

Apparate.

T. B. Briggs, *Eine Kollodiummembran zur Dialyse*. Vf. schlägt mit Kollodium überzogene Papierbecher, wie sie im SOXHLETschen Extraktionsapp. verwandt werden, als Dialysiergefäße vor. Durch Zusatz von etwas Glycerin zum Kollodium erreicht er, daß sie sich trocknen lassen, ohne ihre Durchlässigkeit für W. zu verlieren. Die neuen Gefäße sind wirksamer als Pergamentbecher, aber weniger wirksam als die Kollodiummembranen von BIGELOW und GEMBERLING (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1576; C. 1908. I. 322); doch sind sie einfacher in der Herstellung als die letzteren. (Journ. of Physical Chem. 19. 377—80. Mai. Worcester Polytechnic Institute Cornell University.) BYK.

Harold S. Davis, *Ein Wechselstromwärmeregulator*. Es wird ein Wechselstromwärmeregulator beschrieben, dessen Einrichtung und Wirkung aus der dem Original beigegebenen Skizze ersichtlich ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1520 bis 1521. Juni. [8/1.] Winnepeg. Canada. Univ. of Manitoba.) STEINHORST.

A. Vosmaer, *Chlorentwicklungsapparat*. Der App. besteht aus einer zweihalsigen WOLFFSchen Flasche; sie enthält eine Schicht Glaskügelchen und grobkörnigen Braunstein. Die Cl-Entw. wird durch Temp. und Säurezufuhr geregelt. Die Flasche mit S. steht 50 cm höher und ist mit einem Dreiweghahn versehen. Es können gewöhnliche mit Paraffin getränkte Korke verwendet werden. (Chemisch Weekblad 12. 576—77. 19/6.) SCHÖNFELD.

Jokichi Takamine jr., *Notiz über ein neues analytisches Saugfilter*. In den durchbohrten Deckel eines Exsiccators gibt man ein WITTSches Filter und stellt auf die Porzellanplatte unter den Trichter ein genügend großes Gefäß zur Aufnahme der Fl. Der App. ist TAKAMINES analytisches Filter benannt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1519—20. Juni. New York.) STEINHORST.

E. R. Weaver und J. D. Edwards, *Apparat zur Bestimmung von Schwefel in Gasgemischen*. Die Einrichtung des einfachen, billigen und leicht selbst herstellbaren App. ergibt sich zwanglos aus der Abbildung, die im Original einzusehen ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 620—21. Juli [8/4.] Washington, D. C. Bureau of Standards.) GRIMME.

O. Dieffenbach, *Die wichtigsten zur Herstellung von Stahl und weichem Eisen dienenden elektrischen Öfen*. Besprechung der gebräuchlichsten Ofenarten. (Chem Apparatur 2. 149—52. 25/6.; 161—64. 10/7. u. 173—76. 25/7.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Stefano Pagliani, *Über die Entropie einiger fester Körper und ihre Beziehungen zu anderen physikalischen Größen*. Vf. berechnet die Entropie beim F. für eine Anzahl

Metalle nach der Formel $S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$, wobei T die absol. Temp. c_p die spezifische

Wärme bei konstantem Druck bedeutet. Die Entropien nehmen ab, in dem Maße wie die At.-Geww. zunehmen. Doch ist das Prod. aus Entropie u. At.-Gew. nicht konstant. Wohl aber ist die Entropie der Atomfrequenz n innerhalb je einer Gruppe des periodischen Systems proportional. In der Gruppe der Alkalien ist im Mittel $S/n = 0,36$, in der 2., 3., 4., 6. und in der ersten Reihe der 8. Gruppe des periodischen Systems ist $S/n = 0,146$, in 5. Gruppe und der zweiten Reihe der 8. Gruppe 0,10. Diese Werte beziehen sich nur auf die Metalle, während für die Metalloide $S/n = 0,22$ gilt. Vf. berechnet umgekehrt die Atomfrequenzen aus den Entropien und findet sie außer bei Pt, Au und S in befriedigender Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 835—41. 13/5.)

BYK.

