co. in Zürich beziehbaren App. Als Destillationsgefäß dient ein gewöhnlicher Rundkolben von ca. 150 ccm Rauminhalt. Dieser Kolben ist durch einen Stopfen verschlossen, der eine spitzwinklige Röhre trägt, welche direkt in den senkrecht absteigenden Kühler übergeht. Die Kühlerröhre ist 6 mm weit u. 30 cm lang, der Kühlmantel 2,5 cm weit und 15 cm lang. Das Sammelgefäß hat einen Rauminhalt von 50 ccm u. ist an seinem unteren Ende zu einer kleinen Meßröhre ausgezogen, die 2 ccm faßt und in $\frac{1}{20}$ ccm eingeteilt ist. Fig. im Original. Man übergießt 10 g Substanz mit 60 ccm Terpentinöl und destilliert in 10—12 Minuten 1 ccm ab. Hierauf verschließt man das Sammelgefäß mit einem Gummistopfen, zentrifugiert es 15 Minuten im GERBERSchen App., stellt es in ein Bad von 15° u. liest die Wassermenge ab. — 2. Best. des Fettes und der äth. Öle. Man trocknet 10 g Substanz 6 Stdn. über H₂SO₄, erschöpft sie 8 Stdn. mit trockenem Ä., destilliert den Ä. mit einer 1 Tropfen pro Sekunde nicht übersteigenden Geschwindigkeit ab, trocknet 1—2 Minuten auf dem Wasserbade, verjagt den Rest des Ä. im Luftstrom und wägt (= Fett + äth. Öl). Man unterwirft sodann den Rückstand der Wasserdampfdest., äthert das zurückbleibende Fett wieder aus und bringt es zur Wägung. Die Differenz ergibt den Gehalt an äth. Öl. — 3. Best. der Stärke. Es wird die Methode von SACHSE empfohlen, mit der Abänderung, daß nur $\frac{1}{2}$ Stdn. mit der HCl erhitzt und eine S. von anderer Konzentration (2 g Substanz, 150 ccm W., 15 ccm HCl, D. 1,125) genommen wird. — 4. Best. der Cellulose. Es wird die Methode von KÖNIG angewandt. — In einer Tabelle werden die erhaltenen

Resultate mitgeteilt. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 53. 220—25. 15/4. [23/3.] Lausanne. Kantonallab. u. analyt. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

G. W. Raiziss und H. Dubin, *Bestimmung von Benzoesäure im Harn*. Man versetzt 100 ccm Harn mit 1 ccm konz. HNO_3 und 50—60 g NH_4 -Sulfat, extrahiert viermal mit Toluol, wäscht die vereinigten Toluol-extrakte zweimal mit je 100 ccm gesättigter NaCl-Lsg., die im Liter 0,5 ccm konz. HCl enthält, und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Na-Äthylat unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator. (Journ. of Biol. Chem. 20. 125—28. Febr. Philadelphia.) HENLE.

Fr. Frank, *Über die Eiweißsubstanz im Kautschuk und in der Kautschukmilch*. Zur Abscheidung der N-haltigen Substanzen aus dem Rohkautschuk empfiehlt Vf. das folgende Verf.:

1—2 g Rohkautschuk werden in einem 30 mm weiten Reagensglase mit 30 ccm Cumol, Limonen oder Dipenten im Ölbade auf Kochtemp. unter Rückfluß so lange erhitzt, bis eine gleichmäßige, dünnflüssige Lsg. entstanden ist. Die Gläser werden nun in einer von der Firma COLLATZ & Co. in Berlin gebauten Zentrifuge, welche 2500—3000 Touren in der Minute macht, 1—1 $\frac{1}{2}$ Stdn. lang zentrifugiert. Die klare Lsg. wird dann vom Bodensatz abgossen, der Bodensatz mit Xylol aufgeschüttelt, nochmals aufgeköcht und von neuem zentrifugiert und dies mit Bzl. und schließlich mit Ä. wiederholt. Der getrocknete Rückstand wird gewogen und kann entweder verascht oder zur N-Best. oder zur Erkennung organischer Fremdstoffe benutzt werden. Die Ergebnisse wichen unter Verwendung des gleichen Materials bei verschiedenen Untersuchern nicht mehr als um $\pm 0,1\%$ voneinander ab. Zers. unter B. flüchtiger N-haltiger Verbb. treten bei dem angegebenen Verf. nicht auf.

