

# Chemisches Zentralblatt.

1915 Band II.

Nr. 7.

18. August.

## Apparate.

**H. Rebenstorff**, *Apparat für Acetylen*. Das Acetylen wird in einem mit  $\text{CaC}_2$  beschickten Erlenmeyerkolben entwickelt; das erforderliche W. befindet sich in einem Einsatzröhrchen und kann durch Neigen des Kolbens in kleinen Mengen zum Carbid gebracht werden; um den Kolben sicher in Kühlwasser stellen zu können, wird er mit ihm angeschmiegt Bleiblech beschwert. Das entwickelte Gas wird zu einem Gasometer geleitet, dessen Glocke mit Bleistückchen so belastet wird, daß der für den Betrieb des benutzten Brenners günstigste Druck erzielt wird. Die ganze Einrichtung kann von GUSTAV MÜLLEE, Ilmenau, bezogen werden. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 28. 32–33. Jan. Dresden.) FRANZ.

**Elektrolyseure System Dr. Schmidt**. Beschreibung eines einfachen *Wasserzersetzungapparates* der Maschinenfabrik Oerlikon-Zürich, in dem reine Kaliumcarbonatlg. im Anschluß an ein Gleichstromnetz zersetzt wird. (Elektrochem. Ztschr. 22. 3–8. April. 37–42. Mai-Juni.) MEYER.

**George Spitzer und L. S. Trachsel**, *Sandgebläse zur Bezeichnung von Glasgegenständen*. Beschreibung eines praktischen App. an der Hand von Abbildungen. Betreffs Einzelheiten siehe Original! (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 426–27. Mai. [19/3.] Lafayette. Indiana. PURDUE Univ.) GRIMME.

**Frederick H. Getman**, *Die Verwendung von Lichtfiltern bei dem metallographischen Apparat von Tassin*. Vf. beweist an Mikrophotogrammen die Überlegenheit mikrophotographischer, metallurgischer Aufnahmen mit Lichtfiltern vor denen ohne Filter. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 431. Mai. [23/1.] Bryn Mawr, PA. Chem. Lab. des Bryn Mawr College.) GRIMME.

**Stuart P. Miller und Franklin C. Gurley**, *Ein geeigneter Apparat zur Chlorierung mit Phosphorpentachlorid*. Zur Chlorierung von Sulfosäuren mit  $\text{PCl}_5$  wird die Substanz in eine Saugflasche gegeben, und unter Absaugen wird  $\text{PCl}_5$  mit der Substanz mit Hilfe eines starken Glasstabes verrührt.  $\text{HCl}$  entweicht bei dieser Methode nicht in die Luft. Die Methode kann natürlich für flüchtige Substanzen keine Verwendung finden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1361. Mai. [1/3.] Massachusetts Agric. Col. Lab. of Organ. Chem.) STEINHORST.

**Emil Grozea**, *Apparat zum Umfüllen der Gase, verwendet bei der Hesseschen Methode zur Bestimmung der atmosphärischen Kohlensäure*. An einem Stativ ist das oben und unten durch je einen Hahn abgeschlossene, die zu analysierende Luft enthaltende Gefäß befestigt, welches nach oben direkt mit der HESSESchen Flasche, die, den Hals nach unten gerichtet, an dem gleichen Stativ hängt, in Verb. steht. Die HESSESche Flasche ist mit W. gefüllt u. durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Beide Durchbohrungen des Stopfens tragen

je eine Glasröhre; die eine geht bis auf den Boden der Flasche und reicht mit ihrem anderen Ende in das Luftentnahmegefäß hinein, während die andere unter dem Stopfen endigt und außen mit einem Gummischlauch in Verb. steht, durch welchen das in der Flasche enthaltene W. in ein tiefer stehendes Sammelgefäß abfließen kann. Das Luftentnahmegefäß steht mit seinem unteren Ende durch einen Gummischlauch mit einem mit W. gefüllten Gefäß in Verb., welches dazu dient, die zu analysierende Luft in dem erwähnten Gefäß gegen die äußere Luft abzuschließen und zu gegebener Zeit in dem Luftentnahmegefäß Druckgleichheit mit der äußeren Luft herzustellen.

Man öffnet die beiden Hähne des Luftentnahmegefäßes, wodurch das in der HESSESchen Flasche enthaltene W. zum Auslaufen gebracht und die zu analysierende Luft in die Flasche hineingedrückt wird. Man stellt jetzt durch Heben der unteren Wasserflasche gleichen Wasserstand in der letzteren und dem Luftentnahmegefäß und damit gleichen Druck der inneren und äußeren Luft her, schließt die beiden Hähne, nimmt die HESSESche Flasche aus ihrer Verb. mit dem Luftentnahmegefäß heraus u. titriert die  $\text{CO}_2$  in üblicher Weise, mittels Barytwasser. — Der App. ist im Original durch eine Figur im Text erläutert. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 16. 156—59. Okt.—Dez. 1914. Bukarest. Lab. f. analyt. Chem. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

**O. Hauser und H. Herzfeld**, *Zum Nachweis des Methans. II.* Die Vf. haben einen kleinen, im Original abgebildeten App. zur *Best. des Methangehalts der Luft* konstruiert, in dem nach dem früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3515; C. 1913. I. 193) angegebenen Verf. das Methan durch Ozon zu Formaldehyd oxydiert und mittels Morphin-Schwefelsäure (Violett-färbung der Randzone) nachgewiesen wird. 0,02—0,025 g Methan lassen sich in wenigen Minuten mit voller Sicherheit nachweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 895—96. 29/5. [3/5.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.)

POSNER.

**H. Herzfeld**, *Zum Nachweis des Methans.* Zu der vorstehend referierten Arbeit bemerkt Vf. noch, daß der dort beschriebene Apparat von der Firma Dr. GÖCKEL, Berlin, Luisenstraße 21, geliefert wird und durch D.R.G.M. geschützt ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1133. 26/6. [14/6.]

POSNER.

**G. Barnick**, *Apparatur zur Gewinnung von Terpentinöl aus Nadelholzabfällen, Holzpflaster und Bauholz.* Nach einem Überblick über die allgemeine Gewinnung von Terpentinöl beschreibt der Vf. die Apparatur, die man verwendet, um das Terpentinöl direkt aus Holzabfällen, Holzpflaster und aus Bauholz mittels Einw. überhitzten  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfes auszutreiben. (Chem. Apparatur 2. 137—38. 10/6. Leipzig-Schl.)

PFLÜCKE.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**J. E. Mills**, *Molekulare Anziehung. XI. Neue Beziehungen, die sich durch Darstellung des inneren als eines negativen Druckes ergeben.* (Vgl. Journ. of Physical Chem. 18. 101; C. 1914. I. 2132.) Auf der rechten Seite der CLAUDIUS-CLAFEYSONSchen Formel für die Verdampfungswärme  $\lambda = \frac{1}{J} \left( \frac{dP}{dT} T - P \right) (V - v)$  (1) tritt ein Produkt von Druck und Volumen auf, wobei das Druckglied  $\frac{dP}{dT} T$  als ein negativer Druck angesehen werden kann; Vf. bringt ihn mit der Anziehung der Moleküle in Verbindung. Er stellt  $V$  und  $v$ , das Dampf- und Fl.-Volumen, als

Funktion von  $p = \frac{dP}{dT} T$  dar, wobei dann in üblicher Weise  $\frac{dP}{dT} dT (V-v)$  durch eine Fläche wiedergegeben wird. Die gleiche Fläche gibt dann nach (1) durch Multiplikation mit einer Konstanten die Verdampfungswärme. Während die negativen Drucke im allgemeinen nur Mittelwerte bei einer Volumänderung hindeuten, sind sie für die kritische Temp. die eigentlichen inneren Drucke. Für diese Temp. läßt sich der negative Druck  $p$  z. B. für *Pentan* zahlenmäßig zu  $-149,635$  berechnen.

Nach der Gleichung von MILLS wird  $p = \frac{-31414 \mu'}{3 \sqrt{V'}} (\mu' = \frac{L-E}{d^{1/3} - D^{1/3}}$  ist die MILLSsche Konstante der Molekularattraktion), und zwar für *Pentan*  $-159,500$ . Die Gleichung von DICTERICI für die Verdampfungswärme (Ann. der Physik [4] 25. 569; C. 1908. I. 1249) liefert  $p = -157700$  und die Gleichung von RAMSAY und YOUNG  $P = \frac{dP}{dT} T - a$  gibt  $p = a = -159,924$ . Die Übereinstimmung dieser vier Zahlenwerte für *Pentan* ist das eigentliche Resultat der Arbeit. (Journ. of Physical Chem. 19. 257—74. April 1915. [23/11. 1914.] Univ. Südcarolina.) BYK.

Nevil Vincent Sidgwick, *Ein Verfahren zur Unterscheidung tautomerer, isomerer und polymerer Stoffe von polymorphen*. Stellt man von der löslicheren zweier Formen eines Stoffes eine gesättigte Lsg. her, so kann bei Zusatz der zweiten die Konzentration nicht steigen, wenn beide Formen polymorph sind, da beide beim Auflösen die gleiche Art von Molekeln geben. Bei tautomeren, isomeren u. polymeren Stoffen lösen sich die einzelnen Formen unabhängig voneinander, so daß die Konzentration wachsen muß. Eine Schwierigkeit kann sich nur daraus ergeben, daß eine Tautomerisation allzu schnell verläuft; in diesem Falle würden sich tautomere Formen wie polymorphe verhalten. Die Konzentrationen wurden kryoskopisch bestimmt; die angeführten Löslichkeiten ( $L$ ) in Bzl. bei  $5^\circ$  wurden aus den Gefrierpunktserniedrigungen unter der Annahme, daß die Stoffe nicht assoziiert sind, berechnet.

Experimentelles. Eine gesättigte Lsg. von *Wasser in Bzl.* zeigt eine Depression von  $0,042^\circ$ , woraus sich für  $(H_2O)_2$   $L = 0,31$  g per l bei  $5^\circ$  berechnet. — *Phthalylphenylhydrazid*, hellgelb, F.  $184^\circ$ ,  $L = 5,5$  g per l, und gelblich, F.  $184^\circ$ , sind polymorph; weiß, F.  $216^\circ$ ,  $L = 1,1$  g per l, ist den beiden anderen isomer oder tautomer. — *Phthalylphenylmethylhydrazid*, gelb, unbeständig, F.  $127^\circ$ ,  $L = 124$  g per l, und weiß, beständig, F.  $127^\circ$ , sind polymorph. — *p-Bromacetanilid*, Nadeln, unbeständig, F.  $168^\circ$ ,  $L = 2,4$  g per l, und Prismen, beständig, F.  $168^\circ$ , sind polymorph. — *2,4-Dibromacetanilid*, Nadeln, F.  $146^\circ$ ,  $L = 11,5$  g per l, und Prismen, F.  $146^\circ$ , sind polymorph. — *p-Nitrophenol*, gelblich, lichtbeständig, bei  $5^\circ$  die beständigere Form, u. gelblich, im Licht rot werdend, bei  $25-55^\circ$  die beständigere Form,  $L = 7,1$  g per l, sind polymorph. — *Benzoylcampher*, Enolform,  $L = 256$  g per l, und Ketoform erweisen sich als tautomer. — *Phthalylhydroxylamin*, weiß, F.  $220-226^\circ$ ,  $L = 0,33$  g per l, und gelb, F.  $220-226^\circ$ , sind tautomer. — *d-Camphersäureanhydrid*,  $L = 37,5$  g per l, u. die l-Form sind isomer. — *Phenylglyoxalphenylhydrazon*, Kristalle aus PAe., F.  $114-117^\circ$ ,  $L = 52,6$  g per l, u. Kristalle aus A., F.  $136-140^\circ$ ,  $L = 2,9$  g per l, sind tautomer. — *Methylkryptopin*, F.  $150^\circ$ ,  $L = 10$  g per l, und F.  $128^\circ$ ,  $L = 30$  g per l, sind polymorph; F.  $110^\circ$ ,  $L = 110$  g per l, ist den beiden anderen isomer oder tautomer. (Journ. Chem. Soc. London 107. 672—78. Mai. [26/3.] Oxford. Univ. Lab.) FRANZ.

A. Smits, *Notiz zu meiner Abhandlung: „Experimentelle Bestätigungen der neuen Theorie der Allotropie“*. IIa. Polemik gegen eine Kritik KRUYTS (Ztschr.

f. physik. Ch. 89. 464; C. 1915. I. 33). (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 126. 15/6. [6/5.] Amsterdam.) MEYER.

G. Poma und G. Albonico, *Einwirkung der Neutralsalze auf die Konstante des chemischen Gleichgewichts*. (Vgl. G. POMA, Ztschr. f. physik. Ch. 88. 678; C. 1915. I. 1245.) Die untersuchte Rk. ist die Verseifung von *Essigsäuremethylester*,  $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COOCH}_3$ , mit 0,2-n. HCl als Katalysator. Ausgegangen wurde von Gemischen, die stets  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{CH}_3\text{OH}$  und außerdem entweder die S. oder den Ester enthielten. Das Verhältnis von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CH}_3\text{OH}$  zu Anfang der Verss. wurde genau konstant gehalten. Das zugesetzte Neutralsalz war LiCl von 0,4315-n. bis 3,020-n. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  der Esterifikation wächst durch Zusatz von 3 Molen LiCl von 0,00240 auf 0,00594; die Konstante  $k_2$  der Hydrolyse von 0,00041 auf 0,00064. Hiernach sinkt die Gleichgewichtskonstante  $\frac{k_2}{k_1}$  von 0,170 auf 0,108. Der Einfluß von LiCl ist also kein rein katalytischer, da es als Katalysator nur die Geschwindigkeits-, nicht die Gleichgewichtskonstante beeinflussen dürfte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 747—54. 6/5. Parma. Univ. Inst. f. allgem. Chem.) BYK.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewicht in ternären Systemen. XVIII* (vgl. S. 1). Vf. betrachtet vom Standpunkt der Phasenregel allgemein, ohne spezielle Beispiele anzugeben, die folgenden Fälle: Das Gleichgewicht zwischen einer ternären festen Verb. und einem ternären Dampf; zwischen einer binären Verb. und einem ternären Dampf; zwischen einer reinen Komponente als fester Phase und einem ternären Dampf; zwischen zwei festen, ternären oder binären Phasen und dem ternären Dampf; zwischen drei festen, ternären oder binären Phasen und dem ternären Dampf. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1915. 1326—39. 14/5. Leiden. Anorg.-chem. Lab., Sep. v. Vf.) BYK.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, Mono- und Di-variante Gleichgewichte. I*. Nach Auseinandersetzung der Grundbegriffe der Phasenlehre leitet der Vf. den folgenden Satz ab: Kennt man die Zus. der Phasen, die in einem invarianten Punkt auftreten, und die bei den Rkk. ins Spiel kommenden Entropie- und Volumänderungen, so kann man im Druck-Temperaturdiagramm die von diesem Punkt ausgehenden Kurven der monovarianten Gleichgewichte und die Verteilung der divarianten Felder bestimmen. Kennt man dagegen nur die Zus. der Phasen ohne die Entropie- und Volumänderungen, so läßt sich immerhin einiges über die verschiedenen Kurven und Felder aussagen, insbesondere darüber, in welches stabile Feld irgendwelche labile Kurven fallen. Dies wird im einzelnen für Systeme mit einer und zwei Komponenten ausgeführt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1915. 120—30. 23/6. Leiden. Anorg.-chem. Lab., Sep. v. Vf.) BYK.

G. Bakker, *Die Struktur der Capillarschicht*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 89. 12; C. 1915. I. 1242.) Die ungeordnete Bewegung und Lage der Molekeln macht es möglich und notwendig, bei Fl., Dämpfen u. ihrer Übergangsschicht den Stoff durch ein ausgedehntes Agens zu ersetzen. Als Potentialfunktion der Attraktions-

kräfte zwischen den Elementen dieses Agens wird die Funktion  $-f \frac{e^{\frac{r}{\lambda}}}{r}$  eingeführt, wo  $\lambda$  eine ganz kleine Strecke bedeutet, die von der Ordnung des mittleren Abstandes zwischen zwei Fl.-Molekeln ist. Ist  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  und  $\epsilon$  die Energie der Fl. des

Dampfes und der Capillarschicht pro Einheit der M., so ist  $\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon = \Delta \varepsilon$ .

Bedeutet  $M$  das Molekulargewicht,  $N$  die AVOGADROSCHESCHE Zahl,  $n$  die Zahl der Molekelschichten in der Capillarschicht, so ergibt sich thermodynamisch, falls das Molekelgewicht  $M$  sich bei der Verdampfung nicht ändert:

$$\frac{\Delta \varepsilon}{r_i} = \frac{1(\rho_1 - \rho_2)}{2(\rho_1 + \rho_2)} - \frac{1}{n} \frac{\sqrt[3]{\rho_1} + \sqrt[3]{\rho_2}}{\rho_1 + \rho_2} \sqrt[3]{\frac{N}{M}} \frac{H - T \frac{dH}{dT}}{r_i}.$$

Hier sind  $\rho_1$  u.  $\rho_2$  die Densitäten von Fl. und Dampf, während  $H$  und  $r_i$  die Oberflächenspannung und die innere Reibung darstellen. Zur Anwendung dieser Gleichung wird für *Benzol* die *Verdampfungswärme* bei verschiedenen Temp. berechnet u. bei 80° in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Werte erhalten. Auch für *Äther* wird die *Verdampfungswärme* bei verschiedenen Temp. ausgewertet.

Versteht man unter der Dicke der Capillarschicht eine Strecke, unterhalb welcher man die Dicke der Übergangsschicht nicht wählen kann, ohne prozentisch zuviel von dem Werte der Energie der Capillarschicht und von der Oberflächenspannung zu vernachlässigen, so wird gefunden, daß für Temp. in der Nähe des F. die Zahl  $n$  der Molekelschichten 3—4 beträgt. Bei Temp., wie 0,7  $T$  bis 0,8  $T$ , wird die Zahl  $n$  von der Ordnung 5—6. Nur in der Nähe der kritischen Temp. berechnen sich für  $n$  etwas größere Werte; für  $T = 0,97 T$  bis 0,99  $T$  erhält man nämlich  $n = 12$ —15. Allein in der unmittelbaren Nähe der kritischen Temp. finden sich beträchtlich größere Werte für die Zahl der Molekelschichten in der Capillarschicht. Bei *Äther* kann für  $T = 0,997 T$   $n$  zwischen 27 und 92 liegen, und für *Kohlensäure* für  $T = 0,999 T$  zwischen 300 u. 2000. Dieser große Wert von  $n$  hat aber nichts zu schaffen mit einer Vergrößerung des Wertes des Radius der Wirkungssphäre. Für den Radius der Wirkungssphäre erhält man eine Strecke von etwa 6—7 mittleren Molekelabständen der Fl. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 89—120. 15/6. [2/4.]) MEYER.

Cecil H. Desch, *Die Härte fester Lösung*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der Theorie der Härte von Mischkristallen. (Chem. News 110. 297—99. 18/12. 1914. Glasgow.) GROSCHUFF.

Wilder D. Bancroft, *Die Theorie der Emulsionierung*. VI. (Vgl. Journ. of Physical Chem. 17. 501; C. 1913. II. 840.) Auf Grund der vorliegenden Literatur findet Vf., daß viele organische Fl. Hydroxylionen aus einer w. alkal. Lsg. adsorbieren. Schüttelt man feste Teilchen mit W. und einer mit diesem unmischbaren organischen Fl., so gehen die festen Partikel in das W., in die organische Fl. oder in die Grenzfläche, je nachdem sie W. unter Ausschluß der organischen Fl. oder die organische Fl. unter Ausschluß von W. oder endlich beide Fl. zugleich adsorbieren. Bei der gleichzeitigen Adsorption zweier Fl. entsteht wahrscheinlich eine homogene fl. Phase an der Oberfläche des adsorbierenden Teilchens. Durch Zusatz einer Fl., die ein gel. Kolloid adsorbiert und mit dem Lösungsmittel unmischbar ist, kann man das Kolloid in die Grenzfläche bringen und dadurch ausschütteln. (Journ. of Physical Chem. 19. 275—309. April. CORNELL University.) BYK.

P. Lenard, *Über Wasserfallelektrizität und über die Oberflächenbeschaffenheit der Flüssigkeiten*. (Ann. der Physik. [4] 47. 463—524. — C. 1915. I. 930.) BYK.

Alexander Ch. Cumming und E. Gilchrist, *Über das Potential bei flüssigem Kontakt*. Die Einwirkung der Veränderungen in der Natur der Flüssigkeitsgrenze

auf die elektromotorische Kraft. Es wurde die Kette  $\text{Hg} | \text{HgCl}, 1,0 \text{ HCl} | 0,1 \text{ HCl}, \text{HgCl} | \text{Hg}$  untersucht, wobei die Flüssigkeitsgrenze entweder scharf getrennt gehalten oder mechanisch gemischt oder schließlich infolge Diffusion aufgelöst wurde. Es ergab sich aus den Verss., daß genaue Potentialmessungen nur erreicht werden können, wenn man kurz vor der Ausführung der Messung eine neue Grenze herstellt, da sonst erhebliche Fehler auftreten können. Die beiden Lsgg. verschiedener Konzentration werden am besten mechanisch gemischt, und dies ist um so wichtiger, je enger die Röhre ist, in der die Grenze gebildet werden soll. Bei der Konstruktion eines elektromotorischen Elements sind Capillaren zu vermeiden. Die EMK. einer Kette, deren Potential von der Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Fl. abhängt, ist nicht konstant, sondern ändert sich mit der Zeit, die seit der B. der Grenze verflossen ist.

Zum Schluß werden noch einige Verss. über die Verwendung von Membranen in symmetrischen Ketten vom Typus  $1,0 \text{ KCl} | \text{verbindende Lsg.} | \text{Membran } 1,0 \text{ KCl}$  angestellt. Als Membranen dienten Pergament, gehärtetes Filtrierpapier, Cargil-membran, Goldschlägerhaut, Kollodium auf Seide und feine Seide. Mit Ausnahme des letzten Stoffes bewirkten die anderen Membranen stets Potentialdifferenzen. (Elektrochem. Ztschr. 21. 290—94. März; 22. 9—13. April.) MEYER.

**K. H. A. Melander, Beiträge zur Theorie der Flüssigkeitspotentialdifferenzen.** (Erste Mitteilung.) Bei der Berechnung von Potentialdifferenzen zwischen elektrolitischen Lsgg. nimmt man völlige Dissoziation des gel. Stoffes an, eine Bedingung, die aber nicht annähernd erfüllt ist. Zwar haben die undissoziierten Molekeln keine elektrischen Ladungen, aber deshalb brauchen sie beim Ausbilden der Flüssigkeitspotentialdifferenzen keineswegs unwirksam zu sein. Die Abweichungen der Theorie von den experimentellen Werten können nun von unvollständiger Dissoziation abhängen. Bei unvollständiger Dissoziation wird die theoretische Behandlung der Probleme wesentlich erschwert, und es treten unlösbare Differentialgleichungen auf. Wenn man aber die Grenzkonzentrationen in angemessener Weise wählt, so erhält man in gewissen Fällen integrierbare Gleichungen. Zur Lösung des Problems werden folgende Bedingungen aufgestellt. In der Übergangsschicht ist ein stationärer Zustand eingetreten. Die Ionen werden von einer Kraft getrieben, die aus einer osmotischen und aus einer elektrischen Kraft zusammengesetzt ist. Die nichtdissoziierten Molekeln werden nur von einer osmotischen Kraft getrieben. Für beide Gattungen gilt die Zustandsgleichung der Gase. Innerhalb jeden Teiles der Übergangsschicht gilt das Gesetz der Massenwirkung. Der totale elektrische Strom ist gleich Null. Die elektrischen Partialströme variieren. Die elektrische Dichtigkeit ist in jedem Punkte gleich Null. Die Konzentrationen sind bei der Grenzfläche der Schicht gegeben.

Es wird nun zuerst der Fall behandelt, daß nur ein Elektrolyt MS vorliegt. Hierbei ergibt sich, daß die Potentialdifferenz zwischen den beiden ungleich konz. Lsgg. von der Anwesenheit der undissoziierten Moleküle unabhängig ist.

Es wird dann der Fall betrachtet, daß zwei Elektrolyte MS und NS mit gemeinsamem Ion vorliegen. Um für die Berechnung eine integrierbare Gleichung zu erhalten, wird gezeigt, wie die Grenzkonzentrationen zu wählen sind. Dann ist es möglich, die Potentialdifferenz zwischen zwei unvollständig dissoziierten Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion exakt zu berechnen. Die Formeln sind im Original nachzulesen. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 59—69. 15/6. [22/2.] Stockholm. Elektrochem. Lab. der Kgl. Techn. Hochschule.) MEYER.

**H. C. S. Snelhage, Eine Hypothese über den Zustand gelöster Elektrolyte. I.** Die Hypothese von ARRHENIUS über den Zustand gelöster Elektrolyte, die Hypo-

these der elektrolytischen Dissoziation, läßt sich auf Lsgg. von Elektrolyten in Methyl- und Äthylalkohol nicht anwenden. In diesen Lösungsmitteln gibt es zwei scharf getrennte Gruppen von Elektrolyten. Die erste umfaßt die starken Elektrolyte wie Salzsäure und die Salze. Alle untersuchten Eigenschaften dieser Lsgg. sind der Bruttokonz. proportional oder einer einfachen Funktion der Konzentration.

Die Siedepunktserhöhung bildet vielleicht eine Ausnahme. Der Quotient  $\frac{A_v}{A_\infty}$  hat also für die Berechnung der typischen Elektrolyteigenschaften nicht die geringste Bedeutung.

Die zweite Gruppe, welche die meisten organischen SS. umfaßt, unterscheidet sich dadurch, daß eine solche Proportionalität nicht auftritt. Ihre Lsgg. zeigen mit abnehmender Konzentration steigende Wirksamkeit. Diese Änderung wird, soweit sie die Leitfähigkeit betrifft, durch das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz beherrscht. Die Änderung der katalytischen Wirksamkeit gehorcht der Formel:

$$k_R = \left[ \frac{A_v}{A_\infty} \cdot k_A + \left( 1 - \frac{A_v}{A_\infty} \right) k_N \right] \cdot \frac{1}{v},$$

wo  $k_A$  die katalytische Wirksamkeit der aktiven und  $k_N$  die der nichtaktiven Molekeln bedeutet. Hier kommt also dem Wert von  $\frac{A_v}{A_\infty}$  eine wesentliche Bedeutung zu. Diese Erscheinungen sind zu erklären durch die Hypothese, daß die charakteristischen Eigenschaften dieser Elektrolytlsgg. nicht herrühren von den freien Ionen, deren relative Konzentration sich mit der Konzentration ändert, sondern von einer besonderen Eigenschaft der Moleküle der gelösten Substanz: diese sind elektrisch polar und dadurch aktiv, im Gegensatz zu den Molekülen von Nichtelektrolyten. Bei der ersten Gruppe befinden sich sämtliche Moleküle, unabhängig von der Konzentration, in diesem Zustande. Bei der zweiten Gruppe besteht ein von der Konzentration abhängiges Gleichgewicht zwischen zwei Arten von Molekülen: aktive und nicht oder wenig aktive. Die relative Konzentration der beiden Arten wird durch den Wert von  $\frac{A_v}{A_\infty}$  wenigstens angenähert angegeben.

Die aktiven Moleküle sind in bezug auf Elektrolyteigenschaften praktisch identisch mit den Molekülen der Elektrolyte der ersten Gruppe. Die Dissoziationskonstante gibt das Gleichgewicht zwischen aktiven und nichtaktiven Molekülen. Sie ist sehr stark abhängig vom Lösungsmittel.

Die Änderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Konzentration ist bei Elektrolyten der ersten Gruppe die Folge einer gegenseitigen Beeinflussung der Moleküle, welche intra- oder intermolekular sein kann. Dementsprechend ist die Differenz zwischen  $A_\infty$  und der molekularen Leitfähigkeit bei irgend einer Konzentration proportional der mittleren Entfernung der Moleküle (Gesetz von KOHLRAUSCH). Bei den Elektrolyten der zweiten Gruppe erfolgt die Leitfähigkeitsänderung durch den Übergang von nichtaktiven in aktive Moleküle. Die Konzentration an aktiven Molekülen ist hier in den bis jetzt untersuchten Fällen so klein, daß die gegenseitige Beeinflussung sich nicht geltend macht.

Die Aktivität der Moleküle kann man erklären, indem man einem Elektron eine besondere Lage innerhalb des Atomverbandes zuschreibt, wodurch das Molekül zwei Pole hat. Eine Spaltung in unabhängige Ionen im Sinne der Dissoziationshypothese findet nicht statt. Es scheint aber noch eine andere Eigenschaft für die Aktivität maßgebend zu sein. Zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel findet ein Vorgang statt, der einstweilen als Solvation bezeichnet werden kann. Gemäß dieser Anschauung können auch andere Elektrolyte wie die

SS. die untersuchten Rkk. beschleunigen, namentlich Salze. H-Ionkatalysen gibt es nicht, wohl aber Säurekatalysen, denn die Moleküle der SS. sind die wesentlichen Katalysatoren.

Auf die nichtaktiven Moleküle der Elektrolyte der zweiten Gruppe wirkt das Lösungsmittel noch in einer anderen Weise ein, der Übergang nichtaktives  $\rightarrow$  aktives Molekül scheint ein Vorgang zu sein, welcher unter Teilnahme des Lösungsmittels verläuft. Bedenkt man, daß die entstehenden aktiven Moleküle solvatisiert sind, so ist dies recht wahrscheinlich. Die Rk. wäre also folgendermaßen zu schreiben: Nichtaktives Molekül + Solvens = solvatisiertes aktives Molekül.

Die entwickelte Hypothese scheint auch für wss. Lsgg. Gültigkeit zu besitzen.

Im Nachtrage wird gezeigt, daß das Na-Äthylat in Äthylalkohol ein ausgezeichnetes Beispiel eines Elektrolyten der ersten Gruppe ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 1—46. 15/6. [18/1.] Groningen. Anorg. Chem. Lab. d. Univ.) MEYER.

**Norman Campbell**, *Ionisation durch positive Strahlen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 29. 369; C. 1915. I. 874.) Vf. untersuchte das Freiwerden von *Elektronen* aus der Oberfläche einer *Kupferplatte* beim Auftreffen *positiver Teilchen* aus erhitztem *Natriumphosphat* oder aus einem Gemisch von Natrium- und *Aluminiumphosphat*. Die Beziehungen zwischen *P* (der Zahl der von jedem positiven Teilchen in Freiheit gesetzten Elektronen) und *V* (der Potentialdifferenz der Teilchen), sowie zwischen *V* und *R* (dem Reflexionskoeffizienten der positiven Strahlen) werden graphisch dargestellt. Die *P-V*-Kurve zeigt ein Anwachsen der Ionisation bis zu einem Maximum bei 38000 Volt u. daran anschließend ein rasches Abfallen. Die Abnahme von *P* bei dem Höchstwert von *V* kennzeichnet den Anfang des Stadiums, in dem die Teilchen fähig sind, in die Oberflächenschicht des Metalls einzudringen, wo sie also eine der Eigenschaften erlangen, durch welche sich die  $\alpha$ -Strahlen von den Kanalstrahlen unterscheiden, nämlich die Fähigkeit, Atome zu durchdringen. Anzeichen dafür, daß bei den höchsten Potentialen die positiven Teilchen auch die andere für die  $\alpha$ -Strahlen charakteristische Eigenschaft — das hohe Ionisationsvermögen — erwerben, konnten nicht entdeckt werden. (Philos. Magazine [6] 29. 783—94. Juni [März] Leeds.) BUGGE.

**Viktor Ehrlich** und **Franz Buss**, *Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon*. (II. Mitteilung.) (Forts. von Monatshefte f. Chemie 32. 917; C. 1912. I. 476; vgl. ferner Ztschr. f. Elektrochem. 19. 330; C. 1913. II. 7.) Vf. untersuchen die Veränderung der elektrischen Größen mit einem Binantelektrometer nach DOLEZALEK im Zusammenhange mit den chemischen Vorgängen bei der Stickstoffoxydation in Ggw. von Ozon. Die Durchschlagsspannung hängt von der (sich stetig ändernden) chemischen Zus. des Gases ab. Ozon und Stickstoffpentoxyd erhöhen schon in geringen Konzentrationen die Durchschlagsspannung des  $N_2-O_2$ -Gemisches beträchtlich. Hierdurch werden im wesentlichen die elektrischen Größen, vor allem Stromstärke und Spannung an der Gasstrecke, durch die im Laufe der Entladungen auftretenden chemischen Verb. beeinflußt. (Monatshefte f. Chemie 36. 317—54. 31/5. 1915. [9/7.\* 1914.] Wien. Elektrochem. Lab. der Staatsgewerbeschule chem.-techn. Richtung) GROSCHUFF.

**A. von Hammel**, *Gaslöslichkeit in wässerigen Lösungen von Glycerin und Chloralhydrat*. Nach C. MÜLLER (Ztschr. f. physik. Ch. 81. 483; C. 1913. I. 1180) nimmt die *Absorption von Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff* mit steigendem Glyceringehalt bis zu einem Minimum ab, das bei ungefähr 80% liegt, um dann langsam wieder zu steigen. DRUCKER und MOLES (Ztschr. f. physik. Ch. 75. 405; C. 1911. I. 608) finden dagegen, daß die Löslichkeitskurve fortwährend fällt.



Zur Aufklärung dieser Unstimmigkeiten wurden die Verss. wiederholt und durch *Löslichkeitsbestst. in Chloralhydratlsgg.* erweitert. Ferner wurde noch die *Löslichkeit des Kohlendioxyds* bestimmt. Der Vergleich der Stickstoffkurve in Glycerinlsgg. zeigt mit den MÜLLERSchen Werten gute Übereinstimmung. Nicht ganz so gut ist die Übereinstimmung bei den Chloralhydratlsgg. Das MÜLLERSche, wenig ausgeprägte Minimum konnte aber nicht bestätigt werden. Auch bei den  $\text{CO}_2$ -Lsgg. wurde das Minimum nicht beobachtet, das bei  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  auch wenig wahrscheinlich ist. Trotzdem die MÜLLERSchen Werte nicht völlig richtig sind, bleiben seine Schlüsse über die Wertlosigkeit der PHILIP-WASHBURNSchen Hydrattheorie bestehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 121–25. 15/6. [1/4.] Münster i. Westf. Physikal. Inst.)

MEYER.

Arthur John Allmand, *Die Energieverteilung in der Strahlung der Uviolglaslampe.* (Vgl. WINTHER, Ztschr. f. Elektrochem. 19. 389; C. 1913. II. 8.) Nach dem Verf. von LADENBURG (Physikal. Ztschr. 5. 525; C. 1904. II. 874) wurde die *Energieverteilung in der Strahlung der Quecksilberuviolglaslampe* von SCHOTT, bezogen auf die Intensität des blauen Bandes, zu

571	541	436	405	362	313 $\mu\mu$
0,27	0,73	1,00	0,56	0,42	0,17

gefunden. Hiernach müssen die Ergebnisse SPENCERS (Journ. Chem. Soc. London 105. 2565; C. 1915. I. 188) über die Zers. des *Natriumhypochlorits*: 1,0, 4,3, 7,1 16,3 durch 1,0, 2,2, 4,3, 4,4 ersetzt werden. Nach Ansicht des Vfs. ist die BRUNERSche Regel, daß die Geschwindigkeit einer photochemischen Rk. der absorbierten Energie proportional und von der Schwingungszahl unabhängig ist, mit Sicherheit bisher nur durch die von LUTHER u. FORBES untersuchte Oxydation des Chinins durch Chromsäure bestätigt. Bei photochemischen Arbeiten ist Kenntnis aller Extinktionskoeffizienten unbedingt notwendig. (Journ. Chem. Soc. London 107. 682–88. Mai. [6/4.] Liverpool. Univ. MUSPRATT Lab.)

FRANZ.

F. Henrich, *Neuere Forschungen auf dem Gebiete der Radioaktivität in den Jahren 1913 und 1914.* Zusammenfassender Bericht. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. I. 287–91. 22/6. 297–303. 29/6. 305–8. 6/7. 313–15. 13/7.)

BUGGE.

R. B. Sahni, *Die photographische Wirkung der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen.* (Vgl. KINOSHITA, IKEUTI, Philos. Magazine [6] 29. 420; C. 1915. I. 871.) Für photographische Unters. *radioaktiver Strahlungen* eignen sich nach den Erfahrungen des Vfs. am besten „Laternenplatten“ von WRATTEN und WAINWRIGHT. Die Technik des Photographierens von Strahlungswirkungen wird beschrieben. Für  $\alpha$ -Strahlenphotographien ist charakteristisch das Vorhandensein geradliniger Spuren, die radial von einem gemeinsamen Mittelpunkt ausgehen, der die Berührungsstelle der radioaktiven Nadelspitze ist oder, wenn keine Berührung stattfindet, unmittelbar unter der Spitze liegt. Photographien mit  $\beta$ -Strahlen lassen keine radialen Ausläufer des Kerns erkennen, der im übrigen unregelmäßig und verschleiert ist. Ähnlich sind die mit  $\gamma$ -Strahlen erhaltenen photographischen Aufnahmen. (Philos. Magazine [6] 29. 836–41. Juni [März] Manchester. Victoria Univ. Phys. Lab.)

BUGGE.

William Wilson, *Die Quantentheorie der Strahlung und Linienspektren.* Vf. entwickelt eine Theorie der *Strahlung*, welche die PLANCKSche Quantentheorie als Spezialfall einschließt und in ihrer Anwendung auf die *Linienspektren* zu den gleichen Resultaten führt wie die Theorie von BOHR. Die Ausführungen entziehen sich wegen ihrer mathematischen Form auszugsweiser Wiedergabe. (Philos. Maga-

zine [6] 29. 795—802. Juni [März] London. Univ. King's Coll. WHEATSTONE  
Lab.) BUGGE.

**B. J. van der Plaats**, *Untersuchung über Absorption und Dispersion des Lichtes in Farbstofflösungen*. Die Dispersion bestimmte Vf. mit dem JAMINSchen Interferentialrefraktometer, indem er die Verschiebung der Interferenzstreifen für mehrere Wellenlängen gleichzeitig durch Auffangen derselben auf dem Spalt einer Spektroskops maß. Die Absorption wurde durch Photometrierung von photographischen Platten gemessen, die teils direkt, teils durch eine Flüssigkeitsschicht von bekannter Dicke hindurch das Licht einer Bogenlampe erhielten. Bei der Bestimmung der Dispersion wie der Absorption kam Uviolglas zur Verwendung, so daß die Beobachtungen ins Ultraviolett ausgedehnt werden konnten; sensibilisierte Platten ermöglichten nach der anderen Seite des Spektrums hin Beobachtungen bis  $650 \mu\mu$ . Für verschiedene Konzentrationen wurden so Dispersions- und Absorptionskurven für *Erythrosin*, *Krystallponceau*, *Krystallviolett*, *Rose Bengale* aufgenommen; die Brechungsindices sind auf die dritte Dezimale verläßlich. Die Resultate wurden zur Prüfung der verschiedenen mechanischen, elektromagnetischen und phänomenologischen Dispersionstheorien benutzt, indem man die Absorptionskurven aus Elementarkurven zusammensetzen suchte, die die Einflüsse der schwingenden Elementarteilchen verschiedener Frequenz darstellen. Die nach den verschiedenen Theorien berechneten Dispersionskurven weichen nur unerheblich voneinander ab, stellen aber nicht alle Einzelheiten der beobachteten Kurven dar, für die offenbar kompliziertere Schwingungsvorgänge maßgebend sind. Das BEERsche Gesetz der Äquivalenz von Schichtdicke und Konzentration ergab sich als richtig, solange keine Fluorescenz zu beobachten war. (Ann. d. Physik [4] 47. 429—62. 8/7. [11/4.] Utrecht. Physik. Inst. d. Univ.) ВУК.

**T. Retschinsky**, *Über das magnetische Spektrum der Sauerstoffkanalstrahlen*. Vf. untersucht die Energieverteilung in dem durch das magnetische Feld zerlegten Sauerstoffkanalstrahl in ihrer Abhängigkeit von der Entladungsspannung, Stromstärke, Druck und Vorzeichen der Ladung. Die Energiekurven weisen mehrere Maxima auf. Durch Anwendung der gekreuzten magnetischen und elektrischen Ablenkung wurde mit der photographischen Methode gezeigt, daß bei den vorliegenden Versuchsbedingungen im Kanalstrahl drei verschiedene Teilchengattungen vorhanden sind, nämlich einfach geladene Moleküle, einfach geladene Atome, deren Geschwindigkeit  $\sqrt{2}$  mal größer ist als die der Moleküle, einfach geladene Atome, deren Geschwindigkeit der der Moleküle gleich ist. Positive u. negative Teilchen haben entsprechend dieselben Geschwindigkeiten, aber verschiedene Verteilung der Energie auf die drei Gattungen. Die Anzahl der langsamen Atome ist größer als die der schnellen Atome und der Moleküle. Die Geschwindigkeiten der Teilchen wachsen der Quadratwurzel aus der Entladungsspannung proportional. Die Energie der langsamen positiven Atome wird durch die Erhöhung des Druckes im Beobachtungsraum und durch die Erniedrigung der Spannung der Entladung relativ mehr geschwächt als die Energie der schnellen Atome. (Ann. d. Physik [4] 47. 525—62. 8/7. [6/5.] Würzburg. Physik. Inst. d. Univ.) ВУК.

**M. Glagolev**, *Über das Spektrum der sekundären homogenen X-Strahlen*. Vf. hat die Reflexion sekundärer X-Strahlen aus Kupfer an Krystallflächen (NaCl) untersucht. Aus den Verss. kann geschlossen werden, daß im Spektrum der vom Kupfer emittierten Sekundärstrahlen das Linienspektrum, verglichen mit dem kontinuierlichen Spektrum, bei weitem überwiegt, und daß infolgedessen diese Sekundärstrahlen an einer Krystallfläche nur unter bestimmten Winkeln reflektiert

werden können. Die Best. der Wellenlängen konnte mit einer Genauigkeit von 6% ausgeführt werden. Innerhalb dieser Fehlergrenzen erwiesen sich die vom Vf. erhaltenen Werte identisch mit den Werten, die MOSELEY für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linien des Kupfers erhalten hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 709—10. [31/5.])

BUGGE.

**Wilder D. Bancroft und Harry B. Weiser, *Flammenreaktionen. IV. Salze in Sauerstoff- und Chlorflammen.*** (Vgl. Journ. of Physical Chem. 18. 762; C. 1915. I. 418.) Zur Einführung der Salze in die Flamme verwenden Vf. eine Modifikation des von GOUY (Ann. Chim. et Phys. [5] 18. 1) angegebenen Zerstäubers. Die die Lsg. aufnehmende Kammer ist dabei kleiner, was den App. weniger zerbrechlich macht, die Explosionsgefahr verringert u. mit weniger Material auszukommen gestattet. Bei der in  $\text{Cl}_2$  brennenden  $\text{H}_2$ -Flamme u. der in  $\text{H}_2$  brennenden  $\text{Cl}_2$ -Flamme wurde die Einführung von  $\text{O}_2$  vermieden, um eine möglichst reine Flamme zu erhalten. Mit dem Zerstäuber in der Bunsenflamme erhalten Vf. zwei verschiedene Spektren, ein kontinuierliches und ein Linienspektrum, für Lithium-, Kalium- und Natriumsalze. Wird aus der Zerstäubungskammer in die Bunsenflamme gleichzeitig  $\text{HCl}$  eingeführt, so wird die Intensität der Linienspektren der Alkalien hierdurch stark herabgesetzt; sie verschwinden vollständig in der in  $\text{Cl}_2$  brennenden  $\text{H}_2$ -Flamme; dagegen treten schwach die D-Linien des Na in dem in  $\text{Cl}_2$  brennenden  $\text{H}_2$  auf. Die blaue Lumineszenz von Na wird unter Ausschluß der gewöhnlichen gelben Lumineszenz in folgenden Fällen erhalten: für Na-Salze in der in  $\text{Cl}_2$  brennenden  $\text{H}_2$ -Flamme; wenn metallisches Na langsam in  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{Br}_2$  verbrennt; wenn ein Na-Salz geschmolzen wird; bei Einw. von Kathodenstrahlen auf  $\text{NaCl}$ ; bei erstmaliger Einw. von Anodenstrahlen auf  $\text{NaCl}$ ; bei Erhitzen des farbigen Prod., das durch Einw. von Kathoden- oder Anodenstrahlen auf  $\text{NaCl}$  entsteht; wenn  $\text{NaCl}$  schnell aus w. Lsg. durch  $\text{HCl}$  oder A. gefällt wird. Dagegen wird vorwiegend gelbe Lumineszenz erhalten: wenn ein Na-Salz in die Bunsenflamme eingeführt wird; wenn metallisches Na schnell in  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  verbrennt; bei Einw. von Kanalstrahlen auf  $\text{NaCl}$ . Aus der Art des Auftretens der blauen Lumineszenz schließen Vf., daß sie von der Rk. zwischen dem Na-Ion und indissoziierten Na-Salz herührt; die gelbe Lumineszenz soll einem Stadium der Rk. zwischen dem Na-Ion und elektrisch neutralem, metallischem Na-Dampf entsprechen. Die entfärbende Wrkg. der  $\text{HCl}$  wird der Rückdrängung der Dissoziation der Chloride zugeschrieben. (Journ. of Physical Chem. 19. 310—30. April. CORNELL University.)

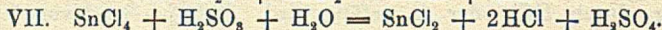
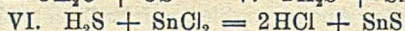
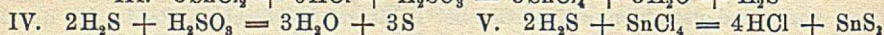
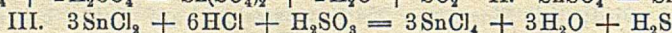
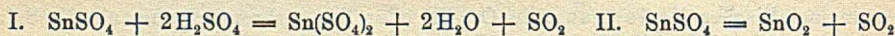
BYK.