E. Spitalsky, *Über monovariante Systeme, gebildet durch begrenzt lösliche hydrolysierbare Salze und über die Methode der physikalisch-chemischen Analyse*. Mit Hilfe der bekannten physikalisch-chemischen Methoden ist es nicht immer möglich, die Einzelkonzentrationen der verschiedenen in einer Lsg. enthaltenen Ionen zu bestimmen. Nur bei gleichzeitiger Anwendung sämtlicher Methoden gelingt es, einen Aufschluß über den Zustand der Stoffe in der Lsg. zu erhalten. Die vom Vf. vorgeschlagene Methode beruht auf den Eigenarten der Gleichgewichtsverhältnisse, welche bei der B. u. bei den Umwandlungen der begrenzt l. hydrolysierbaren Salze zutage treten. Bringt man in eine mit 2 ineinander überführbaren Salzen gesättigte Lsg. eine fremde Substanz, z. B. eine S. von wechselnder Konzentration, so wird diese die Umwandlung der in Lsg. befindlichen Ionen beeinflussen, die Konzentrationen der undissoziierten Moleküle werden jedoch konstant bleiben; die Ionenkonzentrationen werden dieselben Werte der Löslichkeits- und Beständigkeitsprodd. ergeben (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 566; C. 1914. II. 376). Dieses Verhalten der monovarianten Systeme bildet die Grundlage für die Unters. der Gleichgewichtsverhältnisse in Lsgg. Indem man die Ergebnisse der analytischen Messungen der Säure- und Basenkonzentrationen in Gleichgewichtslsgg., welche sich durch die Konzentration der fremden S. voneinander unterscheiden, zusammenstellt, ergibt sich die Möglichkeit für die Berechnung der Einzelkonzentrationen der verschiedenen durch die S. in Lsg. gebildeten Ionen, sowie der Werte der Gleichgewichtskonstanten, ohne Zuhilfenahme irgendwelcher Vermutungen in bezug auf diese Größen und ohne die Unters. irgendwelcher Eigenschaften der Lsg. Die experimentelle Ausführung der Methode beruht auf der üblichen Unters. der heterogenen Gleichgewichte u. erfordert einzig und allein Temperaturkonstanz und die Erreichung eines tatsächlichen Gleichgewichtszustandes. Die Dissoziationserscheinungen der einbasischen SS. und ihrer Salze, sowie der zwei- und dreibasischen SS. (H_3PO_4) werden ausführlicher erörtert. Aus den Angaben von SHERILL (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1641; C. 1908. I. 1524) berechnete Vf. die Gleichgewichtsverhältnisse der Chrom- und Dichromsäure:

$$\frac{Cr_2O_7''}{HCrO_4} = k = 52 \text{ (nach SHERILL } k = 75\text{).}$$

Mit Hilfe der Methode lassen sich auch die Umwandlungen in Basen verfolgen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 641—81. [15/4. 1914.] Lab. für anorgan. und physikal. Chem. Univ. Moskau.) SCHÖNFELD.

The Svedberg, *Zur Kenntnis der Struktur krystallinischer Flüssigkeiten*. (Vgl. Ann. d. Physik [4] 44. 1121; C. 1914. II. 912; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 39; C. 1914. I. 1135; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5. Nr. 11 [1914]; Arkiv för Matematik 9. Nr. 9 u. 21 [1913].) Vf. weist darauf hin, daß COTTON u. MOUTON (Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques, Paris 1906, S. 183) bei der optischen Unters. von Eisenoxydhydrosolen im magnetischen Felde ganz ähnliche Kurven für die Abhängigkeit der Anisotropie von der Feldstärke erhalten habe wie Vf. bei krystallinischen Fl. Hierdurch gewinnt die kolloidchemische Auffassung der Struktur der krystallinischen Fl. (als Isodispersoide) eine erhebliche Stütze. Die krystallinischen Fl. stellen eine besondere Art von Kolloiden dar, die durch die dynamische Natur der Dispersität, sowie dadurch gekennzeichnet sind, daß der Dispersitätsgrad durch die Versuchsbedingungen genau definiert ist. (Kolloid-Zeitschrift 16. 103—6. April. [14/4.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

Gedeon Lechner, *Über den Einfluß der Stromform auf die chemische Wirkung der stillen elektrischen Entladungen. Ozonbildung*. Durch Aufnehmen der Strom- und Spannungskurven des Wechselstromes und des unterbrochenen Gleichstroms konnte die bisherige Anschauung über den Verlauf des Stromes im Ozonisator bestätigt werden. Die Best. des Formfaktors der Kurven gestattete die Berechnung der mittleren Stromstärke. Es konnte so WARBURG und LEITHÄUSERS Regel, daß die Ausbeute der mittleren (Leitungs-)Stromstärke, d. h. der durch den Gasraum fließenden Elektrizitätsmenge ungefähr proportional ist, bestätigt werden. Die technische Ausbeute ist, besonders bei der für den Ozonisator günstigsten Belastung (ca. 1 Watt bei der benutzten Ozonröhre), von der Kurvenform fast unabhängig. Für den Bau von Generatoren, die zum Betrieb von Ozonisatoren dienen sollen, ist von Interesse das Ergebnis, daß flachere Strom- und Spannungskurven vorteilhafter sind. Bei Verss. mit Wechselstrom in einem Metallapparat wurde eine teilweise gleichrichtende Wrkg. der Ozonröhre festgestellt. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 309—24. 1/7. 1915. [17/7. 1914.] Budapest, Ungar. Techn. Hochschule. Elektrochem. Lab.) BUGGE.