Die Rückstände gaben in allen Fällen scharf die Biuret-, die Xanthoprotein- und die Schwefelbleik. Die auf die Tyrosingruppen deutende MILLONsche Rk. war sehr stark ausgeprägt, und es konnte auch in den meisten Prodd. Tyrosin mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die LIEBERMANNsche Rk. war unsicher. Alle Fällungsrrk. aber, die für die bekannten Eiweißsubstanzen kennzeichnend sind, wurden auch beim Kautschukeiweiß mit Sicherheit beobachtet. Ferner wurde mit Sicherheit nachgewiesen, daß die Spaltungsprodd., welche durch vollkommene Hydrolyse des Unlöslichen aus dem Rohkautschuk erhalten werden können, mit denen übereinstimmen, die sich aus dem Kautschuklatex und aus dem Serum nach der Koagulation erhalten ließen. In den Abbauprodd. wurden einwandfrei nachgewiesen: Monoaminomonocarbonsäuren, aromatische Aminosäuren (Phenylalanin, Tyrosin), heterocyclische Aminosäuren (sicher Tryptophan), Diaminomonocarbonsäuren. Ziemlich sicher ist auch das V. von Monoaminodicarbonsäuren und von Cystin. Die Unterss. der Abbauprodd. werden fortgesetzt.

In technischer Beziehung folgert Vf. aus den Ergebnissen der vorliegenden Unterss. die Notwendigkeit, bei der Aufarbeitung der Kautschukmilch darauf hinzuwirken, daß gleichzeitig mit dem Kautschuk die Eiweißsubstanz in einer Form abgeschieden wird, die eine weitergehende Zers. ausschließt. (Gummi-Zeitung 29. 196—98. 20/11. 1914.) ALEXANDER.

Leonor Michaelis, *Die praktische Verwertbarkeit der Säureagglutination für die Erkennung der Typhusbacillen*. Vf. hält die Säureagglutination nächst der spezifischen Serumagglutination für dasjenige Artmerkmal des Typhusbacillus, das am meisten Konstanz und Eindeutigkeit in sich vereinigt. Die Methodik der Säureagglutination, deren Anwendung für die Typhusdiagnose in der Praxis empfohlen wird, wird beschrieben (vgl. S. 902). (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 243—44. 25/2. Berlin. Bakter. Lab. des Städtisch. Krankenhauses am Urban.) BORINSKI.

J. P. L. Hulst, *Über den Wert der klinischen, pathologisch-anatomischen, chemischen und gerichtlichen Untersuchung bei der Phosphorvergiftung.* Das pathologisch-anatomische Bild einer Phosphorvergiftung wird auch von anderen Stoffen, wie A. und giftigen Pilzen, besonders *Amanita phalloides*, verursacht. Auch das klinische Bild kann täuschen, da subacut verlaufende Fälle von Phosphorvergiftung mit acuter gelber Leberatrophie verwechselt werden können. Unbedingt beweisend ist der positive chemische Nachweis von Phosphor. Der negative Befund hat dagegen keine absolute Beweiskraft, da Fälle bekannt sind, wo trotz sicherer Zufuhr letaler Gaben von Phosphor der chemische Nachweis nicht mehr gelang. Es spielt hierbei eine Rolle, wieviel Phosphor wieder erbrochen worden ist, und wie lange der Vergiftete nach der Einnahme des Giftes noch gelebt hat. Die Oxydation des Phosphors im lebenden Organismus geht ziemlich rasch vor sich. Wenn die Sektion das Bild einer Phosphorvergiftung zeigt, kann die gerichtliche Unters. zu einem positiven Ergebnis führen, auch wenn der chemische Nachweis nicht gelungen ist. (Vrjtjschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 49. 206—20. April 1915. Leiden. Inst. f. patholog. Anatomie. BOERHAAVE-Lab.)