**K. K. Smith, *Negative Thermionenströme aus Wolfram.*** (Vgl. RICHARDSON, Philos. Magazine [6] 26. 345; C. 1913. II. 1113.) Nach RICHARDSON ist  $i = a T^{1/2} e^{-b/T}$ ; darin ist  $i$  der maximale Sättigungsstrom in Ampere/qcm,  $T$  die absolute Temp., und  $a$  und  $b$  sind Konstanten, von denen die letztgenannte proportional der Arbeit ist, die ein Elektron leistet, wenn es aus einer metallischen Oberfläche entweicht. Neue Verss. des Vfs. bestätigen die Gültigkeit dieser Emissionsformel über ein weites Bereich, vorausgesetzt, daß die Versuchsbedingungen derart sind, daß die Natur der Elektronen abgebenden Oberfläche sich nicht verändert. Die Formel gilt noch für eine Änderung des Stromes, die einem Faktor  $10^{12}$  entspricht; das entsprechende Temp.-Gebiet liegt zwischen  $1050^\circ \text{K}$ . und  $2300^\circ \text{K}$ . Eine gleich gute Übereinstimmung läßt sich mittels der Formel  $i = C T^2 e^{-d/T}$  erzielen, worin  $C$  und  $d$  Konstanten sind ( $d = 52000$ ). Die beobachteten Änderungen der Thermionenemission rühren offenbar von Veränderungen des Oberflächenzustandes der Wolframdrähte her. Beim ersten Erhitzen wird die Oberfläche wahrscheinlich leicht oxydiert oder in anderer Weise verunreinigt. Genügend langes Erhitzen des Drahtes im Vakuum auf mehr als  $2700^\circ \text{K}$ . entfernt die Verunreinigungen. Der danach eintretende Zustand bleibt unverändert, falls das Vakuum aufrecht

erhalten wird. Eine Änderung der Emission tritt nur dann ein, wenn im Innern der Lampe durch übermäßig starkes Erhitzen und Bombardement der Anode Gas in Freiheit gesetzt wird, oder wenn der Draht dadurch oxydiert wird, daß man geringe Mengen Wasserdampf in die Lampe eintreten läßt. (Philos. Magazine [6] 29. 802—22. Juni. Princeton, N. J., PALMER Phys. Lab. BUGGE.

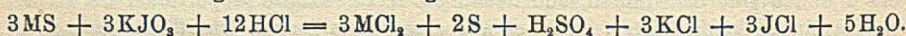
## Anorganische Chemie.

**Reginald Graham Durrant**, *Die Einwirkung von Stannochlorid auf Schwefelsäure und schweflige Säure*. Beim Zusammengeben von kristallisiertem  $\text{SnCl}_2$  und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt sofort Entwässerung des Salzes ein. Wird das Gemisch erwärmt, so erfolgt HCl-Entw. bei 20—90°; zwischen 130 und 200° entsteht  $\text{SO}_2$  gemäß der Gleichung I. Trocknes Stannosulfat spaltet nach II. zwischen 360° und dunkler Rotglut  $\text{SO}_2$  ab. In k. wss. Lsg. reagieren  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht miteinander; beim Erwärmen wird  $\text{H}_2\text{S}$  entwickelt, doch ist dieser ein sekundäres Prod. aus  $\text{SO}_2$ . Es wurde deshalb die Rk. zwischen  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{SO}_2$  in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. untersucht, wobei sich herausstellte, daß die Oxydation des  $\text{SnCl}_2$  vollständig wird, wenn das Molekularverhältnis  $\text{SnCl}_2 : \text{H}_2\text{SO}_3 : \text{HCl}$  ungefähr 3 : 1,55 : 6 beträgt; größere Mengen  $\text{SO}_2$  und besonders HCl beschleunigen die Rk. Als primäre Rk. tritt III. ein, der dann hauptsächlich IV. folgt.

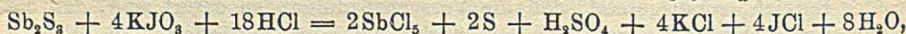


Die Rk. V. läßt sich nur bei hoher HCl-Konzentration nachweisen. VI. erfolgt in der ersten Zeit; SnS erscheint nur, wenn es an  $\text{SO}_2$  fehlt, es entsteht aber in kolloider Form. Die hemmende Rk. VII. tritt nur in einem geringen Maße ein. Bei überschüssigem HCl (YOUNG, Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 450; C. 1901. II. 619) ist die Rk. bis zu einem Umsatz von 70%  $\text{SnCl}_2$  dimolekular mit einem mittleren Wert von  $k \cdot 10^4 = 3,98$ ; darüber hinaus nimmt  $k$  stark ab. (Journ. Chem. Soc. London 107. 622—38. Mai. [15/1.] Marlborough. The College.) FRANZ.

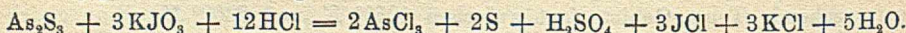
**Reginald S. Dean**, *Die Oxydation von Sulfiden mit Kaliumjodat*. Cadmium-Zink- und Bleisulfid lassen sich mittels  $\text{KJO}_3$  bei Ggw. von HCl oxydieren,  $\frac{1}{2}$  des S wird zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydiert,  $\frac{2}{3}$  des S als freier S ausgeschieden. Die Rk. verläuft in Übereinstimmung mit der Gleichung:



Bei hohen Säurekonzentrationen verläuft die Rk. bei  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  folgendermaßen:



für  $\text{As}_2\text{S}_3$  ist die Gleichung:



In bezug auf die Einzelheiten muß auf die Ausführungen des Originals verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1134—37. Mai. [22/2.] Rolla, Mo. Missouri School of Mines.) STEINHORST.

**Julius Meyer und Karl Heider**, *Über die Darstellung von selensaurem Natrium und von Selensäure*. Zur Darstellung von Natriumselenat wird eine bestimmte

Menge Selendioxyd mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumsuperoxyd gemischt und in einem Porzellantiegel vorsichtig erwärmt. Es tritt eine heftige Rk. unter B. einer hellgelben Schmelze ein, die weiß erstarrt und größtenteils aus  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  besteht. Sie wird in W. gelöst, mit  $\text{CO}_2$  behandelt und nach Entfernung der ausgefällten Unreinigkeiten aus- und umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt ungefähr 80%. Zur Analyse wurde eine bestimmte Menge des Salzes in wenig W. aufgelöst, in der Wärme durch konz. Salzsäure zu seleniger S. reduziert und dann nach JUL. MEYER und JOS. JANNEK (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 51; C. 1913. II. 1022) zu Selen reduziert.

Zur Darstellung reiner Selensäure kann man  $\text{SeO}_2$  mit Perhydrol behandeln und auf dem Wasserbade eindampfen. Durch einmaliges Eindampfen von 0,6 g  $\text{SeO}_2$  mit 1 g  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde eine Ausbeute von 47%  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  erzielt; bei zweimaligem Eindampfen stieg die Ausbeute auf 70%. Nach mehrwöchentlichem Stehen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  erstarrte die dicke Lsg. zu einer farblosen, krystallinischen Masse.

Es wurde schließlich die anodische Oxydation von GLAUSER (Chem.-Ztg. 31. 630; C. 1907. II. 438) wieder aufgenommen. Dabei zeigte sich, daß bei Anwendung einer verd. Salpetersäure bessere Ausbeuten als bei Verwendung von konz.  $\text{HNO}_3$  erhalten werden. Die gebildete Selensäure scheint autokatalytisch zu wirken und die B. der  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  zu begünstigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1154 bis 1157. 10/7. [10/6.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.) MEYER.

Herman Schlundt und Julius Underwood, *Die Dielektrizitätskonstante von Jodwasserstoff*. Der von SCHAEFER und SCHLUNDT (Journ. of Physical Chem. 13. 669; C. 1910. I. 890) gefundene Anstieg der DE. von HJ beim Übergang zum festen Zustand war von KRAUS und BRAY (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1315; C. 1913. II. 2079) als ungewöhnlich in Zweifel gezogen. Bei Wiederholung ihrer Verss. finden die Vf. für die DE. nunmehr die Werte: 2,65 bei 19°, 3,61 bei -50° für fl. und 3,05 bei -70° für festen HJ. Die DE. nimmt nunmehr normalerweise beim Erstarren der Fl. ab. Der Temperaturkoeffizient der DE. beträgt etwa 0,5% pro Grad. Für ganz sicher halten die Vf. ihren Wert für festen HJ auch jetzt noch nicht. (Journ. of Physical Chem. 19. 338. April. Chem. Lab. d. Univ. von Missouri.) BYK.

J. W. Turrentine, *Das Verhalten gewisser Hydrazinsalze bei der Zersetzung durch Wärme*. Bei der Zers. von Hydrazinmonochlorat in neutraler wss. Lsg. mittels Wärme wird keine Stickstoffwasserstoffsäure gebildet, dagegen in schwefelsaurer Lsg. Hydrazindichlorat gibt in Ggw., sowie in Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{HN}_3$ . In saurer noch neutraler Lsg. geben Mono- und Dipchlorat des Hydrazins keine  $\text{HN}_3$ . Wenn das getrocknete krystallisierte Salz durch Wärme in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre zers. wird, so wird  $\text{HN}_3$  nur im letzteren Falle erhalten. Beide Salze bilden gasförmiges Cl, N und O, sowie Chlorid und Hydroxylionen. Die Mono- und Disulfate des Hydrazins geben unter gleichen Bedingungen W.,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  und S, aber keine  $\text{HN}_3$ .

Zum Nachweis von Stickstoffwasserstoffsäure in Ggw. von Sulfiten verfährt man folgendermaßen: Zu 10 ccm einer Standardlg. von  $\text{HN}_3$  gibt man 100 ccm einer 5%ig.  $\text{NaOH}$ -Lsg., 10 ccm einer 10%ig.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg. und 5 ccm einer 3%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. Das Gemisch wird bis zum Aufhören des Schäumens gekocht,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sowie  $\text{SO}_2$  sind dann nicht mehr nachweisbar. Das angesäuerte Gemisch wird bis zum Aufhören der Rk. auf  $\text{HN}_3$  destilliert. Zu dem Destillat werden 10 Tropfen  $\text{FeCl}_3$  gegeben und die Lsg. bis zu einem bestimmten Volumen verdünnt. 10 ccm der Standardlg. werden mit der gleichen Menge  $\text{FeCl}_3$  versetzt und zum gleichen Volumen verdünnt. Durch Vergleich der Farbintensität ergibt sich, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  in

alkal. Lsg.  $\text{HN}_3$  nicht oxydiert. Zur Lsg., die die Zersetzungsprodd. des Hydrazindisulfats enthält, gibt man 10 cem 5%ig.  $\text{NaOH}$  und 10 cem 3%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  und kocht im Destillierkolben bis zum Aufhören des Schäumens. Nach dem Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) wird destilliert. Mit  $\text{FeCl}_3$  gibt das Destillat keine Rk. für  $\text{HN}_3$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1105—14. Mai 1915. [14/14. 1914.] Ithaca, N. Y. CORNELL Univ.) STEINHORST.

J. W. Turrentine und J. M. Olin, *Elektrochemische Oxydation von Hydrazinsulfat und Ammoniumhydroxyd*. Hydrazin in gesättigter Sulfatlsg., enthaltend 10% (Vol.) konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wird auf elektrochemischem Wege zu Stickstoffwasserstoffsäure oxydiert, wenn eine hohe Stromdichte an der Anode herrscht. Die Ausbeute an  $\text{HN}_3$  ist bei niederen Temp. (0°) am besten. Ammoniumhydroxyd gibt beim Elektrolysieren in Ggw. von  $\text{NaCl}$  und Leim bei niederer Stromdichte Hydrazin; die  $\text{NaCl}$ -Lsg. muß in Zwischenräumen zugefügt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1114—22. Mai 1915. [15/12. 1914.] Ithaca, N. Y. CORNELL Univ.) STEINH.

J. W. Turrentine, *Hydrazindiperchlorat, eine neue Verbindung*. Das von SALVADORI (Gazz. chim. ital. 37. 32; C. 1907. II. 964) beschriebene Hydrazinmonochlorat ist von folgenden Eigenschaften erhalten: Das Salz krystallisiert aus W. mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, F. 131—132°. Bei 13° lösen sich 67,56 Gewichtsprocente in W. Die Explosionsheftigkeit der Verb. ist gleich der des Perchlorats. — Hydrazindichlorat,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HClO}_3$ , aus Hydrazinsulfat und Bariumchlorat herstellbare Verb., ist äußerst leicht zersetzbar, weshalb eine nähere Unters. nicht erfolgen konnte. — Hydrazindiperchlorat,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Salzsäurefreie Perchlorsäure ist erhalten durch Behandeln einer Lsg. von Perchlorsäure, die mit  $\text{HCl}$  verunreinigt ist, mit Silberperchlorat. Letztere Verb. wird erhalten durch Lösen von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  in Perchlorsäure. Mittels der gereinigten Perchlorsäure wird eine Lsg. von 13,5 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  neutralisiert und dann mit der theoretischen Menge von 5,56 g  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt. Nach der Filtration und Entfernung eventueller Spuren von Ba, bezw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird die Lsg. bis zur Krystallisation eingengt. Das Salz bildet blättrige Krystalle, zuweilen bei recht langsamem Einengen schöne, glänzende Platten. Das wasserfreie Salz zieht aus der Luft kein W. an. Die krystallwasserhaltige Verb. verwittert und zerfließt an der Luft, indem es sich durch Wasseraufnahme völlig löst, 0,079 g absorbieren in  $3\frac{1}{2}$  Stdn. 0,48 g W. in  $15\frac{1}{2}$  Stdn. 0,53 g W. Bei 29° lösen 100 g W. 102 g des Hydrates unter Wärmeabsorption. In 100 Teilen abs. A. lösen sich 2,8 Teile, in 100 Teilen Ä. löst sich 1 Teil. Die Best. des F. ist schwierig, bei 95° beginnt das Schmelzen. Die Verb. besitzt stark saure Eigenschaften. Eine Prüfung des Hydrazindichlorits, -dichlorats und -diperchlorats macht es wahrscheinlich, daß die Salze quantitativ durch Titration mit Alkali bestimmt werden können, bei Verwendung von Methylorange als Indicator, wie es STOLLÉ (Journ. f. prakt. Ch. [2] 66. 332; C. 1902. II. 1340) für das Disulfat beschrieben hat. Hydrazindiperchlorat löst Carbonate unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung. Das Dichlorid spaltet bei 180° 1 Mol. S. ab (CURTIUS, Journ. f. prakt. Ch. [2] 39. 27), das Diperchlorat scheint dieselbe Eigenschaft zu besitzen, es wird schon im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Perchlorsäure abgespalten. Während das reine u. trockene Hydrazindiperchlorat ziemlich stabil ist, zersetzt sich das unreine Salz bei längerem Stehen stark. In Lsg. tritt Abspaltung von Perchlorsäure aus dem Diperchlorat unter B. des Monoperchlorats ein. Durch Hammerschlag wird die Verb. zu einer heftigen Explosion gebracht.

A. C. Gill beschreibt die Krystallstruktur des Diperchlorats folgendermaßen: die farblosen blättrigen Krystalle sind ihrem optischen Verhalten nach orthorhombisch. Die Unters. des Monoperchlorats ergab, daß die Krystalle wahrscheinlich

monoklin sind. In bezug auf die Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Amer. Chem. Soc. 37. 1122—28. Mai 1915. [14/11. 1914.] Ithaca. N. Y. CORNELL Univ.) STEINHORST.

**E. Moles, Über Antimonpentachlorid als Lösungsmittel.** Das verwendete Antimonpentachlorid wurde durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt und besitzt im reinem Zustande den F. 3°. Die bisher angegebenen FF. sind fehlerhaft, da sie sich auf ein durch Chlor verunreinigtes Produkt beziehen. Reines  $\text{SbCl}_5$  ist nicht farblos, sondern citronengelb. Durch Versuche mit  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  wurde die kryoskopische Konstante des  $\text{SbCl}_5$  zu 18,5 bestimmt. Daraus berechnet sich die latente Schmelzwärme zu 8,17 cal.  $D_4^{20}$  2,3356. Es wurde ferner die Siedekurve zwischen 9 und 90 mm bestimmt. Aus einer Reihe von Versuchen über das Verhalten des  $\text{SbCl}_5$  als Lösungsmittel ergab sich auf kryoskopischem Wege, daß  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CrO}_3$  in  $\text{SbCl}_5$  mit dem normalen Molekelgewichte gelöst sind.  $\text{JCl}_3$  und  $\text{AuCl}_3$  werden dissoziiert. Beim Auflösen von  $\text{J}_2$ ,  $\text{SnBr}_4$  und  $\text{SnJ}_4$  tritt chemische Zersetzung ein. Einige Versuche über den Molekularzustand von  $\text{SbCl}_5$  in siedendem  $\text{CCl}_4$  u.  $\text{CHCl}_3$  ergaben, daß sich  $\text{SbCl}_5$  bei mäßiger Konz. normal verhält, in verdünnteren Lsgg. aber dissoziiert ist. (Ztschr. f. physik. Chem. 90. 70—88. 15/6. [1/4.] Madrid. Physik.-chem. Abteilg. des Laboratorio de investigaciones fisicas.) MEYER.

**Eduard Riecke, Bohrs Theorie der Serienspektren von Wasserstoff und Helium.** Ein kurzer Bericht über die Anschauungen von BOHR über Entstehung und Gesetzmäßigkeiten der Spektren. Es ist nach Ansicht des Vfs. BOHR gelungen, durch seine Theorie eine anschauliche und einfache Deutung für das Seriengesetz zu finden; von besonderer Bedeutung ist die Zurückführung der RYDBERGSchen Konstanten auf die Konstante  $h$  der PLANCKSchen Strahlungstheorie und auf die Masse und Ladung des Elektrons. (Physikal. Ztschr. 16. 222—26. 15/6. [25/5.]) BUGGE.

**W. Marshall Watts, Über die Hauptserien in den Spektren der Alkalimetalle.** Die bisher vorliegenden Messungsergebnisse werden zusammengestellt und die zu ihrer Darstellung vorgeschlagenen Formeln diskutiert. (Philos. Magazine [6] 29. 775—83. Juni.) BUGGE.

**Giuseppe Scarpa, Thermische Analysen der Gemische von Alkalihydraten mit den entsprechenden Halogeniden. I. Kaliumverbindungen.** Die Gemische wurden in einem verhältnismäßig wenig durch Alkali angreifbaren Ag-Tiegel im elektrischen Ofen erhitzt; der Einfluß der Luftfeuchtigkeit und der  $\text{CO}_2$  war durch einen  $\text{N}_2$ -Strom ausgeschlossen. Die Temp. wurde mit einem direkt in die geschmolzene M. eintauchenden Ag-Ni-Thermoelement gemessen. Für den kleinen Teil der Gemische, der oberhalb 900° schmilzt, benutzte Vf. Pt-Tiegel und Pt-PtRh-Thermoelemente. Graduiert wurden die Instrumente mit den Kpp. von  $\text{H}_2\text{O}$ , Anilin, dem F. von Sn, Zn, Sb. Das verwandte KOH enthielt 9%  $\text{H}_2\text{O}$ , die ihm durch Erhitzen im Ag-Tiegel unterhalb 500° entzogen wurden. KOH-KF gibt feste Lsgg. in allen Verhältnissen, KOH-KCl und KOH-KBr geben feste Lsgg. zweier Art mit Mischungslücke, KOH-KJ bildet ein einfaches Eutektikum. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 738—46. 6/5. Padua. Univ.-Inst. f. allg. Chemie.) BYK.

**C. F. Nagel jr., Chromoxydgallerten.** (Vgl. BUNGE und FINCH, Journ. of Physical Chem. 17. 769; C. 1914. I. 614.) Chromoxydgallerten werden durch kaustische Alkalien peptisiert. Sie können die Gallerten von Eisen-, Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer- und Magnesiumoxyd bis zu einem gewissen Grade ohne Koagu-

lation adsorbieren und so diese Oxyde in kolloidale Lsg. überführen. Umgekehrt fällen die genannten Oxyde, wenn sie in hinreichender Menge vorhanden sind, Chromoxyd aus seinem alkal. Sol und entfärben die grüne Fl. vollständig. Bei Ggw. von Glycerin wird Eisenoxyd selbst durch Alkali peptisiert und wirkt dann nicht mehr fällend auf Chromoxydsol. In Ggw. von Cu-Salzen vermag  $\text{NH}_3$  das Chromoxyd zu peptisieren, wobei die kolloidale Natur der ammoniakalischen Cu-Lsg. dahingestellt bleibt. Man erhält eine gute Chromoxydgallerte, wenn man Kalilauge zu Chromisulfatlsg. fügt; doch muß man die Lauge schnell u. nicht in zu großem Überschuß zugeben. (Journ. of Physical Chem. 19. 331—37. April. CORNELL University.)

BYK.

K. Burgess und Paul D. Foote, *Das Emissionsvermögen von Metallen und Oxyden. IV. Eisenoxyd.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 15. 721; C. 1914. II. 973.) Das Oxyd wurde durch Erhitzen des Metalles in Luft dargestellt. Für das spektrale Gebiet bei etwa  $0,65 \mu$  ist es fast schwarz u. hat ein Emissionsvermögen zwischen  $0,98$ — $0,92$  in Temperaturbereich von  $800$ — $1200^\circ$ . Die Gesamtemission steigt von  $0,85$  bei  $500^\circ$  bis  $0,89$  bei  $1200^\circ$ . Die Temp. der Außenschicht des Eisenoxyds unterscheidet sich unter Umständen um  $100^\circ$  von der der Berührungsfläche zwischen Metall und Oxyd. (Journ. of the Washington Academy of Sciences 5. 377—78. 4/6. Washington. Bureau of Standards.)

BYK.

Edgar J. Witzemann, *Eine neue Herstellungsmethode sowie einige interessante Umwandlungen des kolloidalen Mangandioxyds.* Aus den Unterss. folgt, daß kolloidales Mangandioxyd nicht nur durch Verwendung unorganischer Reagenzien gebildet wird, sondern auch in normaler Weise bei der Oxydation einer Reihe organischer Verbb. Kolloidales Mangandioxyd wird besonders leicht durch unvollständige Oxydation von Glucose, Fructose, sowie Galaktose in alkal. Lsg. mit  $\text{KMnO}_4$  gebildet. Das unter diesen Bedingungen gebildete  $\text{MnO}_2$  bildet zuerst einen viscosen oder Gelzustand, um dann in eine klare kolloidale Lsg. überzugehen. Die Eigenschaften des ersten Zustandes sind die eines typischen Emulsoids, die des letzteren, die eines charakteristischen Suspensoids. Die Umwandlungen des Emulsoids sind typisch und würden in jeder Beziehung normal sein, wenn nicht eine langsamere sondern eine gleichzeitige Umwandlung des Emulsoids in das Suspensoid vorläge, beruhend auf der Wrkg. des Alkalis, was mit den Verallgemeinerungen von MAYER und anderen übereinstimmt. Beide Umwandlungen werden durch Änderungen der Temp., der Konzentrationen des Rk.-Gemisches, sowie der Konzentrationen des Alkali (KOH oder NaOH) leicht beeinflusst. Niedere Temp. sind der B. des Kolloids günstiger. Das beschriebene konzentrierte Kolloid koaguliert beim Erwärmen. Es bestehen möglicherweise Beziehungen zwischen den bemerkenswerten Eigenschaften des Mangans in biochemischen Rkk. u. den vorstehend beschriebenen Eigenschaften des kolloidalen Mangandioxyds. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1079—91. Mai. [22/2.] Chicago. Ill. Otho S. A. Sprague Memorial Inst., Rush Medical Col. Lab. of Clinical Research.)

STEINHORST.

A. Boutaric, *Über die Geschwindigkeit der Reduktion von Kaliumpermanganat durch Oxalsäure.* Wird eine Lsg. von Kaliumpermanganat mit einer Schwefelsäure enthaltenden Lsg. von Oxalsäure versetzt, so verschwindet die Farbe des Permanganats sehr rasch, aber nicht sofort. Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich messen durch spektrophotometrische Best. der Intensität für eine bestimmte Strahlung in einem Bereich, wo die Absorption des Permanganats anfängt, sich bemerkbar zu machen ( $\lambda$   $558 \mu\mu$ ). Ist  $I_a$  die Anfangsintensität bei einer Permanganatmenge  $a$ ,  $I$  die Intensität im Augenblick  $t$  bei einer Menge  $x$ , und bedeutet  $h$  eine



Konstante, die von der zur Anwendung kommenden Strahlung und von der Dicke des Gefäßes abhängt, so ist  $a - x = \frac{1}{h} \log \frac{I}{I_a}$ . Hieraus berechnet sich die Reaktionsgeschwindigkeit:  $-\frac{dx}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d}{dt} \left( \log \frac{I}{I_a} \right)$ ; die Änderung von  $\log \frac{I}{I_a}$  in einer bestimmten Zeit stellt die mittlere Geschwindigkeit der Rk. in dieser Zeit dar. Wie die Messungen ergeben, nimmt die Geschwindigkeit zunächst zu, erreicht ein Maximum und nimmt dann wieder ab. Ein Überschuß von Schwefelsäure oder Oxalsäure bewirkt nur eine Beschleunigung der Rk. Das „logarithmische Gesetz“, das die Grundlage der chemischen Kinetik bildet, hat für die Reduktion von  $\text{KMnO}_4$  durch Oxalsäure keine oder nur ausnahmsweise Geltung; in den meisten Fällen ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional der in Lsg. verbleibenden Permanganatmenge. (C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 711—14. [31/5].) BUGGE.

L. Cambi und G. Speroni, *Über die Magnesiumamalgame*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 599; C. 1915. I. 824.) Die Mg-Amalgame mit weniger als 20 Atom-% Mg wurden durch Auflösung von Mg in siedendem Hg bei Atmosphärendruck erhalten; diejenigen mit mehr als 20 Atom-% Mg in geschlossenen Rohr bei höherem Druck, da die Amalgame für mehr als 30 Atom-% Mg nicht mehr bei Atmosphärendruck vollständig schmelzen. Gearbeitet wurde in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Die begrenzte Löslichkeit von Mg in Hg beschränkte die Verss. auf Mg-Gehalte bis zu der Zus. 1Mg:1Hg. Die thermische Analyse wurde in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre ausgeführt. Chemische Kontrollanalysen zeigten, daß während der Aufnahme der Abkühlungskurven die Legierung ihre Zus. nicht ändert. Die Abkühlungskurven wurden nach der Seite der abnehmenden Temp. bis zu derjenigen der  $\text{CO}_2$ -Aceton-Kältemischung verfolgt. Die thermische Analyse zeigt die Existenz der Verb.  $\text{MgHg}_2$ , die unter Zers. bei  $168^\circ$  schmilzt. Die Existenz von  $\text{MgHg}$  ist wahrscheinlich, doch nicht sicher bewiesen, da diese Konzentration an der Grenze der Versuchsbedingungen liegt. Im Verhältnis zu Ca ist Mg stärker in Hg l. Die in der Literatur beschriebenen beiden Verb. von Mg u. Hg,  $\text{MgHg}_3$  und  $\text{MgHg}_4$ , bestätigt die thermische Analyse nicht.  $\text{MgHg}_2$  hat ein Analogon in  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{MgHg}$  in  $\text{MgCd}$ . (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 734—38. 6/5. Mailand. Elektrochem. Lab. d. R. Istituto tecnico superiore.) BYK.

Felix Ehrenhaft, *Über kleinste Quecksilberkugeln*. (Deren Mechanik, Optik und elektrische Ladung.) Zum Teil Bemerkungen an A. SCHIDLOF und A. KARPOWICZ. (Vgl. Physikal. Ztschr. 15. 955 und 16. 42; C. 1915. I. 191 und 651.) Das STOKES-CUNNINGHAMSche Gesetz gilt auch noch für Kügelchen von der Größenordnung  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  cm; denn die so aus der mittleren Fallgeschwindigkeit errechneten Radien stimmen nicht nur bei Gold-, sondern auch bei Quecksilberkugeln mit den aus rein optischen Beziehungen (Farbe des selektiv zerstreuten Lichtes) gefolgerten Werten. Die von SCHIDLOF angegebene Veränderlichkeit der Massen kleiner Hg-Kugeln, die in einem Gase in Bewegung gehalten werden, besteht nicht. Mikrophotographisch kann gezeigt werden, daß kleine Hg-Kugeln unter den vorliegenden Versuchsverhältnissen keine Massenabnahme erleiden, also weder verdampfen, noch sich an Luftschichten abreiben. Auf photographischem Wege läßt sich nachweisen, daß die im galvanischen Lichtbogen zerteilten Hg-Kugeln eine ganz reine Oberfläche aufweisen. Unter Zugrundelegung des STOKES-CUNNINGHAMSchen Gesetzes läßt sich aus der Fallgeschwindigkeit die D. der von SCHIDLOF als Hg gedeuteten höchstflüssigen Tröpfchen berechnen; sie beträgt im Maximum 1,4. Hieraus und aus anderen Gründen müssen die von SCHIDLOF be-

obachteten Erscheinungen auf das Auftreten von Kondensationsnebeln zurückgeführt werden. Vf. betrachtet daher erneut die Existenz von isolierten elektrischen Ladungen bis zur Größenordnung  $10^{-12}$  E.S.E. als sichergestellt und ist der Ansicht, daß eine *Elektronenladung* weder in der bisher angenommenen Größenordnung, noch in der Größenordnung  $10^{-11}$  E.S.E. in physikalischen oder chemischen Theorien zur Grundlage einer Argumentation herangezogen werden kann. (Physikal. Ztschr. 16. 227—37. 15/6. [7/6.] Wien. I. Physik. Inst. d. Univ.) BUGGE.

George K. Burgess und P. D. Sale, *Eine Studie über die Beschaffenheit von Handelsplatin*. (Vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 452; C. 1914. II. 353.) Der Gewichtsverlust von Rh- oder Ir-haltigem Pt ist eine lineare Funktion des Gehaltes an diesen Bestandteilen, und zwar setzt Rh den Gewichtsverlust herab, während Ir ihn stark vermehrt. Da man den Grad der Verunreinigung des Pt thermoelektrisch bestimmen u. durch mkr. Beobachtung zwischen Rh u. Ir unterscheiden kann, so läßt sich der Gewichtsverlust einer Pt-Handelsorte, den sie beim Erhitzen erleiden dürfte, voraussagen; dies ist für analytische Zwecke von Interesse. (Journ. of the Washington Academy of Sciences 5. 378—80. 4/6. Washington. Bureau of Standards.) BYK.

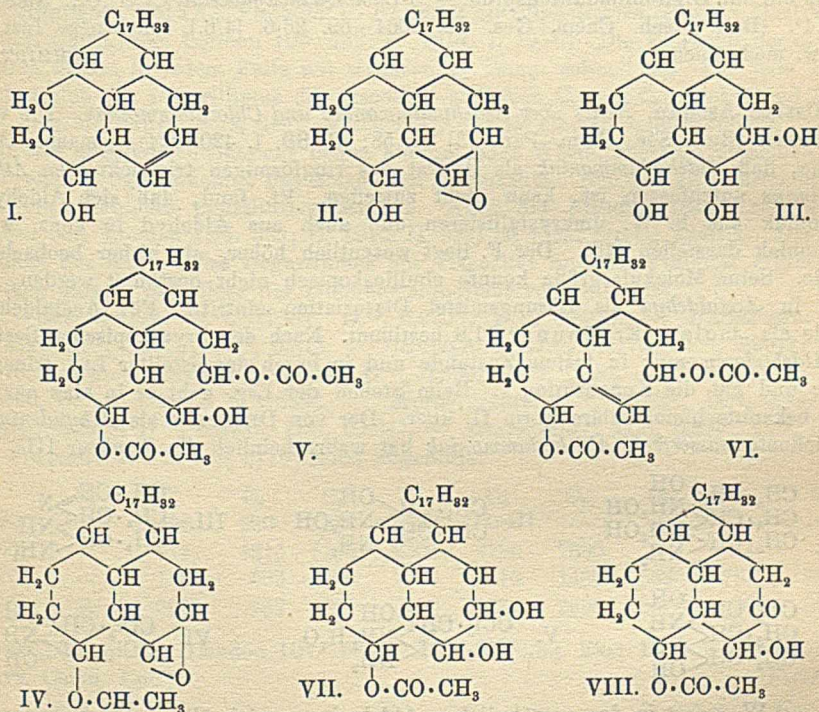
Cecil H. Desch, *Die Korrosion von eisenfreien Legierungen*. Vf. untersuchte die *Korrosion verschiedener Messingsorten in Kochsalzlösungen durch den elektrischen Strom*. Das Messing wird derart aufgel., daß das Verhältnis Zn:Cu in der Lsg. (bezw. in dem flockigen Nd.) größer als in der Legierung wird. Die  $\beta$ -Legierung wird viel rascher als die  $\alpha$ -Legierung angegriffen; die stärkere Aufslg. des Zn tritt bei ersterer noch mehr hervor. In Legierungen, die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bestandteile gleichzeitig enthalten, wird der  $\beta$ -Bestandteil zuerst korrodiert. Unter der korrodierten Oberfläche befindet sich eine poröse Schicht, die weit mehr Cu (bei  $\beta$ -Legierung 99,6%) als die ursprüngliche Legierung enthält und keine allmählichen Übergänge gegen den Kern der Legierung zeigt. Die poröse Schicht wird leicht an der Luft oder durch gel. Sauerstoff oxydiert. Die Kupferoxydulschicht, welche man auf korrodierten Messingröhren oft beobachtet, ist zweifellos sekundärer Natur. Die Auflösung des Zn schreitet zuerst längs der Grenzen der Krystallkörner (bei den Zwillingkrystallen des  $\alpha$ -Messings längs der Zwillingsebene) vorwärts. Die Ggw. von Fe in fester Lsg. beschleunigt die Korrosion, während die von Sn den Vorgang nach sehr kurzer Zeit (infolge mechanischer Bedeckung mit zinnhaltigen basischen Salzen) gehemmt wird. Pb ist in geringen Mengen ohne Wrkg.; bei größeren Mengen (2% bei  $\alpha$ -Messing) bildet sich ebenfalls eine Schutzschicht von basischen Salzen (obwohl die Auflösung zuerst an den Bleiteilchen in der Legierung bemerkbar ist). Die Korrosion in See- und anderen natürlichen Wässern ist im wesentlichen von dem gleichen Charakter wie die elektrolytische.

*Bronzen und Kanonenmetalle* verhalten sich ebenso. Die gewöhnlichen Kanonenmetalle, einschließlich der bekannten Admiralitätslegierung, bestehen aus fester  $\alpha$ -Lsg. nebst einer kleinen Menge  $\alpha\delta$ -Eutektoid. Je nach der EMK. wird entweder der  $\alpha$ - oder der  $\delta$ -Bestandteil rascher angegriffen, so daß sich bei Änderung der EMK. die Ätzwrkg. umkehren kann. Der Vorgang gleicht in diesem Falle nicht völlig einer Auflösung; auch die B. einer Kupferschicht wird nicht beobachtet. Die Schicht basischer Salze ist, je nach den Untersuchungsbedingungen, lose oder zusammenhängend; in letzterem Falle wird die Korrosion gehemmt oder angehalten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 258—61. 31/3. 1915. [24/11.\* 1914.] Glasgow.)

GROSCHUFF.

## Organische Chemie.

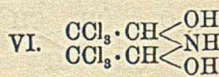
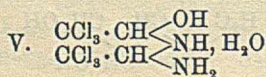
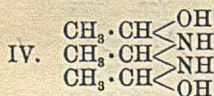
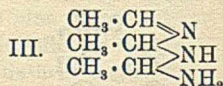
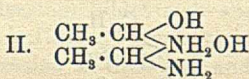
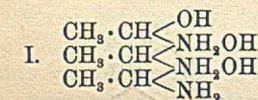
Theodor Westphalen<sup>†</sup>, *Über die Einwirkung von Benzopersäure auf Cholesterin.* (Zur Kenntnis des Cholesterins. XXII. Mitgeteilt von A. Windaus.) (21. Mitt. s. S. 175.) Bei der Einw. von Benzopersäure auf das Cholesterin, für das aus Gründen, die später mitgeteilt werden sollen, die neue Formel I. gewählt wird, entstehen zwei stereoisomere *Cholesterinoxyde* (II.). Das schwerer l.  $\alpha$ -Oxyd läßt sich leicht in reinem Zustand gewinnen und ist in seinen Eigenschaften dem Cholesterin noch sehr ähnlich; die vollständige Reinigung des  $\beta$ -Oxyds ist schwierig. Beim Erhitzen mit W. wird das  $\alpha$ -Oxyd zum *Cholestantriol* (III.) aufgespalten, das mit einem von PICKARD u. YATES (Journ. Chem. Soc. London 93. 1680; C. 1908. II. 1918) aus Cholesterin mittels  $H_2O_2$  erhaltenen Prod. identisch sind. Mit Essigsäureanhydrid erhält man aus dem Oxyd ein *Monoacetat* (IV.), mit Eg. und konz.  $H_2SO_4$  wird dagegen unter Lösung der Oxydbindung das *Diacetat des Cholestantriols* (V.) gewonnen. Bei vorsichtiger Behandlung dieses Diacetats mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure entsteht das *Diacetat eines Cholestendiols* (VI.). Das  $\beta$ -Cholesterinoxyd liefert ähnliche Umsetzungen wie das  $\alpha$ -Oxyd.



$\alpha$ -Cholesterinoxyd (II.). Beim Kochen von Cholesterin mit einer Lsg. von Benzopersäure in Chlf. neben dem  $\beta$  Oxyd. Man trennt die beiden Oxyde durch Behandeln des sirupösen Rohprod. mit PAe., wobei das  $\alpha$ -Oxyd krystallinisch erstarrt, und das  $\beta$ -Oxyd in Lsg. geht. Tafeln aus Essigester, F. 140–141°; ll. in Bzl., Chlf., Ä., zl. in A., wl. in PAe., unl. in W.;  $[\alpha]_D^{20} = -37,43^\circ$  (0,4275 g Substanz zu 25 ccm Bzl. gelöst). Bei der LIEBERMANN-BURCHARDSchen Probe tritt erst eine kirschrote, dann eine violette Färbung ein. Bei der Oxydation mit  $CrO_3$

entstehen Oxycholestenon und Oxycholestendiol. — *Additionsprod. mit Digitonin*,  $C_{27}H_{46}O_2$ ,  $C_{55}H_{91}O_{28}$ . Aus den Komponenten in A. Nadeln aus Methylalkohol, zers. sich allmählich oberhalb  $230^\circ$ . —  $\alpha$ -Cholesterinoxydacetat (IV.). Beim Kochen des  $\alpha$ -Oxyds mit Essigsäureanhydrid. Nadeln aus verd. A., F.  $98^\circ$ . —  $\alpha$ -Cholestantriol (III.) Beim Erhitzen des  $\alpha$ -Oxyds mit W. im Rohr auf  $115^\circ$ . Nadeln aus A., F.  $238-239^\circ$ ; ll. in h. A., wl. in Ä. Ist identisch mit dem „Dehydrocholestantriol“ von PICKARD u. YATES, für das der Vf. statt der Formel  $C_{27}H_{46}O_8$  die wasserstoffreichere  $C_{27}H_{48}O_8$  wählt. — *Diacetat des Cholestantriols* (V.). Aus dem Acetat des  $\alpha$ -Oxyds in Eg. mittels konz.  $H_2SO_4$ . Krystalle aus verd. A., F.  $166^\circ$ . — *Diacetat eines Cholestendiols* (VI.). Aus dem Cholestantrioldiacetat mittels Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$ . Blättchen aus Methylalkohol, F.  $125^\circ$ . — Bei der Oxydation des  $\alpha$ -Cholesterinoxydacetats (IV.) mit  $CrO_3$  und Eg. erhält man dieselben Oxydationsprod., die schon von PICKARD und YATES aus dem *Monoacetat des „Dehydrocholestantriols“* (*Monoacetat des Cholestantriols*, VII.) gewonnen worden sind, nämlich ein Monoacetat eines Ketodiols (*Monoacetat des Cholestanondiols*, VIII.), das leicht zum Ketodiol (*Cholestanodiol*) verseift werden kann. Diesen Verbb. werden gleichfalls die wasserstoffreicheren Formeln erteilt. —  $\beta$ -Cholesterinoxyd. Zeigt die LIEBERMANN-BUCHARDSche Probe in derselben Farbenskala wie das Cholesterin; liefert ein unl. Digitoninadditionsprod. —  $\beta$ -Cholesterinoxydacetat,  $C_{26}H_{48}O_3$ . Nadeln, F.  $114^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1064–69. 26/6. [4/6.] Innsbruck. Inst. f. angew. med. Chem.) SCHMIDT.

**Ossian Aschan, Neues über Aldehydammoniak und Chloralammoniak.** Die von DELÉPINE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 58; C. 99. I. 420. 524) gemachte Annahme, daß *Aldehydammoniak* als Hydrat des ringförmigen trimolekularen *Äthylidenimins* aufzufassen ist, kann nicht zutreffen. Vf. fand, daß sich *Aldehydammoniak* aus h. W. umkrystallisieren und auch aus Aldehyd in konz. wss. Ammoniak darstellen läßt. Der F. liegt wesentlich höher, als bisher beobachtet wurde. Seine Molekulargröße konnte ebullioskopisch nicht bestimmt werden, da auch in *Acetaldehyd* als Lösungsmittel Dissoziation eintritt. Für *Acetaldehyd* wurde als „molare Erhöhung“ 11,8 bestimmt. Nach den kryoskopischen Bestst. ist *Aldehydammoniak* in festem Zustande und in frisch dargestellter Lsg. trimolekular und hat die Konstitution I. Beim Stehen der Lsg. geht er in eine nur in Lsg. bekannte bimolekulare Form II. über. Der von DELÉPINE als *Äthylidenimin* bezeichnete *wasserfreie Aldehydammoniak* hat wahrscheinlich die Struktur III. Er



geht mit W. sofort in den gewöhnlichen *Aldehydammoniak* über. Als Nebenprod. bei der älteren Darst. des *Aldehydammoniaks* in Ä. entsteht *Dioxytriäthylidenimin* (IV.), ein gut krystallisierender, aber sehr zersetzlicher Körper. — *Chloralammoniak* ist bimolekular u. hat wahrscheinlich die Formel V., ist also ein Hydrat des Oxyaminobistrichloräthylidenimins, d. h. derjenigen Form, die beim *Aldehydammoniak* nur in Lsg. beständig ist. Im Exsiccator über  $CaCl_2$  geht es anscheinend in ein *Dioxybistrichloräthylidenimin* (VI.) über.

Experimenteller Teil. *Aldehydammoniak*,  $(C_2H_7ON)_3$  (I.). Aus Aldehyd

und konz. wss. Ammoniak in einer Kältemischung. Weiße Krystalle aus h. W., die sich beim Aufbewahren nicht gelb färben. F. 95—99°. Geht beim Stehen in Lsg. anscheinend in eine bimolekulare Form (II.) über. — *Wasserfreies Aldehydammoniak* (III.). Ist von DELÉPINE als *Äthylidenimin* angesehen worden. Aus dem gewöhnlichen Aldehydammoniak beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure. Kubische Krystalle, F. 85°. Verbindet sich in Chlf. mit W. zu dem gewöhnlichen Aldehydammoniak. — *Alanin*. Aus Aldehyd, konz. wss. Ammoniak und Cyanalkalium. — *Dioxytriäthylidendimin*,  $C_6H_{18}O_3N_2$  (IV.). Entsteht als Nebenprod. aus Acetaldehyd und Ammoniak in trockenem Ä. Weiße Blätter aus Ä., F. 45—47°. Bei 70—80° Zers., ll. in W., Ä., Chlf., A., Bzl., unl. in Lg. Verdampft bei Zimmerwärme schnell. Geht beim Stehen in äth. Lsg. in Aldehydammoniak über. — *Chloralammoniak*,  $(C_2H_4ONCl)_2$  (V.). Aus Chloralhydrat in absol. Ä. mit trockenem  $NH_3$ -Gas. Krystallkrusten, F. 69—72°, sl. in Ä., ll. in Bzl. Geht beim Stehen im Vakuum über  $CaCl_2$  über in *Dioxybistrichloräthylidenimin*,  $C_4H_6O_2NCl_6$  (VI.), F. 51 bis 53°, sl. in Bzl. u. W. Verändert sich beim Aufbewahren. Geht in Bzl.-Lsg. beim Einleiten von  $NH_3$  in Chloralammoniak über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 874—91. 29/5. [1/5.])

POSNER.

**Albert Ernest Dunstan**, *Die Beziehung zwischen Viscosität und chemischer Konstitution*. Teil IX. *Viscosität u. Fluidität der aliphatischen Säuren*. (Teil VIII.: Journ. Chem. Soc. London 105. 782; C. 1914. I. 1911.) Die *Viscosität* der n. Fettsäuren nimmt in jedem Falle mit wachsender Temp. schnell ab. Für jede Temp. ändert sich der Logarithmus der Viscosität zwischen  $C_3$  und  $C_6$  anscheinend linear mit dem Mol.-Gew., doch liegt zwischen  $C_5$  und  $C_6$  eine Unregelmäßigkeit. Unterhalb des angeführten Bereichs liegen abnorm hohe Werte, oberhalb desselben zeigt sich eine stetige Abnahme des homologen Inkrements. Bei den Fettsäuren besteht also ein erheblicher konstitutiver Einfluß. Auch die *Fluidität* (BINGHAM, Journ. Chem. Soc. London 103. 959; C. 1913. II. 924) ist nicht streng additiv. Die Ähnlichkeit der Kurven des Logarithmus der Viscosität und der Fluidität ergibt sich einfach daraus, daß diese der Differenzialquotient von jenem ist.

*Valeriansäure*:  $D_{20}^{20}$  0,9387,  $D_{40}^{40}$  0,9205,  $D_{70}^{70}$  0,8924. — *Hexylsäure*:  $D_{20}^{20}$  0,9234,  $D_{40}^{40}$  0,9108,  $D_{60}^{60}$  0,873. — *Heptylsäure*:  $D_{20}^{20}$  0,9172,  $D_{40}^{40}$  0,9011,  $D_{70}^{70}$  0,876. — *Nonylsäure*:  $D_{20}^{20}$  0,9057,  $D_{40}^{40}$  0,8901,  $D_{60}^{60}$  0,883. — *Laurinsäure*:  $D_{20}^{20}$  0,8690,  $D_{40}^{40}$  0,8544,  $D_{60}^{60}$  0,8386. — *Myristinsäure*:  $D_{20}^{20}$  0,8528,  $D_{40}^{40}$  0,8394. — *Palmitinsäure*:  $D_{20}^{20}$  0,8487,  $D_{40}^{40}$  0,8347. — *Stearinsäure*:  $D_{20}^{20}$  0,849,  $D_{40}^{40}$  0,835. — Folgende Werte von  $\eta \cdot 10^5$  seien angeführt:

	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_{12}$	$C_{14}$	$C_{16}$	$C_{18}$
20°	1099	1538	230	3230	4330	8080	—	—	—	—
50°	—	971	1315	1750	2300	3790	7300	—	—	—
70°	—	756	986	1290	1610	2410	4430	5835	7835	9870
90°	495	6045	753	981	1190	1730	2990	3810	500	6098.