A. Thiel, *Die Hypochlorit-Kohleketten als neuer Typus galvanischer Elemente*. Das von K. A. HOFMANN und RITTER beschriebene galvanische Element (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2233; C. 1914. II. 750) ist, im Gegensatz zu den früher bekannten Brennstoffelementen, ein wahres Kohleelement, d. h. eine Kette, deren Energielieferung indirekt durch die freie Energie der Oxydation von Kohlenstoff zu Kohlendioxyd bei Zimmertemp. bestritten wird. Die eigentliche Grundrk. spielt sich nicht direkt zwischen Hypochlorit und Kohle ab; vielmehr wird durch das Oxydationspotential des Hypochlorits auf der Kohleseite Sauerstoff (aus dem OH' der Lauge) entwickelt, der dann (in der Hauptsache vor der Vereinigung der O-Atome zu Molekeln) von dem Kohlenstoff zum großen Teil aufgebraucht wird. Dem Kohlenstoff fällt also die Rolle eines Depolarisators zu, der aber im Gegensatz zu den Depolarisatoren in anderen galvanischen Elementen nicht auf elektrochemischem Wege (unter gleichzeitiger Übertragung von Ionenladungen), sondern auf ganz gewöhnlichem, chemischem Wege wirkt. Das neue Kohleelement ist demnach aufzufassen als eine halb elektrochemische Oxydations-Reduktionskette oder — wenn man den Hypochloritsauerstoff durch hochkomprimierten Sauerstoff von gleichem Oxydationspotential ersetzt denkt — als einseitig rein chemisch de-

polarisierte Sauerstoffkonzentrationskette. Die von dem neuen Kohleelement gelieferte elektrische Energie läßt sich vorläufig noch nicht in quantitative Beziehungen zur freien Energie der Kohlenstoffverbrennung setzen. Es ist nunmehr erwiesen, daß auch rein chemische Vorgänge indirekt, d. h. durch Verknüpfung mit elektrochemischen Rkk., zur Erzeugung von Elektrizität ausgenutzt werden können. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 325—29. 1/7. 1915. [1/8. 1914.] Marburg. Abt. f. Phys.-Chem. beim Chem. Inst.) BUGGE.

C. Sandonnini, Leitfähigkeit fester Salzgemische. Nach BERNATH u. WAINOFF (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 257; C. 1911. II. 826) zeigen Leitfähigkeitsisothermen von Salzgemischen für bestimmte Konzentrationen ein Maximum, d. h. das entgegengesetzte Verhalten wie die geschmolzenen Salze. Um dies merkwürdige Verhalten genau zu präzisieren, untersucht Vf. die gleichen Salzpaare, deren Leitfähigkeit er früher (Vgl. S. 60) im geschmolzenen Zustand ermittelt hat, jetzt im festen Zustand. Das geschmolzene Gemisch wird in ein Glasgefäß eingesogen, in dem es erstarrt; die Elektroden waren Ag. Die Gemische wurden nicht allzuweit unter ihren F. erwärmt. Es wurde in N_2 -Atmosphäre gearbeitet. Feuchtigkeitsspuren können unter diesen Bedingungen als ausgeschlossen gelten. Bei dem Gemisch $PbCl_2 - PbBr_2$ zeigen alle Isothermen ein Minimum der Leitfähigkeit, das etwa der äquimolekularen Mischung entspricht. $AgCl - AgBr$. Die Leitfähigkeitsisothermen wurden für 200, 250, 300, 350, 400° bestimmt. Für 0 bis 70° Mol.-% $AgBr$ wird die Leitfähigkeit kleiner, als sich nach der Mischungsregel berechnet, im übrigen etwas größer. Bei 70 Mol.-% $AgBr$ tritt ein Sprung der Leitfähigkeit ein, der einem Minimum der Krystallisationstemp. entspricht. $AgCl - TiCl$. Messungen wurden bei 200° ausgeführt, weil das eutektische Gemisch schon bei 210° schmilzt. Die Isotherme geht durch ein Maximum, das der Konzentration des eutektischen Gemisches zugehört. Das Minimum der Leitfähigkeit im ersten Falle ist die auch für die geschmolzenen Salze beobachtete Erscheinung. Das Maximum im dritten Falle erklärt Vf. durch eine Verminderung der inneren Reibung in dem eutektischen Gemisch, das von allen Mischungen der Isotherme seinem F. am nächsten liegt. Die geringe innere Reibung wäre demnach mit einer Erhöhung der Ionenbeweglichkeit, d. h. des Leitvermögens verbunden. Die Analogie mit den fl. Gemischen ist regelmäßig im Falle der Mischbarkeit im festen Zustand zu erwarten, während die bloß mechanischen festen Gemische im allgemeinen sich dem Typus $AgCl - TiCl$ anschließen dürften. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma, [5] 24. I. 842—49. 15/5. Padua, Univ. Institut f. allgemeine Chemie.) BYK.