BORINSKI.

Max Moller, *Zur Bewertung der Kohlen nach Calorien und Aschengehalt.* Vf. widerspricht der Forderung, daß von den österreichischen Bergwerksbetrieben der Aschengehalt und Heizwert ziffernmäßig festgelegt u. auf diese Zahlen der Handel basiert werden möchte. Auf diesem Wege würden nur die Gesteungskosten und bei Kohlen, die den Garantiegrenzen nahe stehen, die Abbauverluste beträchtlich erhöht. Die Garantiegrenzen müßten so breit gesteckt werden, daß bei ordnungsmäßigem Betrieb außerhalb derselben stehende Prodd. nicht vorkommen könnten. Die Untersuchungskosten würden nicht selten den Wert einer ganzen Sendung überschreiten. Der Kostenbewertung auf Grund bestimmter Calorienzahlen müßten unbedingt umfangreiche Erhebungen vorausgehen, um die tatsächlich für jede Sorte vorkommenden Unterschiede statistisch festzulegen. Empfehlenswert dürfte die Anstellung von orts- u. revierkundigen Feuerungstechnikern sein, welche sich mit der Ursache von Beschwerden und der Feststellung von Mängeln im Feuerungsmaterial oder in der Betriebsanlage zu befassen haben würden. (Montanistische Rundschau 7. 215—22. 1/4. Wien.)

ETZOLD.

Technische Chemie.

Alvin J. Cox, George W. Heise und V. Q. Gana, *Die Wasserversorgung auf den Philippinen.* Unter Anführung der bis jetzt angestellten chemischen und bakteriologischen Analysen und unter Berücksichtigung der geologischen Verhältnisse werden die Methoden und Wege erörtert, welche bei Vermeidung unnötiger Ausgaben zu einer rationellen Versorgung der Philippinen mit Trink- und Gebrauchswasser führen könnten. (The Philippine Journ. of Science 9. 273—412. Juli 1914. Bureau of Science, Manila.)

ETZOLD.

Karl Kisskalt, *Untersuchungen über Trinkwasserfiltration.* 1. *Zur Theorie der langsamen Sandfiltration.* Es werden einige bekannte Tatsachen und experimentelle Beobachtungen angeführt, die die verschiedenen physikalischen Theorien als haltlos erscheinen lassen. Vf. tritt für die biologischen Theorien ein und hält den Filtrationseffekt wesentlich für die Wrkg. der Tätigkeit von Protozoen. Diese finden sich reichlich in den in Betracht kommenden Schichten des Filters, wenn sie gleich nach Ablassen des W. untersucht werden. Auch wurde die gute Wrkg.

des Versuchsfilters durch Zusatz einer Lsg. von KCN alsbald aufgehoben. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 80. 57—64. 23/4. Königsberg i. Pr. Hygien. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Paul Rohland, *Die Einwirkung von Elektrolyten auf organische Abwässer*. Vf. diskutiert zusammenfassend die fällende Wrkg. von Elektrolyten auf Kolloide und kolloid veranlagte Stoffe und ihre Verwendung bei der Klärung von organischen Abwässern (städtische Abwässer, Abwässer der Textilwerke, Papier-, Leder-, Preßhefe-, Zuckerfabriken, Raffinerien, Brennereien, Brauereien, Molkereien). Ein Elektrolytzusatz ist nur da wirksam, wo Kolloide, mitunter sogar ganz bestimmte Kolloide vorhanden sind. Ein Abwasser, das elektronegative Kolloide führt, kann nur durch elektropositive Kationen (Ca^{++} , Al^{+++}), ein Abwasser, das elektropositive Kolloide enthält, nur durch ein elektronegatives Anion (OH') gefällt werden. (Kolloid-Zeitschrift 16. 58—60. Febr. [5/1.] Stuttgart.) GROSCHUFF.