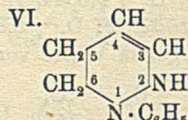
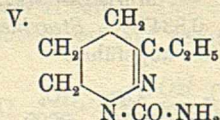
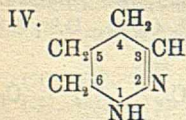
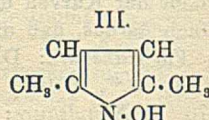
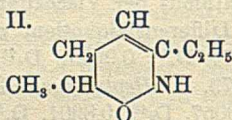
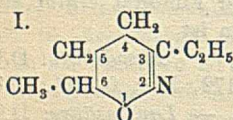
(Journ. Chem. Soc. London 107. 667—72. Mai. [3/3.] East Ham Techn. College. Phys. Chem. Lab.)

FRANZ.

**Henri Wohlgemuth**, *Synthesen mit Hilfe der Organozinkderivate*. —  $\gamma$ -Chlorketone und Umwandlungsprodukte. II. (Vgl. S. 177.) (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1914. II. 696.) Nachzutragen ist folgendes: Bei der Einw. von  $C_2H_5ZnJ$  auf  $\gamma$ -Chlorvalerylchlorid bei 0° entsteht als Nebenprod. der Ester  $C_{14}H_{25}O_2Cl = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$ , sich mit der Zeit gelb färbende Fl.,  $Kp_{11}$  153—155°, welcher bei der Verseifung einen wahrscheinlich aus einem Gemisch von Isomeren bestehenden Alkohol,  $C_9H_{19}O$ ,

Kp.<sub>14</sub> 88—89°, reduziert  $\text{KMnO}_4$ , und  $\gamma$ -Valerolacton liefert. —  $\gamma$ -Chlor-n-butyläthylketon,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OCl}$ , sehr bewegliche, ziemlich angenehm äth. riechende, sich allmählich grün, dann blau und endlich dunkelbraun färbende Fl., Kp.<sub>13</sub> 79°. Verbindet sich nicht mit Na-Disulfit. —  $\gamma$ -Chlorpropyläthylketon,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCl}$ , farblose, bewegliche, stark lichtbrechende, ziemlich angenehm riechende Fl., die sich allmählich rotviolett, dann dunkelbraun färbt, Kp.<sub>17</sub> 80—80,5°. Verbindet sich nicht mit Na-Disulfit. —  $\gamma$ -Brom-n-butyläthylketon,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OBr}$ , Kp.<sub>11</sub> 88—89° fast ohne Zers., färbt sich bei der Dest. grünblau, weiterhin blauviolett und schwarz, schwerer als W., verharzt mit der Zeit. —  $\gamma$ -Chlor-n-butylphenylketon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{OCl}$ , ziemlich bewegliche, schwachrotbraun gefärbte, ziemlich angenehm riechende Fl., Kp.<sub>15</sub> 155 bis 156° unter geringer Zers. Verbindet sich nicht mit Na-Disulfit. —  $\gamma$ -Chlorpropyl-p-tolylketon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{OCl}$ , weiße Blättchen aus PAe., F. 33,5°, Kp.<sub>23</sub> 176° unter geringer Zers.

$\gamma$ -Oxypropyläthylketon,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ , farblose, ziemlich bewegliche Fl. von schwachem Geruch, Kp.<sub>21</sub> 115—116°, enthält meistens geringe Mengen des Anhydrids, welche der Verb. einen schwach campherartigen Geruch erteilen. Acetat,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ , farblose, ziemlich bewegliche Fl. von schwachem Geruch, Kp.<sub>15</sub> 111—112°. —  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ , $\beta'$ -dihydrofuran,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ , durch Dest. des  $\gamma$ -Oxypropyläthylketons unter gewöhnlichem Druck, farblose, leicht bewegliche Fl. von eigenartigem, durchdringendem, etwas campherartigem Geruch, Kp. 109—110°, regeneriert mit W. langsam das Oxyketon, entfärbt  $\text{KMnO}_4$ . Polymerisiert sich leicht. —  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ , $\beta'$ -dihydrofuran,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ , durch Dest. des  $\gamma$ -Oxy-n-butyläthylketons unter gewöhnlichem Druck, leicht bewegliche Fl. von campher- und fruchtartigem Geruch, Kp. 122—123°, regeneriert in Berührung mit w. W. das Oxyketon, ist wenig beständig. — Diacetat des Heptandiol-2,5,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , farblose, bewegliche Fl. von schwachem, wenig charakteristischem Geruch, Kp.<sub>11</sub> 121—124°. —  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -äthyltetrahydrofuran,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ , farblose, sehr bewegliche Fl. von starkem, wenig angenehmem Geruch, Kp. 117—118°, unl. in Wasser.



B. heterocyclischer N-haltiger Ringe aus den  $\gamma$ -Chlorketonen. Beim Erhitzen des  $\gamma$ -Chlor-n-butyläthylketons mit alkoh.  $\text{NH}_3$  am Rückflußkühler entsteht lediglich ein Trimethylenketon, Kp. 142—143°, aber keine nennenswerte Menge von cyclischen, N-haltigen Prodd. — Mit Hydroxylamin bilden die  $\gamma$ -Chlorketone Alkyldihydroorthoxazine (I), II. in W., I. in konz. Mineralsäuren, bilden kristallisierte Pikrolonate, reagieren mit  $\text{CH}_3\text{J}$ , Phenylisocyanat und Benzolsulfochlorid, indessen sind die Derivate ölige Prodd. Zur Erklärung der basischen Eigenschaften dieser Körper nimmt Vf. an, daß sie die tautomere Form der Alkyldihydroisoxazine (II.) besitzen. Von den Oxypropylderivaten (III.) unterscheiden sie sich dadurch, daß sie keine Metallverb. bilden.

Methyl-6-äthyl-3-dihydro-5,6-orthoxazin (Methyl-6-äthyl-3-dihydro-5,6-isoxazin),  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}$ , aus Hydroxylamin und  $\gamma$ -Chlor-n-butyläthylketon in konz., alkoh. Lsg. am Rückflußkühler, farblose, bewegliche Fl. von eigenartigem, etwas an Acetamid

erinnerndem Geruch, Kp.<sub>13</sub> 118—119°, färbt sich am Licht gelb, ll. in W., reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte, FEHLINGSche Lsg. in der Hitze, gibt die Fichtenspankr., D.<sup>25</sup><sub>4</sub>, 0,9893, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,49394, Mol.-Refr. 37,36, ber. für ein echtes Oxim 38,46, für die Formel I. 36,80, für die Formel II. 37,10, mol. Dispersion 0,76, ber. für die Formel II. 0,71. Pikrolonat, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, lebhaft gelbes, aus rotbraunen Prismen bestehendes Pulver, F. 148° (Hg-Bad). —  $\gamma$ -Chlor-n.-butyläthylketoxim, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>ONCl, aus dem Keton und Hydroxylamin in wss. Lsg. in der Kälte, in W. unl., nicht unzers. sd. Öl, welches beim Kochen mit alkoh. Pyridinlsg. am Rückflußkühler in das obige Methyläthyl-dihydroisoxazin übergeht. — *Äthyl-3-dihydro-5,6-orthoxazin* (*Äthyl-3-dihydro-5,6-isoxazin*), C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON, aus  $\gamma$ -Chlorpropyläthylketon und Hydroxylamin in konz. alkoh. Lsg., am Rückflußkühler, nahezu farblose, sich allmählich dunkelrotbraun färbende Fl., Kp.<sub>13</sub> 130—131°, gleicht im übrigen dem vorhergehenden Homologen.

Hydrazinhydrat bildet mit den  $\gamma$ -Chlorketonen bei gewöhnlicher Temp. *Tetrahydropyridazine* (IV.), Basen, welche mit HCl, Isocyansäure und Benzoylchlorid reagieren, sofort 5%ig., wss. KMnO<sub>4</sub>-Lsg., sehr unvollständig dagegen ammoniakalische Silberlsg. reduzieren, auf sd. FEHLINGSche Lsg. aber nicht einwirken, in W. trübe l. sind, und sich nicht auf alkalimetrischem Wege titrieren lassen. Die Pikrate und Chlorplatinate sind sehr zers. und nicht in krystallinischer Form erhältlich. Die Konstitution dieser Verbb. ergibt sich daraus, daß das Einwirkungsprod. von Isocyansäure auf Äthyl-3-tetrahydropyridazin (V.) identisch ist mit dem Prod., welches man durch Ringschluß mittels Pyridin aus dem Semicarbazon des  $\gamma$ -Chlorpropyläthylketons erhält. — *Methyl-6-äthyl-3-tetrahydropyridazin*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, aus Hydrazinhydrat und  $\gamma$ -Chlor-n.-butyläthylketon, blaßgelbliche, bewegliche Fl. von starkem, durchdringendem Geruch, Kp.<sub>11</sub> 77,5—78°, färbt sich an der Luft rasch dunkelgelb, ll. in W., l. in Mineralsäuren unter starker Wärmeentwicklung. C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>·HCl, weißes, sehr hygroskopisches, lichtempfindliches Krystallpulver aus h. Aceton, F. 117°. Benzoat, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, schwach gefärbte Prismen aus Pae., F. 56°, ll. in A., Ä., Bzl., h. Aceton. — *Äthyl-3-tetrahydropyridazin*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus Hydrazinhydrat u.  $\gamma$ -Chlorpropyläthylketon, farblose, leicht bewegliche, sich rasch dunkelgelb bis braun färbende Fl., Kp.<sub>13</sub> 77°, l. unter Wärmeentw. in den konz. Mineralsäuren. Benzoat, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, nahezu farblose Fl., Kp.<sub>12,5</sub> 202° ohne Zers. Carbamyl-1-äthyl-3-tetrahydropyridazin, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub> (V.), aus der mit HCl neutralisierten Base u. Kaliumcyanat, durchscheinende, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende, an der Luft verwitternde Prismen aus W., F. 81° bei langsamem Erhitzen, identisch mit den durch Ringschluß des Semicarbazons des  $\gamma$ -Chlorpropyläthylketons mittels Pyridin erhältlichen Produkt.

Durch Erhitzen der  $\gamma$ -Chlorketone mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. erhält man die korrespondierenden *N-Phenyltetrahydropyridazine*, unl. in W., l. in Mineralsäuren, bilden mit Phenylisocyanat krystallinische Derivate, dürften also die tautomere Formel VI. besitzen. — *Phenyl-1-äthyl-3-methyl-6-tetrahydropyridazin*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, aus  $\gamma$ -Chlor-n.-butyläthylketon und Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. am Rückflußkühler, weißes, sich am Licht und an der Luft veränderndes Krystallpulver aus k. Ä., F. 80°, Kp.<sub>11</sub> 205—207°, besitzt einen an Acetamid und Phenylhydrazin erinnernden Geruch, swl. in k. Ä., ll. in A. und Aceton, Phenyl-1-phenylcarbamyl-2-methyl-6-äthyl-3-tetrahydropyridazin, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>3</sub>, weiße Blättchen aus A., F. 152 bis 153°, ll. in Aceton, wl. in A., Ä., Bzl., Chlf. — *Phenyl-1-äthyl-3-tetrahydropyridazin*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, aus  $\gamma$ -Chlorpropyläthylketon u. Phenylhydrazin, weißes, sehr licht- und luftempfindliches Krystallpulver aus Ä. + Pae., F. 77—78°, Kp.<sub>16</sub> 212—214°. Phenyl-1-phenylcarbamyl-2-äthyl-3-tetrahydropyridazin, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>, schwach bräunlich gefärbte Nadeln aus h. A., F. 158°, fast unl. in k. A. und Aceton, wl. in Bzl. und Chlf. (Ann. Chim. [9] 2. 403—65. Nov.-Dez. 1914.)

Lloyd C. Daniels, *Cuprosalze von Sauerstoffsäuren und eine neue Methode zur Herstellung von Cuprosalzen*. Cuprooxalat,  $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . In eine h. Lsg. von überschüssiger Oxalsäure wird  $\text{Cu}_2\text{S}$  gegeben; der Nd. geht von Hellrot in Braun über, durch Erwärmen geht der schwerfiltrierbare Nd. in einen härteren Zustand über.  $\text{HCl}$  (1 : 2), frei von O, löst die Verb. glatt ohne Färbung auf, wodurch das Fehlen von freiem Cu, sowie von Cuprisalzen erwiesen ist. In konz. Ammoniak ist die Verb. mit intensiv blauer Farbe l. Warme, verd. (1 : 15)  $\text{HNO}_3$  in kleinen Mengen zers. das Salz. Die mit  $\text{HNO}_3$  (konz.) zers. Verb. gibt in wss. Lsg. keine Rk. auf Schwefel. Kalte, verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  greift das Salz nicht an, beim Erwärmen tritt Zers. in Cu und Cuprioalat ein. Verd.  $\text{HNO}_3$  (1 : 15) oxydiert die Verb. in der Wärme zu  $\text{CuNO}_3$ . Durch Erwärmen des Salzes auf  $95^\circ$  tritt Verfärbung zu einer dunkelgrauen M. ein, mit verd.  $\text{HNO}_3$  wird die ursprüngliche Braunfärbung wieder erhalten. Höher erhitzt, nimmt die Verb. unter Wasserabspaltung grünlich-graue Färbung an u. verflüchtigt sich schließlich fast explosionsartig. Die gleiche Verb. resultiert durch Einw. von  $2\frac{1}{2}$  Teilen Oxalsäure auf 1 Teil  $\text{Cu}_2\text{O}$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1167—71. Mai. [19/3.] Lexington, State Univ. of Kentucky. Chem. Lab.)

STEINHORST.

C. S. Hudson und J. K. Dale, *Ein Vergleich des optischen Drehungsvermögens der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen gewisser acetylierter Derivate der Glucose*. Die Verss. von BEHREND u. ROTH (LIEBIGS Ann. 331. 369; C. 1904. I. 1555) u. BEHREND (LIEBIGS Ann. 353. 109; C. 1907. I. 1535) zur Herst. der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen des *Glucosepentaacetats* sind wiederholt. Die Acetylierung der Glucose kann auch bei  $0^\circ$  durch eine Lsg. von Zinkchlorid in Essigsäureanhydrid erreicht werden. 4 g geschm.  $\text{ZnCl}_2$  in 40 g Essigsäureanhydrid werden bei  $0^\circ$  langsam mit 10 g  $\alpha$ -Glucose versetzt und 5 Stdn. bei  $0^\circ$  geschüttelt. 2,85 g Zucker bleiben ungelöst. Durch Eingießen in W. resultieren 7,15 g trockenes Pentaacetat mit der spezifischen Drehung von  $92^\circ$  in Bzl. Durch Chlf.-Extraktion des sauren W. resultieren durch Eingießen von W. 3,64 g Acetat mit der Drehung von  $86^\circ$ . Durch Chlf.-Extraktion des zweiten W. resultieren noch 2,26 g eines viscosen Sirups. Da die spezifische Drehung des  $\alpha$ -Glucosepentaacetats in Bzl.  $96,7^\circ$  beträgt, die der  $\beta$ -Modifikation nur  $2,7^\circ$ , so folgt, daß in der Hauptsache die  $\alpha$ -Form gebildet ist. Durch Verlängerung der Reaktionsdauer auf 45 Stdn. wird der verwendete Zucker bis auf 0,33 g acetyliert, die Drehung des gebildeten Acetats beträgt nur  $78^\circ$ , woraus folgt, daß ein Teil der  $\alpha$ -Form in die  $\beta$ -Form umgewandelt ist. Geht man von der  $\beta$ -Glucose aus, so resultiert in 5 Stdn. ein Acetat der Drehung  $8,7^\circ$ , durch 24-stdg. Rk. wird ein Teil der  $\beta$ -Form in die  $\alpha$ -Form umgewandelt. Durch RekrySTALLISATION aus A., bis die Drehung konstant ist, wird eine Reindarst. des  $\alpha$ -, bzw.  $\beta$ -Acetats erreicht. Die Verss. bestätigen die mit Pyridin als Katalysator erhaltenen Resultate von BEHREND (l. c.). Der F. der  $\alpha$ -Pentaacetyl-*d*-glucose ist zu  $112$ — $113^\circ$  (korr.) gefunden, der der  $\beta$ -Pentaacetyl-*d*-glucose zu  $132^\circ$  (korr.). —  $\alpha$ -Tetraacetylmethylglucosid vom F.  $100$ — $101^\circ$  (korr.) u.  $\beta$ -Tetraacetylmethylglucosid vom F.  $104$ — $105^\circ$  (korr.) sind nach den Angaben von KOENIGS und KNORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 970; C. 1901. I. 1095) hergestellt. Das Verf. zur Herst. der  $\beta$ -Form ist etwas abgeändert. 25 g  $\beta$ -Bromacetylglucose werden in 200 cem Methylalkohol mit 12,5 g  $\text{AgNO}_3$  in 50 cem W. + 200 cem Methylalkohol versetzt. Das mit  $\text{H}_2\text{S}$  behandelte Filtrat wird mit  $\text{BaCO}_3$  versetzt. Der durch Einengen aus dem Filtrat erhaltene Sirup gibt in der Kälte die  $\beta$ -Verb., die aus Methylalkohol bis zur Drehungskonstanz umkrystallisiert wird. Aus einer dem Original beigegebenen Tabelle sind die Drehungen der genannten vier Acetylverb. in verschiedenen Lösungsmitteln ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1264—70.)



Mai. [5/3.] Washington. United States Dept. of Agriculture, Carbohydrat Lab. and Princeton Univ. Lab. of Physical Chem.) STEINHORST.

C. S. Hudson und J. M. Johnson, *Die isomeren Octoacetate der Lactose*. 400 g Essigsäureanhydrid werden zum Sieden erhitzt und mit 25 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt, sowie nach und nach mit 100 g *Handelsmilchzucker* (in der Hauptsache aus dem Monohydrat der  $\alpha$ -Lactose bestehend). Die Rk. verläuft unter starker Erwärmung ohne äußeres Erhitzen sehr lebhaft. Nach vollständigem Lösen der Lactose wird noch 10 Minuten gekocht und in viel W. gegossen. Nach mehrfachem Durchrühren mit W. erhält man eine feste M., nach Ätherextraktion wird die M. aus A. umkrystallisiert. Aus Chlf. + A. oder Ä., sowie Bzl. + Ä. ebenfalls umkrystallisierbar. Der F. des  $\beta$ -Octoacetats,  $C_{12}H_{14}O_{11}(CH_3CO)_8$ , wurde zu 90° gefunden, die Schmelze ist äußerst viscos, weshalb die genaue Best. des F. ziemlich schwierig ist.  $[\alpha]_D^{20} = -4,70^\circ$  (10,3644 g Substanz in 100 ccm Chlf. im 40 cm-Rohr). — Das  $\beta$ -Octoacetat wird durch Lösen in Essigsäureanhydrid und Zusatz von  $ZnCl_2$  in die  $\alpha$ -Form umgewandelt. 50 g der bei 90° schmelzenden Form löst man in 250 ccm Essigsäureanhydrid und fügt 5 g geschmolzenes  $ZnCl_2$  hinzu, nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen auf dem Wasserbade wird in viel W. gegossen. Durch Ätherextraktion und Verdunsten des Ä. resultiert eine aus A. umkrystallisierbare Krystallmasse, F. 152°. Feine, filzige Nadeln, leichter l. in Ä. u. A. als das Ausgangsmaterial, gleich diesem sl. in Chlf., Bzl. u. Essigäther, sowie wl. in W. und fast unl. in PAe. In kleineren Mengen resultiert die  $\alpha$ -Form auch durch Acetylieren von Lactose mit Essigsäureanhydrid u. wasserfreiem Natriumacetat, und ist die Verb. in diesem Falle in dem Ätherextrakt der Krystalle der  $\beta$ -Form enthalten.  $[\alpha]_D^{20} = +53,62^\circ$  (7,8560 g Substanz in 100 ccm Chlf. im 40 cm-Rohr). Gleichgewichtsbest. ergaben 81–86% der  $\alpha$ -Form in Gemischen in Essigsäureanhydrid. Die  $\beta$ -Form (5 g) gibt in Essigsäureanhydrid (7 ccm) mit HBr (7 ccm mit HBr gesättigter Eg.) *Heptaacetylbrmolactose* vom F. 139–141° u. der spez. Drehung  $+105^\circ$  in Chlf. Die gleiche Verb. resultiert aus der neuen  $\alpha$ -Modifikation, und ist das erhaltene Prod. mit dem von FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2530; C. 1910. II. 1456) beschriebenen identisch. Das Molekulargewicht des neuen Octoacetats wurde zu 692 gefunden, Theorie 678. Die beiden beschriebenen Octoacetate stellen Derivate der bekannten  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Formen der Lactose dar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1270–75. Mai. [5/3.] Washington. United States Dept. of Agriculture, Bureau of Chem. Carbohydrate Lab.) STEINHORST.

C. S. Hudson und J. M. Johnson, *Die isomeren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Octoacetate der Maltose und Cellobiose*.  $\beta$ -Maltoseoctoacetat. B. aus reiner Maltose mittels der LIEBERMANN'schen Methode. F. 159–160° (korr.)  $[\alpha]_D^{20} + 122,77^\circ$  (5,01 g in 100 ccm Chlf., 40 cm-Rohr). —  $\alpha$ -Maltoseoctoacetat resultiert durch Erwärmen von 100 g  $\beta$ -Maltoseoctoacetat in 250 ccm Essigsäureanhydrid mit 5 g  $ZnCl_2$  für 11 Minuten. Die Lsg. wird in W. gegeben und so lange mit neuem W. behandelt, bis die viscoso M. hart wird. Aus wenig A. nach sehr langem Stehen Krystalle vom F. 125° (korr.),  $[\alpha]_D^{20} + 62,59^\circ$  (5,09 g in 100 ccm Chlf., 40 cm-Rohr). —  $\alpha$ -Cellobioseoctoacetat, F. 229,5°,  $[\alpha]_D^{20} = +41,95^\circ$  (9,85 g Substanz in 100 ccm Chlf. 40 cm-Rohr), durch Verseifen des  $\alpha$ -Acetats und Acetylieren der freien  $\alpha$ -Cellobiose resultiert  $\beta$ -Cellobioseoctoacetat vom F. 202° (korr.),  $[\alpha]_D^{20} = -14,48^\circ$  (10,88 g Substanz in 100 ccm Chlf., 40 cm-Rohr). Die  $\beta$ -Form gibt durch Erwärmen mit wenig  $ZnCl_2$  in Essigsäureanhydrid die  $\alpha$ -Form von den oben beschriebenen Eigenschaften. Die Differenz zwischen den molekularen Drehungen des  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Glucosepentaacetats in Chlf.-Lsg. stimmt mit der Differenz für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Lactoseoctoacetate überein. In Chlf.-Lsg. drehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Lactoseoctoacetate  $+53^\circ$ , bezw.  $-4^\circ$ , Differenz  $57^\circ$ ,

$\alpha$ - und  $\beta$ -Maltoseoctoacetate drehen  $+122^\circ$ , bezw.  $+63^\circ$ , Differenz  $59^\circ$ ,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cellobioseoctoacetate drehen  $+41^\circ$ , bezw.  $-15^\circ$ , Differenz  $56^\circ$ . Die erhaltenen Differenzen stimmen gut überein mit dem Wert der aus der beobachteten Differenz zwischen den Drehungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucosepentaacetate ( $+102^\circ$ , bezw.  $+4^\circ$ ) berechnet werden kann. Die spez. Rotationsdifferenz beträgt  $98^\circ$  und das Mol.-Gew. 390, im Vergleich mit 678 für die Bioseoctoacetate wird die berechnete Differenz für die letzteren  $98 \times (390/678) = 56^\circ$ . Der Wert dieser Differenz ist ein Maß des Drehungsvermögens jenes endständigen asymmetrischen C-Atoms, welches allen acetylierten Aldosezuckern gemeinsam ist. Die nahe numerische Übereinstimmung, unter den vier acetylierten hier beschriebenen Zuckern, kann so interpretiert werden, daß die Strukturunterschiede der einzelnen Zucker das Drehungsvermögen des endständigen asymmetrischen C-Atoms nicht wesentlich beeinflussen. Möglicherweise beruht diese Erscheinung auf der Tatsache, daß die drei Biosen Derivate der Glucose sind, und ein Teil ihrer Struktur diesem Zucker gemeinsam ist. Die Unters. über die isomeren *Galaktosepentaacetate* vom F.  $142^\circ$ , bezw.  $96^\circ$ , sowie das erwartete isomere *Xylosetetraacetat* vom F.  $59^\circ$  u.  $[\alpha]_D^{20} = +88^\circ$  in Chlf. sind noch nicht abgeschlossen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1276–80. Mai [12/3.] Washington. United States Dept. of Agriculture, Bureau of Chem., Carbohydrat Lab.)

STEINHORST.

C. S. Hudson und J. K. Dale, *Die isomeren Pentaacetate der Mannose.  $\beta$ -Mannosepentaacetat*. B. durch Acetylieren von  $\beta$ -Mannose mit Essigsäureanhydrid u.  $ZnCl_2$  bei  $0^\circ$ , F.  $117-118^\circ$  (korr.),  $[\alpha]_D^{20} = -25,3^\circ$  (2,1073 g Substanz in 25 ccm Chlf. 20 cm-Rohr). —  *$\alpha$ -Mannosepentaacetat*. B. aus der  $\beta$ -Form (20 g) durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (30 ccm) in Ggw. von  $ZnCl_2$  (1 g). Aus W. F.  $64^\circ$  (korr.)  $[\alpha]_D^{20} = +54,9^\circ$  (0,9197 g  $\alpha$ -Verb. in 25 ccm Chlf., 20 cm-Rohr). (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1280–82. Mai [12/3.] Washington. United States Dept. of Agriculture, Bur. of Chem. Carbohydrate Lab.)

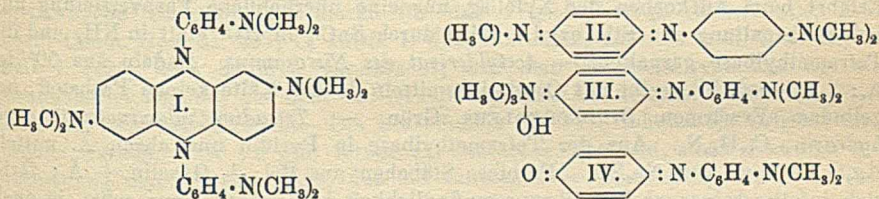
STEINHORST.

C. S. Hudson und D. H. Brauns, *Krystallinisches  $d$ -Fructosepentaacetat*. 40 g sehr reine rekrystallisierte *d*-Fructose wird in 240 ccm Essigsäureanhydrid mit 10 ccm  $H_2SO_4$  (konz.) in eine Kältemischung gestellt. Nach 1 Stde. wird mit Eiswasser versetzt, neutralisiert und filtriert, der Nd. wird auf dem Filter mit Chlf. gewaschen und das Filtrat mit Chlf. extrahiert. Die eingeengte Lsg. wird durch Luftstrom völlig von Chlf. befreit, nach gutem Trocknen im Exsiccator beginnt Ausscheidung von Krystallen des *d*-Fructosepentaacetats,  $C_6H_7O(C_2H_5O_2)_5$ . Aus Ä. farblose, geruchlose Krystalle von bitterem Geschmack vom F.  $103-109^\circ$   $[\alpha]_D^{20} = -120,9^\circ$  (2,5 g Substanz in 50 ccm Chlf., 20 cm-Rohr). Wl. in k. W., unl. in PÄe. und ll. in Bzl., Chlf., Ä. und A. Die Löslichkeit in Ä. und A. ist größer als die des Fructosetraacetats. Bei  $0^\circ$  wird das Pentaacetat leicht durch  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH verseift. Aus Bzl. krystallisiert die Verb. mit 1 Mol. Krystallbenzol, F.  $90^\circ$ . Bzl. wird leicht wieder abgespalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1283–85. Mai [12/3.] Washington. United States Dept. of Agriculture, Bur. of Chem. Carbohydrate Lab.)

STEINHORST.

Heinrich Wieland, *Ein neuer Beitrag zur Kenntnis des zweiwertigen Stickstoffs. (XIX. Über tertiäre Hydrazine.)* (18. Mitteil. s. LIEBIGS Ann. 401. 233; C. 1914. I. 135.) Der Vf. hat das *Tetra- $p$ -dimethylaminotetraphenylhydrazin*,  $[(H_3C)_2N \cdot C_6H_4]_2 \cdot N \cdot N \cdot [C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ , dargestellt. Die in festem Zustand farblose Verb. geht unter Dissoziation mit intensiv gelber Farbe in Lösungsmittel, wie Ä., Aceton, Bzl. Der Dissoziationsgrad kann durch Molekulargewichtsbest. festgestellt werden. In Bzl. ist das Hydrazin zu 10%, in Nitrobenzol zu 21% in die freien Radikale des Bidi-

methylaminodiphenylstickstoffs,  $[(H_3C)_2N \cdot C_6H_4]_2N$ , gespalten. Die Eigenschaften des neuen Diarylstickstoffes und seines Hydrazons sind zum großen Teil die der früher untersuchten, analogen Verbb., zum Teil neue, durch den basischen Charakter bedingte Rkk. Stickoxyd addiert sich zum Tetramethyldiaminodiphenylnitrosamin,  $[(H_3C)_2N \cdot C_6H_4]_2N \cdot NO$ . Triphenylmethyl gibt das Additionsprod.  $(C_6H_5)_3C \cdot N[(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)]_2$ . In Lsg. wird das Hydrazin ziemlich rasch zers., und zwar wird das darin enthaltene Radikal davon betroffen. Die Prodd. der Selbstzeretzung sind das sekundäre Amin,  $[(H_3C)_2N \cdot C_6H_4]_2NH$ , und das Perazin (I). Neben der Selbstzeretzung des Radikals geht in geringerem Umfang eine zweite Rk. her, die zu einem Indamin von der Formel II. führt, dessen Konstitution durch Hydrierung zur Leukobase sichergestellt ist. Während der neue Diarylstickstoff gegen Sauerstoff kaum empfindlich zu sein scheint, wird er von Oxydationsmitteln, wie  $Ag_2O$ , unter B. des obigen Indamins angegriffen. Gegen W. ist das Tetradimethylaminotetraphenylhydrazin sehr empfindlich. Bei dieser Rk. entstehen Tetraphenyldiaminodiphenylamin und die chinoide quartäre Imoniumbase III. (Farbbase des BINDSCHEDLERSCHEN Grüns.) Die Farbbase spaltet sich rasch in Phenolblau (IV.) und Dimethylamin, augenblicklich in Ggw. von Alkalien. Das neue Hydrazin gibt im Gegensatz zu den bisher untersuchten Tetraarylhydrazinen Salze. Es löst sich in verd. SS. ohne Färbung auf. Auch bei Ausschluß von W., z. B. in äth. Lsg., erhält man das n., farblose Salz. Die Salzbildung bewirkt einen festeren Zusammenhalt der Hydrazinstickstoffe; eine Dissoziation wie beim freien Hydrazin tritt nicht mehr ein, selbst durch Reduktionsmittel ist die Bindung schwer zu zerreißen.



Die Oxydation des p-Tetramethyldiaminodiphenylamins. Oxydiert man diese Base in Ggw. von Alkalien, z. B. mit rotem Blutlaugensalz, so erhält man unter Abspaltung von Dimethylamin glatt Phenolblau. Für diese Rk. gibt es zwei Erklärungen. 1. Es entsteht, analog den Verhältnissen in saurer Lsg. die chinoide Farbbase, die in Dimethylamin u. Phenolblau zerfällt, oder 2. der Wasserstoff wird von der Iminogruppe fortgenommen; der entstandene Diarylstickstoff erleidet durch das Alkali die obige Veränderung. Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten läßt sich nicht treffen. Wesentlich anders ist die Wrkg. neutraler Oxydationsmittel auf die in indifferenten Mitteln gelöste Base. Beim Schütteln ihrer Ätherlsg. mit  $Ag_2O$ ,  $PbO_2$ ,  $HgO$  färbt sich diese intensiv kirschrot. Diese rote Substanz ist das oben erwähnte Trimethylindamin (II.), das ein direktes Oxydationsprod. der Tetramethylbase ist und sich nicht über die Phase des Diarylstickstoffs bildet. Neben diesem Farbstoff entsteht in reichlicher Menge das Tetradimethylaminotetraphenylhydrazin, das sich aber aus der Lsg. als solches nicht isolieren läßt. Seine Anwesenheit wird einerseits dadurch bewiesen, daß die fertig oxydierte Lsg. beim Einleiten von Stickoxyd das Tetramethyldiaminodiphenylnitrosamin liefert, das durch Anlagerung von NO an das Radikal des dissoziierten Hydrazins entsteht, und andererseits dadurch, daß die rote Oxydationslsg. mit Wasserstoff und Palladiumschwarz unter Entfärbung die Tetramethylbase gibt. Tetramethyldiaminodiphenylamin wird auch von anderen Oxydations- u. Dehydrierungsmitteln, als den erwähnten Metalloxyden leicht angegriffen. Es schwärzt ammoniakal. Ag-Lsg. sofort. Palladiumschwarz, mit oder ohne Sauerstoff, rötet die farblose

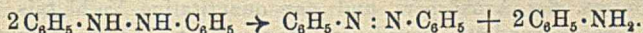
Ätherlsg. sofort; ebenso wirkt Chinon. Die Autoxydation wird durch das Licht außerordentlich beschleunigt. Im Sonnenlicht erhält man schon nach wenigen Minuten die tiefrote Lsg. des Indamins. Hierbei ist das Hydrazin, ebensowenig wie bei der B. des Indamins durch Oxydation mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  das Zwischenprod. Die Beobachtung, daß durch Pyridin die Oxydationskraft des Silberoxyds so gesteigert wird, daß die Umsetzung bei sehr tiefer Temp. in sehr kurzer Zeit zu Ende geführt werden kann, führte dann zur Darst. des Hydrazins.

*Bindschedlers Grün* (BINDSCHEDLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 866). Man reduziert salzsaures *p*-Nitrosodimethylanilin mit Zinkstaub und überschüssiger HCl, gibt zu der erhaltenen Lsg. Dimethylanilin und oxydiert mit einer konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Der Farbstoff kristallisiert aus der Lsg. in glänzenden grünen Blättern. Er ist nicht mit dem von BINDSCHEDLER beschriebenen identisch; er ist in W. viel leichter l. als dieser, zeigt auch nicht den Kupferglanz des BINDSCHEDLERSCHEN Präparates. Beim Stehen scheidet die konz. wss. Lsg. das in festem Zustande rote Doppelsalz aus. Die Lsgg. beider Salze besitzen identische Farbe. Es liegt in dem grünen entweder ein saures Salz oder eine zweite Modifikation des n. Zinkdoppelsalzes vor. — *p*-Tetramethyldiaminodiphenylamin. Aus dem Farbstoff mittels Natriumhydrosulfit in NaOH und  $\text{NH}_3$ . Farblose Blätter aus Lg., F. 121°. — *Nitrosamin*  $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}\cdot\text{NO}$ . Beim Einleiten von Stickoxyd in die Lsg., die man beim Schütteln der Tetramethylbase in Ä. mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  erhält, oder beim Hinzufügen von  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. zu der Tetramethylbase in Eg. Feuergelbe Nadeln aus A., F. 155° (Zers.), beginnt bei 148° sich zu zers., meist wl. außer in Bzl. und Chlf. Erfährt beim Aufkochen der Xylollsg. nur eine unerhebliche Farbvertiefung und keine Abspaltung von Stickoxyd. Wird durch  $\text{SnCl}_2$  in HCl glatt in  $\text{NH}_3$  und die Tetramethylbase gespalten. — *Acetylderivat des Nitrosamins*. Nadeln aus 50%ig. A.; l. in verd. SS.; gibt mit Oxydationsmitteln in der Kälte keinen Farbstoff, bei gelindem Erwärmen BINDSCHEDLERS Grün. — *Tetradimethylaminotetraphenylhydrazin*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_6$ . Aus der Tetramethylbase in Pyridin und absol. Ä. mittels  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Ggw. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Farblose Stäbchen aus Bzl. + Gasolin + Ä.; färbt sich infolge seiner großen Wasserempfindlichkeit bald leicht blau; schm. je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 74–76° zu einer dunkelroten Fl., ll. in Bzl., Nitrobenzol, A., Pyridin, Chlf., zl. in Aceton, weniger l. in Ä., swl. in PAe. Die Lsgg. in Bzl., Ä., Aceton und Pyridin sind im ersten Augenblick rein und intensiv gelb, die in Nitrobenzol rot. Die gelben Lsgg. nehmen eine rote Farbe an, die bei längerem Stehen an Intensität zunimmt. In Sonnenlicht findet diese Veränderung sofort statt, der Diarylstickstoff, der die gelbe Farbe verursacht, ist also sehr lichtempfindlich. Die rote Substanz ist Trimethylindamin (Methyldimethylaminophenylchinondiimin). Es entsteht sofort beim Erwärmen der Lsgg. des Hydrazins. Das feste Hydrazin ist nur kurze Zeit haltbar. Wie bei den anderen Tetraarylhiazinen wächst auch bei dem vorliegenden Hydrazin die Dissoziation in Diarylstickstoff mit steigender Temp. und ist abhängig von der Natur des Lösungsmittels. Entsprechend dem „colorimetrischen Verdünnungsgesetz“ von PICCARD zeigt bei gleicher gelöster Substanzmenge die verdünntere von zwei Lsgg. die dunklere Färbung. Die Dissoziation des Hydrazins in den Diarylstickstoff verläuft mit verhältnismäßig geringer Geschwindigkeit. Das Hydrazin erfährt in seinen Lsgg. eine ziemlich rasche Veränderung. Es ist das Dissoziationsprod., der Diarylstickstoff, der davon betroffen wird, denn die Zers. ist dem Grade der Dissoziation proportional. Ätherlsgg. enthalten noch nach 2 Tagen geringe Mengen Hydrazin. Bzl.-Lsgg. sind nach 24 Stunden, Nitrobenzollsg. schon nach 12 Stunden vollständig zers. Die Zersetzungsprodd. sind das Tetramethyldiaminodiphenylamin und das noch nicht näher untersuchte Perazin I (gelbes Pulver aus Bzl. + A.). In geringer Menge entsteht auch das eingangs erwähnte rote Chinondiiminderivat,

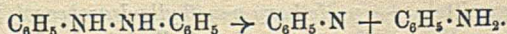
das das Hauptprod. der Oxydation mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  bildet. Beim Einleiten von Stickoxyd in die äth. Lsg. des Hydrazins entsteht das Tetramethyldiaminodiphenylnitrosamin. Schüttelt man aber 4 Stdn. lang mit der 10-fachen Menge  $\text{Ag}_2\text{O}$ , so gewinnt man mit Stickoxyd das später zu beschreibende Binitrosamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Bei der Reduktion des Hydrazins mit Zinkstaub und verd.  $\text{HCl}$  wird die Tetramethylbase zurückgebildet. — *Triphenylmethyltetramethyldiaminodiphenylamin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{N}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ . Aus dem Hydrazin und Triphenylmethyl in Bzl. im Kohlensäurestrom. Keilförmige Krystalle aus Bzl. + A., färbt sich von  $120^\circ$  an, schm. bei  $157^\circ$  zu einer roten Fl.; ll. in Bzl., Chlf., wl. in Ä., A., unl. in PAe. Wird von verd.  $\text{HCl}$  zunächst gelöst, dann aber in Triphenylcarbinol und das Chlorhydrat der Tetramethylbase gespalten. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst unter B. von Triphenylcarbinol. Die Lsgg. des Additionsprod. z. B. in Bzl. oder Xylol färben sich beim Stehen oder Erwärmen unter B. des Trimethylindamins intensiv rot. Auch die große Lichtempfindlichkeit ist vorhanden. Diese Rkk. zeigen, daß das Additionsprod. schon bei tiefer Temp. z. T. in die Bestandteile dissoziiert ist. — Zur Berichtigung differierender Angaben in der Literatur teilt der Vf. mit, daß reines *Phenolblau* bei  $162^\circ$  schm. Am besten erhält man es aus BINDSCHEDLERS Grün mit Alkalien (MÖHLAU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2855\* und kristallisiert es aus Lg. um, in dem es zwl. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1078—95. 26/6. [9/6.]. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

Heinrich Wieland, *Einige Notizen über Triphenylmethyl*. Das SCHMIDLIN-SCHLENKSche Darstellungsverfahren für das *Triphenylmethyl* (SCHMIDLIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 423; C. 1908. I. 842; SCHLENK, LIEBIGS Ann. 372. 17; C. 1910. I. 1428) wird dadurch vereinfacht, daß man an Stelle von Bzl. Lg. als Lösungsmittel benutzt, aus dem das Hexaphenyläthan in der Kälte schön kristallisiert und rein herauskommt. Die Einzelheiten des Verf. müssen im Original eingesehen werden. Der Vf. gibt ferner ein einfaches Verf. an, nach dem sich die Erscheinung demonstrieren läßt, daß mit zunehmender Verdünnung auch die Dissoziation des farblosen Hexaphenyläthans in gelbes Triphenylmethyl zunimmt (PICCARDS colorimetrisches Verdünnungsgesetz). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1096 bis 1097. 26/6. [9/6.]. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

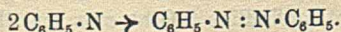
Heinrich Wieland, *Zur Frage nach dem intermediären Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen.* Der Zerfall aromatischer Hydrazoverbindungen. Wie A. W. HOFMANN gezeigt hat, zersetzt sich Hydrazobenzol beim Erhitzen über seinen F. in Azobenzol und Anilin:



Dieser Vorgang ist bisher allgemein so gedeutet worden, daß dabei 1 Mol. Hydrazobenzol Wasserstoff abspalte, u. daß dieser atomare Wasserstoff ein zweites Molekül in 2 Moleküle Anilin zerlege (vgl. dazu WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 492; C. 1912. I. 993; TANATAR, Ztschr. f. phys. Ch. 41. 37; C. 1902. II. 183). In Gegensatz hierzu nehmen STIEGLITZ und CURME (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 911; C. 1913. I. 1760; CURME, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1143; C. 1913. II. 1388) auf Grund kinetischer Verss. an, daß bei der Selbstzersetzung des Hydrazobenzols vorübergehend ein freies Radikal mit einwertigem Stickstoff durch eine Dissoziation auftrete, die gleichzeitig das Anilin liefere:



Aus dem Radikal  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}$  soll durch Polymerisation das Azobenzol entstehen:



Die Theorie von STIEGLITZ und CURME steht im Widerspruch mit den Erfahrungen, die der Vf. auf dem Gebiet der aromatischen Hydrazine gemacht hat; nach diesen ist eine Radikaldissoziation bei dem nur zweifach phenylsubstituierten Hydrazin (Hydrazobenzol) ausgeschlossen. In einer kritischen Besprechung der Verss. von STIEGLITZ und CURME kommt der Vf. zu dem Schluß, daß die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen sich für beide Auffassungen gleich gut verwerten lassen und darum keine Entscheidung bringen können. Diese muß sich mit rein chemischen Mitteln treffen lassen. Unterwirft man an Stelle des Hydrobenzols einen nicht symmetrisch substituierten Hydrazokörper, z. B. Methylhydrazobenzol, der Selbstersetzung, so entstehen zwei Basen. Es ist nun zu erwarten, daß diese, wenn die Theorie von STIEGLITZ und CURME richtig ist, nicht in äquimolekularem Verhältnisse auftreten werden, wie dies die von dem Vf. vertretene Theorie verlangt. Kann also in mehreren Fällen bewiesen werden, daß unsymmetrische Hydrazobenzole die beiden Amine in einem von dem äquimolekularen abweichenden Verhältnisse produzieren, so besteht die Theorie von STIEGLITZ und CURME zu Recht, der Nachweis ihres stets äquivalenten Auftretens entscheidet zugunsten der anderen. Diese Beweisführung findet eine Stütze in der Kontrolle, die sich aus der Zus. des anderen Reaktionsprod., des Azokörpers, ergibt. Nach der Theorie von STIEGLITZ u. CURME müssen sich gleichzeitig u. nebeneinander drei Azokörper bilden können, während nach der entgegenstehenden Theorie nur ein gemischter Azokörper zu erwarten ist. Treten also bei der Zers. asymmetrischer Hydrazobenzole neben den gemischten Azokörpern auch symmetrische auf, so ist damit die Radikaltheorie bewiesen, findet man dagegen ausschließlich den gemischten Azokörper, so ist sie widerlegt. — CURME hat neben Hydrazobenzol und Hydrazotoluol auch *p*-Methylhydrazobenzol untersucht und findet mit Hilfe seiner analytischen Methode, daß die beiden Basen Anilin und Tolidin nicht im äquimolekularen Verhältnis auftreten. Mit dem oder den Azokörpern hat er sich nicht befaßt. Es hat sich nun gezeigt, daß die CURMESchen Angaben über die Ausbeute an den beiden Aminen auf einem experimentellen Irrtum beruhen. Die eingehende Unters. von drei gemischten Hydrazokörpern hat ferner ergeben, daß keinerlei Anhaltspunkte aufzufinden waren, die der Hypothese von STIEGLITZ und CURME recht gegeben hätten, daß vielmehr alles dafür spricht, daß die Selbstersetzung der aromatischen Hydrazoverbb. dem von dem Vf. für wahrscheinlich gehaltenen Reaktionsmechanismus unterworfen sind.

Die Selbstersetzung der Hydrazoverbb. wurde nach den Angaben von STIEGLITZ und CURME durch längeres Erhitzen in A. im Rohr vorgenommen. Da die kinetische Seite der Rk. außerhalb des Interesses stand, und da es sich nur um die genaue Unters. des Azokörpers und das quantitative Verhältnis der beiden primären Aminbasen handelte, wurde so lange erhitzt, bis die Hauptmenge des Hydrazokörpers sicher der Umsetzung verfallen ist. In allen Fällen geht neben der Hauptreaktion, der intermolekularen Spaltung, eine Umlagerung von wahrscheinlich semidinartiger Natur einher. Darauf scheint CURME nicht genügend Rücksicht genommen zu haben. — *p*-Methylhydrazobenzol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  gibt beim Erhitzen mit A. im Rohr auf  $132^\circ$  Anilin u. *p*-Tolidin in äquimolekularen Mengen. Über das Isolierungsverfahren und die Bestimmungsmethode s. näheres im Original. Als Azokörper wird nur das Methylazobenzol erhalten. — *p*-Methoxy-*p*-methylazobenzol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ . Aus *p*-Nitrosotoluol und *p*-Anisidin in sd. A. unter Zugabe von Eg. Orangegelbe Prismen aus A., F.  $110-111^\circ$  nach vorherigem Erweichen, zl. in organischen Lösungsmitteln. — *p*-Methoxy-*p*-methylhydrazobenzol,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . Beim Kochen der Azoverb. mit Zinkstaub, konz. wss.  $\text{NH}_3$  u. A. Nadeln, färbt sich von  $85^\circ$  an gelb, F.  $95^\circ$ ; l. in Eg. mit gelber Farbe; färbt sich an der Luft gelb und ist lichtempfindlich. Gibt man zu ihrer wss. Lsg. verd. HCl,

so tritt eine tief rotviolette Färbung auf (Autoxydation des durch Umlagerung entstandenen Semidins). Beim Erhitzen mit absol. A. auf  $144^{\circ}$  entsteht als Azokörper nur das oben beschriebene Methoxymethylazobenzol, daneben werden *p*-Toluidin und *p*-Anisidin in äquimolekularen Mengen erhalten. — *p*-Methyl-*p*-chlorazobenzol,  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Beim Kochen von *p*-Nitrosotoluol und *p*-Chloranilin in A. und Eg. Orangegelbe Blätter aus A., beginnt bei  $149^{\circ}$  zu erweichen, F.  $153^{\circ}$ ; wl. in sd. A. — *p*-Methyl-*p*-chlorhydrazobenzol,  $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Analog dem Methoxymethylhydroazobenzol dargestellt. Nadeln schm. bei  $124^{\circ}$  unter schwacher Gelbfärbung; gegen  $150^{\circ}$  wird die Schmelze rot. Ist gegen Luftsauerstoff weniger empfindlich als die oben beschriebene Hydrazoverb. Bei der Selbsetzerzung in A. bei  $144^{\circ}$  entstehen neben einem aus dem Semidin sich bildenden, blauen Farbstoffe das Methylchlorazobenzol und in äquimolekularen Mengen *p*-Chloranilin und *p*-Toluidin. — Azobenzol-*p*-carbonsäureester,  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Beim Kochen von *p*-Aminobenzoësäureester und Nitrosobenzol mit A. u. Eg. — Hydrazobenzol-*p*-carbonsäureester,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Bei der Reduktion der Azoverb. mittels Zinkstaub und  $NH_3$ . Schm. bei  $110^{\circ}$ . Liefert bei der Selbstzers. in Xylol bei  $160-170^{\circ}$  nur den zuvor erwähnten Azokörper. Das Basenverhältnis kann infolge Fehlens einer geeigneten Methode nicht bestimmt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1098—1112. 26/6. [9/6.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.).