Wilder D. Bancroft, Neutralisation adsorbierter Ionen. Auf Grund der Literatur stellt Vf. die folgenden Sätze auf. Die Neutralisation eines durch ein geladenes Kolloidteilchen adsorbierten Ions ist eine spezifische Wrkg. Demnach hängt die Konzentration eines Elektrolyten, die nötig ist, um ein gegebenes Kolloid zu neutralisieren, von der Natur des Kations, des Anions u. des Kolloids ab. Es ist ungenau, zu sagen, daß das Kation bei der Fällung eines positiven Kolloids und das Anion bei der Fällung eines negativen vernachlässigt werden kann. Immerhin gilt dies in vielen Fällen annähernd. Einwertige Ionen werden nicht alle in gleichem Maße adsorbiert, ebensowenig zweiwertige oder dreiwertige. Mischungen zweier Sole fallen sich gegenseitig nicht, solange keine Adsorption stattfindet. Da die Adsorption eine spezifische ist, so ist für zwei negative Sole die Reihenfolge, in der eine Anzahl positiver Sole fällend wirken, nicht notwendig die gleiche. Auch Kolloide gleichen Vorzeichens können sich adsorbieren. Wasserhaltiges *Chromoxyd*, das durch freies Alkali peptisiert ist, kann als Schutzkolloid für wasserhaltiges *Ferrioxyd* wirken, das durch freies Alkali nicht peptisiert wird.

Da ein adsorbiertes Ion nicht alle Rkk. eines freien Ions gibt, lassen sich aus elektrometrischen Messungen von kolloidalen Lsgg. nicht ohne weiteres Schlüsse ziehen. So sind wahrscheinlich *Natriumpalmitatlsgg.* in weit stärkerem Maße hydrolysiert, als dies nach den elektrometrischen Messungen erscheint. Dabei wird das durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte Hydroxylion praktisch vollständig durch die kolloidale Seife adsorbiert. Hinzufügung eines Kolloids zu einer Lsg. setzt die Leitfähigkeit herauf oder herab, je nachdem das adsorbierte Ion eine größere oder kleinere Wanderungsgeschwindigkeit hat als das nicht adsorbierte. Bei Adsorption beider Ionen sinkt die Leitfähigkeit. Tritt durch die Adsorption Hydrolyse ein, so hängt die Leitfähigkeit auch von der Natur der Hydrolyseprodd. ab. (Journ. of Physical Chem. 19. 363—76. Mai. CORNELL University.) BYK.

E. M. Wellisch, *Die Beweglichkeiten der Ionen in Luft*. Vf. hat die Geschwindigkeit positiver und negativer Ionen in vollständig getrockneter Luft unter verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht. Bei Drucken zwischen 1 Atmosphäre und $\frac{1}{30}$ mm änderte sich die Beweglichkeit des positiven Ions umgekehrt wie der Druck, was darauf schließen läßt, daß die Natur des positiven Ions innerhalb dieses weiten Druckbereichs unverändert bleibt. Die negativen Ionen bestehen im allgemeinen aus zwei Arten von Elektrizitätsträgern, aus Elektronen und Ionen; die ersteren nehmen an Zahl im Vergleich zu den letzteren mit abnehmendem Druck zu. Beide Arten negativer Träger besitzen eine charakteristische Geschwindigkeit im elektrischen Feld. Bei den vorliegenden Verss. traten die *Elektronen* bei Drucken unterhalb 8 cm in Erscheinung; wahrscheinlich existieren sie in geringer Menge aber auch bei höheren Drucken. Für das Vorhandensein von Zwischenstadien in der Natur der negativen Ionen sprachen keinerlei Anzeichen. Das negative Ion ändert seinen Charakter zwischen Drucken von 1 Atmosphäre und 0,15 mm nicht. Vf. schließt aus der Unwahrscheinlichkeit der Existenz von Zwischenstadien zwischen Elektronen und Ionen, daß alle Verss., eine „Durchschnittsgeschwindigkeit“ der negativen Elektrizitätsträger zu ermitteln, hinfällig sind. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 39. 583—99. Mai [14/4.] New Haven, Conn., YALE Univ. SLOANE Lab.) BUGGE.