G. Nicolai, *Zur Klärung von Erzaufbereitungsabwässern. Beiträge zur Entwicklung der mechanischen und neuere Erfahrungen auf dem Gebiete der mechanisch-chemischen Abwässerklärung unter besonderer Berücksichtigung von Bleierzauflösungen*. Nach einem Überblick über die rein mechanische Aufbereitungsabwässerklärung behandelt Vf. die Abwässerklärung durch Zusatz anorganischer Substanzen [Alaun, NaCl , Kainit, Streusalz, Kieserit, Carnallit, End- und Abfalllaugen von Kaliwerken (Langelsheim, Vienenburg, Staßfurt), Glaubersalz, Chlormagnesium, HCl , HNO_3 , H_2SO_4] an Hand von Verss. und erörtert die Übertragung derselben in den Großbetrieb. Das wirksamste Klärmittel war Alaun, dann Endlauge, Abfallauge, MgCl_2 und H_2SO_4 . Die anderen Klärmittel blieben an Wrkg. zurück. Am wirtschaftlichsten erwies sich die Klärung mit Abfallauge. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“. 12. 135—40. 8/4. 155—62. 22/4. Mechernich. Rheinpr.) GROSCHUFF.

G. Quincke, *Struktur und Eigenschaften des Glases*. (Vgl. Ann. der Physik [4] 26. 625; C. 1908. II. 1151.) Bei der Abkühlung des geschmolzenen Glases scheiden sich periodisch in kurzen Zwischenräumen in einer Fl. nacheinander mehrere kieselsäurereichere, öltartige Fl. in dünnen unsichtbaren Lamellen aus. Sie sind sehr klebrig und enthalten verschiedene allotrope Modifikationen von SiO_2 . Infolge der Oberflächenspannung an der Grenze der öligen Fl. formen sich die Lamellen zu Röhren von mannigfacher Gestalt, Sphärokrystallen u. anderen Formen, d. h. zu Schaumwänden. Diese umhüllen Schaumkammern. Bei Verdickung der Lamellen entstehen sichtbare Schlieren im Glase. Bei gewöhnlicher Temp. fließen zwei Bäche jungen Glases zusammen wie zwei Flocken Seifenschaum. Beim Walzen, Aufblasen, Ausziehen des Glases zu Stäben und Röhren wird die Grenzfläche zwischen den Lamellen und der Hauptmasse des Glases vergrößert, u. die Festigkeit dadurch vermehrt, solange die Schaumwände dicker als $\frac{1}{5}$ Lichtwelle bleiben. Sprünge im Glase treten freiwillig oder nach Ätzen mit kochendem W. oder SS. auf an der Oberfläche dickerer Schaumwände, weil die beiden Bestandteile des Glases durch thermische Ausdehnung, Erstarrung oder Quellung ihr Volumen verschieden stark ändern. Große Schaumkammern u. Schaumwände zeigen die weißen Schaummassen von REAUMUR'Schen Porzellan in den klaren Glassorten, welche in den Schmelztiegeln sehr langsam erkaltet sind. Im *Aventuringlas* u. *Goldrubinglas* ist Cu oder Au in der öltartigen Fl. gelöst u. aufgespeichert. Glas wird wie eine fl. Gallerte durch Kompression oder Dehnung vorübergehend doppeltbrechend. Doppelbrechung u. Dilatation verschwinden nach einer gewissen Zeit, der Relaxationszeit, die Sekunden, Tage oder Jahre betragen kann. Sie ist klein für kleine

Dilatation, sehr groß für große, merklich bleibende Verschiebungen der kleinsten Teilchen des Glases. (Ann. der Physik [4] 46. 1025—53. 30/4. [5/3.] Heidelberg.)
BYK.