SCHMIDT.

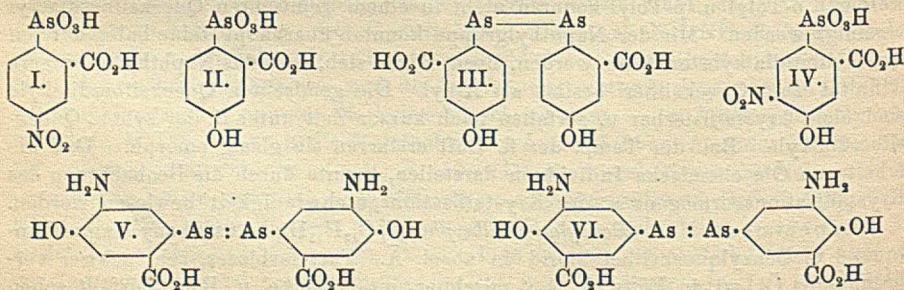
Siegfried Hilpert und Gerhard Grüttner, *Über gemischte Quecksilberdialkyle*. Gemischte Quecksilberdialkyle, bei denen also beide Valenzen des Quecksilbers durch verschiedene Alkylgruppen besetzt sind, konnten bisher in reinem Zustand nicht dargestellt werden, offenbar weil sie sehr empfindlich gegen höhere Temperaturen sind. Die Vf. haben daher die bei niedriger Temp. verlaufende Einw. von Alkylmagnesiumhalogeniden auf Alkylquecksilberhalogenide benutzt. Da das Halogenatom in den Alkylquecksilberhalogeniden ziemlich schwer durch Alkyl ersetzt wird, muß ein Überschuß der Magnesiumverb. angewandt werden. Bei diesen Versuchen zeigte sich nun, daß die Affinität der verschiedenen Alkyle zum Quecksilber große Unterschiede aufweist, so daß es möglich ist, eine Alkylgruppe durch die andere zu verdrängen. Man muß also von einem Alkylquecksilberhalogenid ausgehen, dessen KW-stoffrest größere Affinität zum Quecksilber besitzt, als der an zweiter Stelle einzuführende, vorausgesetzt natürlich, daß der Einfluß des Massenwirkungsgesetzes nicht den der Affinität überwiegt. Es gelang in der Tat, auf diesem Wege gemischte Quecksilberdialkyle darzustellen, wenn jede Temperaturerhöhung vermieden wurde. Es zeigte sich hierbei, daß die Benzylgruppe größere Affinität zum Quecksilber besitzt, als die Phenylgruppe, die Äthylgruppe eine größere als die Phenylgruppe, dagegen eine kleinere als die Benzylgruppe. Die Affinität zum Quecksilber steigt vom Phenyl über Äthyl zum Benzyl. Diese Reihenfolge ist lediglich aus der Fähigkeit der gegenseitigen Verdrängung abgeleitet. Schlüsse auf die sonstige Beständigkeit der Verb. können daraus nicht gezogen werden. *o*-Tolyl u. *p*-Tolyl konnten nicht in einem gemischten Quecksilberdialkyl vereinigt werden. Mit der Naphthylgruppe konnten überhaupt keine halogenfreien Quecksilberdialkyle erhalten werden, doch zeigte sich, daß das Naphthyl geringere Affinität zum Quecksilber besitzt als Äthyl. Die gemischten Quecksilberdialkyle sind nicht krystallisierbar u. zerfallen nach kurzer Zeit unter B. der symm. Quecksilberdialkyle. Bei der Temp. der fl. Luft erstarren sie glasig amorph. Daß die erhaltenen Öle chemische Individuen darstellen, konnte durch die Beobachtung des Krystallisationsvermögens u. der Krystallisationsgeschwindigkeit bewiesen werden.

Experimentelles. *Benzylquecksilberphenyl*,  $C_{13}H_{12}Hg$ . Aus Phenylmagnesiumbromid u. Benzylquecksilberchlorid in absol. Ä. Fast farbloses, sehr schwer verbrennbares Öl, wl. in W. u. k. A.; mischbar mit Ä., PAe. u. Bzl. Zerfällt schon

bei 80° ziemlich rasch in Quecksilber, Dibenzyl und Quecksilberdiphenyl, bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Quecksilberdibenzyl und Quecksilberdiphenyl. *Benzylquecksilberäthyl*,  $C_9H_{12}Hg$ . Aus Äthylmagnesiumbromid und Benzylquecksilberchlorid in absol. Ä. Farbloses Öl. Zerfällt allmählich in Quecksilberdiäthyl u. Quecksilberdibenzyl. *Äthylquecksilberphenyl*,  $C_8H_{10}Hg$ . Aus Phenylmagnesiumbromid u. Äthylquecksilberchlorid in absol. Ä. Farbloses Öl. Zerfällt beim Aufbewahren in Quecksilberdiäthyl u. Quecksilberdiphenyl. *Benzylquecksilber-o-tolyl*,  $C_{14}H_{14}Hg$ . Aus o-Tolylmagnesiumbromid u. Benzylquecksilberbromid. Fast farbloses Öl. Absorbiert lebhaft Jod unter B. von Benzylquecksilberjodid. Zerfällt langsam unter B. der beiden symm. Quecksilberdialkyle, bei 80° ziemlich schnell in Dibenzyl, Quecksilber und Ditolylquecksilber.

*Benzylquecksilberchlorid*. Aus Benzylmagnesiumchlorid und Quecksilberchlorid in absol. Ä. Weiße Blättchen aus Xylol + A. F. 104° (unkorr.). 10 g 99,8%ig. A. lösen bei 25° 0,1453 g. *o-Tolylquecksilbersalze*, Bromid,  $C_7H_7HgBr$ . Aus o-Tolylmagnesiumbromid und Quecksilberbromid in absol. Ä. Nadelchen aus Xylol oder A. F. 168° (unkorr.), sll. in Pyridin und Anilin, daraus durch PAe. gefällt, wl. in k. A., Ä., Chlf., ll. in w. Benzolhomologen. — Jodid,  $C_7H_7HgJ$ . Aus dem Bromid beim Kochen mit KJ in A. Harte Körner oder Prismen aus A. F. 176—177,5° (unkorr.). Löslichkeit wie beim Bromid. — Sulfid,  $C_{14}H_{14}Hg_2S$ . Aus dem Jodid in Pyridin + Ä. mit  $H_2S$  bei -10°. Weißes, namentlich in feuchtem Zustande zersetzliches Pulver, wl. in Pyridin, sonst unl. Zers. sich beim Erhitzen völlig. — *p-Tolylquecksilbersalze*, Bromid. Aus p-Tolylmagnesiumbromid u. Quecksilberbromid in absol. Ä. Nadeln aus Bzl. F. 234—235° (unkorr.) bei raschem Erhitzen. — Jodid,  $C_7H_7HgJ$ . Aus dem Bromid beim Kochen mit KJ in A. Harte Krystalle aus A. F. 217° (unkorr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 906—15. 29/5. [5/5.] Berlin. Anorg. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

P. Karrer, *Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. X. Über ortho-carboxylierte Diaminodioxyarsenobenzol*. (9. Mitteilung; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 305; C. 1915. I. 660.) Die Diazoverb. der Nitroanthranilsäure ( $NH_2 : CO_2H : NO_2 = 1 : 2 : 4$ ) liefert mit Natriumarenit die *2-Carboxy-4-nitro-1-arsinsäure* (I). Diese läßt sich mittels Eisenoxydul zu der Carboxyaminophenylarsinsäure reduzieren, die nicht isoliert, sondern durch Diazotieren und Verkochen in die *2-Carboxy-4-oxyphenylarsinsäure* (II.) übergeführt wird. Da die Abscheidung der letzteren aus der wss. Lsg. infolge ihrer großen Löslichkeit Schwierigkeiten bereitet, wird sie mittels unterphosphoriger S. in das *2,2'-Carboxy-4,4'-arsenophenol* (III.) übergeführt, aus dem sich durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd die Arsinsäure wieder gewinnen läßt. Bei der Nitrierung der Oxyarsinsäure entsteht die *5-Nitro-4-oxy-2-carboxyphenylarsinsäure* (IV.). Diese geht bei der durchgreifenden Reduktion in das *5,5'-Diamino-4,4'-dioxy-2,2'-dicarboxyarsenobenzol* (V.) über, das bei der hydrolytischen Spaltung die von EINHORN (LIEBIGS Ann. 311. 43; C. 1900. II. 184)



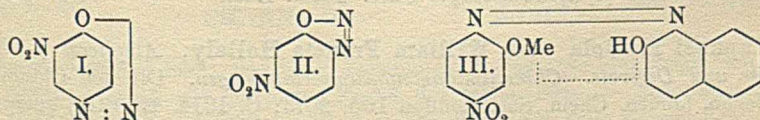


beschriebene 3-Oxy-4-aminobenzoessäure liefert. Die biologische Prüfung des carboxylierten Diaminodioxyarsenobenzols ergibt eine dystherapeutische Wirkung der Carboxylgruppe. Die Dosis toxica beträgt  $\frac{1}{1500}$  g pro 20 g Mausegewicht. Auch bei der aus Salicylarsinsäure in der üblichen Weise durch Nitrieren und nachfolgende Reduktion dargestellten Diaminodioxyarsenobenzoldicarbonsäure von der Formel VI. macht sich der dystherapeutische Einfluß des Carboxyls geltend.

*2-Carboxy-4-nitrophenyl-1-arsinsäure* (I.). Man diazotiert 5-Nitroanthranilsäure in HCl mittels  $\text{NaNO}_2$  bei  $+5^\circ$  u. gibt zu der Diazolsg. eine wss. Natriumarsenitlg. und NaOH. Nadeln aus W., liefert bei der Reduktion mit Hydrosulfit nicht die n. Arsenverb., sondern eine leicht lösliche Verb., wahrscheinlich eine Sulfamin-säure. — *2-Carboxy-4-oxyphenyl-1-arsinsäure* (II.). Man reduziert die Carboxynitrophenylarsinsäure in NaOH mittels einer  $70^\circ$  warmen, wss. Lsg. von  $\text{FeSO}_4$ , diazotiert die hierbei erhaltene Aminoarsinsäure und verkocht die Diazolsg. auf dem Wasserbade. Die so gewonnene Lsg. der Carboxyoxyphenylarsinsäure versetzt man mit unterphosphoriger S. (35%ig.) und KJ, filtriert das sich ausscheidende Dicarboxy-dioxyarsenobenzol ab und oxydiert die noch feuchte Arsenverb. in wss. Suspension mit 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu der Carboxyoxyphenylarsinsäure. Nadeln, sll. in W. — *5-Nitro-2-carboxy-4-oxyphenol-1-arsinsäure* (IV.). Aus der Oxyarsinsäure in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mittels  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) + W., Nadeln; läßt sich aus W. umkristallisieren, zers. sich zwischen  $350$  und  $355^\circ$ . — *5,5'-Diamino-4,4'-dioxy-2,2'-dicarboxyarsenobenzol* (V.). Man erhitzt die Nitrocarboxyoxyphenylarsinsäure mit unterphosphoriger S. (25%ig.) und Eg. zum Sieden, wobei das Dinitrodioxydicarboxyarsenobenzol ausfällt, und reduziert dann weiter durch Hinzufügen von KJ. Hellgelbes Pulver, ll. in NaOH, Soda,  $\text{NaHCO}_3$  und Na-Acetat; swl. in HCl. Gibt mit Dimethylamino-benzaldehyd ein rotes Kondensationsprod. Beim Erhitzen mit W. und etwas Na-Acetat im Rohr auf  $100^\circ$  entsteht 3-Oxy-4-aminobenzoessäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1058—64. 26/6. [4/6.] Frankfurt a. M. Chem. Abteil. d. GEORG-SPEYER-Hauses.)

SCHMIDT.

Gilbert T. Morgan und James Walker Porter, *Die Konstitution der inneren Diazoxyde (Diazophenole)*. KLEMENC (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1407; C. 1914. I. 2166) hat die Diazoxyde als innere Diazoniumphenolate aufgefaßt. Das kann aber nicht richtig sein, da die Diazoxyde stets gefärbt sind, während die Benzoldiazoniumsalze gewöhnlich farblos sind, und da ferner keine m-Diazoxyde existieren, wohl aber entsprechende Diazoniumsalze. Der Einwand, daß Phenol-m-diazoniumsalze unbeständig seien und darum keine Diazoxyde geben, trifft nicht zu, da 4- und 6-Nitro- und 4,6-Dinitro-m-aminophenol beständige Diazoniumsalze und trotzdem keine m-Diazoxyde geben. Die Diazoxyde sind auch nicht ungewöhnlich explosiv, nicht allgemein in organischen Fll. wl. und entstehen durchaus nicht ausnahmslos in sauren Lsgg.; aber selbst bei der B. in saurer Lsg. kann der Übergang des  $\text{N}^{\text{V}}$  in  $\text{N}^{\text{III}}$  erfolgen, wofür die Entstehung der Diazoamine ein vergleichbares Beispiel ist. Diese Feststellungen sprechen aber zugunsten der Chinondiazid- oder der cyclischen Diazoxydformel, von denen die letztere allgemeiner anwendbar ist, da die peri-Diazoxyde nicht gut als Chinondiazide formuliert werden können.



Experimentelles. *2-Nitrobenzol-4-diazo-1-oxyd*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3$  (I.), aus 2-Nitro-4-aminophenolsulfat in eiskalter verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und wss.  $\text{NaNO}_2$  oder aus 4-Chlor-3-

nitrobenzoldiazoniumchlorid in W. bei Zusatz von Natriumacetat, gelbe Blättchen aus W., explodiert heftig bei 168°; zl. in Aceton, Essigester, wl. in A., unl. in Bzl., Chlf.; bei längerem Kochen mit A. entsteht o-Nitrophenol. — *3-Nitro-4-oxybenzolazo-β-naphthol*,  $C_{16}H_{11}O_4N_3 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ , aus 2-Nitrobenzol-4-diazo-1-oxyd und alkal.  $\beta$ -Naphthol, orangerote Blättchen aus Essigester, F. 216°. — *3-Nitro-4-oxybenzolazo-β-naphthylamin*, aus dem Diazooxyd und  $\beta$ -Naphthylamin in verd. Eg., rote Nadeln aus Bzl., F. 226°. — *3-Nitrobenzol-4-diazo-1-oxyd*,  $C_6H_3O_3N_3$ , aus 0,5 g 3-Nitro-4-aminophenol in 1 cem Eg. und 5 cem W. und 1,5 cem Äthylnitrit oder beim Einleiten von salpetrigen Gasen in die äth.-alkoh. Lsg. des Phenols, braune Nadeln aus Essigester, explodiert bei 119°, ll. in w. W., zl. in A., Aceton, swl. in Bzl., unl. in Ä. — *2-Nitro-4-oxybenzolazoresorcin*,  $C_{12}H_9O_5N_3 = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ , aus 3-Nitrobenzol-4-diazo-1-oxyd oder 2-Nitro-4-oxybenzoldiazoniumchlorid und Resorcin in alkal. Lsg., braunrote Krystalle aus A., F. 212° (Zers.). — *5-Nitrobenzol-2-diazo-1-oxyd*,  $C_6H_3O_3N_3$  (II), aus 5-Nitro-2-aminophenol in verd. HCl und  $NaNO_2$  oder in Eg. und Äthylnitrit, rote Nadeln aus Aceton, wird bei 95° dunkel, bei 105° schwarz und explodiert heftig bei 111°, wl. in Ä., Bzl., zl. in h. W., A. — *4-Nitro-2-oxybenzolazo-β-naphthol*,  $C_{16}H_{11}O_4N_3$ , aus 5-Nitrobenzol-2-diazo-1-oxyd und alkal.  $\beta$ -Naphthol, braunroter Nd. aus A. + W., ll. in Essigester, A., Eg., wl. in Bzl., Chlf., bildet intensiv gefärbte, lackartige Metallsalze (III);  $K \cdot C_{16}H_{10}O_4N_3$ , grünglänzende Krystalle aus A., explodiert beim Erhitzen.

*4-Nitro-3-oxybenzolazoresorcin*,  $C_{12}H_9O_5N_3 = NO_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ , aus diazotiertem 6-Nitro-3-aminophenol (Journ. Chem. Soc. London 89. 923; C. 1906. II. 511) und Resorcin, dunkelrote Krystalle aus A., F. 196°. — *2-Nitro-5-oxybenzolazo-β-naphthol*,  $C_{16}H_{11}O_4N_3$ , aus diazotiertem 4-Nitro-3-aminophenol und alkal.  $\beta$ -Naphthol, rot, schm. nicht unter 260°, swl. — *2,4-Dinitro-5-oxybenzolazo-β-naphthol*,  $C_{16}H_{10}O_6N_4$ , aus diazotiertem 4,6-Dinitro-3-aminophenol u. alkal.  $\beta$ -Naphthol, braunrote Nadeln aus Bzl., schm. nicht unter 260°, unl. in A. (Journ. Chem. Soc. London 107. 645—59. Mai. [24/3.] Dublin. Royal College of Science for Ireland.)

FRANZ.

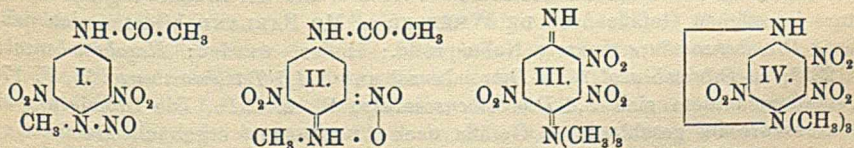
John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren der Dämpfe und Lösungen des Anisols, Phenetols und verschiedener Derivate* (vgl. S. 268). *p*-Bromanisol hat als Dampf weniger und diffusere Absorptionsbänder als Anisol. Die große Anzahl der Bänder des Phenetoldampfes ist beim *p*-Fluorphenetol vermindert und noch mehr beim *p*-Bromphenetol. Die Bänder der Lsgg. des Anisols und Phenetols erscheinen bei den Halogenderivaten diffuser. Bei *o*- und *p*-Anisidinen und -Phenetidinen fehlen die engen Bänder im Dampfzustande; Dampf- u. Lösungsspektrum sind sehr ähnlich. Die Absorptionen der Lsgg. von *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol ähneln der des Azoxybenzols. Die engen Bänder werden bei höheren Drucken und Temp. durch breite, diffuse Bänder ersetzt, die denen der Lsgg. ähnlich sind. Die breiten und diffusen Bänder weisen auf eine Dämpfung der Schwingungen des Benzolkerns hin; diese kann in der Lsg. oder durch Zusammendrängen der Gasmolekeln, noch mehr aber durch Eintritt zweier Kerne in eine Molekel oder durch Restvalenzen verursacht werden. (Journ. Chem. Soc. London 107. 660—67. Mai. [8/4.] Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Raphael Meldola und William Francis Hollely, *Alkylierte p-Phenylendiamine und Derivate. Chinonimidammoniumverbindungen*. Die den Chinonammoniumverb. (Journ. Chem. Soc. London 105. 2073; C. 1914. II. 1310) entsprechenden Chinonimidammoniumverb.,  $NH : C_6H_4 : N(R_1)(R_2)(R_3)$ , können aus den durch Anlagerung von Alkyljodid an die *p*-Acetylamindialkylaniline und Hydrolyse der Prodd. entstehenden *p*-Aminoammoniumsalzen,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(R_1)(R_2)(R_3)X$ , erhalten

werden. — *Methyläthylacetyl-p-phenylendiamin* (p-Methyläthylaminoacetanilid),  $C_{11}H_{15}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2) \cdot C_2H_5$ , aus dem aus Methyläthylanilinhydrochlorid und  $NaNO_2$  erhaltenen Nitrosohydrochlorid bei der Reduktion mit Sn und HCl und Acetylierung des entstandenen Methyläthylphenylendiaminhydrochlorids mit Acetanhydrid u. Natriumacetat, farblose Nadeln aus verd. A., F. 92°; addiert Alkyljodide außer Isopropyljodid; die quartären Jodide dissoziieren beim Krystallisieren aus W. oder A., Salze mit opt.-akt. SS. wurden noch nicht krystallisiert erhalten. — *Methyläthylpropyl-4-aminophenylammoniumbromidhydrobromid*,  $C_{12}H_{21}N_2Br \cdot HBr$ , aus *Methyläthylpropyl-4-acetylaminophenylammoniumjodid* bei wiederholtem Eindampfen mit konz. HBr, farblose Blättchen. — *Dimethylacetyl-p-phenylendiamin* (p-Dimethylaminoacetanilid), aus Nitrosodimethylanilin analog der Methyläthylverb., weiße Nadeln aus W., F. 132—133°, liefert bei 3—4-tägigem Stehen mit  $CH_3J$  *4-Acetylaminophenyltrimethylammoniumjodid*, farblose Prismen aus W., dissoziiert; die mittels  $Ag_2O$  frei gemachte quartäre Base ist ein  $CO_2$ -anziehender Sirup; Pikrat,  $C_{17}H_{19}O_8N_5 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_3$ , gelbe Schuppen aus verd. A., F. ca. 206—208° nach vorherigem Erweichen; Ferrocyanid,  $(C_{11}H_{17}ON_2)_2 H_2Fe(CN)_6 \cdot 2H_2O$ , weiße Nadeln, behält das W. bei 100°, zers. sich bei höheren Temp. — *Benzylmethyl-p-nitroanilin*,  $C_{14}H_{14}O_2N_2$ , aus Benzyl-p-nitroanilin u. Methylsulfat bei 100° in 2 Stdn., gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 68—69°; gibt keine quartären Verbb., beim Erhitzen mit Alkyljodid wird das Benzyl verdrängt. — *Benzylmethyl-p-phenylendiamin*, aus Benzylmethyl-p-nitroanilin bei der Reduktion mit Sn und HCl; *Toluolsulfoderivat*,  $C_{28}H_{28}O_4N_2S_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2)_2 N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_7H_7$ , farblose Schuppen aus Eg., F. 217°; *Acetylderivat*,  $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_7H_7$ , weiße Nadeln aus verd. A., F. 110—111°, gibt keine quartären Verbb.

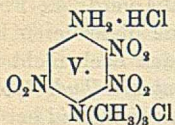
Dimethyl-, Methyläthyl- und Methylbenzylacetyl-p-phenylendiamin geben bei Einw. von rauchender  $HNO_3$  in Eg. unter Verdrängung des schwereren Alkyls *3,5-Dinitro-1-acetylaminophenyl-4-methylnitrosamin*,  $C_9H_9O_6N_5$  (I), farblose Prismen, Tafeln oder Schuppen aus A., F. 152—153°; verliert beim 1/2-stünd. Kochen mit Phenol die NO-Gruppe unter B. von *3,5-Dinitromethylacetyl-p-phenylendiamin*,  $C_9H_{10}O_6N_4$ , rote Nadeln aus A., F. 196—197°, dessen Farbe auf die Konstitution eines inneren Salzes (II.) hinweist (Journ. Chem. Soc. London 105. 414; C. 1914. I. 1500). — *3,5-Dinitro-1-acetylaminophenyl-4-methylnitrosamin*,  $C_9H_9O_7N_5 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ , aus 3 g des entsprechenden Nitrosamins bei 1-stünd. Stehen mit 25 ccm rauchender  $HNO_3$ , weiße Nadeln aus A., F. 183—184°; verliert beim Kochen mit Phenol die Nitrogruppe am N; beim Verdünnen der Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  nach 1-stünd. Kochen wird das Nitrosamin gefällt. — *3,5-Dinitromethyl-p-phenylendiamin*,  $C_7H_9O_4N_4$ , aus dem Acetylderivat beim Erhitzen mit  $H_2SO_4$  und wenig W., grün glänzende, dunkel purpurne Nadeln aus verd. A., F. 186—187°; ist wie die Acetylverb. ein inneres Salz (vgl. II.); die gelbe Lsg. in verd. HCl ent-



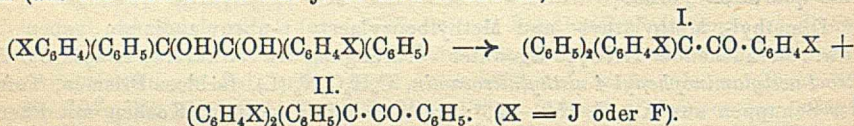
hält das zweisäurige Salz, das beim Verdünnen in das rote einsäurige Salz übergeht; Alkali erzeugt die purpurne Farbe der freien Base. — *2,6-Dinitromethyl-anilin*,  $C_7H_7O_4N_3$ , aus 3,5-Dinitromethyl-p-phenylendiamin beim Entamidieren durch die Diazoreaktion oder aus 3,5-Dinitro-1-acetylaminophenyl-4-methylnitrosamin beim Kochen mit alkoh. HCl, orange Nadeln aus W., F. 106—107°; liefert in k. Eg.

mit  $\text{NaNO}_2$ , 2,6-Dinitrophenyl-1-methylnitrosamin,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_4$ , weiße Nadeln aus A., F. 115—116°.

Das Jodmethylat des Dimethylacetyl-p-phenylendiamins setzt sich mit  $\text{AgNO}_3$  zum p-Acetylaminophenyltrimethylammoniumnitrat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NO}_3$ , farblose Nadeln aus A., zers. sich allmählich bis 225°, sl. in A., um; läßt man die Lsg. dieses Nitrats in einem Gemisch von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und rauchender  $\text{HNO}_3$  3—4 Stdn. stehen, so erhält man beim Aufgießen auf Eis 2,3,5-Trinitro-4-trimethylammonium-1-benzochinonimid,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_8\text{N}_5$  (III, IV.), gelbe Schuppen, zers. sich bei 200—220°, unl. in A.; die Lsg. in  $\text{HCl}$  ist farblos (V.); beim Kochen der sauren Lsg. erfolgt Zers. unter völliger Zerstörung des Ringes. (Journ. Chem. Soc. London 107. 610—22. Mai. [21/4.] Finsbury. City and Guilds Techn. College.) FRANZ.



S. A. Koopal, *Intramolekulare Umlagerungen in  $\alpha$ -Glykolen*. Für die Umlagerungen in der Reihe der  $\alpha$ -Glykole stellt Vf. einige Regeln auf; sie werden durch eine Anzahl Beispiele aus der Literatur erläutert. — Es wurde der Einfluß der Art und der Stellung der Halogenatome auf die *Pinakolinumlagerung der symm. Dihalogenderivate der Benzpinakone* untersucht. Dargestellt wurden die folgenden Pinakone: s. 4,4'-Dijod- und s. 4,4'-Difluorbenzopinakon, s. 3,3'- u. s. 2,2'-Dichlor- u. Dibrombenzopinakon. Sämtliche Pinakone werden in alkoh. Lsg. durch  $\text{KOH}$  vorübergehend blau gefärbt. Die  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Pinakoline zeigten die Rk. nicht. Die Umlagerung der Pinakone erfolgte durch Erhitzen derselben mit Acetylchlorid auf 100°. s. 4,4'-Dijodbenzopinakon lagert sich im Sinne der nachstehenden Gleichung um (aus 100 Mol. bilden sich je 50 Mol. I. und II.).



Aus 100 Mol. s. 4,4'-Difluorbenzopinakon entstehen 35 Mol. der Verb. I. und 65 Mol. der Verb. II. Die Umlagerung von 3,3'-Dichlor- und 3,3'-Dibrombenzopinakon verläuft nur in einer Richtung und führt zu den Verb.  $(\text{XC}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ . Analog verhalten sich die s. 2,2'-Dihalogbenzopinakone.

Experimenteller Teil. Die substituierten Benzopinakone wurden dargestellt durch Reduktion der entsprechenden Benzophenone; diese wurden auf folgendem Wege erhalten: substituierte Benzoesäure  $\longrightarrow$  Benzoylchlorid  $\longrightarrow$  substituiertes Benzophenon. — 2-Chlorbenzoesäure: 2-Toluidin wird nach SANDMEYER in 2-Chlor-toluol u. dieses mit verd.  $\text{KMnO}_4$  in 2-Chlorbenzoesäure übergeführt, F. 140°. — 3-Chlorbenzoesäure, B. analog aus 3-Toluidin, bzw. ausgehend von 3-Aminobenzoesäure, F. 157,5°. — 3-Brombenzoesäure, F. 156°. — Bei der Bromierung von Benzoesäure im offenen Gefäße nach DE WHEELER u. MC FARLAND bildeten sich neben der 3-Brombenzoesäure mehrere Nebenprodd.; isoliert wurden: Hexabrombenzol (?), F. 285°; m-Dibrombenzol (?), 4-Dibrombenzol und 2,4,5-Tetrabrombenzol (?), F. 178°. Außerdem bildete sich 3,4-Dibrombenzoesäure, F. ca. 232°. Die Bromierung der Benzoesäure im geschlossenen Gefäße nach ANGERSTEIN ergab ein Gemisch von 3-Brom-, 3,4-Dibrom- u. 3,6-Dibrombenzoesäure. Die Trennung erfolgte durch fraktionierte Fällung der alkal. Lsg. mit  $\text{HCl}$ . Es bildeten sich ferner 2 Verb. vom F. ca. 152° und 115—116°. — 3,6-Dibrombenzoesäure, erhalten durch Reduktion von 3-Nitro-6-brombenzoesäure mit  $\text{Sn} + \text{HCl}$ , Diazotieren der Aminobrombenzoesäure in Essigsäure +  $\text{HBr}$  und Behandeln des Prod. mit „Naturkupfer“; F. 157°. — 2,3-Dibrombenzoesäure, B. analog aus 2-Nitro-3-brombenzoesäure ( $\longrightarrow$  2-Amino-

3-brombenzoesäure, F. 178° aus Bzl., —→ Dibrombenzoesäure); F. 140—141°. — 3,4-Dibrombenzoesäure (B. 3-Nitro-4-brombenzoesäure, F. 203—204°, —→ 3-Amino-4-brombenzoesäure, F. 225—226° unter Zers. —→ Dibrombenzoesäure), F. 234°. — 3,5-Dibrombenzoesäure; B. 4-Aminobenzoensäure —→ 3,5-Dibrom-4-aminobenzoensäure (swl. in den meisten Lösungsmitteln, kleine Nadeln aus Nitrobenzol, F. 330° unter Zers.) —→ (nach Diazotieren in HNO<sub>3</sub>-Lsg. mit KNO<sub>2</sub>) 3,5-Dibrombenzoesäure; F. 219°. — 4-Jodbenzoesäure, B. 4-Toluidin —→ 4-Jodtoluol —→ 4-Jodbenzoesäure; F. 267°. — 4-Fluorbenzoesäure, B. analog aus 4-Fluortoluol. — 2-Chlorbenzophen, F. 45,5°. — 3-Chlorbenzophenon, erhalten durch Erwärmen von 3-Chlorbenzoylchlorid, AlCl<sub>3</sub>, Bzl. und CS<sub>2</sub> auf 45°; F. 82—83°; sll. in Bzl., zll. in PAe. und A. — 2-Brombenzophenon, B. analog aus 2-Brombenzoylchlorid, F. 42°. — 3-Brombenzophenon, F. 77°. — 4-Jodbenzophenon, B. analog aus 4-Jodbenzoylchlorid, bezw. durch Erwärmen von Benzoylchlorid + Jodbenzol und AlCl<sub>3</sub> auf 60° im Sonnenlichte, F. 102°. Bei der Synthese der p-Dihalogenbenzophenone aus Benzoylchlorid und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Hal. bildet sich stets auch das o-Derivat. Der Nachweis des o-Derivats geschieht durch Überführen in Phenylindoxazene mit Hilfe einer alk. Lsg. von NH<sub>2</sub>OH. Vf. überprüfte zunächst die Rk. am 2-Jodbenzophenon (vgl. WACHTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1745), erhalten nach dem Schema: 2-Aminobenzoensäure —→ 2-Jodbenzoensäure —→ 2-Jodbenzoylchlorid —→ 2-Jodbenzophenon. MONTAGNE erhielt die Verb. (nach einer privaten Mitteilung) in Form von Krystallen, F. 32°, Kp.<sub>1,5</sub> 210—211°. Vf. erhielt jedoch keine Krystalle. Das aus dem Reaktionsprod. dargestellte Oxim schmolz bei 152°; letzteres konnte aber nicht verseift werden. F. des Phenylindoxazens des 2-Jodbenzophenons 82,5°. — Aus den Rückständen von der Darst. von 4-Jodbenzophenon konnte kein Phenylindoxazen dargestellt werden; es bildete sich Benzophenonoxim, F. 142—143°. — 4-Fluorbenzophenon, B. analog aus 4-Fluorbenzoylchlorid, F. 52° aus PAe.

Die s. Dihalogenbenzopinakone wurden dargestellt durch Reduktion der entsprechenden Benzophenone a. mit A. im Sonnenlichte, b. mit A. unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen, c. mit Zinkstaub und Essigsäure (beste Ausbeuten). — s. 2,2'-Dichlorbenzopinakon, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, erhalten nach a und c (nach b schlechte Ausbeute); F. ca. 178° unter Zers.; sll. in Bzl., wl. in k. A. und PAe.; wird in alkoh. Lsg. durch KOH vorübergehend blau gefärbt. — 2-Chlorbenzhydrol, erhalten durch Reduktion von 2-Chlorbenzophenon in A. mit Na-Amalgam; kleine Nadeln (aus PAe.), F. 65°; sll. in organischen Mitteln; zwl. in k. PAe. — s. 3,3'-Dichlorbenzopinakon, B. analog aus 3-Chlorbenzophenon; F. 137—138°; sll. in organischen Mitteln; wl. in k. PAe. — 3-Chlorbenzhydrol, C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>OCl, erhalten durch Reduktion des Ketons mit A. und Na-Amalgam; F. 40° (aus PAe.); sll. in organischen Mitteln mit Ausnahme von k. PAe. — s. 2,2'-Dibrombenzopinakon, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, B. aus 2-Brombenzophenon nach c; F. 168° (aus PAe.); sll. in Bzl., wl. in k. PAe. und A.; kleine Nadeln. — 2-Brombenzhydrol, B. aus dem Keton mit A. u. Na-Amalgam; F. 56° (aus PAe.). — s. 3,3'-Dibrombenzopinakon, F. 147°; sll. in organischen Mitteln mit Ausnahme von k. PAe.; mkr. kleine Nadeln. — 3-Brombenzhydrol konnte in kristallisiertem Zustande nicht erhalten werden. — s. 4,4'-Dijodbenzopinakon, B. aus 4-Jodbenzophenon nach c; F. ca. 171—172°; Nadelchen; ll. in Bzl., swl. in PAe. — s. 4,4'-Difluorbenzopinakon entsteht in sehr guter Ausbeute nach a und c; befriedigende Ausbeuten nach b; F. 176,5° (aus einem Gemisch von Bzl. und PAe.). — 4-Fluorbenzhydrol, durch Reduktion von 4-Fluorbenzophenon mit A. und Na-Amalgam; F. 48°; ll. in Bzl. und A., zwl. in PAe.

Intramolekulare Umlagerung der s. Dihalogenpinakone u. Spaltung der gebildeten β-Pinakoline mit alkoh. KOH. Zur Best. der Umlagerungsprodd. verwendet Vf. 2 Methoden. 1. Direkte Methode; sie beruht auf der Reinigung der Prodd. durch Krystallisation oder Dest. und Konstitutionsbest. der reinen

Verb. Die Methode wurde angewandt bei s. 2,2'-Dichlor- u. -Dibrombenzopinakon und bei s. 3,3'-Dichlor- und -Dibrombenzopinakon. 2. Indirekte Methode; sie beruht auf der Analyse des durch Einw. von KOH auf das Pinakolin gebildeten Benzoesäurederivats:  $R_3C \cdot CO \cdot R \rightarrow R_3CH + R \cdot COOH$ . Verläuft die Umlagerung in 2 Richtungen, so erhält man durch diese Spaltung 2 Triphenylmethanderivate und 2 Säuren. Für die Best. der Halogenderivate der Benzoesäure kommen folgende Methoden in Betracht: a. Fällung und Reinigung der Halogenbenzoesäure; sie kann nur dann angewandt werden, wenn das Benzoesäurederivat 1. wl. ist und keine Mischkrystalle mit Benzoesäure bildet, 2. wenn die Umlagerung nur in einer Richtung verläuft. Vf. machte von der Methode Gebrauch bei s. 4,4'-Dijod- und 3,3'-Dichlor- und -Dibrombenzopinakon. b. Eine zweite Methode beruht auf der Best. des Halogens in der alkal. Lsg. und Berechnung der Menge der Halogenbenzoesäure (angewandt bei 3,3'-Dichlor- und -Dibrombenzopinakon). c. Die aus 4,4'-Difluorbenzopinakon erhaltene Halogenbenzoesäure bildet Mischkrystalle mit Benzoesäure. Der Vf. bestimmte infolgedessen die *Erstarrungskurve des Systems: Benzoesäure + 4-Fluorbenzoesäure*. — 1,1-Diphenyl-1-(2-chlorphenyl)-2-(2-chlorphenyl)-äthanon, B. aus s. 2,2'-Dichlorbenzopinakon durch Pinakolinumlagerung, F. 138°. Bei einem anderen Vers. erhielt Vf. ein Pinakolin vom F. 152°; es handelt sich wahrscheinlich um 2 Isomere. — s. 3,3'-Dichlorbenzophenon liefert mit Acetylchlorid 1,1-Diphenyl-1-(3-chlorphenyl)-2-(3-chlorphenyl)-äthanon, F. ca. 107°. — 1,1-Diphenyl-1-(2-bromphenyl)-2-(2-bromphenyl)-äthanon, B. analog aus s. 2,2'-Dibrombenzopinakon; F. 124° (kommt wahrscheinlich in mehr als einer Modifikation vor). — Die Umlagerung des s. 3,3'-Dibrombenzopinakons mittels Acetylchlorid führte zu 1,1-Diphenyl-1-(3-bromphenyl)-2-(3-bromphenyl)-äthanon, F. 115—116°. — Über die Umlagerung von s. 4,4'-Dijod- und -difluorbenzophenon vgl. im theoretischen Teil. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 34. 115—78. 1915. [27/6. 1914.] Leyden. Organ.-chem. Lab. d. Univ.)

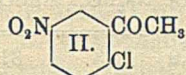
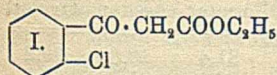
SCHÖNFELD.

Alvin S. Wheeler, *Die Kondensation von Vanillin und Piperonal mit verschiedenen aromatischen Aminen*. *o*-Oxy-*m*-methoxybenzal-*p*-aminobenzoessäure aus Vanillin und *p*-Aminobenzoessäure beschreiben MANCHOT u. FURLONG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4387; C. 1910. I. 28) als amorphe M. vom F. 209°. Vf. erhielt die Verb. in Form sehr schöner hellgelber, kompakter, glänzender Krystalle vom F. 211—212°. Im Gegensatz zu genannten Autoren wurde die Kondensation auch in Toluol mit oder ohne 5% A.-Zusatz erreicht. Durch Kochen der Verb. mit W. wird eine rote Verb. erhalten, die bereits zwischen 84 u. 106° je nach der Schnelligkeit des Erwärmens schmilzt. (MANCHOT u. FURLONG haben 190—200° angegeben.) Vf. nimmt Krystallwasseraddition im Gegensatz zu genannten Autoren an. Für 3,4-Methylendioxybenzal-*p*-aminobenzoessäure aus Piperonal und *p*-Aminobenzoessäure gibt Vf. den F. zu 233—234° an, während MANCHOT und FURLONG 242° gefunden haben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1362—64. Mai. Univ. of North Carolina.)

STEINHORST.

Lambert Thorp und E. R. Brunskill, *o*- und *p*-Chlorbenzoylessigester und einige ihrer Derivate. Die Unterss. über halogenisierte Benzoylessigesterverb. (HALE, THORP, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 270; C. 1913. I. 1503) sind fortgesetzt, es ist im besonderen bezug genommen auf die Wirkung negativer Substituenten im aromatischen Kern auf die Alkylierungsverringung, sowie auf den Verseifungsverlauf der substituierten Benzoylessigesterverb. *o*-Chlorbenzoylessigsäureäthylester,  $C_{11}H_{11}O_3Cl = I$ . 160 ccm Natriumäthylat (aus 20,7 g Na in 320 ccm absol. A.) werden mit 58,5 g Acetoessigester versetzt. Zu der auf 5° abgekühlten Lsg. werden 28,25 ccm Chlorbenzoylchlorid mittels einer Bürette unter Rühren langsam zugefügt. Die Rk.-Temp. darf nicht über 12° steigen. Nach Zusatz von

noch 160 ccm Natriumäthylat, sowie 24-stünd. Stehen wird das gebildete *Natriumsalz des o-Chlorbenzoylacetoesigsäureäthylesters* abgesaugt. Durch Erwärmen von 120 g des Na-Salzes in 600 ccm W. mit 54 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 60 ccm konz. Ammoniakwasser auf Temp. von 40–50° für 2–3 Stdn. resultiert *o-Chlorbenzoylessigsäureäthylester*, gelbe, viscose Fl., schwerer als W. von schwachem, aber angenehm aromatischem Geruch. In W. swl., mischbar mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Ohne Zers. nicht im Vakuum destillierbar. — *o-Chloracetophenon*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCl}$ . B. durch 10–12-stünd. Kochen von 54 g der vorstehenden Verb. mit 240 ccm W. u. 60 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $Kp_{738}$  227–228°,  $D_{25}^{25}$  1,1884,  $n_D^{25}$  1,685. Farblose, in W. swl. Fl. von sehr angenehmem, aromatischem Geruch. — *Oxim*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{ONCl}$ . Aus 50%ig. A. schöne, seidenartige Nadeln vom F. 103°. In k. W. swl., in h. W. und in Lg. wl., ll. in A. und Bzl., sl. in Ä. und Chlf. — *2-Chlor-5-nitroacetophenon*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{NCl}$  = II. 10 g *o*-Chloracetophenon gibt man langsam in 100 g k.  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52). Die Rk.-Temp. wird unter 5° gehalten. Aus A. kleine,



farblose Prismen vom F. 62°, unl. in W., swl. in Lg., wl. in k. A. und Ä., ll. in Bzl., Chlf., sowie h. A. Die Konstitution

ist erwiesen durch Oxydation mit 2%ig.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. zu *2-Chlor-5-nitrobenzoesäure* vom F. 164,7°. — *p-Chlorbenzoylessigsäureäthylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$ . B. analog der *o*-Verb., nur verwendet man *p*-Chlorbenzoylchlorid in einer Lsg. von 90 ccm absol. Ä. Durch Kochen des gebildeten Na-Salzes des *p*-Chlorbenzoylacetoesigsäureäthylesters erhält man den *p*-Chlorbenzoylessigsäureäthylester. Aus verd. A. farblose, flache Prismen vom F. 38°. Unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. u. Lg. — Das *Kaliumsalz des Esters*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{ClK}$ , stellt aus absol. A. eine weiße, voluminöse M. dar. F. (unter Zers.) 265°. Wl. in W., ll. in A. — *p-Chlorbenzoylessigsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$ , resultiert durch Verseifen des vorstehenden Esters mit KOH bei Zimmertemperatur (3 Tage). Aus Ä. + Lg. umkrystallisierbar. Die S. ist swl. in W., wl. in Bzl. oder Lg., l. in A. und Ä. Durch gelindes Erwärmen wird eine Zers. in *p*-Chloracetophenon erreicht, bei schnellem Erhitzen liegt der F. bei 232°.

*Phenacyl-p-chlorbenzoylessigsäureäthylester*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl}$  =  $\text{ClC}_6\text{H}_4(\text{CO})\text{CH}(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4)\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Zu einer Lsg. von 2,05 g Na in 35 ccm absol. A. werden 20 g *p*-Chlorbenzoylessigsäureäthylester gegeben und das abgekühlte Gemisch dann mit 17,6 g Phenacylbromid versetzt. Durch  $\frac{1}{4}$ -stünd. Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Rk. beendet. Nach Zusatz von W. wird ausgeäthert. Aus verd. A. farblose Prismen vom F. 63°. Unl. in W., wl. in Lg., l. in A., ll. in Ä., Bzl. u. Chlf. — *4-Chlordiphenacyl*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$  =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ . B. durch Kochen (2 Stdn.) von 35 g des vorstehenden Esters mit 13,6 g KOH in 300 ccm W. und 100 ccm A. Aus A. mehrfach umkrystallisiert farblose Blättchen mit perlmuttartigem Glanz vom F. 114,5°. Die Ausbeute ist gering. Unl. in W., wl. in Lg., l. in A. und Ä., ll. in Bzl. und Lg. — *p-Chlorphenacylbenzoylessigsäureäthylester*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl}$  =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{COOC}_2\text{H}_5$ . 35 g *p*-Chlorphenacylbromid werden langsam zu einer Lsg. von 3,65 g Na, 80 ccm absol. A. u. 30 g Benzoylessigsäureäthylester gegeben. Durch Erwärmen wird die Rk. beendet. Nach Abdestillieren des A. und Zusatz von W. wird ausgeäthert. Aus A. farblose Nadeln vom F. 92°. Unl. in W., l. in A., Ä. und Lg., ll. in Bzl. und Chlf. Durch Verseifen mit alkoh. KOH resultiert das oben beschriebene 4-Chlordiphenacyl. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1258–64. Mai. [16/3.] Urbana. Univ. of Illinois. Chem. Lab.)