M. Padoa und A. Zazzaroni, *Über die phototropischen Umwandlungsgeschwindigkeiten und ihre Temperaturkoeffizienten im monochromatischen Licht*. (Vgl. PADOA und TABELLINI, Gazz. chim. ital. 45. I. 10; C. 1915. I. 970.) Als phototropische Substanz dient das Natriumsalz der *Diacetyl-di-p-diamidostilbendi-o-disulfosäure*. Zur Darst. desselben wird p-Nitrotoluol durch rauchende H_2SO_4 in p-Nitrotoluol-sulfosäure übergeführt, die über ihr Ba-Salz weg gereinigt wird. Die letztere S. schmilzt anhydrioch bei 130° u. mit $2H_2O$ bei 133° . Sie wird durch alkal. Hypochloritlsg. zu Diparadinitrostilbendisulfosäure oxydiert, die ihrerseits mit ammoniakal. Ferrosulfatlsg. zu Diparadimidostilbendisulfosäure reduziert wird. Endlich erfolgt die Acetylierung durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Na-Acetat. Gereinigt wird das Acetylderivat durch Lösen in Natriumcarbonat und Fällung mit Essigsäure. Es ist ein gelbes, krystallinisches Pulver, unl. in W., l. in Alkalien. Das mit Natriumcarbonat dargestellte Na-Salz, die eigentliche phototropische Substanz, färbt sich intensiv im Lichte; aber die Intensität und die Geschwindigkeit der Färbung hängt vom Hydratationszustand des Salzes ab. Um den Wassergehalt konstant zu halten, war während der Färbungsverss. die Substanz in einem Glasröhrchen eingeschmolzen. Als colorimetrische Skalen dienten ein gelbes Gemisch von $MgCO_3$ und K_2CrO_4 , als rotes ein Gemisch von $MgCO_3$, Rose bengale, Erythrosin u. Vesuvium. Die zeitliche Verfolgung der Färbung zeigte eine bimolekulare Lichtkr. an. Der Temp.-Koeffizient, bezogen auf 10° , ist zwischen

—10 und 20° gleich 1,07. Die Entfärbung ist eine monomolekulare Dunkelrk. mit einem Temp.-Koeffizienten von etwa 1,65. Man kann daran denken, daß das Licht eine Polymerisation bewirkt, die im Dunkeln zurückgeht.

Die bisherigen Verss. beziehen sich auf weißes Licht. Die Rk. wurde auch untersucht im grünen, blauen u. violetten Licht. Der Effekt war hier so schwach, daß diese Lichtfilter zugleich als Zylinderlinsen benutzt wurden, um das Licht zu konzentrieren. Im blauen Licht ist die Lichtrk. wie im weißen bimolekular. Ebenfalls in den drei genannten Spektralgebieten wurde das phototrope *Salicyliden- β -naphthylamin* untersucht. Hier ist in jedem Falle die Lichtrk. monomolekular. Die Rk. im grünen Licht ist so langsam, daß sie sich nicht bei Zimmertemp., sondern erst bei 50° beobachten läßt. Sie hat den für eine Lichtrk. ungewöhnlich hohen Temp.-Koeffizienten 1,80, während dieser für Blau 1,45, für Violett 1,39 beträgt. Die Zunahme des Temp.-Koeffizienten mit der Wellenlänge des Lichtes entspricht theoretischen Vorstellungen von TRAUTZ (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 169; C. 1908. I. 1662). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 828—35. 13/5. Bologna. Univ.-Inst. f. allgem. Chemie.) BYK.