Utz, Untersuchung von Infanteriegeschossen. Nach STARGARDT kann man das englische Infanteriegeschosß im Gegensatz zum französischen nicht als ein menschliches Geschosß bezeichnen. Die durch das englische Geschosß hervorgerufenen schweren Verletzungen sind außerordentlich häufig und gewollt. Das Geschosß enthält 2 Metallkerne, einen kleineren an der Spitze und einen größeren, den übrigen Teil des Kernes ausmachenden, die sich sehr leicht vom Geschosßmantel trennen. Ferner ist der Geschosßmantel sehr dünn und zerreißt infolgedessen sehr leicht. Die Unters. ergab folgendes: Gewicht des ganzen Geschosses: 11,3056 g, des Mantels: 3,1338 g, der Spitze des Kernes: 0,3744 g, des übrigen Kernes: 7,7974 g. Zus. des Mantels: 77,9% Cu, 20,1% Ni, 2,0% Fe etc. Zus. der Spitze des Kernes: 98,52% Al, 1,30% Fe, 0,18% Rest. Zus. des größeren Anteiles des Kernes: 99,73% Pb, 0,27% Rest. — Belgisches Geschosß. Gewicht des ganzen Geschosses: 14,026, des Kernes: 11,1498, des Mantels: 2,8762 g. Zus. des Mantels: 75,5% Cu, 21,9% Ni, 2,6% Fe etc. Zus. des Kernes: 99,11% Pb, 0,89% Rest. — Französisches Geschosß I. Gewicht des ganzen Geschosses: 15,0508 g, des Kernes: 12,457 g, des Mantels: 2,5938 g. Zus. des Mantels: 76,6% Cu, 21,7% Ni, 1,7% Fe etc. Zus. des Kernes: 95,1% Pb, 0,85% Sb, 4,05% Rest. — Französisches Geschosß II. Gewicht des ganzen Geschosses: 12,90 g. Zus. des Mantels: 85,26, 86,43% Cu, 12,37, 12,40% Zn, 0,50, 0,30% Sn, 1,87, 0,87% Ni-freien Rest. (Pharm. Zentralhalle 56. 119—24. 1/4.)
DÜSTERBEHN.

Fr. Frank und Ed. Marckwald, Die Lösungsmittelfrage für die Gummiwarenindustrie in Kriegszeiten. Die durch den Krieg geschaffene Lage veranlaßte die Vff., die Frage zu prüfen, ob bei der Herstellung von Kautschukwaren die leichtsiedenden Benzin- und Benzolkohlenwasserstoffe durch andere Kautschuklösungsmittel ersetzbar sind. Sie empfehlen als gut geeignetes Lösungsmittel ein Gemisch aus gleichen Teilen Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, dem zur Erhöhung der Lösefähigkeit 5% Alkohol zugesetzt worden sind. Vff. sind der Meinung, daß die Verwendung von Alkohol als Mittel zur Verflüssigung von Kautschuklgg. auch bei den üblichen Kautschuklösungsmitteln eine beträchtliche Ersparnis an Lösungsmittel ermöglichen würde, und beabsichtigen, diese Frage durch weitere Unterss. zu prüfen. (Gummi-Zeitung 28. 1897—98. 4/9; 1978—79. 25/9. 1914; 29. 59. 16/10. 1914.)
ALEXANDER.

Gerhard Hübener, Natur und Aufbereitung des Latex. Zusammenfassende Besprechung der bisher erschienenen Arbeiten. (Kolloid-Zeitschrift 16. 5—13. Januar.)
ALEXANDER.

Patente.

Kl. 21b. Nr. 284044 vom 25/7. 1913. [11/5. 1915].

(Die Priorität der schwedischen Anmeldung vom 16/1. 1913 ist beansprucht.)