STEINHORST.

P. Pfeiffer und Fr. Wittka, *Über das Aussalzen der Aminosäuren und die Trennung von Aminosäuren mit Hilfe von Neutralsalzen*. Mit Hilfe der Neutralsalzverb. lassen sich *Aminosäuren* weitgehend voneinander trennen (vgl. PFEIFFER,

V. MODELSKI, Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 329; 85. 1; C. 1913. II. 242). Versuche haben ergeben, daß die durch Neutralsalze hervorgerufenen Löslichkeitserniedrigungen der Aminosäureverb. in bestimmten Fällen unerwartet groß sind, so daß sich gewisse Aminosäuren ähnlich den Eiweißkörpern weitgehend aussalzen lassen. — Als fällende Salze verwendeten Vff. Chloride, Bromide, Sulfate der Alkali-, Erdalkali und Ammoniumreihe,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , K- und Na-Acetat und K-Oxalat. Die Ergebnisse der Fällungsverss. waren folgende: *Glykokoll*, *Tyrosin* und *Asparaginsäure* werden aus der wss. Lsg. durch Salze nicht gefällt. *Alanin* wird aus der gesättigten Lsg. durch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zu etwa 19% ausgesalzen; gegen die übrigen Salze verhält sich Alanin indifferent. Weitgehend ausgesalzen werden *d,l-Leucin* u. *d,l-Phenylalanin* (vgl. folgende Tabelle; die Zahlen beziehen sich auf bei Zimmertemp. ausgefällte Mengen in %; sie haben nur orientierenden Charakter).

	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NaO	KCl	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Na-Acetat	K-Acetat	K-Oxalat
Leucin . . .	78,2	60,8	48,9	34,3	31,9	31,4	13,6	39,2
Phenylalanin	80,8	57,4	38,4	31,4	66,4	36,9	25,8	67,0

Die SS. werden nicht etwa verbunden mit den fallenden Salzen, sondern in freiem Zustande kristallisiert abgeschieden. Mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  gibt Phenylalanin keine Ndd. — Die Verss. zeigen u. a., daß man die Eigenschaft der Albumosen u. Proteine, ausgesalzen zu werden, nicht mehr herbeiziehen darf, um die hochmolekulare Natur dieser Verb. zu beweisen. — *Trennung von Glykokoll und Phenylalanin*. Beim Versetzen einer wss. Lsg. der beiden Aminosäuren mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wird hauptsächlich Phenylalanin ausgefällt, dem nur wenig Glykokoll beigemischt ist. Durch Behandeln des Nd. mit  $\text{CuSO}_4$  + Barytsg. gewinnt man sofort reines Phenylalaninkupfer. Ebenso günstig verliefen Verss. zur *Trennung von l-Leucin und Glykokoll*. Die gefällte Aminosäure bestand fast aus reinem Leucin. — *Trennung der Aminosäuren mit Hilfe der Neutralsalzverb.* Es wurde versucht, eine *Trennung von Glykokoll und d-Alanin* durch  $\text{CaCl}_2$  durchzuführen. Während die  $\text{CaCl}_2$ -Verb. der beiden Aminosäuren in W. ll. sind, zeigen sich große Löslichkeitsunterschiede gegen wss. A. Die Lsg. der beiden SS. und von  $\text{CaCl}_2$  in W. wurde mit absol. A. versetzt. Es fielen große Krystalle aus von *Diglykokoll-Chlorcalcium*,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Alanin bleibt in Lsg. Auf analoge Weise lassen sich *Glykokoll und inaktives Alanin trennen*. Zur Isolierung des Glykokolls wurde die wss. Lsg. der  $\text{CaCl}_2$ -Verb. mit  $\text{AgO}$  durchgeschüttelt (man kann auch  $\text{PbO}$  verwenden). Das chlorfreie Filtrat (vom abgeschiedenen  $\text{AgCl}$ ) wurde mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt, der überschüssige  $\text{H}_2\text{S}$  durch Kochen vertrieben und die Lsg. mit  $\text{NH}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  behandelt. Nach Abfiltrieren von  $\text{CaCO}_3$  wurde das Filtrat verdampft, in W. gel. und mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  gekocht. Aus dem Filtrat schieden sich blaue Nadeln von  $\text{Cu}(\text{OOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2$  ab. Die Mutterlauge der  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ -Krystalle enthielt ca. 20% Glykokoll und das ganze Alanin (bewiesen durch Überführen in die Cu-Verb.) — Kupferglykokoll gibt mit  $\text{CaCl}_2$  eine schöne kristallisierende, tiefblaue *Molekülverb.*,  $\text{CaCl}_2 \cdot (\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , sll. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1041—48. 26/6. Chem. Lab. Univ. Zürich.)

SCHÖNFELD.

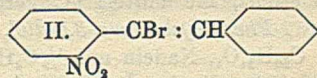
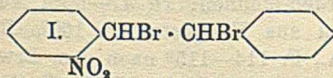
George Senter und Harry Dugald Keith Drew, *Untersuchungen über die Waldensche Umkehrung*. Teil I. *Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Drehsinn des Produktes bei der Umwandlung der Phenylchloroessigsäure in Phenylaminoessigsäure*. Bei der Einw. von wss.  $\text{NH}_3$  auf aktive Phenylchloroessigsäure tritt erhebliche Racemisierung ein; die erhaltene aktive Phenylaminoessigsäure dreht



entgegengesetzt der angewandten Phenylchloressigsäure. In einer Lsg. in Acetonitril findet ebenfalls starke Racemisierung statt, doch erfolgt kein Wechsel in Drehungssinn. Diese Resultate wurden mit *d*- wie mit *l*-Phenylchloressigsäure erhalten. Man kann den Unterschied im Verlauf der beiden Rkk. nicht auf die Anwesenheit von  $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$  in der wss. Lsg. zurückführen, da dieses nur zur B. von Mandelsäure führt, die Aminosäure aber ziemlich sicher unter Mitwirkung des  $\text{NH}_3$  entsteht. Zwischen 9 und 52° ist die Ausbeute an aktiver Phenylaminoessigsäure in Acetonitril praktisch unabhängig von der Temp. — *l*-Phenylchloressigsäure (MC KENZIE, CLOUGH, Journ. Chem. Soc. London 93. 811; C. 1908. I. 2151), Krystalle aus PAe., F. 61°,  $[\alpha]_D^{16} = -185^\circ$  ( $p = 3$  in Bzl.),  $= -158^\circ$  ( $p = 1,5$  in Chlf.). (Journ. Chem. Soc. London 107. 638—42. Mai. [6/4.] London. BIRKBECK College.) FRANZ.

P. Pfeiffer, *Reaktionsunterschiede stereoisomerer Äthylenhalogenide. II.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1810; C. 1912. II. 601.) In Fortsetzung früherer Verss. hat Vf. unter Mitwirkung von K. v. Swidzinski das Verhalten der isomeren *o*-Nitrostilbenbromide (I.) gegen Pyridin studiert. Das  $\alpha$ -Bromid spaltet beim Erwärmen mit Pyridin Br ab unter B. von *o*-Nitrostilben; das  $\beta$ -Bromid verliert mit Pyridin in der Hauptsache HBr unter B. von Nitrobromstilben (II.). Die Bromide des *o*-Nitrostilbens verhalten sich also ähnlich wie diejenigen des *o,p*-Dinitrostilbens und des Stilbens. —  $\alpha$ -Zimtsäuredibromid (F. 195°) geht nach Erwärmen mit Pyridin in ein Gemisch von 62% Zimtsäure und 38%  $\alpha$ -Bromzimtsäure über; die  $\beta$ -Form geht unter den gleichen Bedingungen quantitativ in  $\alpha$ -Bromzimtsäure über. Analog verhalten sich die Bromide des Zimtsäuremethylesters: die höher schm. Form spaltet sowohl HBr wie Br ab, während das niedrig schm. Isomere mit Pyridin hauptsächlich HBr abspaltet. Die isomeren Crotonsäuredibromide,  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOH}$  (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3041; C. 1910. II. 1878), liefern mit Pyridin  $\alpha$ -Bromcrotonsäure; sie zeigen also keinen charakteristischen Reaktionsunterschied gegen Pyridin. Die niedrigschm. Dibrombernsteinsäure liefert mit Pyridin Acrylsäurepyridiniumbromid (Maleinsäurepyridiniumbetain ließ sich nicht nachweisen; vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2921; C. 1910. II. 1879); Pyridin nimmt also aus beiden Dibrombernsteinsäuren primär HBr heraus. Scharfe Reaktionsunterschiede zwischen stereoisomeren Äthylenbromiden treten also nur in der Stilbenreihe auf; hier geben die hoch schm. Formen mit Pyridin Br, die niedrig schm. HBr ab. Croton- u. Bernsteinsäuredibromide spalten mit Pyridin HBr ab. Zimtsäurebromide vermitteln den Übergang zwischen beiden Reihen.

Experimentelles. *o*-Nitrostilben, erhalten durch Reduktion von *o,p*-Dinitrostilben zu *p*-Amino-*o*-nitrostilben u. Ersatz der  $\text{NH}_2$ -Gruppe im letzteren über das Diazoniumsalz durch H; F. 76°. — *o*-Nitrostilbendibromid (I.); das Gemisch der



beiden Isomeren entsteht beim Versetzen der  $\text{CS}_2$ -Lösung von *o*-Nitrostilben mit Br; die Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ . —  $\alpha$ -Bromid, F. 156°; gelbstichige, durchsichtige Tafeln. —  $\beta$ -Bromid, F. 89°; kompakte bis prismatische Krystalle. Beide sind ll. in Pyridin und  $\text{CS}_2$ , gut l. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Mit Pyridin bildet das  $\alpha$ -Bromid (in der Wärme) *o*-Nitrostilben. — *o*-Nitro- $\mu$ -bromstilben (II.), B. analog aus dem  $\beta$ -Bromid; dunkelgelbe Fl. — Zimtsäuredibromid vom F. 195° gab beim Erwärmen mit Pyridin ein Gemisch von Zimtsäure und  $\alpha$ -Bromzimtsäure (F. 130°, lange Nadeln aus h. W.). — Zimtsäuredibromid vom F. 83—91° liefert mit Pyridin  $\alpha$ -Bromzimtsäure. Analog verhalten

sich die beiden *Zimtsäuremethylesterdibromide* (F. 117 u. 50—52°). — *Maleinsäure-dibromid* (*Dibrombernsteinsäure* vom F. 160—164°) liefert mit Pyridin *Acrylsäurepyridiniumbromid*. — *Cumarindibromid* (farblose Krystalle, F. 105°) liefert mit Pyridin *Monobromcumarin*, F. 110°; lange, prismatische Nadeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1048—58. 26/6. Zürich. Chem. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

Arthur William Crossley und Nora Renouf, *Durch Reduktion substituierter Dihydroresorcine entstandene zweiwertige Alkohole*. Die Reduktion substituierter Dihydroresorcine (vgl. Journ. Chem. Soc. London 93. 629; C. 1908. I. 1779) nach dem Verf. von ZELINSKY und USPENSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1466; C. 1913. II. 40) ergibt recht verschiedene Ausbeuten, wobei einmal die Natur der Substituenten, dann aber die B. entsprechender einwertigen Alkohole, sowie die stereoisomerer Dirole Einfluß haben. — Experimentelles. Die Prodd. der Reduktion des *Dimethyldihydroresorcins* mit A. und Na bei 110° werden mit Dampf destilliert, wobei *1,1-Dimethylcyclohexan-3-ol*,  $\text{Kp.}_{43}$  102—103°, übergeht, das mit *o-Nitrobenzoylchlorid* und Pyridin das *o-Nitrobenzoylderivat*  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ , Nadeln aus A., F. 62°, ll. in Bzl., Chlf., liefert, während *1,1-Dimethylcyclohexan-3,5-diol*, Tafeln aus Aceton, F. 147°, in 66—68%ig. Ausbeute zurückbleibt; letzteres gibt das *Dibenzoylderivat*  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4$ , Nadeln aus A., F. 135—136°. — Zur Darst. von *Methyldihydroresorcin*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ , erhitzt man Natriumäthylat (23 g Na, 275 ccm A.), 136 g Acetessigester und 114 g Crotonsäureester 7 Stdn. auf dem Wasserbade, kocht mit 2 Mol. KOH 15 Minuten, macht sauer und kocht, Krystalle mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus W., F. 75—85°, oder wasserfreie Krystalle aus Essigester, F. 126—127°. Als mit Dampf flüchtiges Reduktionsprod. des Methyldihydroresorcins erhält man *1-Methylcyclohexan-3-ol*; *o-Nitrobenzoylderivat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ , farblose Rhomben aus PAe., F. 54°, ll. in Aceton, Bzl., Chlf.; nichtflüchtig sind *1-Methylcyclohexan-3,5-diol*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ , Nadeln aus Essigester, F. 75°, ll. in k. W., A., w. Chlf., das in 43%ig. Ausbeute entsteht, und eine isomere Form, Nadeln aus Essigester, F. 143,5°; ersteres gibt das *Dibenzoylderivat*  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4$ , sechsseitige Tafeln aus wss. A., F. 81°, ll. in Chlf., Bzl., w. PAe., A. *1,1,2-Trimethylcyclohexan-3,5-diol*,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ , Nadeln aus W., F. 150°, ll. in A., w. Bzl., Chlf., W., entsteht zu 20% Ausbeute aus *Trimethyldihydroresorcin* und gibt das *Dibenzoylderivat*  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_4$ , Nadeln aus A., F. 97°; als Nebenprod. entsteht *1,1,2-Trimethylcyclohexan-3-ol*. — *Isopropyldihydroresorcin* liefert *1-Isopropylcyclohexan-3-ol* (Journ. Chem. Soc. London 107. 171; C. 1915. I. 946) und zu 40% Ausbeute *1-Isopropylcyclohexan-3,5-diol*,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ , Nadeln aus Essigester, F. 124°, ll. in A., w. Bzl., Chlf., W.; *Dibenzoylderivat*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_4$ , Nadeln aus A., F. 84°, wl. in PAe. — *Phenyldihydroresorcin*, wie die Methylverb. aus Malonester und Styrylmethylketon dargestellt, liefert bei der Reduktion das mit Dampf flüchtige *1-Phenylcyclohexan-3-ol*, Nadeln aus PAe., F. 81°, und zwei Formen des *1-Phenylcyclohexan-3,5-diols*, die mittels Ä. getrennt werden können; zu 47—50% Ausbeute entsteht *1-Phenylcyclohexan-3,5-diol*, Blättchen aus Essigester, F. 160°, *Benzoylderivat*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4$ , Nadeln mit  $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  aus A., F. 114—115° nach dem Erweichen bei 110—114°; die im Ä. bleibende Form, wahrscheinlich die *cis*-Form,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , bildet Nadeln aus Essigester, F. 134°, wl. in Bzl., Chlf., l. in W., ll. in Essigester, A., *Dibenzoylderivat*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_4$ , Nadeln aus A., F. 117°. (Journ. Chem. Soc. London 107. 602—10. Mai. [12/4.] London, Strand. King's College. Organ. Research Lab.)

FRANZ.

John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren der isomeren Ammonium-d- $\alpha$ -bromcampher- $\beta$ -sulfonate*. Trotz eines großen Unterschiedes in den Drehungswerten haben die beiden *Ammonium-d- $\alpha$ -bromcampher- $\beta$ -sulfonate* (POPE, READ, Journ. Chem. Soc. London 105. 800; C. 1914. I. 2168) dieselbe Absorption. Die Drehungen mögen die Folge von Druck- und Zugkräften zwischen dem asymm. C

und den damit verbundenen Gruppen sein, während die Absorption durch Elektronenschwingungen verursacht wird. Die CO-Gruppe kann als ein Schwingungszentrum angesehen werden, denn *Campheroxim* ist sehr durchlässig; die Schwingungen werden aber durch andere Gruppen beeinflusst, denn das Absorptionsband des *Camphers* erscheint bei den Sulfonaten verengt und zum Rot hin verschoben. (Journ. Chem. Soc. London 107. 643—44. Mai. [8/4.] Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

**Bernard Howell Wilsdon** und **Nevil Vincent Sidgwick**, *Die Geschwindigkeit der Hydratation des Camphersäureanhydrids*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 1959; C. 1914. I. 361.) Aus der Änderung der Leitfähigkeit der wss. Lsg. des *Camphersäureanhydrids* ergibt sich die Hydratationsgeschwindigkeit zu  $k^{25} = 0,0158$  und  $k^{18} = 0,0975$ ; Temp.-Koeffizient = 2. Für die *Camphersäure* wurde aus den Leitfähigkeiten bei Konzentrationen, welche die zweite Dissoziation wohl ausschließen,  $K^{25} = 0,00198$  und  $K^{18} = 0,00236$  abgeleitet. Zur Best. der katalytischen Wrkg. von Alkali auf die Hydratation wurde ein indirektes Verf. angewendet. Schüttelt man nämlich überschüssiges Anhydrid mit W. und mit verd. Alkali, so werden sich die Geschwindigkeitskonstanten wie die Geschwindigkeiten der Säurebildung in den beiden Lsgg. verhalten, da die Konzentration des Anhydrids in beiden Fällen die gleiche ist. Bei einem Vers. mit  $\frac{1}{300}$ -n. Alkali bei 25° wurde etwa das 10000-fache der Geschwindigkeit in W. gefunden. (Journ. Chem. Soc. London 107. 679—82. Mai. [15/4.] Oxford. Magdalen College. DAUBENY Lab.)

FRANZ.

**Emerson B. Miller** und **Jemison Mims Moseley**, *Die flüchtigen Öle der Genus Solidago*. Das ätherische Öl von *Solidago Rugosa*. Die in voller Blüte stehende Pflanze ergibt 0,4% eines hellgelben Öles.  $D_{25}^{25} = 0,8620$ ,  $\alpha_D = -12,8^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,4813$ . VZ. 4,22; AZ. 10,97, woraus sich 1,47% Bornylacetat und 1,67% freies Borneol berechnen. Das Öl besteht hauptsächlich aus Terpenen, wovon  $\alpha$ -Pinen den Hauptbestandteil ausmacht. — Das ätherische Öl von *Solidago Odora*. Das Öl ist von SCHIMMEL & CO. (Geschäftsbericht 1891 [II]. 40; 1906. [I]. 64; C. 1906. I. 1407) beschrieben. Die blühende Pflanze ergab bei der Dest. ca. 1% eines hellgelben, anisartig riechenden Öles.  $D_{25}^{25} = 0,9310$ ,  $\alpha_D = +13,72^\circ$ ,  $n_D^{25} = 1,5065$ , VZ. 7,9, SZ. 0,63; %  $\text{OCH}_3$  15,9. Der Gehalt an Bornylacetat beträgt 3,11%, der an Borneol 2,96%. Der Gehalt an Methylhavicol berechnet sich zu 75,89%. Das äth. Öl der kultivierten Pflanzen hat die Konstanten:  $D_{25}^{25} = 0,9450$ ,  $\alpha_D = +9,33^\circ$ ,  $n_D^{24} = 1,5140$ , VZ. 8,9, AZ. 19,4, 1 Vol. in 0,4 Vol. 90%ig. A. l. Das Öl enthält 10—15% Terpene, ca. 3% Bornylacetat, ca. 3% Borneol, event. andere Alkohole, ca. 75% Methylhavicol, geringe Mengen von drei verschiedenen flüchtigen Fettsäuren, sowie eine nicht flüchtige Fettsäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1285—94. Mai. [8/3.] Univ. of Wisconsin. Alabama. Polytechn. Inst. and Lab. of Plant. Chem.)

STEINHORST.

**John Robertshaw Hill**, *Mangostin: ein mit den Harzen verwandter, krystallisierter Stoff*. Aus der mit Ä. versetzten benzolischen Lsg. des Harzes der Fruchtschalen von *Garcinia mangostana* krystallisiert *Mangostin* (SCHMID, LIEBIGS Ann. 93. 83),  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_6$ , gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 181—182°, ll. in A., Ä., l. in Bzl., Chlf., unl. in W., PAe.; enthält  $1\text{CH}_3\text{O}$  u. 2 phenolische  $\cdot\text{OH}$ ;  $\text{FeCl}_3$  färbt die alkoh. Lsg. grünbraun; beim Schm. mit KOH entstehen neben anderen Stoffen Amylalkohol, Essig-, Valerian- und Benzoesäure. — *Dimethylmangostin*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_6$ , aus Mangostin in verd. KOH u. Dimethylsulfat; gelbliche Nadeln aus A., F. 123°, l. in k. A., ll. in Ä. — *Verb.*  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6$ , aus Mangostin bei 12-stdg. Kochen mit HJ; gelbliche Nadeln aus A., F. 180—181°, die sich in Rhomben verwandeln; swl.

in k. wss. KOH, unl. in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{FeCl}_3$  färbt die alkoh. Lsg. tief grün; liefert mit Methylsulfat und KOH ein *Methylderivat*, Krystalle aus A. + Chlf., F. 216°, swl. in Ä., k. A., mit Acetanhydrid in Ggw. von  $\text{Na}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  das *Monoacetylderivat*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_7$ , Krystalle aus Bzl., F. 218—219°. (Journ. Chem. Soc. London 107. 595 bis 601. Mai. [3./3.] Kuala Lumpur, Federated Malay States. Inst. of Medical Research. Royal Institution. The DAVY-FARADAY Research Lab.) FRANZ.

W. R. Orndorff und E. R. Allen, *Die Orcinphthaleine, die Orcintetrachlorphthaleine und einige ihrer Derivate*. Die vorliegenden Unterss. sind angestellt worden, um den Einfluß von in das Phthalein eingeführten negativen Gruppen zu untersuchen, sowie festzustellen, wieweit diese Verbb. in gefärbten und farblosen Modifikationen vorkommen, und endlich um die Bedingungen zu studieren, unter welchen die verschiedenen Isomeren gebildet werden. Das verwendete Phthalsäureanhydrid wird vor der Verwendung sublimiert, das Orcin von MEBCK hat den F. 58°. Durch Schmelzen wird es wasserfrei gemacht und hat den F. 107°. Zur Herst. der *Orcinphthaleine* werden 25 g Phthalsäureanhydrid und 34 g Orcin mit 18 ccm rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (15%  $\text{SO}_3$ ) für 2 Stdn. auf 95—120° erwärmt. Die Ausbeuten an den drei Isomeren sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Kondensationsmittel	Temp.	Ausbeute %	% Gehalt an Isomeren		
			$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
$\text{P}_2\text{O}_5$	135°	57,5	11,9	50,0	33,3
$\text{P}_2\text{O}_5$	180°	71,5	13,2	50,9	32,4
$\text{P}_2\text{O}_5$	120°	18,5	13,8	57,5	28,7
$\text{H}_2\text{SO}_4$	135°	85,9	23,0	62,2	12,5
$\text{H}_2\text{SO}_4$	180°	92,5	28,2	56,4	14,6
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	120°	97,9	27,4	58,5	14,1
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	95°	97,9	25,9	58,8	15,3

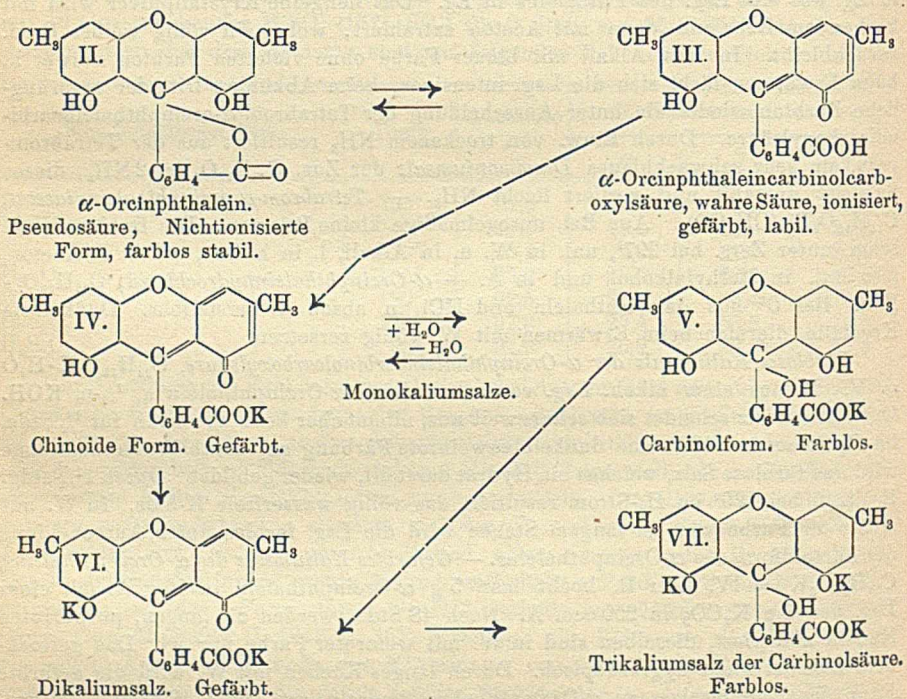
Zur Trennung der drei isomeren Orcinphthaleine verfährt man folgendermaßen: Die kalte, filtrierte, alkal. Lsg. des Rohprod. gießt man in große Mengen verd. Mineralsäure. In einem großen Scheidetrichter wird mit viel Ä. extrahiert, bis zum scharfen Absitzen läßt man stehen. Die äth. Lsg. wird mit n. Sodalsg., und zwar einem Drittel ihres Volumens durchgeschüttelt. Die alkal. Lsg. enthält das gesamte  $\gamma$ -Orcinphthalein, ziemlich viel der  $\beta$ - und wenig der  $\alpha$ -Form. Durch Ä.-Extraktion geht fast das gesamte  $\beta$ -Prod. neben dem ganzen  $\alpha$ -Prod. in diesen. Das in der Sodalsg. neben wenig  $\beta$ -Prod. enthaltene  $\gamma$ -Prod. wird durch Ansäuern ausgefällt und die  $\gamma$ -Form durch die HCl-Methode von KEHRMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3505; C. 1913. I. 161) gereinigt. Zur Reinigung der  $\beta$ -Form wird die alkoh. Ammoniakmethode von KEHRMANN verwendet. Zur Trennung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation wird die frisch gefällte Phthaleinslg. in Ä. mit n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. geschüttelt, wobei ein Teil der  $\beta$ -Form und weniger  $\alpha$ -Form in Lsg. geht. Durch Ä.-Extraktion der Sodalsg. wird die gesamte  $\alpha$ -Form neben wenig der  $\beta$ -Form extrahiert. Durch mehrfache Extraktion der Ätherls. mit Soda und der Sodalsg. mit Ä. erhält man die gesamte  $\alpha$ -Form in dem Ä. und die  $\beta$ -Form in der Sodalsg. Für 50 g Rohprod. rechnet man 2 l Ä.

$\alpha$ -Orcinphthalein gibt aus Methylalkohol völlig weiße, nahezu rechtwinklige Platten, aus A. große Prismen und aus Eg. dicke Nadeln.  $\alpha$ -Orcinphthalein kristallisiert aus den genannten Lösungsmitteln stets mit einem Mol. desselben aus. Durch Erwärmen erhält man das freie Phthalein, es ist in W. unl., in Alkalien mit schöner purpuroter Färbung l., wl. in  $\text{NH}_4\text{OH}$ , in Alkalicarbonaten nur beim Erwärmen l., die Lsgg. in den schwachen Alkalien sind weinrot. Trockener  $\text{NH}_3$

und trockene HCl wirken auf das  $\alpha$ -Phthalein nicht ein. In 50%ig. Alkalien löst sich die Verb. mit blauer Farbe. Aus Alkalien mit SS. als weißer Nd. ausfällbar. Ll. in Aceton, l. in A., Methylalkohol und Eg., unl. in Bzl. Die vollkommen reine Verb. löst sich in alkoh.  $\text{NH}_3$  ohne Färbung, nach Zusatz von W. nimmt die Lsg. rötlichviolette Färbung an, u. es beginnt nach einiger Zeit die Auskrystallisation des Phthaleins, wobei die Lsg. wieder farblos wird. Auf diese Weise sind geringe Spuren der  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Form in der  $\alpha$ -Form nachweisbar. —  $\alpha$ -Orcinphthaleindiacetat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_6(\text{COCH}_3)_2 = \text{I}$ . B. durch 1-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Aus absol. A., Essigäther oder Bzl. völlige weiße, gut ausgebildete, dicke Prismen, F. 246—247°. Bei höherer Temp. tritt Zers. unter Grünfärbung ein. Unl. in W. und Alkali, l. in Bzl., weniger l. in A. und Essigäther. Durch alkoh. Alkali leicht verseifbar. —  $\alpha$ -Orcinphthaleindibenzooat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_6(\text{COC}_6\text{H}_5)_2 = \text{I}$ . Aus h. Bzl., kleine, weiße Nadeln vom F. 276° (MEYER gibt 284° an); unl. in W. und Alkali, nur schwer in der Wärme verseifbar; l. in h. Bzl. und Aceton, wl. in h. A. — Tetrabrom- $\alpha$ -orcinephthalein,  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Br}_4 = \text{XVI}$ . B. durch Einw. von Brom in Eg. auf eine Lsg. des Phthaleins in Eg. Das hellgelbe Krystallpulver wird mit kochendem Bzl. und dann mit Aceton extrahiert, wobei ein völlig weißes Prod. zurückbleibt. In wss. Alkali mit blauer Farbe ohne violetten Farbton schwer l., beim Erwärmen färbt sich die Lsg. intensiver, beim Abkühlen tritt der ursprüngliche Farbton wieder ein unter Ausscheidung der Tetrabrom- $\alpha$ -orcinephthaleincarbinolcarboxylsäure. Durch Einw. von trockenem  $\text{NH}_3$  resultiert aus der Tetrabromverb. ein sehr schwachblaues Diammoniumsalz der Zus.  $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Br}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , dieses Salz ist instabil und verliert leicht  $\text{NH}_3$ . — Tetrabrom- $\alpha$ -orcinephthaleindiacetat,  $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Br}_4(\text{CH}_2\text{CO})_2$ . Aus Bzl. unregelmäßige kleine Prismen. Die farblose Verb. schm. unter Zers. bei 297°, unl. in W. u. in Alkali, l. in h. Bzl., wl. in h. Aceton, fast unl. in Methylalkohol und in A. —  $\alpha$ -Orcinephthaleinhydrochlorid,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_5 \cdot \text{HCl}$ . Bei 0° aus dem Phthalein und HCl in absol. A. herstellbar. Dunkelrote Krystalle, die sich beim Erwärmen mit W. völlig zersetzen.

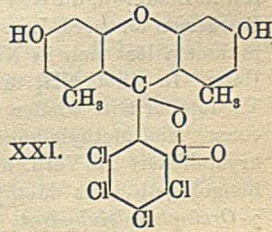
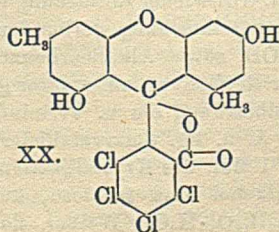
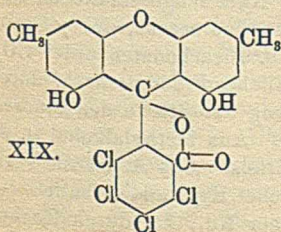
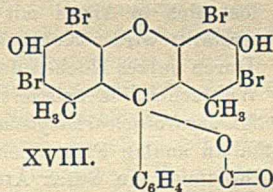
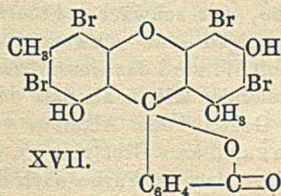
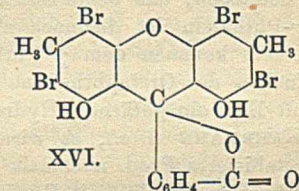
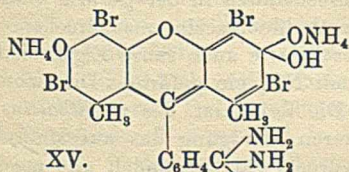
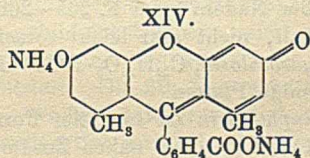
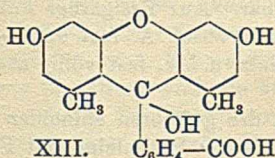
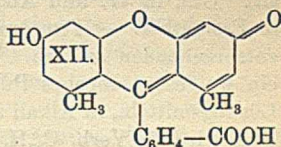
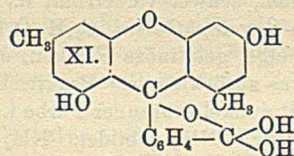
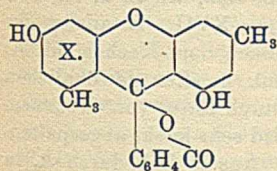
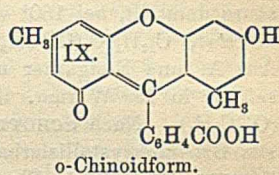
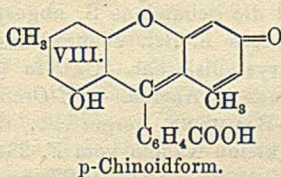
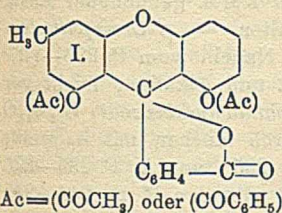
Farbloses Kaliumsalz der  $\alpha$ -Orcinephthaleincarbinolcarboxylsäure,  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{V}$ . B. aus einer alkoh. Lsg. von sehr reinem  $\alpha$ -Orcinephthalein u.  $\frac{1}{2}$ -n. KOH. Das Kaliumsalz scheidet sich schneeweiß aus, nimmt aber beim Trocknen für  $\frac{1}{2}$  Stde. im  $\text{H}_2$ -Strom bei 120° eine dunkelblauweinrote Färbung an, durch Wasseraufnahme wird das farblose Salz, welches ein Hydrat darstellt, wieder gebildet. Durch  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen bei 120° im  $\text{H}_2$ -Strom resultiert das völlig wasserfreie K-Salz. In W. mit weinroter Farbe wl., bei langem Stehen wird die Lsg. farblos unter Ausscheidung der Lactoidform des  $\alpha$ -Orcinephthaleins. — Gefärbtes Kaliumsalz des  $\alpha$ -Orcinephthaleins,  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{K} = \text{IV}$ . Zur B. kocht man 5 g  $\alpha$ -Orcinephthalein in 50 g A. mit einer Lsg. von 5 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 250 ccm A. Nach 48 Stdn. werden die langen, purpurroten Nadeln abfiltriert, dieselben sind in W. mit weinroter Farbe nur wl. Das getrocknete Salz ist nicht hygroskopisch. Durch langes Kochen mit W. wird die gefärbte Form des Kaliumsalzes zu  $\alpha$ -Orcinephthalein hydrolysiert. Gill gibt folgende krystallographische Beschreibung des roten Salzes. Verlängerte Krystalle oder Nadeln, die parallele Extinction zeigen. Längendirektion weniger Elastizität, mehr Absorption. Starker Pleochroismus ist vorhanden, Doppelbrechung ist nicht stark. Optisch symmetrische Krystalle, die wahrscheinlich orthorhombisch, möglicherweise hexagonal sind. — Dikaliumsalz des  $\alpha$ -Orcinephthaleins,  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{K}_2 = \text{VI}$ . B. durch Zugabe von 5 g  $\alpha$ -Phthalein in 100 ccm A. zu einer 85° warmen Lsg. von 75 g KOH (1 : 1) auf 150 ccm W. verd., die Lsg. wird violett, nicht blau. Nach dem Abdestillieren von 85 ccm Lösungsmittel scheiden sich blaue Krystalle mit Bronze-glanz aus, in W. mit purpurroter Färbung ll. Durch Trocknen im  $\text{H}_2$ -Strom erhält man das Salz krystallwasserfrei. Gill gibt folgende Krystallbeschreibung: Rosettenartige Gruppen, etwas dickere Platten, wahrscheinlich sind dieselben mono-

klin. — *Trikaliumsalz der  $\alpha$ -Orcinphthaleincarbinolcarboxylsäure*,  $C_{22}H_{15}O_8K_3$  = VII. B. aus den Mutterlaugen des Dikaliumsalzes. In großer Menge erscheint das Salz hellblau, u. Mk. fast farblose Nadeln.  $\alpha$ -Orcinphthalein ist eine sehr schwache S. und bildet stabile Alkalisalze, die Verb. gehört zu den Pseudosäuren und existiert demnach in tautomeren Formen, der praktisch nicht ionisierten S. u. der beträchtlich ionisierten S., die Salze bildet. Beim Kochen mit W. werden alle Alkalisalze hydrolysiert. Der Pyronring bleibt nach Ansicht der Vf. im Gegensatz zur Annahme von BAEYER (LIEBIGS Ann. 372. 120; C. 1910. I. 1522) intakt, da kein Tetraalkalium-, sondern nur ein Trikaliumsalz als höchstes Alkalisalz gebildet wird, daß der Pyronring intakt bleibt, folgt auch daraus, daß beim Benzooylieren kein Tetra-, sondern ein Dibenzooat gebildet wird. Von Interesse ist, daß  $\alpha$ -Orcinphthalein, welches beide OH-Gruppen in ortho-Stellung zum Methankohlenstoff hat, mit Alkali in gleicher Weise farblose und gefärbte Salze bildet analog den Phthaleinen, die die OH-Gruppen in para-Stellung zum Methankohlenwasserstoff haben. Die Formulierungen der hergestellten Kaliumsalze sind folgende:



$\beta$ -Orcinphthalein. Wird W. zur heißen alkoh. Lsg. der Verb. gegeben, so krystallisieren die gefärbte und die farblose Form aus. Bei der Ausfällung in der Kälte aus Methylalkohol resultieren weiße Nadeln, die sich bei  $185^\circ$  in die gelbe, chinoide Form umwandeln. Die aus Methylalkohol erhaltenen Krystalle enthalten 1 Mol.  $CH_3OH$  gebunden. Die gefärbte Form erhält man durch Kochen der farblosen Form in A. nach Zusatz von W. Es werden kleine, gelbe, gut ausgebildete, sechsheitige Prismen gebildet.  $\beta$ -Orcinphthalein löst sich in  $NH_4OH$ , Alkalien, sowie Alkalicarbonaten mit intensiv kirschroter Färbung. In alkoh.  $NH_3$  mit roter Farbe l., die nach Zusatz von W. in Blutrot übergeht. Sind Spuren von  $\gamma$ -Phthalein vorhanden, so nimmt die Lsg. grünliche Fluorescenz an. Trockenes  $NH_3$ -Gas wirkt auf die reine chinoide Form nicht ein, während die trockene lactoide Form

1 Mol.  $\text{NH}_3$  absorbiert, ohne eine Färbung anzunehmen. Beim Erwärmen auf  $130^\circ$  oder bei längerem Stehen wird der gesamte  $\text{NH}_3$  abgespalten, und bildet sich unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Aufnahme das farblose Hydrat.  $\beta$ -Orcinphthalein wird aus alkal. Lsgg. mit Eg. als weißer Nd., mit Mineralsäuren als gelber Nd. ausgefällt. Letzterer wird weiß bei längerem Stehen oder schwachem Erwärmen. Der gelbe Nd. enthält eine kleine Menge des gefärbten chinoiden Sulfats oder Hydrochlorids, welche leicht zu dem farblosen Phthalein oder dem Hydrat hydrolysiert werden.  $\beta$ -Orcinol-



phthalein existiert in zwei gefärbten Modifikationen (Formel VIII. u. IX.) u. einer farblosen Modifikation (X.).

$\beta$ -Orcinphthaleinhydrat,  $C_{22}H_{16}O_5 \cdot H_2O = XI$ . B. durch Eingießen der Lsg. des  $\beta$ -Orcinphthaleins in verd. Alkali in verd. Eg., in Form eines weißen, flockigen Nd. Beim Erwärmen auf  $185^\circ$  wird das gelbe Phthalein gebildet. Die gleiche Umwandlung erfolgt auch beim Kochen in Bzl. oder in Eg., bei langem Stehen scheidet sich aus der vom  $\beta$ -Phthalein befreiten essigsäuren Lsg. ein weißes, mikrokristallinisches Pulver aus, welches das  $\beta$ -Phthalein mit 1 Mol. gebundener Essigsäure darstellt, bei  $180^\circ$  wird die gebundene S. abgespalten. —  $\beta$ -Orcinphthaleindiacetat,  $C_{22}H_{14}O_6(COCH_3)_2$ . Aus h. Bzl. schneeweiße Nadeln vom F.  $226-227^\circ$ . Aus A. und Essigäther umkrystallisierbar. Unl. in W. und Alkalien, leicht verseifbar in der Wärme, ll. auch in Aceton. —  $\beta$ -Orcinphthaleindibenzoat,  $C_{22}H_{10}O_6(OCC_6H_5)_2$ . Nach SCHOTTEN-BAUMANN hergestellt, durch Kochen mit A. weiß, aus Bzl. umkrystallisierbare kleine Nadeln vom F.  $234-235^\circ$ , aus A. F.  $235-236^\circ$  (MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 2627; C. 97. I. 43 gibt den F. zu  $244-245^\circ$  an). Unl. in W. und Alkalien, schwer verseifbar, ll. in h. Bzl., wl. in h. A., swl. in Essigäther. — Tetrabrom- $\beta$ -orcincphthalein,  $C_{22}H_{12}O_5Br_4 = XVII$ . B. analog der entsprechenden  $\alpha$ -Verb. Weiße, gelatinöse Flocken, die nach dem Kochen mit A. ein weißes, amorphes Pulver zurücklassen. Praktisch unl. in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, in Alkali mit dunkelrotbrauner Farbe l. Durch Einw. von trockenem  $NH_3$  wird die Verb.  $C_{22}H_{12}O_5Br_4 \cdot 4NH_3$  gebildet.  $NH_3$  wird sehr leicht abgespalten. Tetrabrom- $\beta$ -orcincphthaleindiacetat,  $C_{22}H_{10}O_6Br_4(OCC_6H_5)_2$ . Aus h. Bzl. durch A. in Form weißer Nadeln vom F.  $265-266^\circ$  ausfällbar. Aus Essigäther F.  $266-267^\circ$ ; unl. in Alkali, nicht sehr leicht verseifbar. In h. absol. A. fast unl. —  $\beta$ -Orcinphthaleinhydrochlorid,  $C_{22}H_{16}O_5 \cdot HCl$ . Hellrotes Salz, u. Mk. fast völlig ausgebildete, diamantförmige Platten.

$\gamma$ -Orcinphthalein ist in freier Form nur in der gefärbten chinoiden Form bekannt (XII.). Aus dem nahen Zusammenhang des  $\gamma$ -Phthaleins mit Fluorescein ist zu schließen, daß beide Substanzen wahrscheinlich in der p-Form vorkommen. Das  $\gamma$ -Phthalein ist demnach als ein Dimethylfluorescein anzusprechen. Gleich Fluorescein kommen dem  $\gamma$ -Phthalein basische wie auch saure Eigenschaften zu. Als einziges der Orcinphthaleine bildet es mit  $NH_3$  ein gefärbtes Diammoniumsalz und mit HCl ein gefärbtes Hydrochlorid. Die Reindarst. des  $\gamma$ -Phthaleins erfolgt nach KEHRMANN (l. c.), es wird zur weiteren Reinigung das aus Methylalkohol umkrystallisierte Prod. nochmals in das Hydrochlorid verwandelt und aus diesem, nach Lösen in Alkali, mit Eg. in Form des weißen Hydrates erhalten.  $\gamma$ -Orcinphthalein löst sich in Alkali mit gelber Farbe, mit schwacher Fluorescenz, die durch A. verstärkt wird. Konz. alkal. Lsgg. zeigen eine schwach rötlichbraune Färbung. Durch kurzes Kochen des Hydrates mit W. wird das wasserfreie Phthalein gebildet. Wahrscheinlich existiert das  $\gamma$ -Phthalein in Alkali als Salz der farblosen  $\gamma$ -Orcinphthaleincarbinolcarboxylsäure (XIII.). Gegen konz. Alkalien verhält sich das  $\gamma$ -Phthalein analog Fluorescein (vgl. BAEYER, l. c.). Gibt man zu einer alkal. Lsg. des Phthaleins ein Stück Ätzkali, so ändert sich die Farbe nach Kochen von Rot in Blaugrün, durch Verd. tritt wieder Rotfärbung ein. Nach längerem Stehen oder Erwärmen der verd. Lsg. tritt Gelbfärbung, verbunden mit Fluorescenz, ein.  $\gamma$ -Orcinphthalein löst sich in  $NH_4OH$ , sowie Alkalicarbonaten u. Bicarbonaten unter  $CO_2$ -Entw. In alkoh.  $NH_3$  unter Rotfärbung mit starker grünlicher Fluorescenz l., durch Verdünnen tritt wieder Gelbfärbung ein u. Verminderung der Stärke der Fluorescenz. Aus Methylalkohol, A. u. Eg. umkrystallisierbar. Aus Methylalkohol u. A. krystallisiert die Verb. mit 1 Mol. des Krystallisationsmittels. Aus A. ist die Verb. hellgoldgelb, aus Methylalkohol sind farblose, kubische Krystalle erhalten. —  $\gamma$ -Orcinphthaleinhydrat,  $C_{22}H_{16}O_5 \cdot H_2O$ . Weißer, flockiger Nd., der durch Kochen



mit W. in die gelbe, wasserfreie Form übergeht unter B. gelber, schön krystallisierter, rhomboidförmiger Platten. —  $\gamma$ -*Orcinphthaleindiacetat*,  $C_{22}H_{14}O_5(OC \cdot CH_3)_2$ . Aus Bzl. weiße Nadeln, F. 206—207°. Aus A. und Essigäther umkrystallisierbar. Unl. in W. und Alkali, leicht verseifbar. —  $\gamma$ -*Orcinphthaleindibenzoat*,  $C_{22}H_{14}O_5(OC \cdot C_6H_5)_2$ . Aus Bzl. mit absol. A. ausfällbar. Reinweiße Nadeln vom F. 284—285° (unter geringer Verkohlung). Unl. in Alkali, ziemlich schwer verseifbar. Fast unl. in A., Methylalkohol und Essigäther. — *Tetrabrom- $\gamma$ -orcincphthalein*,  $C_{22}H_{12}O_5Br_4$  = XVIII. Die orangeroten Nadeln werden nach dem Kochen mit Ä. völlig farblos. In Alkali mit rosaroter Farbe l. Das Prod. stellt einen guten Farbstoff dar, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Tetrabrom- $\gamma$ -orcincphthaleindiacetat*,  $C_{22}H_{10}O_5Br_4(OC \cdot CH_3)_2$ . Aus absol. A. völlig weiße, gut ausgebildete, rhomboidförmige Platten. Über 240° tritt Rotfärbung ein, die über 270° wieder verschwindet, der F. liegt bei 282—283°, bei höherer Temp. tritt Verkohlung ein. Unl. in W. und in Alkali, ziemlich schwer verseifbar. L. in h. Bzl., wl. in h. Essigäther, swl. in h. absol. A. — *Diammoniumsalz des  $\gamma$ -Orcinphthaleins*,  $C_{22}H_{14}O_5(NH_3)_2$  = XIV. Das gelb bis orange gefärbte Salz ist ziemlich instabil u. verliert leicht  $NH_3$ . — Das Tetrabrom- $\gamma$ -orcincphthalein gibt mit  $NH_3$  eine dunkelrote, instabile Verb. der Zus.  $C_{22}H_{12}O_5Br_4 \cdot 4NH_3$  = XV. —  $\gamma$ -*Orcinphthaleinhydrochlorid*,  $C_{22}H_{16}O_5 \cdot HCl$ . Stabile Verb., die in das Ausgangsmaterial durch Erwärmen auf ca. 175° zurückverwandelt wird.