Thomas B. Merton, *Über die Anwendung von Interferenzmethoden auf die Untersuchung des Ursprungs gewisser Spektrallinien.* BUSSON und FABRY haben (vgl. Journ. de Physique 2. 442) den Grenzwert der Ordnungszahl der Interferenz bestimmt, bei dem für verschiedene Strahlungen noch Interferenzstreifen zu beobachten sind. Dieser Grenzwert hängt ab von der Breite der Spektrallinien und läßt Schlüsse zu über die Temp. der Strahlungsquelle, sowie über die Masse der Teilchen, welche die Spektrallinien hervorrufen. Eine Unters. der g -, H - und K -Linien des *Calciumsspektrums* ergab z. B. für das Verhältnis M_H/M_g den Wert $\frac{1}{2}$, d. h. die H - (und K -) Linie ist auf Teilchen zurückzuführen, deren Masse etwa halb so groß ist wie die Masse der Teilchen, die an der Erzeugung der g -Linie beteiligt sind. Die g -Linie ist wahrscheinlich auf Ca_2 -Moleküle von der Masse 80 zurückzuführen, während die H - und K -Linie durch Ca -Atome von der Masse 40 hervorgebracht wird; als obere Grenze ergibt sich für die Temp. des Vakuumbogens eine Temp. von 3000°. Die Erzeugung der *Strontium- und Barium-Flammenlinien* $\lambda 4607$ (Sr) und $\lambda 5535$ (Ba) kommt durch Moleküle, nicht durch Atome, zustande. Die leuchtenden Teilchen, welche die für die Erzeugung des blauen *Argonspektrums* in Betracht kommen, sind wahrscheinlich kleiner als die Teilchen, welche das rote Argonspektrum hervorbringen. Das Bandenspektrum des *Heliums* ist wahrscheinlich auf He-Atome zurückzuführen. — Allgemeine Betrachtungen über die Charakterisierung der „diffusen“ und „scharfen“ Serien RYDBERGS beschließen die Arbeit. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 91. 421—31. 1/7. [4/5] Univ. of London. King's Coll.) BUGGE.

William Arthur Bone, Hamilton Davies, H. H. Gray, Herbert H. Henstock und J. B. Dawson, *Gasverbrennung bei hohen Drucken.* Vff. ließen Gemische von *Methan* mit weniger als dem gleichen Vol. Sauerstoff in Stahlbomben bei Anfangsdrucken von 8—32 Atm. explodieren. Die Versuchsergebnisse stehen im Einklang mit der von BONE für die Verbrennung von KW-stoffen aufgestellten „Hydroxylationstheorie“. Dasselbe gilt für Verss. mit gleichmolekularen Gemischen von *Äthan* und Sauerstoff. Verss. zur Ermittlung der relativen Affinität von Methan, Wasserstoff und Kohlenmonoxyd zu Sauerstoff in Flammen ergaben, daß die Affinität des CH_4 mindestens 20 mal so groß ist wie die des Wasserstoffs. Werden Gemische von der Zus. $CH_4 + O_2 + xH_2$ unter hohem Anfangsdruck zur Explosion gebracht, wobei der Partialdruck von CH_4 und O_2 konstant gehalten, und nur x variiert wird, so ändert sich die Verteilung des Sauerstoffs zwischen

CH_4 und Wasserstoff mit dem Quadrat von x ; dies bedeutet, daß der Wasserstoff direkt zu Wasserdampf verbrannt wird nach der Gleichung $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, und nicht indirekt durch B. von Wasserstoffperoxyd. Die Affinität des *Kohlenmonoxyds* zum Sauerstoff in Flammen läßt sich mit der des Wasserstoffs vergleichen. Verss., bei denen Gemische von *Äthylen*, Sauerstoff und Wasserstoff ($\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 + x\text{H}_2$) bei hohem Anfangsdruck zur Explosion gebracht wurden, ergaben u. a., daß man x bis auf 8 erhöhen kann, ohne daß sich bei der Explosion Kohlenstoff abscheidet. Schließlich wurden noch Gemische von der Zus. $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\text{N}_2$ sowie $2\text{CO} + \text{O}_2 + 4\text{N}_2$ und $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + 4\text{N}_2$ bei einem Anfangsdruck von rund 50 Atm. zur Explosion gebracht. Es zeigte sich, daß der Betrag des hierbei erreichten Höchstdruckes in keinem Fall mit dem Grade der Affinität der betreffenden Gase zum Sauerstoff in direkter Beziehung steht. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 91. 464—65. 1/7. 1915. [22/12. 1914].) BUGGE.