Svenska Ackumulator Aktiebolaget Jungner, Stockholm, Verfahren zur Herstellung einer für die positiven Elektroden der alkalischen Sammler bestimmten Masse aus höheren Sauerstoffverbindungen des Nickels. Das Verff. besteht darin, daß die in der M. enthaltenen höheren Sauerstoffverb. des Nickels, nachdem sie in die Masseträger eingetragen sind, und ehe die Formierung stattfindet, auf chemischem

Wege zu einer niedrigeren Oxydationsstufe reduziert werden. Die Reduktion erfolgt zweckmäßig unmittelbar vor der Formierung des Sammlers und kann entweder mittels einer wss. Lsg. eines reduzierenden Stoffes oder mittels eines reduzierenden Gases bewirkt werden. In beiden Fällen hat es sich als zweckmäßig erwiesen, schon bei der Bereitung der Masse die festen, feinverteilten Stoffe, aus denen die reduzierende Fl., bezw. das reduzierende Gas erzeugt werden soll, beizumischen, so daß man nur die Elektroden in die betreffende Lösungsflüssigkeit, bezw. in die das reduzierende Gas erzeugende Fl. einzuführen hat, um die gewünschte Reduktion der Nickelsauerstoffverb. zu bewirken.

Kl. 22b. Nr. 284181 vom 23/5. 1913. [11/5. 1915].

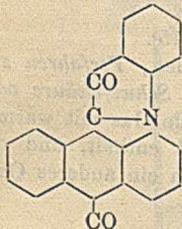
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Arylaminoanthrachinonderivaten. Das in üblicher Weise nitrierte, bezw. halogenierte Oxazolderivat, welches aus β -Aminoalizarin und Benzoylchlorid entsteht, liefert beim Erhitzen mit aromatischen primären Aminene neue, intensiv gefärbte Kondensationsprodd. Diese lassen sich sulfieren und bilden wertvolle saure Wollfarbstoffe. Die Sulfosäuren färben Wolle in saurem Bade in echten violetten Tönen an, und zwar ist die unter Verwendung von p-Toluidin erhaltene Farbsäure wesentlich blaustichiger als die mit Anilin dargestellte. Durch Nachchromieren der violetten Färbungen werden grüne erhalten, die sich durch Walk-, Wasch-, Potting- und Lichtechtheit auszeichnen.

Kl. 22b. Nr. 284207 vom 6/7. 1913. [5/5. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe. Es wurde gefunden, daß sich die halogenierten Derivate des Acetaldehyds (z. B. Chloral) mit o-Diaminoanthrachinonen zu blauen bis schwarzen Küpenfarbstoffen kondensieren lassen. Die Kondensation erfolgt unter Austritt von Wasser und Halogenwasserstoff. Aus 1,2-Diaminoanthrachinon wird durch Kochen mit Chloralhydrat u. Eg. ein Küpenfarbstoff erhalten, der aus braunroter Küpe Baumwolle in blauschwarzen Tönen anfärbt.

Kl. 22b. Nr. 284208 vom 19/3. 1913. [12/5. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Kondensationsprodukte der Anthrachinonreihe, darin bestehend, daß man α -Anthra-N-arylpyrrolcarbonsäuren der Einw. saurer Kondensationsmittel, wie Schwefelsäure, Oleum oder Chlorsulfosäure unterwirft. Unter Abspaltung von Wasser entstehen neue ringgeschlossene Körper, welche im Gegensatz zu den α -Anthra-N-arylpyrrolen dunkel gefärbte Küpen liefern. Nach Entstehung und Eigenschaften kommt der einfachsten Verb. wohl die nebenst. Konstitutionsformel eines Isatanthrons zu. Es entsteht aus der gemäß Patent 280190 (C. 1914. II. 1335) dargestellten α -Anthra-N-phenylpyrrolcarbonsäure u. Chlorsulfosäure bei 0°; ein rotbraunes Pulver in organischen Lösungsmitteln wl.; am leichtesten



l. in Pyridin mit rotbrauner Farbe; in konz. Schwefelsäure l. tief violettrot. Es gibt mit alkalischem Hydrosulfit eine dunkelblaue Küpe, aus welcher Baumwolle rot gefärbt wird.