*Orcintetrachlorphthaleine*. Die Herst. gelingt ähnlich den Orcinphthaleinen durch Zusammenschmelzen von Orcin und Tetrachlorphthalsäure bei Ggw. von  $ZnCl_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $H_2SO_4$  (konz.) oder  $H_2S_2O_7$  (15%  $SO_3$  enthaltend). Am besten eignet sich  $ZnCl_2$ . Zur Trennung der drei gebildeten Isomeren gießt man die Lsg. in n. Alkali in verd. Mineralsäuren und extrahiert die saure Lsg. mit Ä. Zur Entfernung des Teers wird die äth. Lsg. filtriert. Die äth. Lsg. schüttelt man mit einem Viertel des Volumens an n. Sodalsg., wodurch die gesamte  $\gamma$ - neben wenig  $\beta$ -Isomerer abgetrennt wird. Durch Ätherextraktion wird die  $\beta$ -Isomere entfernt. Da die  $\beta$ -Form sich in stärkeren Sodalsgg. löst, die  $\alpha$ -Form aber nur in KOH oder NaOH, so ist eine Trennung dadurch möglich, daß man die äth. Lsg. erst mit Sodalsg. extrahiert. —  $\alpha$ -*Orcintetrachlorphthalein*,  $C_{22}H_{12}O_5Cl_4$  = XIX. Aus A. mit W. ausfällbar als weißes Salz mit 1 Mol. A., welches bei 180° abgespalten wird. In Alkali mit fast reinblauer Färbung l., es ist ein nur schwacher roter Beiton bemerkbar. Nur wenig l. in  $NH_4OH$  und Alkalicarbonaten. L. in Eg., A., Methylalkohol, Essigäther und Aceton. In ganz reinem Zustande ist die Verb. farblos und löst sich in alkoh.  $NH_3$  ohne Färbung, wodurch das Fehlen der Isomeren festgestellt wird. Nach Zusatz von W. tritt Blaufärbung ein und nach längerem Stehen Auskrystallisieren. —  $\alpha$ -*Orcintetrachlorphthaleindiacetat*,  $C_{22}H_{10}O_5Cl_4(OC \cdot CH_3)_2$ . Aus Bzl. u. Essigäther kleine, weiße Rhomben vom F. 209°, l. in Aceton, wl. in absol. A., unl. in W. und Alkali. —  $\beta$ -*Orcintetrachlorphthalein*,  $C_{22}H_{12}O_5Cl_4$  = XX. Aus Methylalkohol, A., Essigäther u. Eg. Farbloses Prod., welches beim Erwärmen auf 150° schwachrote Färbung annimmt. In Alkali mit schmutzig roter Farbe l., mit SS. als weißes Hydrat ausfällbar. In alkoh.  $NH_3$  mit tieferer Farbe ohne Fluorescenz l., wodurch Spuren von der  $\gamma$ -Form nachgewiesen werden können. —  $\beta$ -*Orcintetrachlorphthaleindiacetat*,  $C_{22}H_{10}O_5Cl_4(OC \cdot CH_3)_2$ . Aus Bzl., A. u. Essigäther völlig weißes Prod. vom F. 239°. Unl. in W. u. Alkali. Beim Kochen mit alkoh. Alkali tritt Zers. ein, wobei Chlor im Gegensatz zum  $\alpha$ -Diacetat abgespalten wird, es wird eine dunkelrote, flockige M. gebildet. —  $\gamma$ -*Orcintetrachlorphthalein*,  $C_{22}H_{12}O_5Cl_4$  = XXI. Über das Diacetat erfolgt eine Reinigung. Durch Verseifen desselben resultieren weiße Flocken, aus Methylalkohol + W. kleine, weiße Nadelbüschel. Verd. alkal. Lsgg. sind gelb und besitzen eine grüne Fluorescenz. In alkoh.  $NH_3$  mit rötlichgelber Farbe und grünlicher Fluorescenz l. —  $\gamma$ -*Orcin-*

*tetrachlorphthaleindiacetat*,  $C_{22}H_{10}O_8Cl_4(OC \cdot CH_3)_2$ . Aus Bzl. und Essigäther weiße, lange, flache Nadeln vom F. 252—253°. L. in Aceton, wl. in absol. A., unl. in W. und Alkali, durch dieses leicht verseifbar.

Während das Brom der Tetrabromorciphthaleine sicherlich in die zwei Orcinkerne eingetreten ist, wie es beim Eosin der Fall ist, tritt das Chlor in den Phthalsäurerest ein. Die Formulierung der drei isomeren Tetrabromverb. sind gleich XVI, XVII und XVIII, während die der drei isomeren Tetrachlorverb. gleich XIX, XX und XXI sind.

Aus den Absorptionsspektren folgt, daß in jedem Falle die Einführung von Halogen eine Verschiebung gegen den roten Teil des Spektrums hervorruft, wie es auch für Fluorescein, sowie Eosin und deren Tetrachlorderivat (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 680; C. 1914. I. 1949) nachgewiesen ist. Die Verschiebung ist nahezu proportional der Zahl der Halogenatome. Die Einführung von 4-Chloratomen in den Phthalsäurerest ist gleich der Wrkg. des Eintrittes von je zwei Bromatomen in einen Orcinrest. Im Gegensatz zum Fluorescein ist beim  $\gamma$ -Orcinphthalein nur ein Absorptionsband bemerkbar. Beim  $\beta$ -Orcinphthalein scheinen zwei Banden vorhanden zu sein, und liegt das zweite Band zwischen dem sichtbaren und dem ultravioletten Teil des Spektrums. Die beschriebenen Phthaleine können sicherlich als Fluoresceinderivate angesprochen werden, und kommt denselben daher eine ähnliche Konstitution zu. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1201—58. Mai. [9/3.] Ithaca, N. Y. CORNELL Univ. Chem. Lab.)

STEINHORST.

P. J. Montagne, *Über die Konstitution der durch Nitrierung des 4,4'-Dichlor- und des 4,4'-Dibrombenzophenons erhaltenen 4,4'-Dichlordinitro- und 4,4'-Dibromdinitrobenzophenone*. In dem 4,4'-Dibromdinitrobenzophenon von SCHÖPFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3774; C. 92. I. 155) u. dem 4,4'-Dichlordinitrobenzophenon von MONTAGNE (Rec. trav. chim. Pays-Bas 21. 26; C. 1902. I. 1012) ist die Stellung der einen Nitrogruppe durch die B. aus 4,4'-Dibrom-3-nitrobenzophenon, bezw. 4,4'-Dichlor-3-nitrobenzophenon festgelegt, während die der zweiten Nitrogruppe unsicher ist. CONSONNO (Gazz. chim. ital. 34. I. 374; C. 1904. II. 110) hat für das durch Nitrieren des 4,4'-Dichlorbenzophenons gewonnene Dichlordinitrobenzophenon die 3,3'-Stellung der beiden Nitrogruppen bewiesen; da jedoch der Schmelzpunkt der Verb. von CONSONNO von dem der von dem Vf. dargestellten Verb. abweicht, lassen sich die Folgerungen CONSONNOS nicht auf die Verb. des Vfs. übertragen. Der Vf. hat sich daher veranlaßt gesehen, die Konstitution seines Dichlordinitrobenzophenons, das mit der von MARON u. FOX (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2774; C. 1914. II. 1316) beschriebenen Verb. identisch ist, sicherzustellen. Das Dichlordinitrobenzophenon von MONTAGNE und das Dibromdinitrobenzophenon von SCHÖPFF lassen sich in dasselbe Diaminodinitrobenzophenon und in dasselbe Dianilinodinitrobenzophenon überführen; daher muß die Stellung der Nitrogruppen in beiden Verb. die gleiche sein. Bei der Reduktion des Dibromdinitrobenzophenons mittels Natriumamalgams und A. entsteht das 3,3'-Diaminobenzhydrol, das sich auch auf folgendem Wege: 3,3'-Dinitrodiphenylmethan  $\rightarrow$  3,3'-Dinitrobenzophenon  $\rightarrow$  3,3'-Diaminobenzophenon  $\rightarrow$  3,3'-Diaminobenzhydrol gewinnen läßt. In den Verb. von SCHÖPFF u. von MONTAGNE liegen demnach das 4,4'-Dibrom-3,3'-dinitrobenzophenon und das 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrobenzophenon vor. Das aus diesen Verb. darstellbare Diaminodinitrobenzophenon gibt bei der Reduktion ein Tetraminobenzophenon, das mit Phenanthrochinon das *Diphenanthrophenazinketon* liefert. In derselben Weise hat CONSONNO bei einem Prod. festgestellt, daß die Chlor- u. Nitrogruppen zueinander in o-Stellung stehen, daß also seine Verb. die Struktur des 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrobenzophenons besitzen müssen. Es zeigt sich demnach, daß durch Nitrierung eben desselben 4,4'-Dichlorbenzophenons von ver-

schiedenen Forschern (einerseits CONSONNO, andererseits MARON und FOX und MONTAGNE) zwei Prodd. erhalten wurden, deren physikalische und chemische Eigenschaften verschieden sind, und für die von beiden Seiten die gleiche Konstitution festgestellt wurde. Für die Differenz läßt sich zur Zeit keine Erklärung geben.

*4,4'-Dichlor-3,3'-diaminobenzophenon*,  $C_6H_5Cl \cdot (NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5Cl(NH_2)$ . Aus dem *4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrobenzophenon* mittels  $SnCl_2$  und  $HCl$ . Gelbe Nadeln aus A., F. 167,5°. — *4,4'-Dibrom-3-nitrobenzophenon*,  $C_6H_5Br(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4Br$ . Aus *4-Brom-3-nitrobenzoylchlorid*, Brombenzol und  $AlCl_3$  bei 80—90°. Monokline (JAEGER) Krystalle aus Essigester, F. 119,5°, Kp.<sub>10</sub> 287°. — Das *4-Brom-3-nitrobenzoylchlorid* ist im Gegensatz zu GROHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 3446; C. 91. I. 58) im Vakuum unzers. destillierbar; Kp.<sub>14</sub> 178°. — Bei der Darst. von p-Bromtoluol aus p-Toluoldiazoniumbromid mittels Naturkupfer oder Cuprobromid entstehen geringe Mengen Toluol. — *4,4'-Dibrom-3,3'-dinitrobenzophenon*,  $C_6H_5Br(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5Br(NO_2)$ . Aus *4,4'-Dibrombenzophenon* mittels der 5fachen Menge wasserfreier  $HNO_3$  oder aus *4,4'-Dibrom-3-nitrobenzophenon* mittels der dreifachen Menge  $HNO_3$  unter Kühlung. Krystalle aus A. oder Bzl., F. 157,5°. — *4,4'-Dibrom-3,3'-diaminobenzophenon*,  $C_6H_5Br(NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5Br(NH_2)$ . Aus der entsprechenden Dinitroverb. beim Kochen mit  $SnCl_2$ ,  $HCl$  und A. Krystalle aus A., F. 178,5—179°. — *4,4'-Diamino-3,3'-dinitrobenzophenon*,  $C_6H_5(NH_2)(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5(NH_2)(NO_2)$ . Beim Erhitzen von *4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrobenzophenon* oder von *4,4'-Dibrom-3,3'-dinitrobenzophenon* mit alkoh.  $NH_3$  im Rohr auf 150°. Rote Nadeln aus abs. A.; krystallisiert bisweilen auch in gelben Nadeln; schm. bei 293,5°, nachdem die rote Verb. in die gelbe übergegangen ist. Die entsprechende Verb. von CONSONNO schm. bei 121°. — *4,4'-Dianilino-3,3'-dinitrobenzophenon*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Beim Erhitzen von *4,4'-Dibrom-3,3'-dinitrobenzophenon* oder von *4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrobenzophenon* mit Anilin und A. im Rohr auf 150°. Gelbbraune Krystalle aus Toluol, F. 226,5°; geht nahe dem F. in ein rotgefärbtes Prod. über. CONSONNO gibt den F. 212° an. — *3,4,3',4'-Tetraminobenzophenon*,  $C_6H_5(NH_2)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5(NH_2)_2$ . Beim Kochen von Diaminodinitrobenzophenon mit  $SnCl_2$ ,  $HCl$ , A. und etwas Sn. Gelbe Nadeln aus W., die vermutlich je nach der Konzentration und der Krystallisationstemp. Krystallwasser enthalten oder nicht; schm. wasserfrei bei 217°. Die entsprechende Verb. von CONSONNO schm. bei 155°. — *Diphenanthrophenazinketon*,  $C_{41}H_{22}ON_4$ . Aus Tetraminobenzophenon und Phenanthrenchinon in sd. Eg. Krystallisiert schlecht aus Benzylacetat; hat keinen scharfen F., schm. meist zwischen 370 und 380° nach vorhergehender Dunkelfärbung, bisweilen auch schon bei niedriger Temp.; meist unl. Das entsprechende Prod. von CONSONNO schm. bei 160°. — Das nach THORP und WILDMAN (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 373; C. 1915. I. 1264) dargestellte *3,3'-Dinitrodiphenylmethan* schm. nach dem Umkrystallisieren aus Aceton und dann aus Essigsäure bei 175,5°. Der von BAEYER (LIEBIGS Ann. 354. 192; C. 1907. II. 984) angegebene F. 180° konnte nicht erreicht werden. — *3,3'-Dinitrobenzophenon*. Durch Nitrieren des Benzophenons neben anderen Prodd. oder durch Oxydation des *3,3'-Dinitrodiphenylmethans*. Schm. bei 155°. — Das aus dem Dinitrobenzophenon dargestellte *3,3'-Diaminobenzophenon* zeigt den F. 150,5°. BAEYER gibt als F. 173°, GATTERMANN und RÜDT 173 bis 174°, STAEDEL 170—171° an. Die Ursache der Differenz konnte nicht festgestellt werden. — *3,3'-Diaminobenzhydrol*,  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . Aus *4,4'-Dibrom-3,3'-diaminobenzophenon* oder aus *3,3'-Diaminobenzophenon* in sd. A. mittels Natriumamalgam. Schm. nach dem Umkrystallisieren aus Bzl. bei 128,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1027—37. 26/6. [26/5.] Leiden. Lab. f. organ. Chem. d. Univ.)

SCHMIDT.

R. Kobert, Über zwei süßschmeckende Drogen. Veranlaßt durch den Einspruch

von ASAHINA & MOMOYA (Archiv der Pharmazie 252. 55; C. 1914. I. 2113) gegen die Zulässigkeit der Aufstellung einer allgemeinen Saponinformel  $C_nH_{2n-8}O_{10}$  hat Vf. nochmals die chemische Literatur nach Pflanzenstoffen durchsucht, deren Formeln in die obige Reihe passen, und die physiologisch noch nicht auf die Saponinwrkg. hin geprüft worden sind. Gefunden wurde das Convallarin und das Eupatorin. — I. Convallarin. Die Formel des *Convallarins*,  $C_{84}H_{62}O_{11}$  (WALZ) paßt, wenn man sie  $C_{84}H_{60}O_{10} + H_2O$  schreibt, in die obige Reihe hinein. Nach J. LINDNER besitzt das Convallarin die Zus.  $C_{25}H_{40}O_{10}$  oder  $C_{25}H_{38}O_9 + H_2O$ . Vielleicht könnte hier auch die Formel  $C_{25}H_{42}O_{10}$  mit herangezogen werden, so daß auch diese Formel in die obige Reihe passen würde. Im Auftrage des Vfs. von HIRSCHFELD ausgeführte Unterss. haben ergeben, daß in dem Kraute und den Knollen der Maiblumen und dem Convallarin des Handels 2 Verbb., nämlich neutrales Convallarin und *Convallarinsäure*, enthalten sind. Beide Verbb. besitzen in hohem Maße typische Saponinwrkg. auf Blut. — II. Eupatorin. Schreibt man die von P. RASENACK ermittelte Zus.  $C_{42}H_{70}O_{21} = C_{42}H_{68}O_{20} + H_2O$ , so ließe sie sich vereinfachen in  $2C_{21}H_{34}O_{10}$  und paße dann ebenfalls in die obige Reihe hinein. Neben dem *Eupatorin* fand K. DIETERICH in der Droge — *Eupatorium rebaudianum* Bertoni —, der Süßstoffpflanze von Paraguay, ein saures, in absol. A. unl., ebenfalls süß schmeckendes Glucosid, das *Rebaudin*. Beide Glucoside wirken, ebenso wie die daraus dargestellten Sapogenine, hämolytisch. Das Eupatorin ist ein in W. und absol. A. l., kolloidale Lsgg. lieferndes, süßschmeckendes Glucosid, welches mit Bleiessig keinen Niederschlag liefert. Auch in *Eupatorium cannabinum*, *E. ageratoides* und *E. purpureum* L. fand Vf. je ein neutrales und ein saures Saponin. Das vom Vf. aus frischem Kraut von *Eupatorium rebaudianum* durch Ausfällen der alkal. Lsg. mittels verd. Mineralsäuren dargestellte saure Glucosid schmeckte nicht süß. Auch das neutrale Eupatorin zeigt keinen süßen Geschmack, wenn das Dekokt der Pflanze der Reinigung durch Bleiacetat unterworfen und das Filtrat durch energisches Einleiten von  $H_2S$  in der Wärme entbleit wird. — Bei der Hydrolyse des sauren Saponins des *Eupatorium rebaudianum* erhält man neben dem Sapogenin eine in W. l. Substanz, welche die GOLDSCHMIEDTSche  $\alpha$ -Naphtholrk. und die TOLLENSsche Naphthoresorcinrk. gibt, woraus gefolgert werden kann, daß das Rebaudin eine gepaarte Glucuronsäure ist. Diese Schlußfolgerung veranlaßte den Vf., auch das Glycyrrhizin, welches ebenfalls diese beiden Rkk. gibt, auf seine Saponinnatur hin zu untersuchen.

Das *Glycyrrhizin* gehört nicht in die Reihe  $C_nH_{2n-8}O_{10}$ ; es verhält sich als Natriumsalz chemisch den häufigsten Saponinen analog, ist aber Blut, Fischen und Kaulquappen gegenüber unwirksam, gehört also wie das neutrale Guajacindensaponin zur Untergruppe der unwirksamen Saponine. Überführt man jedoch das *Glycyrrhizin* in die Silberverb. und macht aus dieser, was stets nur mit großer Mühe durchzuführen ist, die *Glycyrrhizinsäure* wieder frei, so wirkt dieselbe als neutrales Na-Salz in allen Fällen hämolytisch. Dieses aus der Silberverb. wiedergewonnene *Glycyrrhizin* ließ sich durch sd. Essigester in einen in diesem l., nicht süß schmeckenden, biologisch wirksamen und einen in Essigester unl., biologisch unwirksamen Anteil zerlegen. Die in sd. Essigester l. Substanz erwies sich als ein bei der Silberfällung oder -abscheidung entstandenes Spaltungsprod., als ein Sapogenin. Das *Glycyrrhizin* liefert, wie das neutrale Guajacsaponin, bei der Hydrolyse mittels verd. wss.  $H_2SO_4$  hämolytisch wirksame Abbauprod., beim *Glycyrrhizin* wirkt sowohl das Anfangssapogenin wie das Endsapogenin, die *Glycyrrhetinsäure*, auf Blut lösend ein. Wie Vf. ferner in Gemeinschaft mit FIEGER und BÄCK festgestellt hat, wird das *Glycyrrhizin* bei der innerlichen Darreichung im Organismus in analoger Weise unter Ausscheidung eines stark hämolytisch wirkenden Sapogenins zers. Diese Tatsache verdient in der gerichtlichen Chemie

gebührende Beachtung! — Neben Glycyrrhizinsäure enthält die entrindete Süßholzwurzel noch ein neutrales, nicht süß schmeckendes, auf Blut unwirksames Glucosid, dessen Anfangssapogenin auf Blut lösend wirkt, und unter dessen Spaltungsprod. Glucuronsäure fehlt.

In der Süßholzwurzelrinde finden sich ebenfalls beide Saponine, das neutrale und das saure, vor. Der in Essigester l. Teil des in Ä. l. Harzes der Rinde verhält sich chemisch und biologisch der *Glycyrrhetinsäure* so ähnlich, daß Vf. ihn mit dieser S. identifizieren möchte. Diese in harziger Form präformiert vorhandene Glycyrrhetinsäure bedingt die hämolytische Wirksamkeit der methylalkoh., alkoh. und alkal.-wss. Rindenauszüge, sowie des vom Glycyrrhizin befreiten Succus. Das in Ä. unl. Rindenharz faßt Vf. als ein in Ä. l., gleichfalls biologisch unwirksames Analogon des Glycyrrhizins auf, welches nicht süß schmeckt. Das ätherunl. Rindenharz ist also das dritte im Süßholz enthaltene, an sich unwirksame Glucosid; alle drei geben aber ein hämolytisch wirkendes Aglykon und können daher als Saponine bezeichnet werden. Zwei von ihnen sind gleichzeitig Glucuroide. — Vf. schließt mit einigen Betrachtungen, welche für die praktische Medizin, die Geschichte der Medizin, die deutsche Industrie, die Nahrungsmittelchemie und die Behörden und Gesetzgeber von Wichtigkeit sind. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 25. 162—85. [11/3.]\* Rostock.)

DÜSTERBEHN.

G. Spacu, *Komplexe Eisensalze. IV.* (Vgl. Ann. scient. Univ. Jassy 8. 162; C. 1914. II. 608). *Verb.*  $(\text{FePy}_6)(\text{SO}_4\text{NH}_4)_2$ , durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Erhitzen von 5 g äußerst fein pulverisiertem MOHR'Schen Salz,  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , mit 30 g Pyridin am Rückflußkühler, kanariengelbes, sich an der Luft unter Verlust von Pyridin zers. Pulver, unl. in Pyridin und Chlf., desgl. in A., Ä., Aceton, Toluol etc., erleidet aber in diesen Lösungsmitteln gewisse Veränderungen, ll. in Eg., Weinsäure, verd. HCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l. in Oxalsäure, aus welcher Lsg. sich die Verb. später wieder abscheidet, wird durch W. unter B. von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  zers. — *Verb.*  $[\text{Fe}(\text{Py}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{NaSO}_4)_2$ , durch 45 Minuten langes Erhitzen von 5 g äußerst fein pulverisiertem  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mit 30 g Pyridin am Rückflußkühler, kanariengelbes, krystallinisches Pulver, gleicht im übrigen der vorhergehenden Verb. — *Verb.*  $(\text{Fe}_2\text{Py}_4)(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , durch 7—8 tägige Einw. von 50 g Pyridin auf 10 g Ferriammoniumalaun bei gewöhnlicher Temp. und Trocknen des Prod. über  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ziegelrotes, amorphes Pulver, unl. in A., Ä., Chlf., Aceton, Toluol, teilweise l. in Holzgeist unter Zers., l. in Oxalsäure, Weinsäure, verd. HCl u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wird durch W. unter B. von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  zers. — *Verb.*  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4](\text{NH}_4\text{SO}_4)_2$ , durch 5 stdg. Überleiten von trockenem, luftfreiem  $\text{NH}_3$ -Gas über äußerst fein pulverisiertes  $(\text{FePy}_3)(\text{NH}_4\text{SO}_4)_3$ , hellbraunes, amorphes, nicht luftbeständiges Pulver, unl. in den üblichen Lösungsmitteln, zers. sich mit W. unter B. von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . — *Verb.*  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NaSO}_4)_2$ , durch 3 stdg. Überleiten von trockenem, luftfreiem  $\text{NH}_3$ -Gas über äußerst fein pulverisiertes  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , weißes, krystallinisches, Wolle leicht anfärbendes Pulver, färbt sich an der Luft unter  $\text{NH}_3$ -Verlust rasch braun, unl. in den meisten Lösungsmitteln, l. in verd. HCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wird durch W. unter B. von  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  zers. — *Verb.*  $[(\text{FeCl}_7)\text{H}_5 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2)_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , durch Behandeln einer k. Lsg. von 15 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 40 ccm A. mit 5 g Phenylhydrazin in kleinen Portionen, farblose, nicht lichtbeständige Nadeln oder Blättchen, ll. in W. u. A., unl. in Ä., Chlf. und Bzl., l. unter Zers. in Aceton, entw. mit k. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  HCl-Gas, löst sich in h. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit dunkelblauer Farbe, wird durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. CAROSCHE S. zers., gibt in wss. Lsg. die Rkk. des Fe'' und Cl. — *Verb.*  $[\text{Co}(\text{Py}_3)(\text{H}_2\text{O})_3](\text{KSO}_4)_2$ , durch einstündiges Erhitzen von 5 g äußerst fein pulverisiertem  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit 50 g Pyridin am Rückflußkühler, violettes Krystallpulver, welches sich an der Luft oder in einer feuchten Pyridinatmosphäre rosa färbt, be-

ständig nur über  $P_2O_5$ , ll. in W., unl. in A., Ä., Chlf., Aceton, Toluol, Pyridin, ll. in Weinsäure, verd. HCl und  $H_2SO_4$ , l. in Oxalsäure, aus welcher Lsg. die Verb. sich später wieder abscheidet. — Verb.  $[CO(Py_3)(H_2O)_4](KSO_4)_2$ , durch 12 stündige Einw. von Luft oder feuchter Pyridinatmosphäre auf die vorhergehende Verb., rosafarbenes Krystallpulver, luftbeständig, gleicht in bezug auf Löslichkeit der vorhergehenden Verb., geht beim Kochen mit Pyridin wieder in diese über. — Verb.  $[Ni(Py_3)(H_2O)_3](NH_4SO_4)_2$ , durch  $1\frac{1}{2}$  stündiges Erhitzen von 5 g äußerst fein pulverisiertem  $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  mit 60 g Pyridin am Rückflußkühler, schwach grünlichblaues, ziemlich luftbeständiges Pulver, ll. in W., unl. in Pyridin, Ä., Chlf., Aceton, Toluol, unl. in sd. A., Holzgeist u. Amylalkohol unter Zers., ll. in Essig-, Wein-, Oxalsäure, verd. HCl u.  $H_2SO_4$ . — Verb.  $[Cu(Py_2)(Cl_4)]K_2$ , durch Behandeln von 5 g  $CuCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$  mit 30 g Pyridin bei gewöhnlicher Temp. während 12 Std., grünblaues, luftbeständiges Pulver, l. in k. W., wird durch h. W. hydrolysiert, l. in h. A., aus welchem die Verb. in blaugrünen Nadeln krystallisiert, wl. in Chlf. und Methylalkohol, unl. in Ä., Toluol und Xylol unter gleichzeitiger Zers., l. in Weinsäure, Essigsäure, verd. HCl und  $H_2SO_4$ , l. in Oxalsäure, aus welcher Lsg. sich die Verb. später wieder abscheidet.

In wss. Lsg. geben die obigen Doppelsalze mit Pyridin niemals Amine obiger Zus., d. h. niemals Amine, welche außer dem betreffenden Schwermetall gleichzeitig ein Alkalimetall enthalten. So bildet sich aus 5 g  $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$  u. 20 ccm Pyridin, gel. in 50 ccm W., das Ausgangsmaterial zurück. (Ann. scient. Univ. Jassy 9. 117—38. 1915. Jassy. Lab. f. anorg. Chem. d. Univ. Sep.) DÜSTERB.

## Physiologische Chemie.

F. Quade, *Von den Aufgaben der Biochemie im nächsten Vierteljahrhundert*. Der Vf. bespricht eine Reihe biologischer Probleme, deren Lösung Aufgabe der Biochemie ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 265—68. 8/6. [8/3.] Berlin-Halensee.) JUNG.

P. Q. Keegan, *Die neueren Untersuchungen über Anthocyan*. Es werden die Untersuchungsergebnisse verschiedener Autoren besprochen. Nach Ansicht des Vfs. ergeben Pflanzen, die Phloroglucoltannine hervorbringen, nur reines Rot, Pflanzen, die Kaffeetannin hervorbringen, nur reines Blau. Pflanzen mit Gallotannin entfalten infolge von wenig Säure lebhaftes Violett oder warmes Purpurblau, aber niemals reines Blau. Es gibt nur ein Anthocyanpigment in Pflanzen, die Kaffeetannin hervorbringen; das Rot am Stamm oder Blatt ist nur auf Säure zurückzuführen. Gelbfärbung von Blumen entsteht durch Carotin oder sein Oxydationsprod. (Xanthophyll) nur sehr selten durch ein Flavon. Weiße Blumen schließen oft eine sehr dünne Lsg. von Anthocyan ein, was aber nur darauf zurückzuführen ist, daß in der Blumenkrone keine intensive Deassimilation stattgefunden hat, weil der von den reproduktiven Teilen benötigte Stickstoff nicht durch die Blütenentfaltung, sondern anderweitig ersetzt worden ist. GRAFES Ansicht, daß ein besonderes Anthocyanchromogen nicht existieren kann, ist ungenau, so weit eine spezifische erbliche Neigung des Protoplasmas zur B. gewisser Arten von Tannin in Betracht kommt. (Chem. News 111. 87—88. 19/2. Petteedale, Westmoreland.) JUNG.

H. C. Sherman und M. D. Schlesinger, *Studien über Amylasen*. Teil X. *Vergleichende Untersuchungen über die Eigenschaften von Pankreas- und Malzamylysepräparaten*. (Teil IX. S. 31.) Aus den angestellten Unterss. folgt, daß die ge-

reinigten Amylasepräparate aus dem *Zwölffingerdarm*, sowie *Malz* in gewissen Beziehungen zwar ähnlich, aber keinesfalls identisch sind. Beide stellen amorphe N-haltige, in W. und 50%ige A. l., in abs. A., sowie Aceton unl. Substanzen dar. Beide zeigen typische Proteinreaktionen bei dem Millon-, dem Xauthoprotein-, dem Tryptophan-, sowie dem Biuretttest. Beide enthalten 15—16% N und geben bei der Prüfung nach der Methode von VAN SLYKE die nach dieser Methode unterscheidbaren 8 N-Formen (NH<sub>3</sub>-, Melanin-, Arginin-, Lysin-, Cystin-, Histidin-, Amino- und Nichtamino-N, nicht ausfällbar durch Phosphorwolframsäure) in Verhältnissen, innerhalb der Grenzen, wie sie für typische Proteinsubstanzen wie Casein, Edestin, Haare und Hämoglobin gefunden sind. Beide Präparate ergeben beim Erwärmen in Lsg. koaguliertes Albumin, sowie eine Proteose oder Pepton, die Anwesenheit des letzteren im Filtrat des Koagulums ist durch Proteinrkk., sowie den N-Gehalt erwiesen. Die Biuretrkk. dieser Filtrate ergeben röttere Farbtönungen, als die der ursprünglichen Enzymlysgg. Die Malz Amylase übt das Optimum ihrer diastatischen (zuckerbildenden) Kraft in schwach saurer Lsg. ( $P_H^+ 4,4 \pm 0,2$ ) aus, während das Optimum bei Pankreas Amylase in schwach alkalischer Lsg. erreicht wird ( $P_H^+$  in der Nachbarschaft von 8,0—8,5). Läßt man beide Amylasepräparate 30 Minuten bei 40° auf l. Stärke einwirken unter den günstigsten Rk.-Bedingungen und Salzkonzentrationen, so zeigt die *Pankreas Amylase* eine bedeutend höhere Aktivität, als sie *Malzpräparate* geben. Pankreas Amylase gab bei einer Best. ca. das 10000 fache Gewicht an Maltose, was nach der „neuen Skala“ einer diastatischen Kraft von 4000 (nach LINTNER ca. 6000) entspricht. Die *Malz Amylase* ergibt ca. das 4000 fache ihres Gewichtes an Maltose, was einer diastatischen Kraft von 1570 (neue Skala), bzw. ca. 2350 (LINTNER) entspricht. Bei sehr langer Reaktionsdauer bei 40° wandelt *Malz Amylase* das 93000 fache ihres Gewichtes an Maltose um, u. *Pankreas Amylase* das 1200000 fache ihres Gewichtes. Die reinsten Pankreas Amylasepräparate zeigen auch eine proteolytische Wrkg. auf Casein u. Gelatine, die bei reinen *Malz Amylasepräparaten* völlig fehlt. Bei gereinigter Pankreas Amylase steigen die amyloklastischen und zuckerbildenden Kräfte bei der Konzentration in praktisch gleichem Maße, gereinigte *Malz Amylase* von hoher zuckerbildender Kraft zeigt — gemessen mittels der heute bekannten Methode — keine entsprechend hohe amyloklastische Kraft. Die Aktivität der Amylase nimmt in Lsgg. mit steigender Temp. oder mit zunehmender Verdünnung ab, *Malz Amylase* ist in wss. Lsg. ziemlich lange haltbar, in 50%ig. A. ist *Pankreas Amylase* stabiler. Beide Amylasen verringern ihre Eigenschaften durch Dialyse, sowie auch bei Zimmertemperatur schneller als bei 5—10°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1305—19. Mai [23/2.] New York, Columbia Univ. Lab. of food Chem.)

STEINHORST.

G. Quagliariello und E. d'Agostino, *Über den Zustand der Kohlensäure im Blute. III. Bewegungsfähigkeit des Ions HCO<sub>3</sub>' bei der Temperatur von 18°.* (II. Mitteilung vgl. S. 281.) Die Verss. wurden sowohl mit H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als auch mit NaHCO<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaOH) ausgeführt und ergaben für NaHCO<sub>3</sub> eine molekulare Leitfähigkeit von 122,0, woraus sich durch Subtraktion des Wertes 63,8 für die Beweglichkeit des Na-Ions als Bewegungsfähigkeit für das HCO<sub>3</sub>'-Ion der Wert von 58,2 ergibt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 772—73. 6/5.)

GRIMME.

E. d'Agostino und G. Quagliariello, *Über den Zustand der Kohlensäure im Blute. IV. Über die elektrolytische Dissoziation des Natriumbicarbonats.* (III. Mitteilung vgl. vorst. Ref.) In mehreren Tabellen werden die Werte des Dissoziationsgrades von NaHCO<sub>3</sub> in Lsgg. steigender Konzentration in W. und NaCl-Lsg. bei

18 und 37° zusammengestellt. Betreffs Einzelheiten s. Original. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 858—62. 25/4.) GRIMME.

A. Bach, *Existiert die Peroxydase in der Bierhefe?* Entgegen den bisherigen Beobachtungen haben HARDEN und ZILVA (Biochem. Journ. 8. 217; C. 1914. II. 1169) in englischen Hefen Peroxydase angeblich nachgewiesen, und zwar durch die Violettfärbung einer Lsg. von p-Phenylendiamin und  $H_2O_2$ . Diese Rk. tritt aber vielfach auch mit gekochter Hefe auf, und andererseits gaben die untersuchten Hefen niemals die Rkk. mit den gebräuchlichen Peroxydasereagenzien Guajacol, Pyrogallol, Hydrochinon. Es ergab sich ferner, daß die Violettfärbung des Phenylendiamins nur in Ggw. von SS. auftritt und zunimmt bis zum Verhältnis von 0,5 Mol. S. auf 1 Mol.  $C_6H_4(NH_2)_2$ ; erst bei stärkerem Gehalt an S. tritt die von HARDEN und ZILVA angegebene Behinderung der Rk. ein. Diese ist lediglich dem Gehalte der Hefe an S. und ihrem beschleunigend wirkenden Adsorptionsvermögen, das ebenso von fein verteilter Seide ausgeübt wird, zuzuschreiben. Auch in durch Ultrafiltration gereinigten Hefeextrakten waren zwar beträchtliche Mengen Invertase und Maltase, aber keine Peroxydase nachzuweisen. Selbst Verss., Oberhefen durch Züchtung in einem Luftstrom zu ihrer B. zu bringen, waren bisher erfolglos. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 39. 497—507. 15/6. [Mai.] SPIEGEL.

A. Bach, *Kommt Peroxydase in Hefen vor?* Der Inhalt deckt sich mit dem des vorstehenden Referats. (Fermentforschung I. 197—205. 8/7. [5/4.] Genf. Privatlab. des Vfs.) SPIEGEL.

Frank E. Rice, *Studien über die Wirkung von Erepsin.* WITES Pepton wird durch Erepsin vollständig hydrolysiert. Der Umfang der Hydrolyse kann durch die Best. der Menge des aus den Peptonmolekülen abgespaltenen freien N gemessen werden. Die Formoltitrationsmethode von SÖRENSEN zur Best. des freien Amino-N in Peptonlsgg. ergab genauere Werte als die Methode von VAN SLYKE. Die Menge des Amino-N abgespalten aus Pepton durch Erepsin ist abhängig von der in Lsg. befindlichen Peptonmenge. Der Umfang der Peptonhydrolyse hervorgerufen durch mäßige Erepsinmengen, ist während der ersten 10 Stdn. der Zeit direkt proportional. Die Menge des während der ersten 10 Stdn. abgespaltenen Amino-N ist dem Erepsingewicht vergrößert um die  $\frac{3}{4}$  Kraft proportional. Dies Verhältnis wurde als richtig gefunden für Präparate aus Hunden, Katzen, Kaninchen und Pferden. Äußerst aktive Erepsinpräparate werden folgendermaßen erhalten: das kleine Gedärm wird gleich nach dem Tode des Tieres aufgeschnitten und in fließendem W. gut gewaschen. Die Schleimhaut wird mittels eines Glascherbens entfernt und mit Sand und wenig W. in einem Mörser verrührt. Das Gemisch gibt man zu einer 0,1%ig.  $Na_2CO_3$ -Lsg. und läßt 10 Tage bei 38° stehen. Ein Konservierungsmittel muß vorhanden sein. Die Suspension wird durch ein Käsetuch filtriert und mit Eg. schwach angesäuert, durch Stehen an einem warmen Orte bildet sich ein flockiger Nd., der leicht abfiltriert werden kann. Das Filtrat wird 10 Tage gegen fließendes W. dialysiert. Eine fast farblose Lsg. wird auf diese Weise erhalten, die Lsg. gibt eine äußerst schwache Biuretrk., es sind nur Spuren von Amino-N vorhanden. Die Lsg. besitzt äußerst starke ereptische Wrkkg. Erepsin wird aus saurer, alkal. oder neutraler Lsg. durch Aluminiumhydroxyd völlig absorbiert, Kaolin absorbiert es gleichfalls aus saurer Lsg., aber nicht aus alkal. oder neutraler Lsg. Erepsin greift Fibrin in sehr schwach alkal. Lsg. an. Bei Erhöhung der Alkalinität auf 1,5 ccm 0,2-n. NaOH pro 50 ccm tritt keine Wrkkg. mehr ein. Die tryptische Digestion wird durch diese Alkalinität kaum be-



einträchtig. Auf dieser Tatsache beruht ein Verf. zur Best. der Trypsinwesenheit in Erepsinpräparaten. Gelatine wird von Erepsin äußerst schnell hydrolysiert. Erepsin greift die Gewebe der Schleimhäute des kleinen Gedärms an, woraus gefolgert werden kann, daß es das Enzym oder eins der Enzyme ist, welches die Autolyse dieses Gewebes hervorruft. Die Autolyse ist in diesem Falle in alkal. Lsg. am stärksten. Die Rückstände, die durch Ausfällung mit Ammoniumsulfat und trockenes Aufbewahren erhalten werden, scheinen ihre ereptische Kraft nach den ersten Tagen schneller zu verlieren als neutrale wss. Lsgg. Verd. A. ist ein schlechteres Lösungsmittel zur Konservierung von Erepsin als W. Bakterienwachstum ist in allen Stadien der Erepsinherst. zu vermeiden, da dadurch proteolytische Enzyme gebildet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1319—33. Mai [4/2.] Ithaca. Cornell. Univ. New York State Coll. of Agric. Dept. of Chem.)

STEINHORST.

**Henry Prentiss Armsby und J. August Fries, Nettoenergiewerte von Futtermitteln für Schlachtvieh.** Von der in der Nahrung vorhandenen Energie geht ein Teil auf zwei Wegen verloren: 1. als ungenutzte Energie im Kot, Harn und in Form brennbarer Gase, 2. in Form von Wärme infolge des nach der Nahrungszufuhr gesteigerten Stoffwechsels. In 76 Verss. an neun Stieren unter Benutzung des Atmungs calorimeters wurden die Bedingungen untersucht, die die Größe dieser Verluste beeinflussen, und Durchschnittswerte für die nach Abzug der Verluste verbleibenden (Netto-)Energiewerte verschiedener Futtermittel ermittelt.

1. Verluste an chemischer Energie. Die Verluste im Harn und als  $\text{CH}_4$  waren verhältnismäßig größer bei geringen, als bei mäßig starken Rationen. Die Verluste im Kot und die gesamten Verluste zeigten kein bestimmtes Verhältnis zu der Menge aufgenommener Nahrung. Auch individuelle Verschiedenheiten der einzelnen Tiere übten keinen sehr ausgesprochenen Einfluß aus. Die Verluste in Form von  $\text{CH}_4$  können annähernd nach dem Gesamtgehalt der Nahrung an Kohlenhydraten berechnet werden. Innerhalb derselben Klasse von Nahrungsmitteln zeigte die für den Stoffwechsel verwertbare Energiemenge pro kg verdauter organischer Materie nur geringe Abweichungen.

Futtermittel	Bruttoenergie Cal.	Verluste an chem. Energie Cal.	Energie für die Verdauung Cal.	Nettoenergie-wert Cal.
Timotheehheu . . . . .	4,518	2,664	0,782	1,072
Rotkleeheu . . . . .	4,462	2,461	0,962	1,039
Gemischtes Heu . . . . .	4,393	2,479	0,980	0,934
Alfalfa-Heu (mit Einschluß von Mehl)	4,372	2,451	1,169	0,752
Maisstroh . . . . .	4,332	2,380	1,065	0,887
Maismehl . . . . .	4,442	1,115	1,434	1,893
Weizenkleie . . . . .	4,532	2,021	1,177	1,334
Samenmischung Nr. 1 . . . . .	4,685	1,621	1,327	1,737
„ Nr. 2 . . . . .	4,609	1,620	1,141	1,848
Maisbrei . . . . .	4,709	1,187	1,365	2,157

2. Verluste an Wärme. Die Wärmeerzeugung ist merklich größer beim Stehen, als beim Liegen, der Unterschied größer bei starken, als bei geringen Rationen. Die Zunahme beim Stehen wird durch die Individualität der Tiere und durch die Art der Nahrung beeinflusst. Der Energieaufwand bei Verbrauch grober Nahrungsmittel, wie Heu und Stroh, ist im ganzen nicht wesentlich größer, als bei konzentrierten und hochverdaulichen, wie Samen. Die vermehrte Muskelarbeit der Verdauungsorgane scheint ein verhältnismäßig unbedeutender Faktor der ver-

mehrten Wärmeerzeugung zu sein. Ein Mischling zeigte eine etwas stärkere Zunahme des Stoffwechsels, als ein Rind von reiner Rasse.

Die Durchschnittswerte für die Verluste und die Nettoenergiewerte ergaben sich für 11 Futtermittel wie in der obigen Tabelle angegeben für je 1 kg.

Samenmischung Nr. 1 bestand aus 14,28% Weizenkleie, 42,86% Maismehl, 42,86% Leinsaatmehl (nach altem Verf.); Samenmischung Nr. 2 aus 60% Maismehl, 30% gequetschtem Hafer, 10% Leinsaatmehl. Die Ergebnisse stehen mit solchen von KELLNER (Die Ernährung der landwirtschaftlichen Nutztiere. Berlin 1912), soweit sie vergleichbar sind, in annähernder Übereinstimmung.

Um allgemein in Nahrungsmitteln die Nettoenergiewerte zu ermitteln, gehen Vff. von der Definition aus, daß Nettoenergie die gesamte im Stoffwechsel umsetzbare Energie, vermindert um den Wärmeverlust, ist. Jene kann mit hinreichender Genauigkeit durch den gewöhnlichen Stoffwechselversuch bestimmt werden, der die Energie in Nahrung, Kot und Harn direkt angibt, während die des  $\text{CH}_4$  aus dem Kohlenhydratgehalt errechnet wird. Man kann auch eine Berechnung jenes Wertes nach Durchschnittswerten für den Gesamtgehalt an verdaulicher organischer Substanz durchführen. Für den Wärmeverlust kann man ebenfalls einen Durchschnittswert einsetzen. (Journ. of Agricultural Research. Departm. of Agriculture. 3. 435—91. 25/3. Washington, D. C. Bureau of Animal Industry of the United States Department of Agriculture and Institute of Animal Nutrition of the Pennsylvania State College; Sep. v. Vff.)

SPIEGEL.

L. F. Foster und P. B. Hawk, *Gastrointestinalstudien. Die Ausnutzung von eingeführtem Protein, beeinflusst durch wenig Kauen (Boltingmethode) und viel Kauen (Fletchermethode)*. Vff. haben sich mit der Unters. der Ausnutzung von Proteinahrung bei verschiedenem Kauen beschäftigt. Literatur über dies Problem ist bis jetzt nicht bekannt. Die Abhandlungen FLETCHERS und seiner Mitarbeiter sind rein theoretischer Natur. Normale Männer sind mit genügend hoher N-Nahrung ernährt, der Hauptproteinbestandteil der Nahrung bestand aus gekochtem Rindfleisch (15 mm-Würfel). Der Vers. ist in vier Perioden geteilt: 1. vorläufig normal, 2. Boltingmethode, 3. Fletchermethode und 4. zuletzt normal. Faeces und Harn sind in bezug auf Gesamt-N untersucht. Der durch Faeces ausgeschiedene N ist während der Boltingperiode am höchsten und während der Fletcherperiode am niedrigsten, woraus folgt, daß die Fletchermethode Proteine am meisten ausnutzt und die Boltingmethode am wenigsten. Die Abweichung beträgt allerdings nur 1,6%. Die Ausnutzung während der Fletcherperiode ist 0,17% höher als bei normalem Kauen der Speisen. Während der Boltingperiode werden im Stuhl makroskopische Speisereste gefunden, einmal ein Stück von 16,5 g. Die Feinheit des Proteins bedingt den Betrag an hydrolytischer Spaltung. Der N-Gehalt des Harns ist während der Fletcherperiode höher als während der Boltingperiode. Eine N-freie Kost wird durch vier Tage am Schluß des eigentlichen Vers. gereicht. Der Gesamt-N der Faeces ist bestimmt. Der Zweck dieser Unters. war, so genau als möglich die tägliche durchschnittliche Ausscheidung von Stoffwechsel-N in den Faeces festzustellen. Dieser Wert dient zur Korrektur, wodurch genauere Ausnutzungsergebnisse erhalten werden. Die Tatsache, daß Pepsin im Magen von Teilen unverdauter Nahrung absorbiert wird und auf diese Weise zur Erhöhung der Proteinhydrolyse in das kleine Gedärme gelangt, scheint auf die Frage der Verdauung heruntergeschlungener Nahrung von Wichtigkeit zu sein. Der Fletcherismus stärkehaltiger Nahrungsmittel befördert die Speichelverdauung eines großen Teiles der Nahrung. Die Resultate der vorliegenden Verss., soweit sie die Proteinausnutzung betreffen, unterstützen die Ansprüche HORACE FLETCHERS und seiner Anhänger in bezug auf die Wirksamkeit eines übermäßigen Kauens der

Nahrung nicht, noch zeigen sie die Schädlichkeit des Herunterschlingens der Nahrung auf den Körper. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1347—61. Mai 1915. [18/7. 1914.] Philadelphia. Lab. of Physiolog. Chem. of the Univ. of Illinois und JEFFERSON Medical Col.)  
STEINHORST.