H. J. Prins, *Über die katalytische Wirkung von Metallen und von Metallverbindungen*. Betrachtungen über die katalytische Wrkg. (vgl. Chemisch Weekblad 11. 475; C. 1914. II. 196). (Chemisch Weekblad 12. 588—92. 26/6. Vortrag auf dem 15. Holl. naturwiss. u. Ärztekongreß vom 10/4. Zaandam.) SCHÖNFELD.

Anorganische Chemie.

Paul Pfeiffer, *Die Krystalle als Molekülverbindungen*. Theoretische Überlegungen führen zu dem Ergebnis, daß zum Verständnis des *Aufbaues der Krystalle* chemischer Verb. unsere *Valenzvorstellungen* ausreichen, wenn wir nur außer den Hauptvalenzkräften noch die WERNERSchen Nebenvalenzkräfte zu Hilfe nehmen. Die Krystalle chemischer Verb. schließen sich demnach an die sogen. Molekülverb. direkt an, die man als Übergangsglieder zwischen den gewöhnlichen Valenzverb. (Verb. 1. Ordnung) im gasförmigen, bezw. gel. Zustand und den Krystallen chemischer Verb. auffassen kann. Als Beispiel der theoretischen Betrachtungen dient das Kochsalz. Im Kochsalzkrystall hat man sich jedes einzelne Na-At. räumlich symmetrisch von 6 Cl-Atomen und jedes Cl-Atom räumlich symmetrisch von Na-Atomen umgeben zu denken, so daß man also eine symmetrisch-oktaedrische Gruppierung der Na- und Cl-Atome umeinander hat. Chemisch wird dieser Aufbau verständlich, wenn man von der modernen Theorie der Doppelsalze ausgeht. Im Kochsalzkrystall liegt eine symmetrisch aufgebaute Molekülverb. der Klasse der Doppelsalze vor, die sich eng an die polymolekularen Metallhalogenide erschließt. Die Na- und Cl-Atome sind außer durch Hauptvalenzen noch durch Nebenvalenzen miteinander verknüpft, u. zwar derart, daß von jedem Atom insgesamt 6 Valenzen ausgehen, von denen — entsprechend der Wertigkeit des Na und Cl — je eine Hauptvalenz ist. Die Symmetrie des Aufbaues der Kochsalzkrystalle läßt sich vollständig durch die „Doppelsalztheorie“ erklären. Auf Grund derartiger koordinations-theoretischer Betrachtungen glaubt der Vf., den Krystallaufbau von Verb. stets verständlich machen zu können u. zeigen zu können, daß sich die betreffenden Krystalle ganz bestimmten Klassen von Molekülverb. anschließen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 376—80. 15/7. [9/6.] Chem. Univ.-Lab. Zürich.) JUNG.

Albrecht v. Fischer-Treuenfeld, *Rhythmenbildung bei der Erstarrung des Schwefels*. Läßt man fl. Schwefel in dünner Schicht langsam erkalten, so geht von den Erstarrungskeimen eine rhythmische Ablagerung des Schwefels aus, welche ein an Achatstruktur erinnerndes Aussehen besitzen. Bei besonders dünner Schwefellage tritt auch B. von Dendriten auf. Vf. führt dies auf den Volumverlust des

Schwefels beim Erstarren in Verb. mit der Capillarwrkg. der Zwischenräume bei den zuerst erstarrten Teilen zurück. (Kolloid-Zeitschrift 16. 109—11. April. [11/4.] Kiel, zurzeit Truppenübungsplatz Beverloo, Belgien.) GROSCHUFF.

Werner Mecklenburg, *Über die Beziehungen zwischen Tyndalleffekt und Teilchengröße kolloider Lösungen.* (Kolloid-Zeitschrift 14. 172; 15. 149; C. 1914. II. 104; 1915. I. 591.) Vf. berichtet über die Prüfung des RAYLEIGHschen Gesetzes mittels *tyndallmetrischer Messungen* an monodispersen kolloiden Schwefellösungen (hergestellt von SVEN ODÉN u. vom Vf. mit W. verd.). Die von dem RAYLEIGHschen Gesetz verlangte Abhängigkeit des Tyndalleffekts von der Wellenlänge des Lichtes und der Größe der Schwefelteilchen ist nur innerhalb gewisser Grenzen erfüllt, während für die Proportionalität zwischen Tyndallhelligkeit und Konzentration der Lsg. eine obere Grenze nicht beobachtet wurde. (Kolloid-Zeitschrift 16. 97—103. April. [15/4.] Berlin-Lichterfelde-West.) GROSCHUFF.