Kl. 22b. Nr. 284209 vom 18/10. 1913. [5/5. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrapyridonen. Es wurde gefunden, daß Arylsulfonacetyl-

α -aminoanthrachinone und deren Stickstoff- und Kernsubstitutionsprodd. in glatter Rk. in Oxyanthrapyridone übergehen, wenn man sie mit Natronlauge und A. erhitzt. — *Phenylsulfonacetyl- α -aminoanthrachinon* (blaßgelbe Krystalle, F. 185°) liefert *Oxymethylanthyrapyridon*, ein schwach gelb gefärbtes Prod., in Schwefelsäure mit gelber Farbe, in verd. Natronlauge mit gelber Farbe und starker grüner Fluoreszenz l. Chromgebeizte Wolle wird in gelben Tönen angefärbt.

Kl. 22b. Nr. 284210 vom 4/5. 1913. [10/5. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 275220; C. 1914. II. 99.)

Michael Kardos, Szeged, Ung., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*, darin bestehend, daß man statt des Anthracen-1,9-dicarbon-säureimids, bezw. dessen Halogensubstitutionsprodukte hier das *Aceanthrenchinon-oxim*, bezw. dessen Halogensubstitutionsprodukte einer Alkalischemelze unterwirft und aus der eventuell verd. Schmelze den Farbstoff durch Behandeln mit Luft oder anderen Oxydationsmitteln ausfällt. Die Farbstoffe stimmen in ihren Eigenschaften mit denen des Hauptpatents überein.

Kl. 23b. Nr. 284045 vom 25/4. 1912. [4/5. 1915].

Jan Mys Az, Bussum, Holland, *Verfahren zur Gewinnung von Ceresin (Ozokerit), Paraffin und anderen festen Kohlenwasserstoffen aus Mineralölrückständen und Goudrons*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Rückstände bei erhöhter Temperatur mit Toluol behandelt, worauf man nach dem Erkalten Lösung und Abscheidung trennt.

Kl. 23b. Nr. 284118 vom 20/7. 1912. [5/5. 1915].

Gesellschaft für Verwertung von Kohlenstoffverbindungen, m. b. H., Düsseldorf, *Verfahren zur Überführung von höhersiedenden Kohlenwasserstoffen in niedriger-siedende*. Es wird unter Innehaltung einer bestimmten Temperaturgrenze und unter Verwendung eines indifferenten, umlaufenden Druckmittels in die Apparatur noch ein besonderes Gefäß zwischen Destilliergefäß und Kühler eingeschaltet, dessen Temperatur regelbar und unabhängig von der des Gefäßes des Einsatzmaterials ist. Die Kohlenwasserstoffe, die in das Destilliergefäß eingesetzt sind, können mit einer niedrigeren Temp. zum Verdampfen gebracht werden, und nur die Dämpfe werden in dem besonderen Zersetzungsgefäß auf die Spalttemp. erhitzt. Es wird durch diese Arbeitsweise erzielt, daß weniger Brennstoff verbraucht wird, und weniger ungesättigte KW-stoffe entstehen.

Kl. 26a. Nr. 283601 vom 26/7. 1914. [20/4. 1915].

Julius Pintsch, Hugo Strache und Heinrich Hiller, Wien, *Verfahren zur Überführung des Schwefelwasserstoffes aus Destillationsgasen in Schwefelsäure oder deren Salze*, dadurch gekennzeichnet, daß man das zu reinigende Gas mit warmer Ferrisulfatlösung behandelt, die Schwefelsäure im Überschuß enthält, und die Regeneration der Lösung durch Einblasen von Luft oder durch ein anderes Oxydationsmittel bewirkt.

Kl. 57a. Nr. 284071 vom 21/6. 1913. [4/5. 1915].

Heinrich Beck, Jena, und **Ernst Jacobi**, Frankfurt a/M., *Verfahren zur photo-chemischen Herstellung von Druckformen aus entwickelten, fixierten, gewässerten und erhitzten Gelatinesilberbildern*. Die Bilder werden vor dem Erhitzen mit einem Gelatine härtenden Bad behandelt.