J. H. Long, *Über die physiologische Aktivität gebundener Chlorwasserstoffsäure*. Die Hydrochloride von *Betain* und *Glutaminsäure* dissoziieren in wss. Lsg. so weit, daß die S. zur schnellen Digestion von *Eialbumin* und *Fibrin* durch *Pepsin* genügt. Dies Verhalten ist wahrscheinlich für Aminosäurekombinationen im allgemeinen typisch. Für den Fall des Betainsalzes ist die Wrkg. etwa gleich der einer verd. HCl-Lsg. von gleicher Konzentration, mit Glutaminsäurehydrochlorid ist die Rk. etwas langsamer, aber noch deutlich. In beiden Fällen bei dem Gemisch von koaguliertem Protein mit dem Hydrochlorid tritt ein Teil des HCl aus dem Hydrochlorid aus und wird an das Protein addiert. Gemische, hergestellt aus HCl und Protein in einer Beziehung analog den Hydrochloriden der Aminosäuren, sind physiologisch viel weniger aktiv. Solche Gemische halten kaum S. genug zur völligen eigenen Digestion. Beim Zusatz weiterer Proteinmengen ist die Digestion mit Pepsin sehr langsam. Wenn die Protein- und HCl-Mengen so verwendet sind, daß die [H]-Konzentration  $P_H = 2,96$  beträgt, ist die Digestion langsam. Dies ist der Fall, wenn die HCl-Menge 3,5% des Eialbumingewichtes ausmacht, und 150 cem  $\frac{1}{15}$ -n. S. in der Fl. vorhanden sind. Wenn die Säuremenge in 150 cem  $\frac{1}{15}$ -n. HCl gleich ca. 10% des Albumingewichtes ist, und die [H]-Konzentration der überstehenden Fl.  $P_H = 1,69$  ist, so findet eine äußerst schnelle Digestion statt. Zwischen diesen Grenzen sind alle Grade digestiver Aktivität gefunden. Trockene Proteinpräparate und HCl, ca. das Mittel obiger Grenzen, sind nicht mehr physiologisch aktiv. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1333—47. Mai. [26/3.] Northwestern Univ.)  
STEINHORST.

Ugo Lombroso und Ludovico Paterni, *Über die Veränderung der Aminosäuren im Organismus*. V. *Über die Veränderung von Aminosäuren, welche im arbeitenden Muskel kreisen*. (IV. Mitteilung vgl. S. 85.) Läßt man Aminosäuren, in Blut gel., im arbeitenden Muskel kreisen, so beobachtet man eine bedeutend höhere Abnahme als bei Verss. mit ruhendem Muskel. Diese Abnahme läßt sich durch Speicherung erklären. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 870—76. 25/4.)  
GRIMME.

Ugo Lombroso und Camillo Artom, *Über die Veränderung von Aminosäuren im Organismus*. VI. *Über das Schicksal der Aminosäuren, welche in der Schleimhaut des Darmes enthalten sind*. (V. Mitteilung vgl. das vorst. Ref.) Läßt man Blut in einem Darmsegment kreisen, so bemerkt man eine Steigerung der Aminosäuren. Künstlich zugeführte Aminosäuren erzeugten ebenfalls Zunahme, jedoch auch einen absoluten Verlust von ca. 30%. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 863—69. 25/4.)  
GRIMME.

## Gärungsschemie und Bakteriologie.

W. Henneberg, *Über den Kern der Hefezellen*. Ein Beitrag zur Erkennung des physiologischen Zustandes der Hefezellen. (Vgl. Wehschr. f. Brauerei 29. 321; C. 1912. II. 1143.) Da durch Abtötung des Zellkernes große Veränderungen hervorgerufen werden, so hat Vf. die Unterss. über den Hefezellkern an lebenden Hefezellen auszuführen versucht. Die bei lebenden Zellen gemachten Beobachtungen wurden mit den an getöteten u. gefärbten Zellen erhaltenen Ergebnissen verglichen. Der Kern ist

in lebenden Hefezellen gänzlich unsichtbar. Der Vf. beobachtete aber, daß der Zellkern sehr frühzeitig in solchen Kulturen sichtbar ist, welche eine Essigsäureinfektion aufwiesen. Durch Zusatz von Essigsäure zu verschiedenen Hefepreparaten konnten die Kerne sogleich sichtbar gemacht werden. Auch andere verd. SS. (0,25—0,5%) lassen sich in Anwendung bringen, ebenso wie A., Formaldehyd usw. Unter solchen Umständen ließ sich das Aussehen und das Verhalten des Kernes im Ruhezustand, im Bewegungszustand, bei der Teilung zur Tochterkern- und Sporenkernbildung genau feststellen. Die durch Abbildungen erläuterten Ergebnisse sind im Original nachzulesen. (Wechschr. f. Brauerei 32. 125—29. 3/4. 134 bis 137. 10/4. Techn.-wiss. Lab. Inst. für Gärungsgewerbe, Berlin.) SCHÖNFELD.

F. Schönfeld, *Die obergärigen Hefen und ihr Zuckerzersetzungsvermögen bei der Biergärung.* Mit Würze unter Zusatz von Rohrzucker angestellte Gärverss. ergaben, daß geeignete schwach vergärende obergärige Hefen unter Umständen  $\frac{5}{7}$  des zugesetzten Zuckers unzersetzt lassen. Die Möglichkeit der Herstellung sehr süß schmeckender Biere erhält damit eine Bestätigung. (Wechschr. f. Brauerei 32. 167—69. 8/5.) SCHÖNFELD.

Emil Aberhalden, *Die Verwendung der Gewichtszu- und -abnahmen automatisch registrierenden Wage zu Studien über Fermentwirkungen, bei denen Gewichtsveränderungen durch Aufnahme oder Abgabe von Gasen eintreten.* 2. Mitteilung. (Vgl. Fermentforschung 1. 155; C. 1915. I. 929.) *Versuche über das Verhalten von Hefe gegenüber verschiedenen Zuckerarten in verschiedener Konzentration und über die Beeinflussung der Gärung durch Zusatz von Aminosäuren.* Bei Verwendung gleicher Mengen Hefe (Reinzucht) und W. und gleicher Temp. ist die Menge von zugesetztem Rohrzucker ohne Einfluß auf den Umfang der alkoholischen Gärung. Bedeutend größer war der Gewichtsverlust bei Zusatz von  $\alpha$ -Alanin, anscheinend außer Verhältnis zu seiner Menge. Bei Traubenzucker fördert höhere Konzentration die Gärung. Sie erfolgt langsamer als die von Lävulose. — Bei Verwendung von Trockenhefe vergeht bis zum lebhaften Einsetzen der Gärung längere Zeit; kurz darauf verläuft sie mit größter Lebhaftigkeit. Ganz ähnliche Erscheinungen zeigen sich bei Verwendung von Preßsaft. Die erhobenen Befunde, die aus den auf Tafeln beigegebenen direkten Aufzeichnungen ersichtlich sind, sollen zu Berechnungen über die Reaktionsgeschwindigkeit u. dgl. erst verwendet werden, wenn noch umfangreicheres Material vorliegt. (Fermentforschung 1. 229—32. 8/7. [15/4.] Halle a. S. Physiolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

S. Henry Ayers und W. T. Johnson jr., *Fähigkeit von Colibacillen die Pasteurisation zu überleben.* Die Prüfung auf Colibacillen gilt, nach früheren Unterss. der Vf. (U. S. Departm. of Agricult. Bulletin Nr. 161, 9; C. 1914. I. 54) anscheinend mit Recht, als maßgebend dafür, ob Milch ungenügend pasteurisiert oder nach der Behandlung neuer Infektion ausgesetzt war. Doch liegen Beobachtungen vor, nach denen einzelne Colistämme höhere als die übliche Pasteurisationstemperatur (62,8°) zur völligen Abtötung erforderten. Es wurden deshalb Verss. mit 174 Kulturen angestellt, die allermeist aus Kuhkot, zum geringeren Teile aus Milch und Rahm, aus Fliegen, menschlichem Kot und Käse isoliert waren. Das Erhitzen erfolgte in Milch auf verschiedene Tempp. von 51,7—68,3°. Bei 60°, der niedrigsten Pasteurisationstemperatur, überlebten 95 und bei 62,8° noch 12 Stämme, einer war sogar nach einmaliger Behandlung bei 65,6° in einem Vers. noch nicht völlig abgetötet. Von den Kulturen, die 62,8° überlebt hatten, ging eine Anzahl bei Wiederholung derselben Behandlung zugrunde; jede weitere Wiederholung lieferte abweichende Ergebnisse. Bei allen Kulturen starb die große Mehrheit der Individuen schon

bei niedriger Temp. ab. Die Ggw. zahlreicher Colikeime unmittelbar nach dem Erhitzungsprozeß kann daher immerhin als Zeichen gelten, daß dieser nicht vorschriftsmäßig war. Sonst aber wäre als Grenztemperatur 65,6° (150° F.) zu fordern. (Journ. of Agricultural Research. Departm. of Agricult. 3. 401—10. 15/2. Washington, D. C. Sep. v. Vff.) SPIEGEL.

Costantino Gorini, *Einfluß der Temperatur auf die Mikroflora des Heues. Milchsäureheusorten und Buttersäureheusorten.* (Milchwirtsch. Zentralblatt 44. 177 bis 179. 15/6. Mailand. — C. 1914. II. 1407.) RÜHLE.

## Medizinische Chemie.

Collatino Cantieri, *Cholesterinämie in einigen Fällen schwerer Anämie.* In dem beobachteten, ätiologisch völlig voneinander verschiedenen Fällen von Anämie zeigte sich stets eine ausgesprochene Verminderung des Cholesterins im Blut. Über die Verss. zur Erklärung dieses Phänomens vgl. das Original. (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 241—53. 15/3. 1915. [August 1914.] Siena. Allg. med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

Salvatore Gangi, *Untersuchungen über den Hitzschlag. Innersekretorische Insuffizienz und Hitzschlag.* Ratten wurden experimentell verschiedene innersekretorische Drüsen — Schilddrüse und Nebenschilddrüse, Nebenniere, Nebenniere und Schilddrüse, Nebenschilddrüse u. Nebenniere — entfernt und festgestellt, daß die Tiere infolge der mono- oder pluriglandulären Insuffizienz den Wrkgg. der erhöhten Temp. eher unterliegen als normale. (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 337—51. 15/4. Catania. Ist. di patol. med. dimostrar. der Univ.) GUGGENHEIM.

B. Th. Kabanow, *Untersuchungen über das Vorkommen von Abwehrfermenten unter verschiedenen Bedingungen. Der Nachweis ihrer Wirkung mittels der Mikrojeldahlmethode.* Mit der erwähnten Methode wurde die Unters. des Serums von n. und graviden Kaninchen vorgenommen. Die erwarteten Unterschiede zwischen dem Serum, das für sich oder mit anderen Organen und dem, das mit Placenta bebrütet war, zeigten sich bei den graviden u. nur bei diesen. Wiederholt baute das Serum von Tieren, die als schwanger eingekauft waren, Placenta nicht ab; die Sektion ergab dann stets Fehlen der angeblichen Schwangerschaft. Nach Einspritzung von Nierengewebsemulsion oder Nierenpepton konnten bei n. Tieren auf Nierengewebe eingestellte Abwehrfermente nachgewiesen werden, zuerst 72 Stdn. nach der Injektion. — Schließlich wurden in einer Reihe von Fällen beim Menschen nach der Methode Differentialdiagnosen zwischen Schwangerschaft u. Erkrankungen des Urogenitalapparates gestellt, deren Ergebnisse sich stets mit denen der klinischen Diagnose deckten. In den meisten Fällen wurde auch nach den Verff. der Ninhydrinreaktion oder der Enteiweißung untersucht. Die Übereinstimmung war stets gut. (Fermentforschung 1. 206—9. 8/7. 1915. [2/8. 1914.] Halle a. S. Physiolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Erich Wegener, *Zur Differentialdiagnose zwischen Paranoia und Dementia paranoides auf Grund des Abderhaldenschen Dialysierverfahrens.* Diese Krankheitsformen sind vielfach nicht sicher zu unterscheiden, da es oft Übergänge u. Mischformen gibt. Erst der weitere Verlauf gab die Entscheidung; bei Paranoia chronica tritt kein Intelligenzdefekt ein, bei Dementia paranoides dagegen fortschreitender geistiger Verfall. Um zu prüfen, ob mit Hilfe des Dialysierverfahrens eine zeitigere Diagnose möglich sei, wurden die Sera von je 14 sicheren Fällen beider Kategorien

auf ihr Abbauvermögen gegenüber verschiedenen Organen geprüft. Das Gesamtergebnis der im einzelnen mehr klinisch interessierenden Fälle ist, daß das Serum bei Dementia paranoides den Abbautypus des Jugendirreseins hat, nämlich stets Geschlechtsdrüsen und Gehirn oder Schilddrüse und Gehirn abbaut. Das Serum bei Paranoia chronica baute dagegen niemals Gehirn, meist auch nicht endokrine Organe ab; dadurch wird bestätigt, daß diese Krankheit zu keiner dauernden Schädigung des Gehirns führt. (Fermentforschung I. 210—28. 8/7. Jena. Psychiatrische Klinik d. Univ.) SPIEGEL.

E. v. Hippel, *Untersuchungen zur Pathologie der Thymusdrüse mit Hilfe der Abderhaldenschen Methodik*. Vf. hat seit längerer Zeit ophthalmologische Fragestellungen mit Hilfe des Dialysierverfahrens der Lsg. zu nähern gesucht. Bei diesen Verss. war es nötig, eine ganze Reihe von Organen heranzuziehen: Schilddrüse, parenchymatösen Kropf, Thymus, Nebenniere, Pankreas, Milz, Hoden, Ovarium, Niere, Leber, in einzelnen Fällen auch Herz, Sympathicus, Hypophyse und Gehirn. Dabei zeigte sich, daß gegenüber Schilddrüse und Thymus positive Ninhydrinreaktion sehr häufig ist, gegenüber anderen Organen nur ausnahmsweise vorkommt. Hierbei sind nicht berücksichtigt Fälle von Keratokonus, weil bei dieser, schon aus klinischen Gründen mit Störungen der inneren Sekretion in Beziehung gebrachten Krankheit multipler Organabbau auffallend häufig auftrat. Die obige Feststellung führte zu der Frage, ob der auffallend häufige Thymusabbau klinische Bedeutung hat und welche. Die „Einstellung“ von Thymus für die Verss. ist nicht so sicher wie von Placenta. Zur Sicherung des Ausfalles wurde die Prüfung eines jeden Serums dehalb mit mehreren Präparaten vorgenommen, auch wurde vergleichend mit dem Dialysierverfahren und der optischen Methode geprüft, und zwar vom Vf. und von Abderhalden gleichzeitig, aber unabhängig voneinander. Differenzen zwischen den Ergebnissen beider Methoden zeigten sich nur in 1 von 15 Fällen — ähnliches zeigte sich, wie gegenüber einer gegenteiligen Behauptung von anderer Seite angeführt wird, auch bezüglich der Einw. von Serum Kataraktöser auf Linsensubstanz —, immerhin empfahl es sich, wenn ein Serum gegenüber verschiedenen Thymuspräparaten sich bei dem Dialysierverfahren nicht gleichmäßig verhielt, die optische Methode entscheiden zu lassen. — Tierische Thymusdrüsen zeigten zuweilen von menschlichen abweichendes Verhalten, dürfen also keinesfalls allein benutzt werden. — In einigen Fällen zeigte das Serum desselben Kranken zu verschiedenen Zeiten verschiedenes Verhalten, ohne daß therapeutische Maßnahmen getroffen waren.

Um die Bedeutung der Rk. bei Schilddrüse und Thymus zu beurteilen, war genaue klinische Analyse der betreffenden Fälle erforderlich. Diese wurde bei den, abgesehen von ihrem Augenleiden, fast ausnahmslos „gesunden“, nicht den geringsten Verdacht auf Störungen seitens der genannten Organe erweckenden, Patienten von Mohr ausgeführt und zeigte, daß die positive Thymusreaktion in einem sehr erheblichen Teil der Fälle zusammenfällt mit dem sogen. Status thymicus, bezw. thymico-lymphaticus, daß in einer Reihe anderer aber ein solcher nicht festgestellt werden konnte.

Schließlich konnte Vf. feststellen, daß durch den Gebrauch von Thymin trotz vorhandener Hyperplasie der Thymusdrüse die positive Ninhydrinreaktion allmählich in eine negative verwandelt werden kann. (Fermentforschung I. 233—53. 8/7. 1915. [11/8. 1914.] Halle a. S. Universitäts-Augen-Klinik.) SPIEGEL.

V. Kafka, *Praktisches und Theoretisches zum Dialysierverfahren*. I. Normale. Von 32 Fällen geistig und körperlich n. Personen wies keine im Blutserum oder Urin Abwehrfermente gegen die eingestellten Organe — Gehirn, Gehirnrinde,

Gehirnmark, Hoden, Ovarium, Schilddrüse, Nebennieren — auf, eine wohl nicht als völlig n. anzusehende solches gegen Gehirnmark. — II. Krankengeschichte und Dialysierbefund. Auszüge aus 10 Krankengeschichten sollen wesentlich die Wichtigkeit eingehender und häufiger wiederholter Serumunterss. zeigen. Scheint beispielsweise die Statistik der ABDERHALDENschen Unterss. bei Dementia praecox im Vordergrund stehendes Versagen der inneren Sekretion der Geschlechtsdrüsen anzuzeigen, so ist die fraglos meist auch vorhandene Störung der Schilddrüse nicht zu unterschätzen. Es kommen zeitliche, vielleicht mit Änderungen im Befinden zusammenhängende Schwankungen vor. Bei einem Falle von Paralyse, vielleicht kompliziert mit Alkoholepilepsie, fand sich Schilddrüsenabbau in allen Stadien, Gehirnrindenabbau nur während der Zeit des Dämmerzustandes. — III. Geschlechtsspezifität. Die bezüglichen Beobachtungen FAUSERS bei Dementia praecox werden bestätigt.

IV. Zur Frage der Natur der Abwehrfermente. Die von einigen Seiten angenommene Amboceptornatur der im Dialysierverf. nachweisbaren proteolytischen Fermente kann noch nicht als sicher gelten. Vf. konnte bei Verss. in Anordnung von STEPHAN die angegebene Komplementbindung nicht sicher feststellen. Bei diesen Verss. zeigte sich, wie weit man mit der Serummenge herabgehen kann, ohne daß deutlich positive Rk. negativ wird. Für Fälle, in denen man den Verdacht einer unspezifischen Rk. hat, wäre dieses einfache, bei allen biologischen Rkk. geübte Verf. des „Hinuntertitrierens“ zu empfehlen. Es könnte dadurch Verdialyse u. dgl. entbehrlich werden. (Fermentforschung 1. 254—68. 8/7. Staatsirrenanstalt Friedrichsberg-Hamburg.) SPIEGEL.

Arno Ed. Lampé und Julius Cnopf, *Serologische Untersuchungen bei Lungentuberkulose mit Hilfe der optischen Methode*. LAMPÉ hat früher (Dtsch. med. Wochenschr. 1913. Nr. 37) über Verss. mit dem Dialysierverf. gegenüber Tuberkelbacilleneiweiß, n. und tuberkulösem Lungengewebe berichtet. Es ergab sich, daß Serum Leichttuberkulöser, teilweise auch solcher Fälle, die klinisch frei von Tuberkulose erschienen, im allgemeinen nur Tuberkelbacilleneiweiß angriff, das von Schwertuberkulösen auch Lungengewebe, das von schwer kachektischen Phthisikern keins der genannten Substrate. Teils zur Kontrolle dieser durch spätere Unterss. mit der gleichen Methode bestätigten Ergebnisse, teils um die Änderungen quantitativ zu verfolgen, wurde die optische Methode herangezogen, wobei als Substrate Peptone aus den oben genannten Materialien benutzt wurden unter Kontrollierung mit Seidenpepton.

Bei Fällen, die weder klinisch, noch anamnestisch Anhaltspunkte für tuberkulöse Erkrankung der Lungen ergaben, ließ sich auch mit dieser Methode nur vereinzelt und in geringem Grade Abbau der spezifischen Substrate feststellen. Bei sicheren Lungentuberkulösen wurden spezifische Abwehrfermente ebenso, wie mit dem Dialysierverf., nachgewiesen. Die intensivste Fermentwrkg. zeigte sich bei den noch nicht allzuweit fortgeschrittenen Tuberkulösen, denen mit gutem Ernährungszustande; mit Fortschreiten der Erkrankung machte sich Abnahme der fermentativen Kraft bemerkbar, bei schwerer Kachexie und vor dem Ende deren völliges Erlöschen. Von den Formen der Tuberkulose zeigten Spitzentuberkulösen mit u. ohne katarrhalische Erscheinungen u. Tuberkulösen vorwiegend infiltrativen Charakters keine Unterschiede im Grade der Fermentwrkg., die cirrhotischen Formen anscheinend relativ niedrige Werte, schwere, kavernöse Phthisen schwankende, je nach der individuellen Widerstandskraft des Organismus. — Gegenüber den verschiedenen Substraten zeigten nur die letzten Unterschiede; ihre Sera bauten, soweit sie nicht überhaupt schon fermenttot waren, n. und tuberkulöses Lungenepton zwar in gleichem Maße, Pepton aus Tuberkelbacillen aber nicht

oder nur in ganz geringem Grade ab. — Seidenpepton wurde durch keins der untersuchten Sera abgebaut.

Diagnostisch scheint die Methode nur insofern wertvoll, als das Fehlen einer Drehungsänderung in zweifelhaften Fällen eine okkulte oder manifeste Tuberkulose wohl ausschließen läßt. Für die Prognose ist der Umstand verwertbar, daß das Auftreten starker Drehungsänderungen gute Widerstandskraft des Organismus anzeigt, ohne allerdings für die Dauer dieses Zustandes etwas auszusagen, und daß das Verschwinden der Abwehrfermente bei schwerer Tuberkulose ein unbedingt schlechtes Zeichen (völliges Versagen der Abwehrmaßregeln) ist. (Fermentforschung 1. 269—310. 8/7. 1915. [2/8. 1914.] München. I. Med. Klinik.) SPIEGEL.

C.-J. Parhon und Fr. Marie Parhon, *Untersuchungen über die Abderhaldensche Reaktion bei der Parkinsonschen Krankheit*. In teilweiser Bestätigung und Ergänzung der Ergebnisse anderer Forscher und eigener früherer Mitteilungen berichten Vf., daß sie in einer größeren Anzahl von Fällen der genannten Krankheit (Paralysis agitans) mit dem Dialysierverfahren konstant positives Resultat mit Schilddrüse, Beischilddrüse und Hypophyse, seltener mit der Nebenniere erhielten, dagegen fast immer negatives mit den Geschlechtsdrüsen. Oft fiel auch mit Muskel- und Nervengewebe die Rk. positiv aus. Auf Grund dieser Ergebnisse wird als Ursache der Erkrankung eine Funktionsänderung der Schilddrüse, Beischilddrüse und Hypophyse angesehen, als unmittelbare Folge die mehr oder minder lokalisierte Veränderung gewisser Gegenden des Zentralnervensystems und erst im Gefolge davon das Auftreten der charakteristischen muskulären Veränderungen. Wo die Krankheit plötzlich infolge heftiger Aufregung eintritt, dürfte die Drüsenveränderung latent vorhanden gewesen sein. (Fermentforschung 1. 311—14. 8/7. [29/5.]) SPIEGEL.

## Agrikulturchemie.

R. O. E. Davis, *Technische Eigenschaften des Bodens*. Die technischen Eigenschaften des Bodens beeinflussen vor allem sein physikalisches Verhalten. In Betracht kommen mechanische u. mineralogische Zus., sowie der W.-Gehalt. Letzterer ist den größten Schwankungen unterworfen und übt den größten Einfluß auf das physikalische Verhalten aus, was sich vor allem in der sogen. Lagerung bemerkbar macht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 422—25. Mai. [6/2.] Washington. U. S. Dept. of Agriculture. Bureau of Soils.) GRIMME.

C. O. Swanson, *Der Rückgang von Stickstoff und organischer Substanz in Kulturböden aus Kansas und Einfluß dieses Rückganges auf den Getreideertrag dieser Böden*. Sammelanalysen von Oberkrume und Untergrund von Kulturböden ergaben ein Verlust der ersteren von 22,6—43,5% N und 23,3—51,3% organischer Substanz. Ständiges Tiefpflügen nach der Ernte wird also auf die Dauer den Boden erschöpfen, wenn nicht durch geeignete Düngung für die Auffrischung gesorgt wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 529—32. Juni. [22/1.] Manhattan. Ackerbauschule für den Staat Kansas.) GRIMME.

Fred W. Upson und A. R. Powell, *Der Einfluß verschiedener organischer Verbindungen auf Weizenpflanzen im Boden*. Vorläufiger Bericht. Die mit Vanillin u. Salicylaldehyd angestellten Verss. ergaben, daß beide in Bodenkultur eine andere Wrkg. auf die Weizenpflanzen ausüben als in Wasserkultur. Bei Salicylaldehyd spricht außerdem noch der Nährstoffgehalt des Bodens mit. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 420—22. Mai. [20/3.] Lincoln. Lab. f. landwirtsch. Chem. d. Vers.-Stat. d. Univ. f. Nebraska.) GRIMME.



**Alexander Silverman**, *Proteintabelle*. Vf. hat eine Tabelle aufgestellt zwecks direkter Ablesung des Proteingehaltes von Futtermitteln aus dem Gehalt an W., der Einwaage u. dem Verbrauch an  $\frac{1}{6}$ -n. NaOH. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 533—34. Juni. [26/2.] Abteil. f. Chem. d. Pittsburgh Univ.) GRIMME.

**W. van Dam**, *Über den Einfluß der Temperatur und des Futters auf den physikalischen Zustand des Milchfettes*. Ausführlichere Wiederholung der im Chemisch Weekblad 8. 982; C. 1913. I. 457 mitgeteilten Ergebnisse. Die Unters. über den Einfluß des Futters auf den physikalischen Zustand des Butterfettes wurde vorgenommen, um zu prüfen, inwieweit die dilatometrische Methode dazu dienen könnte, die auf das Futter zurückzuführenden besonderen Eigenschaften des Rahmes zu studieren. Die durch Wechsel des Futters bedingten Änderungen in der Krystallisationsneigung konnten mit großer Schärfe gemessen werden. Auch der Einfluß des Überganges von der Weide in den Stall zeigte sich am Dilatometer sehr deutlich. (Landw. Vers.-Stat. 86. 393—443. 27/5. Reichslandwirtschafthl. Versuchsstation Hoorn. Holland.) SCHÖNFELD.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**Cecil H. Desch**, *Notiz über Zwillingskrystalle und Martensitstruktur*. Vf. wendet sich gegen die Ansicht von EDWARDS und CARPENTER (Spring-Meeting of the Iron and Steel Inst.), daß *Martensit* und *Austenit* konstitutionell identisch seien und sich nur dadurch unterscheiden, daß ersterer Zwillingsstruktur zeigt (die Härte des Martensits schreiben sie der B. von amorphem Material an der Schliifoberfläche zu). Vf. zeigt an Schliffen von Zinn und Stahl, daß die Martensitstruktur eine Begleiterscheinung, nicht die Ursache der Härte ist. Vf. vermutet, daß die Härte durch die Ggw. einer festen Lsg. hervorgerufen wird. (Chem. News 110. 299—300. 18/12. 1914. Glasgow.) GROSCHEFF.

**C. Viola**, *Zur Systematik der Krystalle*. Infolge der Verschiedenheit des Grades der Symmetrie, die bei manchen Krystallen zwischen den geometrischen u. physikalischen Eigenschaften auftritt, hält Vf. eine Systematik für zweckmäßig, bei der lediglich nach dem geometrischen Charakter der Krystallfigur gefragt wird, der erforderlich ist, um ein bestimmtes Symmetrieelement, Symmetrieachse, Spiegelachse, Symmetrieebene, möglich zu machen. Er stellt zu diesem Zwecke eine Anzahl geometrischer Sätze über Flächen und Zonen auf, die zu folgender Charakteristik der Krystallsysteme führen. 1. Triklines System; Abwesenheit flächennormaler Zonen. 2. Monoklines System; Auftreten einer flächennormalen Zone. 3. Trimetrisches System; Auftreten dreier flächennormaler Zonen. 4. Dimetrisches System; eine flächennormale Zone, die Hauptzone ist; die sämtlichen in ihr enthaltenen Flächen sind senkrecht zu Zonenachsen, die Winkel von  $45^\circ$  miteinander bilden. 5. Hexagonales System; ebenso wie unter 4. mit dem Unterschied, daß der Winkel  $60^\circ$  beträgt. 6. Monometrisches System. Jede Zone ist flächennormal. Die Winkel von  $45^\circ$  treten in drei orthogonalen Zonen auf, und die Winkel von  $60^\circ$  in vier derartigen Zonen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 680—90. 6/5.) BYK.

**E. Quercigh**, *Andeutungen über einige Tuffsteine von Isernia (Campobasso)*. Die in den Tuffsteinen enthaltenen, krystallographisch ausgemessenen Mineralien sind: *Sanidin*, *Magnetit*, *Olivin*, schwarzer und grüner *Augit*, *Biotit*, *Amphibolit*. Besonders eingehend werden Sanidin und Amphibolit beschrieben und ihre Kon-

stanten mit denen anderer Fundorte verglichen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 778—83. 6/5. Turin. Mineralog. Inst. d. Univ.) BYK.

R. B. Dole, *Sulfat in Flußwasser*. Antwort auf die von SHELTON (Chem. News 110. 307; C. 1915. I. 1339) aufgestellten Behauptungen. (Chem. News 111. 86 bis 87. 19/2.) JUNG.

Stewart J. Lloyd, *Der Radiumgehalt des Wassers vom Golf von Mexiko*. Durch Eindampfen größerer Wassermengen und Unters. im Vakuumelektroskop wurde der *Radiumgehalt des Wassers vom Golf von Mexiko* durchschnittlich zu  $1,70 \times 10^{-12}$  g im Liter ermittelt. (Americ. Journ. Science, SILLIMAN [4] 39. 580—82. Mai. Departm. of Chemistry Univ. of Alabama.) JUNG.

### Analytische Chemie.

E. R. Allen, *Die Bestimmung von Salpetersäurestickstoff im Boden*. Zur Best. von  $\text{HNO}_3$ -Stickstoff in Bodenextrakten eignen sich nach Verss. des Vfs. am besten Reduktionsmethoden und von diesen hauptsächlich die DEVARDAsche Methode (Reduktion mit einer Legierung aus 50% Cu, 45% Al und 5% Zn) und die Aluminiummethode, welche als Reduktionsmittel reines Al benutzt. Vorbedingung ist genügende Zerstörung der organischen Substanz. Die Reduktion mit DEVARDAscher Legierung wird am besten in Lsg. mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH ausgeführt (hierbei schadet auch ein ziemlich hoher Gehalt an organischer Substanz nicht), stärkere NaOH verlangsamt bedeutend die Rk. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 521—29. Juni. [9/2.] Wooster. Lab. f. Bodenbiologie d. landwirtschaftl. Vers.-Stat. f. Ohio.

GRIMME.

B. Granigg, *Zur Anwendung metallographischer Methoden auf die mikroskopische Untersuchung der Erzlagerstätten*. Vf. beschreibt ausführlicher als früher (Montan. Rundschau 62. 64; C. 1915. I. 272) geschehen die metallographischen Methoden und deren Anwendung bei petrographischen Erzunterss., insbesondere die Anpassung des Polarisationsmikroskopes für solche Zwecke, und einen App. zur Gewinnung von Bohrmehl an besonderen Schlißstellen. Dann zeigt er, wie in den Erzen von Oned-Boudouka (Algerien) mit Hilfe der metallographischen Methoden der Kupferglanz mit großer Sicherheit zu erkennen ist, und wie sich unter Zuhilfenahme der Struktur das praktisch wichtige Resultat ergibt, daß die Anreicherung an Kupferglanz und gediegen Kupfer zweifellos sekundär durch absteigende Verwitterungslsgg. bedingt ist und somit nur so weit sich erstrecken kann, als Grundwasser und Sauerstoff reichen. (Metall und Erz 12. 189—200. 22/5. Leoben.)

ETZOLD.

M. G. Levi, *Über Methoden der Schwefelanalyse*. Vf. kommt bei der Unters. der verschiedenen Methoden zur Analyse des Rohschwefels zu folgenden Schlüssen. Die Methode von CARIUS ist nicht genau, sondern liefert stets etwas zu hohe Resultate, doch ist der Fehler geringer, als ANELLI gefunden hat. Die Methode der Verbrennung im Sauerstoffstrom ist genau und für ziemlich reine Schwefel leicht anwendbar, ist aber weniger sicher und unbequemer für Schwefel, welche merkbare Mengen Bitumen enthalten. Die Methoden der Oxydation mit Salpetersäure und Brom oder Bromkalium sind genau, wenn sie nach den vom Vf. gegebenen Vorschriften ausgeführt werden. Die Methode von FRESSENIUS und BECK ist leicht ausführbar, bequem und genau. Am besten benutzt man die Oxydation mit Salpetersäure und Brom oder die Methode von FRESSENIUS. Letztere ist einfacher und leichter ausführbar und hat den Vorteil, daß man mit größeren Sub-

stanzmengen arbeiten kann. Alle die hier geprüften Methoden müssen für Schwefel von geringerer Qualität ausgeführt werden, nachdem das Rohprod. von dem sogen. Mineralrückstand getrennt ist, d. h. man muß zuerst sorgfältig mit Schwefelkohlenstoff extrahieren und dann den Schwefel im Extrakt bestimmen.

Vf. empfiehlt für die Oxydation mit Salpetersäure und Brom folgendes Verfahren. Ca. 0,2 g des zu untersuchenden Schwefels werden direkt in einem Erlenmeyerkölbchen von Jenenser Glas, dessen Öffnung mit einem eingeschliffenen Stopfen oder einem ebenfalls eingeschliffenen Steigrohr verschlossen werden kann, abgewogen. Man taucht das Kölbchen in ein Becherglas mit k. W., verschließt mit dem eingeschliffenen Steigrohr und führt in schräger Haltung des Kölbchens durch das Steigrohr 10 ccm rauchende Salpetersäure (D. 1,52) und dann sofort mittels einer Pipette 5 Tropfen Brom ein. Dann schüttelt man immer in schräger Haltung des Kölbchens und unter Kühlung, bis sich der größte Teil des Schwefels u. des Broms gelöst hat. Nachdem man mit weiteren 5 ccm rauchender Salpetersäure die an den Gefäßwänden haftenden Teilchen heruntergespült hat, erhitzt man  $\frac{1}{2}$  Stde. gelinde auf dem nicht siedenden Wasserbad, kühlt und fügt nach dem Abkühlen sehr vorsichtig durch das Steigrohr, zuerst Tropfen für Tropfen, 50 ccm W. zu. Dann spült man in eine Porzellanschale, verdampft die Salpetersäure u. fällt wie gewöhnlich als Bariumsulfat. (Annali di Chimica Applicata 2. I. 9—31. [Oktober 1914.] Palermo. Inst. für Chem. Technologie der Kgl. Arbeitsschule für Ingenieure. Sep. vom Vf.)

POSNER.

Henry P. Stevens, *Die Bestimmung von Sulfid- und Sulfatschwefel und die Wirkung von Lösungsmitteln auf vulkanisierten Kautschuk*. I. Bestimmung von Sulfidschwefel. Das zu beschreibende Verf. ist anwendbar, wenn der Kautschuk Sulfide enthält, die durch SS. beim Erhitzen zersetzt werden, wie ZnS und PbS. Vf. verfährt derart, daß er den zu untersuchenden vulkanisierten Kautschuk zunächst mit Ä. behandelt, wobei der Kautschuk schwillt und der Einw. der S. leicht zugänglich wird. Es werden in eine VOIGTSche Flasche 10—20 ccm reine konz. HCl gegeben, diese mit 20—30 ccm Ä. überschichtet und CO<sub>2</sub> eingeleitet, bis alle Luft vertrieben ist. Dann verbindet man die Flasche mit Absorptionsflaschen, die eine Pb-Acetatlg. enthalten. Je nach dem Sulfidgehalte des Kautschuks gibt man dann 0,1—1 g Substanz in die VOIGTSche Flasche, läßt unter wiederholtem Schütteln 15—30 Minuten bei weichem und nach Bedarf länger bei hartem Kautschuk stehen. Während dieser Zeit schwillt der Kautschuk an und wird durch die S. unter Entbindung von H<sub>2</sub>S zersetzt. Durch mäßiges Erwärmen werden dann Ä. und H<sub>2</sub>S übergetrieben und durch kurzes Kochen die Zersetzung vollendet. Der Inhalt der Absorptionsflaschen wird mit Essigsäure angesäuert, vom PbS abfiltriert, dieses mit einem gemessenen Raunteile Jodlg. bekannten Gehaltes umgesetzt und das überschüssige Jod zurücktitriert. Es empfiehlt sich, zu dieser Best. mit Aceton ausgezogenen Kautschuk zu nehmen, der schneller in Ä. schwillt, als der ursprüngliche.

II. Bestimmung des Sulfatschwefels. Er findet sich in der HCl-Lsg. von I. und wird darin als BaSO<sub>4</sub> bestimmt. Zur Best. des Gesamt-S in vulkanisiertem Kautschuk verfährt man derart, daß bestimmt wird: 1. der freie S durch Oxydation des Acetonauszuges; — 2. der Sulfid- und Sulfat-S wie vorstehend angegeben; — 3. der mit Kautschuk verbundene S durch Oxydation des Rückstandes von II.

III. Extraktion vulkanisierten Kautschuks mit Lösungsmitteln. Nach allgemeiner Annahme ist vollständig vulkanisierter Kautschuk unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wengleich diese eine bemerkenswerte schwellende Wrkg. haben. Vf. zeigt an mehreren Versuchsreihen, daß vulkanisierter Kautschuk

in Ggw. einer S., wie HCl, schrittweise l. ist, auch in der Kälte, in Ä., Bzn. und chlorierten KW-stoffen, wie Dichloräthylen. Dies gilt nicht nur für Pb-haltigen Kautschuk, sondern auch für solchen, der mittels S allein oder mittels S und anderen mineralischen Stoffen vulkanisiert wurde. Ein vulkanisierter Kautschuk (95,25% Kautschuk und 4,75% S) gab bei der Extraktion mit Ä. und konz. HCl in der Kälte:

Nr. } Dauer }	der Extraktion								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	2	3	5	5	7	7	7	14	3 Monate
	Tage								
Extrakt, % . . . .	10,3	4,5	6,2	7,1	12,0	12,2	11,1	14,3	18,6
S im Extrakt, % . .	0,13	0	0,07	0,09	0,16	0,12	0,21	0,24	0,36.

Insgesamt betrug der Extrakt 96,3% und der S im Extrakt 1,38%. Der ungel. Rückstand (3,7%) gab 0,10%, so daß der mit dem Kautschuk verbundene S 1,48% betrug. (The Analyst 40. 275—81. Juni. [30/3.\*]) RÜHLE.

**Franklin C. McLean und Donald D. van Slyke, Eine Methode zur Titration kleiner Haloidmengen.** Das Haloid wird, in Ggw. einer bekannten Menge von ca. 1 g HNO<sub>3</sub>, mit einem Überschuß von 0,04—0,02-n. AgNO<sub>3</sub> versetzt. Falls Bromide und Chloride vorliegen, wird der Zusatz von einigen Tropfen Caprylalkohol koagulierte Nd. abfiltriert. Der Überschuß an AgNO<sub>3</sub> wird mit 0,02—0,01-n. KJ titriert, nach Zusatz von 4 ccm der folgenden Lsg.: 446,0 g Trinatriumcitrat (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> + 5½ W.), 19,0 g NaNO<sub>2</sub>, 2,5 g lösliche Stärke mit W. auf 1 l ergänzen, für je 1 g zugesetzter HNO<sub>3</sub>. In bezug auf die Einzelheiten der Ausführung und Herst. der verwendeten Normallsg. ist auf das Original zu verweisen. Haloidmengen von 0,5 mg sind mit einer Genauigkeit von 1:1000 auf diese Weise bestimmbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1128—34. Mai. [5/3.] New York. Hospital of the ROCKEFELLER Inst. for Medical Research.) STEINHORST.

**Sara Stowell Graves, Ein Fällungsmittel für Ammoniak. (Ein Ersatz für das Neßlersche Reagens.)** Als Ersatz für das NESSLERSche Reagens kann mit Erfolg folgendes Reagens verwendet werden: 80 g NaCl werden mit 130 ccm NH<sub>3</sub>-freiem W. und 100 ccm einer kalt gesättigten Lsg. von HgCl<sub>2</sub> unter Schütteln versetzt. Nach Lsg. werden 70 ccm einer gesättigten (1%ig.) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. zugefügt, die Zufügung muß langsam unter Schütteln erfolgen, damit kein HgO sich am Glas ansetzt. Die trübe Lsg. wird nach Schütteln mit 3—5 g Talkum durch Filtration klar erhalten. Die verwendete Stärkelsg. ist jeden Tag durch Lösen von 1 g Stärke zu 100 ccm mit NH<sub>3</sub>-freiem W. herzustellen. Als Standardlg. dient eine Lsg. von 10 ccm (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. (100 mg im l), und 10 ccm K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. (75 g im l) zu 100 ccm mit NH<sub>3</sub>-freiem W. hergestellt, für eine Normalprobe verwendet man 10 ccm dieser Lsg., Ammoniumsulfat (10 mg im l) welches mit 15 ccm 0,003%ig. Stärkelsg. und 5 ccm des Reagenses versetzt ist. Das vorgeschlagene Reagens ist stabiler als das NESSLERSche in Ggw. von Salzen, und ebenso empfindlich als dieses. NH<sub>3</sub> kann quantitativ bestimmt werden, auf nephelometrischem Wege erhält man ebenfalls genaue Resultate. Das Reagens ist bei Wasseranalysen, gewöhnlichen u. mikrokjeldahlschen Bestst. mit Erfolg angewendet worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1171—81. Mai. [3/3.] New York City. ROOSEVELT Hospital. HARRIMAN Research. Lab.) STEINHORST.

**J. M. Lindgren, Die Bestimmung von Bor in Eisen.** 2—3 g borhaltiges Eisen werden in einem 800 ccm-Jenaer Kolben mit je 10 g HNO<sub>3</sub> (D. 1,4), HCl (D. 1,2)

und W. versetzt. Nach Beendigung der Einw. und Abkühlen wird das Fe mit (C. P.)  $\text{CaCO}_3$  ausgefällt. Die gebildete Paste wird  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 250 ccm  $\text{CO}_2$ -freiem W. unter Rückfluß gekocht, wobei  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  als brauner, sehr körniger Nd. zurückbleibt. Nach Zusatz von Asbestfilter wird im Goochtiiegel abfiltriert, 8- bis 10 mal wird mit h. W. gewaschen und das Filtrat mit  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali bei Ggw. von Phenolphthalein neutralisiert. Nach Zusatz von 1 g Mannit wird  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali weiter zugefügt, bis die rote Farbe bestehen bleibt. Zur Kontrolle wird eine  $\frac{1}{10}$ -n. Borlsg. durch Lösen von 3,5 g  $\text{B}_2\text{O}_3$  in 1 l  $\text{CO}_2$ -freiem W. hergestellt. In Ggw. von Mannit gebrauchen 8,68 ccm dieser  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Lsg. 8,75 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Eine Reihe von Analysenresultaten ergeben die Genauigkeit der Best. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1137—39. Mai. [12/3.] Urbana. Ill.)

STEINHORST.

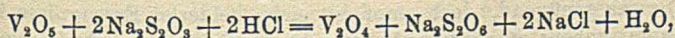
Ferdinand Pilz, *Zur Bestimmung des Kalis in Düngemitteln*. Vf. hat den Wert der Perchloratmethoden, insbesondere der im „Methodenbuch I, Wien 1913“ befindlichen Vorschrift, eingehend geprüft. Für die *Kalibest. in Düngemitteln* wird folgende Fassung vorgeschlagen. A) Best. in reinen Kaliumsalzdüngern (KCl, Kainit, Kieserit usw.) 10 g Substanz in 150—200 ccm W. werden mit 10 ccm konz. HCl erhitzt, mit h. HCl-saurem  $\text{BaCl}_2$  versetzt, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird vollständig ausgefällt und nach Abkühlen auf 500 ccm aufgefüllt. 25 ccm Filtrat werden in einer Glasschale mit 10  $\text{HClO}_4$  (D. 1,125) versetzt und bis zum Verschwinden von HCl-Dämpfen erhitzt. Nach Erkalten und Zusatz von 25 ccm A. (mit 0,2%  $\text{HClO}_4$ ) wird der Schaleninhalt fein zerrieben. Filtrieren durch einen Goochtiiegel, Nachwaschen mit  $\text{HClO}_4$ -saurem A., Trocknen bei 120—130° ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stde. Der Raum, in dem nach dieser abgekürzten Methode gearbeitet wird, darf keine größeren Mengen  $\text{NH}_3$ -Dämpfe enthalten. Sollte dies nicht der Fall sein, so muß nach B) gearbeitet werden. B) Kalibest. in Misch- und Abfalldüngern (Superphosphat, Holzäsche usw.). Nach Lösen von 10 g Substanz und Ausfällen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wie unter A) wird die Lsg. mit  $\text{NH}_3$  übersättigt und mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  heiß gefällt. Nach Abkühlen füllt man bis 500 auf und filtriert. Je 50 (K-Superphosphat), bezw. 100 ccm Filtrat werden (Platinschale) eingedampft. Der Rückstand wird zur Entfernung der  $\text{NH}_4$ -Salze getrocknet und erhitzt; Lösen in W., Filtrieren in eine Glasschale. Versetzen mit 25 ccm perchlorsaurem A., Zerreiben, Filtrieren (Goochtiiegel) usw. Im Original befinden sich zwei Umrechnungstabellen (%  $\text{K}_2\text{O}$ , ber. aus  $\text{KClO}_4$  bei Anwendung von 1, bezw. 0,5 g Substanz). (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 18. 77—108. April-Mai.)

SCHÖNFELD.

L. S. Dean, *Bestimmung von Peroxyd in Bleioxyd des Handels*. Das Verf. von ANDREWS (Ztschr. f. anorg. Ch. 36. 76 und Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 756; C. 1903. II. 523 u. 682) der Titration mit Kaliumjodat ist ebenso genau wie das BUNSENSCHE Verf., bietet aber dem gegenüber manche Vorteile, insofern es keinen besonderen App. erfordert, auch in Ggw. organischer Substanz anwendbar ist, und es nicht nötig ist, alles angewendete Oxyd zu lösen, weil die Wrkg. des Indicators dadurch nicht beeinträchtigt wird; infolge dessen können große Proben Oxyd zu einer Unters. verwendet werden. (Chem. News 111. 2. 1/1. Lab. d. Missouri-Bergschule.)

RÜHLE.

G. O. Oberhelman, *Die Bestimmung des fünfwertigen Vanadiums mittels Natriumthiosulfat*. Die Best. beruht auf der Reduktion der Vanadinsäure durch Natriumthiosulfat nach der Gleichung:



wobei die Ggw. eines Katalysators notwendig und die Einhaltung einer bestimmten

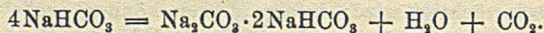
Konzentration der freien HCl von Wichtigkeit ist. Der Vanadiumgehalt wird durch Messung der Differenz zwischen der zugesetzten Natriumthiosulfatmenge und der übrig bleibenden Thiosulfatmenge durch Titration mit Jodlsg. ermittelt. Die Vanadatlsg. wird auf 800 oder 400 cem gebracht, dann werden, 10 resp. 5 mg Kupfersulfat als Katalysator  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und 3, resp. 1,5 cem HCl (32%ig) hinzugefügt. Man läßt  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. langsam zuzießen, bis ein Überschuß von 15, resp. 7,5 cem vorhanden ist. Die Lsg. läßt man stehen, bis sie rein blaugefärbt ist, dann fügt man für je 100 cem der Lsg. 0,1 g Jodkalium hinzu und titriert den Überschuß an Thiosulfat mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jod und Stärkellsg. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 39. 530—34. Mai. Kent Chem. Lab. Yale Univ.) JUNG.

**W. Versfeld**, *Die Bestimmung des Phenols nach dem Bromverfahren*. Für jeden Vers. ist eine Lsg., die etwa 0,05 g Phenol enthält, zu verwenden. Diese Menge verd. man in einer mit Glasstopfen verschließbaren Flasche von  $\frac{1}{2}$ —1 l Inhalt mit etwa 50 cem W., fügt 5 cem konz. HCl und 100 cem Hypobromitlsg. (Sättigen von 100 cem  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH mit Bromwasser, Vertreiben des Überschusses von Br durch Kochen u. Verdünnen zu 1 l) zu, schüttelt u. läßt 15 Minuten stehen. Dann fügt man 20 cem 10%ig. KJ-Lsg. hinzu, mischt, verd. nach 5 Minuten auf 300—400 cem mit W. u. titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. (The Analyst 40. 281—83. Juni [30/3.]\* Kapstadt. Reg.-Lab.) RÜHLE.

**J. R. Dean**, *Modifikation der Wichmannschen Methode zum Nachweis geringer Mengen von Cumarin in künstlichen Vanilleextrakten*. Der durch Eindampfen von A. befreite Extrakt wird mit 5 cem  $\text{NH}_3$  versetzt u. mit 15 cem Ä. ausgeschüttelt. Cumarin geht in Lsg., während Vanillin, Salicylaldehyd und Saccharin ungelöst bleiben. Äth. Lsg. in Ni-Schale verdampfen, 5 Tropfen 50%ig. NaOH zugeben, und bei möglichst niedriger Temp. schm. Schmelze in 5 cem W. gel. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuern, gebildete Salicylsäure mit 5 cem Chlf. ausschütteln, Lsg. mit W. versetzen u. den Nachweis mit  $\text{FeCl}_3$  erbringen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 519. Juni. [9/4.] Ann Arbor. Michigan.) GRIMME.

**E. Vlahuta**, *Über die Trennung und Bestimmung der Peptone durch ihre Löslichkeit in Methyl- und Äthylalkohol*. (Bull. de l'Acad. Roum. 3. 290—300. 1914/15.—C. 1915. I. 1388.) DÜSTERBEHN.

**T. Macara**, *Bemerkung zur Bestimmung von Kohlensäure in Backmehlen und Backpulvern*. Man unterscheidet hier zwischen gesamter und nutzbarer  $\text{CO}_2$ ; unter letzterer versteht Vf. diejenige  $\text{CO}_2$ , die unter den Bedingungen des Backens entwickelt wird, also durch Einw. der in den verwendeten Stoffen (Mehl, Milch usw.) vorhandenen SS. und der beim Backen erforderlichen Hitze auf das Backpulver. Vf. hat festgestellt, daß beim Kochen von  $\text{NaHCO}_3$  mit W. während  $\frac{1}{2}$  Stde. 25% der gesamten  $\text{CO}_2$  entweichen, entsprechend der B. von Sesquicarbonat nach:



Er schlägt vor, zur Wertbest. von Backpulvern und ähnlichen Zubereitungen die „scheinbare nutzbare  $\text{CO}_2$ “ zu bestimmen, d. i. die durch halbstünd. Kochen mit W. entweichende  $\text{CO}_2$ . Zur Best. verwendet Vf. seinen früher (The Analyst 29. 152; C. 1904. II. 155) beschriebenen App. Von Backpulvern werden 2 bis 5 g, von Backmehlen 10 g verwendet; für erstere ist das früher angegebene Verf. (l. c.) zwar genügend, doch empfiehlt sich, beiderlei Erzeugnisse in gleicher Weise zu untersuchen; es wird in Anbetracht des Schäumens, das Backmehle verursachen, wie folgt verfahren: Die gewogene Probe wird im Entwicklungskolben

zunächst mit 100 cem A. gut gemischt, 100 cem W. und dann 100 cem fl. Paraffin zugefügt und während 15 Minuten zum starken Sieden erhitzt; dann setzt man, ohne das Sieden zu unterbrechen, 400—500 cem sd. W. hinzu und kocht weitere 15 Minuten. Die Absorptionsflasche ist, zumal im Beginn des Siedens, gut zu schütteln. Die Unters. einiger solcher Erzeugnisse ergab:

		Backpulver.			
Scheinbare nutzbare CO <sub>2</sub> . . . . .	7,52	16,2		11,8	12,8
Nicht nutzbare CO <sub>2</sub> . . . . .	2,33	3,2		1,0	0,5
Gesamte CO <sub>2</sub> . . . . .	9,85	19,4		12,8	13,3
Vorhandene S. . . . .		Weinsäure		K-Ditartrat	K-Ditartrat und Weinsäure
		Backmehle.			
Scheinbare nutzbare CO <sub>2</sub> . . . . .	0,60	0,46		0,57	0,58
Nicht nutzbare CO <sub>2</sub> . . . . .	0,08	0,03		0,02	0,02
Gesamte CO <sub>2</sub> . . . . .	0,68	0,49		0,59	0,60.

(The Analyst 40. 272—75. Juni. [30/3.\*].)

RÜHLE.

A. L. Winton, A. B. Albright und E. H. Berry, *Säure und Asche in Vanille-extrakt*. Nach Vers. der Vf. läßt sich Vanillin in künstlichen Extrakten durch direkte Titration der äther. Ausschüttlung des Bleifiltrats bestimmen. Cumarin bleibt in der äther. Lsg. unverändert u. kann durch Abdampfen bestimmt werden. Bei natürlichen Extrakten stören die sonst noch vorhandenen organischen SS. diese Best. — Als Reinheitskriterien haben sich Säuregehalt und Asche als brauchbar erwiesen. 77 untersuchte Proben ergaben nachstehende Werte: Gesamtsäure = 30—52 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali auf 100 cem. Säure nach Abzug des Vanillins = 14 bis 42 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali auf 100 cem. Gesamtsäure 0,220—0,432 g in 100 cem, lösl. Asche 0,179—0,357, Aschenalkalinität = 30—54 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali auf 100 cem, Alkalinität der l. Asche = 22—40 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Alkali. Es ist ohne Einfluß auf das Resultat, ob der Extrakt Glycerin enthält oder nicht. Verringerung des Alkoholgehalts des Extraktionsmittels erhöht die Asche und verringert die Säure. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 516—19. Juni. [23/1.] Washington. Bureau of Chemistry.) GRIMME.

W. O. Emery und S. Palkin, *Studien zur Analyse synthetischer Arzneimittel. III. Bestimmung von Koffein und Antipyrin in Mischung*. (II. Mittlg. vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 751; C. 1915. I. 576.) In einen 150 cem Scheidetrichter werden 0,25 g Kaffein-Antipyrinmischung mit 10 cem Chlf. und 10 cem W. gel. u. nach Zusatz von 1 g NaHCO<sub>3</sub> mit 10—15 cem 0,2-n. Jodlsg. in kleinen Portionen unter kräftigem Schütteln versetzt. Bleibt die Jodfärbung infolge Jodüberschuß auch bei lang anhaltendem Schütteln bestehen, wird sie durch Zusatz von etwas Thiosulfat behoben, darauf gibt man 15 cem Chlf. hinzu und schüttelt kräftig. Chloroformsche Lsg. ablassen und Extraktion noch 2—3 mal mit 25 cem Chlf. wiederholen. Vereinigte Extrakte filtrieren, zur Trockne verdampfen und wägen. Resultat (A) = Kaffein + Jodantipyrin. Auflösen in 5 cem Eg, zugeben von 10 cem gesättigter wss. SO<sub>2</sub>-Lsg., überfüllen in ein 500 cem-Becherglas unter Nachwaschen mit h. W. bis zum Vol. von ca. 200 cem. Versetzen mit genügend AgNO<sub>3</sub>-Lsg. (ca. 0,3 g AgNO<sub>3</sub>), dann mit 5 Tropfen HNO<sub>3</sub>, eben aufkochen und absitzen lassen nach Zusatz von 15 cem konz. HNO<sub>3</sub>. AgJ sammeln, mit h. W., dann mit A. waschen,  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 110° trocknen u. wägen. AgJ  $\times$  0,8012 = Antipyrin. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 519—21. Juni. [20/3.] Washington. Lab. für synthetische Prodd. des Bureau of Chemistry des Dept. of Agriculture.) GRIMME.

## Technische Chemie.

**W. P. Jorissen**, *Über die Einwirkung von Blei, Kupfer, Zinn, Nickel, Zink und Aluminium auf Wasser*. Die wichtigsten Forschungen auf dem Gebiet der Korrosion von Pb, Cu, Sn, Ni, Zn und Al werden besprochen. Man kann nicht voraussagen, ob ein spezielles Trinkwasser in Berührung mit Pb oder Zn unter gewissen Bedingungen nur Mengen dieser Metalle unterhalb einer bestimmten Grenze zu lösen vermag. In jedem Einzelfall müssen Versuche angestellt werden. Was Sn anbelangt, so scheint nur wenig Korrosionsgefahr durch Trinkwasser vorzuliegen. Verss. über die Potentiale von den verschiedenen Metallen in Salzlgg. und den verschiedenen in der Natur vorkommenden Wässern, über die Änderungen der Potentialdifferenzen mit der Zeit und anderen damit zusammenhängenden Fragen wären sehr erwünscht. (Chem. News 111. 56—58. 29/1.; 67—70. 5/2.; 78—80. 12/2.; 91—92. 19/2. und 102. 26/2. Univ. Leiden. Holl.) JUNG.

**Stanley Judson Thomas**, *Die Verwendung von Kupfersulfat zur Reinigung fließender Gewässer*. Exakte bakteriologische Verss. ergaben, daß  $\text{CuSO}_4$  als Desinfektionsmittel dadurch bedeutend ausgiebiger ist als Chlorkalk, daß es nicht so stark chemischen Zers. unterworfen ist. Es greift die Augen und Schleimhäute nicht an, ist billiger und geruchlos. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 496—99. Juni. 1915. [24/12. 1914.] South Bethlehem. Pa. Abtlg. für Biologie der LEHIGH Univ.) GRIMME.

**Angaben über Gläser**. Mitteilung von Analysen deutscher Gläser und über Verss. über die Einw. von Chemikalien auf aus solchen Gläsern hergestellte Waren. (Chem. News 111. 133—35. 19/3. National Physical Lab.) JUNG.

**Hugo Knoblauch**, *Betrachtungen über Gallenblasen*. Einige Aufklärungen über die Vorgänge, bei denen Gallenblasen in einem Glase hervorgerufen und vermieden werden können. (Sprechsaal 48. 185—86. 27/5. 193. 3/6. Freiberg i. S.) SCHÖNFELD.

**Reinhold Rieke**, *Über den Ersatz von englischem Kaolin (China clay) durch einheimische Materialien*. Verss. über das Verhalten geschlämmter Kaoline deutscher und österreichischer Herkunft und von 2 Sorten geschlämmten englischen Kaolins ergaben folgendes. Die englischen Kaoline enthielten geringere Mengen feinsten Bestandteile, als die meisten der anderen Kaoline. Bei der Hygroskopizitätsbest. zeigte es sich, daß ein längeres Trocknen bei  $120^\circ$  die Hygroskopizität herabsetzt. Ein Vergleich der Plastizität nach ATTERBERG ließ keinen eindeutigen Zusammenhang mit der Hygroskopizität erkennen. Letztere eignet sich besser als ein relativer Maßstab für die Bildsamkeit. Die Plastizitätszahlen der englischen Kaoline waren verhältnismäßig niedrig. Es wurde ferner das Verhalten der Kaoline beim Brennen und bei der Herst. von Porzellan unters. (näheres im Original). Für die Färbung der Porzellane kommt nicht nur der Fe-Gehalt, sondern auch der Ti-Gehalt in Frage. Ein Ersatz der englischen Kaoline durch einheimische dürfte nach den Erfahrungen des Vfs. in den meisten Fällen ausführbar sein. (Sprechsaal 48. 183—85. 27/5. 191—93. 3/6. 199—201. 10/6. Chem.-Techn. Versuchsanstalt. Kgl. Porzellan-Manuf. Charlottenburg.) SCHÖNFELD.

**K. Endell**, *Über einige feuerfeste Spezialmassen für chemische und metallurgische Zwecke*. Es werden die Eigenschaften u. die Verwendungsarten vorwiegend tonhaltiger, oxydhaltiger und carbidhaltiger Massen erörtert. (Chem.-Ztg. 39. 421 bis 422. 5/6. Charlottenburg.) JUNG.



**R. Stören**, *Beobachtungen beim Pyritschmelzen*. Der Prozeß beruht bekanntlich auf der Ausnutzung des im Erz enthaltenen Brennstoffes zur Schmelzung, ermöglicht die direkte Schmelzung des ärmeren Gutes mit dem reicheren und vermindert infolgedessen den Erzverlust. Nach einer Literaturübersicht erörtert Vf. kurz die physikalischen und chemischen Prozesse bei der Erzröstung und dem Rohsteinschmelzen und geht dann auf das Pyritschmelzen ein, welches er einteilt in: reines Pyritschmelzen (kein oder höchstens 3% Koksbeimengung als Vorwärmer, brauchbar sind quarzhaltige Erze mit 2–6% Cu und 30–45% S), partielles Pyritschmelzen (ein Koksbeimengung dient nicht nur zum Vorwärmen, sondern auch als Brennmaterial bei sulfidarmen, allein die zur Schmelzung nötige Hitzemenge nicht lieferndem Erz), pyritisches Schmelzen (direktes Niederschmelzen von ungeröstetem Sulfid durch Koks, also Abtrennung einer überwiegenden Menge inaktiver Gangart vom Erz). Die weiteren Abschnitte enthalten eine genauere Beschreibung des Prozesses selbst, eine solche der Pyritschmelzerze (Quarz als notwendiger Komponent), der Beschickung, Ofenkonstruktion, Gebläsetemp. und Schlackenbildung, sowie aussichtsreicher Vers. der Pyritschmelzung mit sulfidischem Nickel-Kupfererz. (Metall und Erz 12. 200–6. 22/5.; 220–26. 8/6.; 241–50. 22/6. Kongsberg.)  
ETZOLD.

**Karl Windisch**, *Über das Brennen von Rohzucker*. Vf. berichtet über die bei der Herstellung von Branntwein aus Rohzucker gemachten Beobachtungen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 38. 121–22. 1/4. 129–31. 8/4. Hohenheim.) SCHÖNF.

**Richard Emslander**, „*Regenerit*“. Untersuchungsergebnisse von 2 Regeneritproben. (Vgl. KEIL, Wchschr. f. Brauerei 32. 129; C. 1915. I. 1285.) Regenerit I: Viskosität (170°) 1,188, Säuregrad 8,2. Regenerit II: Viskosität (170°) 1,42; Säuregrad 10,9. Der wesentlich wirksame Bestandteil des Regenerits ist das Paraffin. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 38. 145–46. 8/5. Wiss. Station für Brauerei. München.)  
SCHÖNFELD.

**Ludwig Adler**, *Über die polypeptid- und aminosäureliefernden Enzyme im Malz*. (Vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 105; C. 1914. I. 1529.) Vf. untersucht die Verhältnisse, unter denen die in einem wss. Malzauszug Polypeptide u. Aminosäuren liefernden Enzyme ihre beste Wirksamkeit entfalten können. Die Polypeptid- und Aminosäuremengen wurden durch die Formoltitration von SÖRENSEN gemessen. Die Ergebnisse waren folgende. Die Optimumstemp. für diese Malzenzyme liegt bei 46°; dies gilt sowohl für die Endoenzyme wie für die Sekretionsenzyme. Nach einer Maischdauer von 24 Stdn. unter Verhinderung der Bakterientätigkeit (durch Toluolzusatz) ist die Enzymtätigkeit nicht gänzlich zum Stillstand gekommen. Die größte Arbeit wird in den ersten 8 Stdn. geleistet. Die formoltitrierbaren Mengen sind in dieser Zeit in der mit Toluol versetzten Maische u. in der toluolfreien Maische fast gleich. In diesem Zeitpunkt kommt die Tätigkeit der Phosphatasen zum Stillstand. Die größten Mengen an formoltitrierbarem N erhält man in Würzen, deren H-Ionenkonzentration zwischen  $pH = 4,3–5,0$  gelegen ist. Die Enzyme sind gegen eine Verschiebung dieser Optimumszone sehr empfindlich. Auch bei der Selbstsäuerung der Maische durch Bakterien läßt sich eine  $pH$  von bester Wirksamkeit erreichen. Dazu bedarf es einer Maischdauer von 12 Stdn. bei 46°. Durch die geringste Anreicherung von Hydroxylionen werden die Enzyme stark geschädigt. Das polypeptidbildende Enzym wird durch  $OH^-$  leichter zerstört, als das aminosäureliefernde. An der Aminosäurebildung scheint besonders ein Endoenzym beteiligt zu sein, während außerhalb der Zellen die Sekretionsenzyme in gleicher Stärke Polypeptide und Aminosäuren liefern. Um die Kraft der Enzyme zu studieren, ließ Vf. Malzauszug auf Pepton-Witte, Edestin und Gelatine einwirken und stellte den Abbau durch Formol-

titration fest. Am stärksten wurde Edestin angegriffen. Es scheint also, daß die Enzyme diejenigen Stoffe bevorzugen, mit denen sie sich von Natur aus vergesellschaftet finden. Die Polypeptide und Aminosäuren der Würze werden von der Hefe leicht assimiliert; die Aminosäuren werden von der Hefe gegenüber den Polypeptiden als Nährstoffe bevorzugt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 38. 129—31. 24/4. 137—42. 1/5. 146—49. 8/5. 153—55. 15/5. Lab. zur Förderung des Braugewerbes. Weihenstephan.) SCHÖNFELD.

Hans Foerster, *Zur Analyse des englischen Malzessigs*. Angabe über die Analyse des Malzessigs, bearbeitet nach den Angaben in den „Aids to the Analysis of Food and Drugs“ von MOOR u. PARTRIDGE. (Dtsch. Essigind. 19. 149 bis 150. 18/6.) SCHÖNFELD.

Felix Fritz, *Verwertung der bei der Leinöloxydation auftretenden Ameisen- und Essigsäure*. Die bei der Linoleumfabrikation sich durch die Leinöloxydation entwickelnden beträchtlichen Mengen Ameisen- und Essigsäure könnten unschädlich gemacht und gleichzeitig verwertet werden, indem man sie absaugt und in absorbierende Fll. leitet, oder auch indem man sie durch die der Linoleummasse als Trocknungsbeschleuniger zugesetzten Glätte oder Mennige in ameisen- und essigsäures Blei überführt. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 272. 8/6. [19/2.] Triest.) JUNG.

E. Noelting, *Die Synthese der Farbstoffe*. (Moniteur scient. [5] 4. 585—95. Nov. 1914. — C. 1915. I. 713.) DÜSTERBEHN.

C. H. Borrmann, *Die Destillation des Teers nach Patent Dr. Kubierschky*. Das ausführlich geschilderte Verf. bietet gegenüber anderen Arbeitsweisen erhebliche Vorteile. Roher, wasserhaltiger Teer wird auf vollkommen sprödes Hartpech unter gleichzeitiger Gewinnung der einzelnen Destillate in einem einzigen Arbeitsgange verarbeitet. (Chem.-Ztg. 39. 387—88. 22/5. und 422—24. 5/6. Essen-Ruhr.) JUNG.

W. Fahrion, *Die Gerbereichemie 1914*. Zusammenfassung neuer Forschungsergebnisse. (Ztschr. f. angew. Chem. 28. 257—59. 1/6. 268—72. 8/6. und 277—79. 15/6. [11/4.]) JUNG.

## Patente.

Kl. 1a. Nr. 285229 vom 18/4. 1913. [24/6. 1915].

Samuel Michaelis, Aranyida, Ungarn, *Verfahren zur Gewinnung haltigen Gutes aus dem bei der Aufbereitung von Gold- und Silbererzen mittels Ölschwimmverfahrens übrig bleibenden, taubes Gestein und Zwischenprodukt enthaltenden Rückstand*, dadurch gekennzeichnet, daß der durch die ölige Beschaffenheit des Zwischenprod. bedingte Unterschied des spezifischen Gewichts dazu benutzt wird, um unter Zuhilfenahme der Zentrifugalkraft das taube Gestein und das Zwischenprod. voneinander zu trennen.

Kl. 6b. Nr. 285190 vom 17/8. 1913. [22/6. 1915].

Einar Simonsen, Sköien b. Kristiana, *Verfahren zum Denaturieren von Spiritus unter Anwendung von Petroleum*. Dem Spiritus wird eine geringe Menge der gesamten unter ungefähr 300° liegenden Fraktion von Rohpetroleum zugefügt.

**Kl. 6b. Nr. 285191** vom 12/4. 1912. [24/6. 1915].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 11/8. 1911 ist anerkannt.)

**Wahl-Henius Institute of Fermentology, Chicago, V. St. A., Verfahren zur Herstellung von Malzgebräu unter Verwendung einer angesäuerten Hilfsmaische**, die durch Impfung eines Teils der Hauptmaische mit Milchsäurepilzreinkulturen gewonnen wird. Die angesäuerte Hilfsmaische, deren Säuregehalt zweckmäßig 1 bis  $2\frac{1}{2}\%$  beträgt, wird dem Bier nach der Hauptgärung zugesetzt.

**Kl. 8m. Nr. 285955** vom 13/12. 1913. [12/7. 1915].

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung eines unvergrünlichen Anilinschwarz**. Es wurde gefunden, daß bei Anwendung von Anilinchlorat oder Orthotolidinchlorat und anderen Homologen ohne jeden Kupferzusatz ein volles, unvergrünliches Schwarz erhalten wird, wenn man dafür sorgt, daß die Oxydation trocken und bei höherer Temp. als der bisher üblichen, z. B. 90—100°, vorgenommen wird. In diesem Falle entwickelt sich auf der Faser nicht das bekannte Schwarzgrün, sondern ein tiefes, volles Schwarz.

**Kl. 12i. Nr. 286054** vom 10/7. 1914. [20/7. 1915].

**Otto Ruff, Danzig-Langfuhr, Verfahren zur Herstellung von Zirkoncarbide und Titancarbid durch Erhitzen des betreffenden Oxyds im Gemisch mit Kohle oder in einer kohlendenden Atmosphäre**. Es läßt sich die Darst. eines feinpulverigen Zirkoncarbids oder Titancarbids bequem erreichen, wenn man Zirkondioxyd, bezw. Titandioxyd entweder für sich allein in einer kohlendenden Atmosphäre oder mit einer geeigneten Menge Kohlenstoff vermischt in einer reduzierenden Atmosphäre nicht bis zum Schmelzen der Carbide, sondern nur auf eine unterhalb der Schmelztemp. dieser Carbide liegende Temp. erhitzt.

**Kl. 12k. Nr. 285931** vom 24/12. 1909. [17/7. 1915].

**Anton Victor Lipinski, Zürich, Schweiz, Verfahren zur Herstellung von Blausäure auf synthetischem Wege durch Überleiten eines im Kreislauf zirkulierenden Gasgemisches aus Ölgas und Stickstoff über einen ausbreiteten Flammbogen**, dadurch gekennzeichnet, daß von Blausäure befreite und abgekühlte Reste des Reaktionsgemisches behufs Verhinderung der Zers. des nicht zur Rk. gelangten Ausgangsgasgemisches unmittelbar hinter der Stelle höchster Erhitzung des Reaktionsgemisches in dieses eingblasen werden.

**Kl. 12i. Nr. 286010** vom 17/1. 1912. [19/7. 1915].

**Hugo Drescher, Nordhausen, Verfahren zum Lösen oder Auslaugen von Kaliumrohsalzen u. dgl.** Es wird das Auslaugegut während der Bewegung in einem ersten Förder- und Mischapparat vom Eintragen des Gutes ab im Gleichstrom und vom Austragen des Gutes aus der ersten Fördervorrichtung in einer zweiten Lösevorrichtung im Gegenstrom rückwärts jeweils mit verschiedener, besonders abziehender Löse- oder Auslaugeflüssigkeit behandelt. Bei einer Ausführungsform des Verf. wird Carnallit im Gleichstrom oder Gleich- und Gegenstrom mit W. oder Lauge oder einem Gemisch beider behandelt, worauf man die entstehende Lauge, welche das Chlormagnesium aufgenommen hat, abzieht und das Lösungsgut, welches alsdann Chlorkalium in Hartsalzform enthält, mit frischer Lauge im Gegenstrom, Gleichstrom oder Gleich- u. Gegenstrom auslöst.

**Kl. 12i. Nr. 286011** vom 30/3. 1913. [17/7. 1915].

**Hoesch & Co., Pirna i. S., Wagerechte oder nahezu wagerechte Quecksilberkathode** auf einer mit senkrecht zur Bewegung des Quecksilbers angeordneten Hindernissen

versehenen Unterlage, dadurch gekennzeichnet, daß hierbei Hindernisse von ungefähr 0,5 mm Höhe und 1—1,5 mm gegenseitiger Entfernung verwendet werden. Die Wrkg. dieser Hindernisse ist, daß das Quecksilber sich an ihnen staut, was eine äußerst wirksame Durchmischung des Amalgams mit dem Quecksilber u. damit eine die Theorie nahezu erreichende Stromausbeute zur Folge hat. Die Stauwrkg. kann noch dadurch vergrößert werden, daß man den Hindernissen auf der dem Quecksilberstrom zugewandten Seite einen steileren Abfall gibt als auf der entgegengesetzten Seite, oder daß man sie sogar auf der dem Strom zugewandten Seite überhängen läßt.

**Kl. 121. Nr. 286055** vom 29/5. 1913. [20/7. 1915].

**Hooker Electrochemical Company**, New York, V. St. A., *Elektrolytische Zersetzungszone mit Diaphragma und vertikaler angeordneter durchlässiger Kathode*, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausdehnung der Kathode in wagerechter Richtung mindestens siebenmal so groß ist als die Ausdehnung in senkrechter Richtung zum Zweck der Erzielung einer hohen Amperekapazität bei niedriger Spannung.

**Kl. 12m. Nr. 286018** vom 18/5. 1913. [19/7. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 284889; C. 1915. II. 250.)

**Gebr. Siemens & Co.**, Berlin-Lichtenberg, *Verfahren zur Herstellung von Fluorverbindungen der Edelerdmetalle*. Es bildet sich unter Umständen, besonders bei geringerer Acidität und kürzerer Reaktionsdauer, als Zwischenprod. zunächst ein Doppelfluorid der Edelerden und des Fällungsmittels, insbesondere des Calciums. Wenn man die Reaktion in diesem Stadium unterbricht, so bekommt man dieses Doppelfluorid, welches für sich ein sehr wertvolles Prod. darstellt. Durch Einwrkg. von Lsg. der seltenen Erden auf die Doppelverb. kann diese weiter zersetzt werden unter B. von Fluoriden der Edelerden.

**Kl. 12m. Nr. 286019** vom 17/7. 1913. [19/7. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 284889; vgl. vorst. Ref.)

**Gebr. Siemens & Co.**, Berlin-Lichtenberg, *Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Edelerdmetalle*. Die Neigung zur B. von Doppelfluoriden ist besonders groß, wenn die Lsgg. Oxalsäure oder eine andere organische S. enthalten, die entweder als Verunreinigung in den Lsgg. vorhanden ist, oder die den Lsgg. besonders zugesetzt ist.

**Kl. 12m. Nr. 286087** vom 10/3. 1914. [21/7. 1915].

**F. Jost**, Charlottenburg und **Alexander Weinert**, Breslau, *Verfahren zur Abscheidung und Trennung des Thoriums von anderen seltenen Erden*, dadurch gekennzeichnet, daß aus der Lsg. der Phosphate der seltenen Erden in verd. SS. das Thorium durch Pyrophosphorsäure oder deren l. Salze als *Thoriumpyrophosphat* gefällt wird. Das Thorium fällt als Thoriumpyrophosphat in sehr reinem Zustande aus, während die anderen seltenen Erden nicht mitgefällt werden. Das Thoriumpyrophosphat ist nicht unl. in verd. SS., jedoch ist die Löslichkeit so gering, daß man bei geeigneter Wahl der Konzentrationen das Thorium in sehr guter Ausbeute erhält.

**Kl. 12o. Nr. 285259** vom 11/1. 1914. [24/6. 1915].

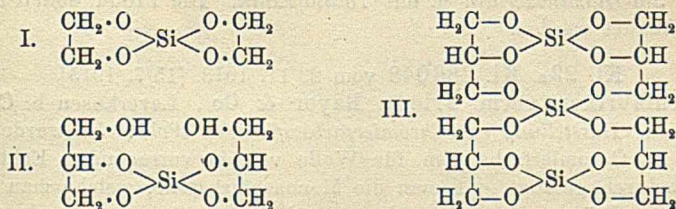
(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 19/3. 1913 ist beansprucht.)

**Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion**, Aussig a. E., *Verfahren zur Darstellung von salpetersaurem Harnstoff durch Behandlung der wässrigen Lösung von Cyanamid mit Salpetersäure*, dadurch gekennzeichnet,

daß der Zusatz der S. unter einer steten Abkühlung des Reaktionsgemisches und so langsam erfolgt, daß die Temp. im Reaktionsgemisch nicht über  $+20^{\circ}$  steigt.

Kl. 12 o. Nr. 285285 vom 22/3. 1914. [22/6. 1915].

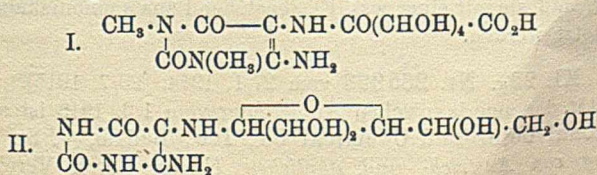
Ludwig Knorr, Jena, und Hermann Weyland, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Estern der Orthokieselsäure*. Durch Erhitzen der einfachen Kieselsäureester, wie z. B. des Tetraäthylesters,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , mit mehrwertigen Alkoholen kann man in glatter Rk. unter Alkoholabspaltung neue Ester der Orthokieselsäure gewinnen, welche zur therapeutischen Verwendung geeignet sind. Je nach den Mengenverhältnissen, nach denen man die mehrwertigen Alkohole mit dem Orthokieselsäureester in Rk. treten läßt, gelingt es, verschiedene Reaktionsprodd. zu gewinnen, in denen ein, zwei oder mehr Alkoholhydroxyle verestert sind. Es können z. B. aus Glykol zwei Ester, nämlich primäres Glykolorthosilicat,  $\text{Si}(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH})_2$ , u. sekundäres Glykolorthosilicat (I.), aus Glycerin das primäre Glycerinorthosilicat,  $\text{Si}(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH})_2$ , das sekundäre (II.) und das tertiäre (III.) Glycerin-



orthosilicat gewonnen werden. Von diesen Glykol- und Glycerinestern sind diejenigen, in denen sämtliche Alkoholhydroxyle verestert vorliegen, unl. in W.; die anderen, d. h. die beiden primären Ester und der sekundäre Glycerinester, sind in jedem Verhältnis in W. l. Die beiden primären Ester sind in der Wärme schwer fl. Sirupe, in der Kälte durchsichtige, zähe, elastische Gelatine; die anderen sind feste, amorphe Substanzen, welche sich bei höherer Temp. unter Verkohlungszersetzen. Die Ester sind, trocken aufbewahrt, unbegrenzt haltbar. Die meisten, namentlich die primären Ester, sind stark hygroskopisch. In wss. Lsg. erleiden sie allmählich Verseifung, wobei die Lsg. bei genügender Konzentration zu einer Kieselsäuregallerte erstarrt. Durch SS. oder Alkalien werden die Ester rasch verseift. Die Patentschrift enthält ferner Beispiele für die Darst. von primärem und sekundärem Mannitorthosilicat und von primärem Glucoseorthosilicat.

Kl. 12 p. Nr. 285286 vom 25/4. 1914. [22/6. 1915].

S. J. Thannhauser, München, *Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten*. Es lassen sich Diaminopyrimidine und ihre Derivate glatt mit Zuckern und ähnlichen Prodd., die eine Gruppe enthalten, die Aldehydfunktionen auszuüben imstande ist, sowie mit den durch Oxydation von Aldehydzuckern erhältlichen Carbonsäuren kondensieren. Die Rk. erfolgt unter Austritt von W. schon beim einfachen Erhitzen der Komponenten in wss. Lsg. Die erhaltenen glykosidähnlichen Verb. sind Zwischenprodd. zur Darst. medizinisch verwertbarer Derivate. — Das Kondensationsprod. (I.) aus 1,3-Dimethyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidin und



*Schleimsäure* krystallisiert aus h. W. in farblosen Nadeln, die bei 284—285° unter Zers. schm. — Das Kondensationsprod. (II.) aus 2,6-Dioxy-4,5-diaminopyrimidin u. Traubenzucker krystallisiert aus 30%ig. Traubenzuckerlsg. in gelblichen Nadeln, die bei langsamem Erhitzen bei 186—187° unter Zers., bei raschem Erhitzen bei 205—206° schm.; beim Kochen mit Wasser wird der Pyrimidinzucker zersetzt.

**Kl. 12p. Nr. 285500** vom 7/2. 1914. [29/6. 1915].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.,** Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Verbindungen basischer Farbstoffe der Acridin- und Safraninreihe*, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Farbstoffe oder ihre Salze nach den üblichen Salzbildungsmethoden in ihre gallo-carbonsauren Salze überführt. — Das gallo-carbonsaure 6-Dimethylamino-2-methyl-3-aminoacridin bildet ein rostbraunes, mikroskrySTALLINISCHES Pulver, wl. in W.; erwärmt man es mit sehr verd. Salzsäure, so zerfällt es in freie Gallo-carbonsäure und das Farbstoffsalz. Die Patentschrift enthält ferner Beispiele für die Darst. der Salze von Gallo-carbonsäure mit 3,6-Diaminoacridin u. mit Toluosafranin. Die Prodd. sollen als Arzneimittel verwendet werden.

**Kl. 22a. Kl. 286048** vom 23/11. 1913. [15/7. 1915].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.,** Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Chromierfarbstoffen für Wolle*. Es wurde gefunden, daß man zu Chromierfarbstoffen für Wolle von hervorragenden Echtheitseigenschaften dadurch gelangt, daß man die Monoazofarbstoffe, welche man aus diazotierter Anthranilsäure, ihren Homologen und Substitutionsprodd. mit 2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure oder deren Alkyl- oder Arylderivaten durch Kuppeln nach der Aminoseite erhält, in alkal. Lsg. mit diazotierten o-Aminophenolen oder ihren Derivaten vereinigt. Die sehr farbkraftigen Farbstoffe ziehen auf Wolle in roten bis violettschwarzen Nuancen, die sich durch Nachchromieren zu blau- bis grünschwarzen Tönen entwickeln.

**Kl. 22e. Nr. 285864** vom 7/12. 1913. [13/7. 1915].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.,** Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung indigoider Küpenfarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß man wertvolle indigoide Küpenfarbstoffe erhält, wenn man die  $\alpha$ -Derivate, vorzugsweise die  $\alpha$ -Arylide halogensubstituierter Isatine und Naphthisatine, auf 3-Phenyl-1-indanon und dessen Substitutionsprodd., Homologe oder Analoge einwirken läßt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Kondensation von 5,7-Dichlorisatin- $\alpha$ -anilid mit 3-Phenyl-1-indanon in Ggw. von Essigsäureanhydrid zu einem Farbstoff, der Baumwolle aus gelber Küpe in rhodaminroten Tönen anfärbt. Ähnliche Farbstoffe erhält man, wenn man z. B. an Stelle des Phenylindanons das entsprechende Tolyllindanon oder an Stelle des 5,7-Dichlorisatins andere Halogenisatine verwendet, während z. B. die halogenisierten 2,3-Naphthisatine sehr klare Violetts liefern.

**Kl. 22g. Nr. 285967** vom 10/2. 1914. [13/7. 1915].

**Hermann v. d. Heide,** Königsborn i. W., *Verfahren, Putzflächen, poröse Natursteine, Isoliermassen u. dgl. wasserdicht und wetterfest zu machen*, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer wss. Fl., bestehend aus ammoniakalischer Zinklsg. und Seife, benetzt werden.

**Kl. 22g. Nr. 285968** vom 27/1. 1914. [20/7. 1915].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 1/2. 1913 ist anerkannt.)

**International Color and Chemical Co., Inc.,** Buffalo, V. St. A., *Verfahren zur Erzeugung von Anstrich- und ähnlichen Farben durch Vereinigung eines*

Pigments in Ggw. von W. mit einer Metallseife und einem Farbträger (Öl), dadurch gekennzeichnet, daß zum Zweck der Erzielung einer Farbe von großer Ausgiebigkeit der Metallseifengehalt auf weniger als 5% beschränkt und, behufs Verdrängung des W. durch den Farbträger, die M. gelinde erwärmt wird, worauf die Erwärmung nach Abtrennung des W. so weit gesteigert und fortgesetzt werden kann, bis das durch den Farbträger nicht verdrängte W. verdampft ist.

**Kl. 22h. Nr. 286049** vom 10/5. 1913. [20/7. 1915].

**Eduard Girzik**, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Firnis aus halbtrocknenden Ölen, wie Tran u. dgl., insbesondere für Wachstuch und Linoleumherstellung*. Es wird der Anteil des Öles an freien Fettsäuren mit einer Lauge in kaltem oder mäßig erwärmtem Zustande abgesättigt und verseift, worauf die verseiften Fettsäuren vom unverseiften Öl zur Abscheidung gebracht werden, und nur dieses reine, gegebenenfalls noch neutralisierte Öl einem Koch- oder Polymerisationsprozeß unterworfen.

**Kl. 40a. Nr. 285617** vom 8/12. 1912. [9/7. 1915].

**Henry William Baron de Stucklé**, Dieuze, Lothr., *Verfahren zur Erzeugung von reinem Zinkoxyd oder reinem metallischen Zink durch Behandlung gereinigter Lösungen von Zinksalzen mit Ammoniumsulfid unter Regenerierung des verwendeten Ammoniumsulfids und Glühen des erhaltenen Zinksulfids*. Das Zink wird in Ggw. von kaustischem Ammoniak oder kohlen-saurem Ammoniak aus den Lsgg. ausgefällt. Gemäß einer Ausführungsart des Verf. wird das Schwefeldioxyd behufs Regenerierung des Fällungsmittels nicht in kaustischem Ammoniak, sondern in einer Lsg. von neutralem oder schwachsaurem Ammoniumsulfid absorbiert und das so erhaltene Ammoniumbisulfid durch Zugabe von kaustischem Ammoniak in Mono-sulfid übergeführt.

**Kl. 40a. Nr. 285791** vom 9/8. 1911. [9/7. 1915].

**Gebr. Borchers**, Chemische Fabriken in Goslar und Oker, Goslar a. H., *Verfahren zur Verarbeitung von Erzen und Hüttenprodukten, welche Kobalt, Nickel und Silber, sowie Eisen und Arsen enthalten, sowie von Speisen und Nickel-Kobalt-roxyden durch Rösten mit Alkalibisulfat*. Die Behandlung mit Bisulfat wird wiederholt ausgeführt, wobei nach jeder Behandlung zur Trockene gebracht, bezw. geröstet wird.

**Kl. 40c. Nr. 285652** vom 8/11. 1912. [9/7. 1915].

**Noak Victor Hybinette**, Kristiansand, Norwegen, *Elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Metallen, wie Kupfer, Zink oder Nickel, aus Material, das die Metalle in teils oxydischer und teils sulfidischer Form enthält*, dadurch gekennzeichnet, daß man dieses Material einer Laugung und Elektrolyse in je zwei Stufen unterwirft, in der ersten mit einer an Ferrisulfat nicht zu reichen Lsg. auslaugt u. die so erhaltene Lauge ohne Diaphragma elektrolysiert, während in der zweiten eine an Ferrisulfat verhältnismäßig reiche Lsg. zum Auslaugen u. elektrolytische Zellen mit Diaphragma verwendet werden. Bei einer Ausführungsform wird aus den Zellen ohne Diaphragma ein Teil der Lauge in einer zweiten Phase der Wirkung der elektrolytischen Zellen mit Diaphragma unter Erhöhung des Ferrigehaltes unterworfen und dann zur weiteren Auslaugung des zurückgebliebenen schwerer l. Metallanteiles benutzt.

**Kl. 49f. Nr. 284840** vom 1/10. 1912. [8/6. 1915].

**Carl Canzler und B. Samesreuter**, Düren, Rhld., *Verfahren zum Schweißen*

von Kupfer unter Verwendung eines phosphorhaltigen Kupferdrahtes als Zusatzmaterial. Dem Zusatzmaterial wird noch Silber zugesetzt.

**Kl. 53 e. Nr. 285725** vom 5/12. 1913. [9/7. 1915].

**Gerhard Hönsch**, Hannover, *Verfahren zur Herstellung einer Eisen und Glycerophosphate enthaltenden Milch*, dadurch gekennzeichnet, daß man glycerinphosphorsaurem Eisen Magermilch zusetzt, erhitzt, den entstehenden Nd. abfiltriert, das Filtrat mit glycerinphosphorsaurem Natron neutralisiert u. dann in geeigneter Menge mit Voll- oder Magermilch vermischt.

**Kl. 55 b. Nr. 284628** vom 4/6. 1914. [4/6. 1915].

**Jacob Otto Lundberg**, Flateby b. Lilleström, Norwegen, *Verfahren und Erwärmungsbehälter zum Kochen von Zellstoff nach dem Sulfatverfahren unter Anwendung vorgewärmter Kochflüssigkeit*. Die Kochfl. wird von vornherein bis zu einer so hohen Temp. erhitzt, daß die Hauptmenge der für das Kochverf. erforderlichen Wärme mittels dieser Kochfl. zugeführt wird.

**Kl. 57 b. Nr. 285562** vom 25/12. 1912. [5/7. 1915].

**Max Roth**, Letmathe i. W., *Verwendung von schwer- oder unlöslichen Fettseifen als Zusatz zur Leimung von Papieren für photographische Zwecke*. Es verhindern unl. Fettseifen, die in oder auf der Papierfaser abgelagert sind, die Wechselwrkkg. zwischen der auf der Papierfaser aufgetragenen photographischen Emulsion und den event. in der Papierfaser enthaltenen Metallpartikelchen. Die Wrkg. wird weiter erhöht, wenn die unl. Fettseife noch andere Verbb. enthält, die l. Silbersalze in unl. oder wl. überzuführen vermögen. Sind diese Verbb. an und für sich l., so werden sie doch von der unl. Seife derartig umhüllt, daß die Umwandlung der l. Silbersalze in unl. nur an der Berührungsgrenze proportional der Menge der eindringenden l. Silbersalze erfolgen kann, wodurch eine Rückwrkg. auf die Emulsionsschicht selbst, etwa durch Capillarität, vermieden wird.

**Kl. 75 a. Nr. 284689** vom 12/11. 1913. [3/6. 1915].

**Canova-Marmor-Werkstätten**, G. m. b. H., Berlin-Steglitz, *Verfahren zum Färben und Durchfärben von Steinen mit Metallsalzlösungen*. Den in Alkoholen gel. Metallsalzen werden mehrwertige Alkohole, ferner Phenole, Aldehyde, Ketone oder Kohlenhydrate zugesetzt, und zwar nicht über 50% des Lösungsmittels.

**Kl. 80 c. Nr. 284809** vom 4/1. 1914. [9/6. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 281207; C. 1915. I. 240.)

**Wilhelm Happe**, Hohenlimburg, *Verfahren zur Herstellung eines basischen Futters in Drehrohren nach Patent 281207*. Mit Teer angemachte basische M. wird in warmem Zustande hinter eine aus Eisenblechsegmenten gebildete Schalung gestampft, diese nach dem Abkühlen entfernt und durch eine Ausmauerung von feuerfesten Steinen ersetzt, worauf innerhalb dieser ein Feuer entzündet wird.

**Kl. 89 h. Nr. 284973** vom 17/4. 1910. [14/6. 1915].

**August Gräntzdörffer** und **Adolph List**, Magdeburg, *Verfahren zur Entzuckerung von Melasse und zur Verkochung von Abläufen*. Bei der Verkochung wird dem Ablauf nach der Kornbildung eine Mischung von Melasse und Zuckersg. zugesetzt.