F. C. Brown, *Krystallgestalt und einige physikalische Eigenschaften des metallischen Selen.* Mittels Sublimation im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck wurden bis 11 mm große Krystalle von metallischem Selen erhalten. Dieselben waren meistens stengelig oder tafelig ausgebildet. Obwohl diese Krystalle im allgemeinen gute Umrisse zeigten u. doppelbrechend waren, war Vf. nicht imstande, das Krystallsystem sicher festzustellen. (Physical Review [2] 4. 85—98; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 20. 24/7. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

P. Saldau, *Über die Härte und Mikrostruktur der Schmelzen von Tellur- und Schwefelverbindungen.* Aus der Härtekurve des Systems Pb + Te ergibt sich, daß die 31,85 kg/qmm betragende Härte der Verb. PbTe (Altait) die Härte der Komponenten (Pb 3,92 und Te 18,43 kg/qmm) beträchtlich übersteigt. Das Härtemaximum (33,58 kg/qmm) ist bei einem Gehalt von 49,8 At.-% Te. In beschränkten Grenzen (nicht mehr als 5 At.-% Pb) bilden sich feste Lsgg. von PbTe im System PbTe + Pb, sie fehlen im System PbTe + Te. Bis zur Grenze von unter 2 Gew.-% bildet PbS feste Lsgg. in den Systemen PbS + FeS, PbS + Ag₂S, PbS + Cu₂S. PbS + PbTe bilden keine ununterbrochen isomorphe Mischungsreihe. (Ann. de l'Inst. d. Mines à St.-Pétersbourg 4. 228—37; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 21. 24/7. Ref. DOSZ.) ETZOLD.

J. W. Nicholson, *Das dem Helium angehörende Bandenspektrum.* (Vgl. FOWLER, Proc. Royal Soc. London, Serie A. 91. 208; C. 1915. I. 1195.) Vf. führt weitere Beweise an zugunsten der FOWLERSchen Anschauung, daß die Köpfe der Banden in dem Spektrum von GOLDSTEIN und CURTIS den gewöhnlichen Gesetzen der Linienserien gehorchen. Er zeigt, daß die Duplettzerlegungen sich gegen die Enden der Serien Null nähern. Beide von FOWLER isolierte Duplettserien verhalten sich genau entsprechend den Hauptserien in Linienspektren. Die verallgemeinerte RYDBERGSche Formel stellt diese Serien ebenso wie die Linienserien am besten dar. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 91. 432—39. 1/7. [4/5.] Univ. of London.) BUGGE.

A. Smits, S. C. Bokhorst und J. W. Terwen, *Über die Dampfdrucklinien des Systems Phosphor.* Vff. bestimmten die Dampfdrucklinien des weißen und roten P. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 22. 1145—58. 10/4. 1914. Univ. Amsterdam. Sep. v. d. Vff.) SCHÖNFELD.

I. M. Kolthoff, *Über Phosphorsäure als ein- und zweibasische Säure.* Die Gleichgewichtsreaktion $H^+ + HPO_4'' \rightleftharpoons H_2PO_4'$ ist endotherm von links nach

rechts. Durch NaCl wird die Rk. von rechts nach links verschoben. Phosphorsäure kann als einbasische S. mit Dimethylamidoazobenzol titriert werden, vorausgesetzt, daß das primäre Salz als Vergleichslsg. verwendet wird. Als zweibasische S. kann sie mit Phenolphthalein titriert werden, wobei jedoch Zusatz einer gesättigten NaCl-Lsg. erforderlich ist. (Chemisch Weekblad 12. 644—53. 17/7. Utrecht. Pharm. Lab. Univ.) SCHÖNFELD.

I. M. Kolthoff, *Das Verhalten von Phosphorsäure gegen Calciumhydroxyd.* (Vgl. vorst. Ref.) Phosphorsäure kann als einbasische S. mit Kalkwasser titriert werden bei Verwendung von Dimethylamidoazobenzol als Indicator. Umgekehrt kann man Kalkwasser mit Phosphorsäure zu $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ titrieren. Als zweibasische S. kann man Phosphorsäure nicht mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ titrieren, weil der sich bildende Nd. nicht aus CaHPO_4 , sondern hauptsächlich aus $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ besteht. (Chemisch Weekblad 12. 662—66. 24/7. Utrecht.) SCHÖNFELD.

Ludwig Wolf, *Reduktion von Halogenphosphor. I. Über die Einwirkung von Quecksilber auf Halogenphosphor. Darstellung von 100-prozentigem, rotem Phosphor.* Es ist dem Vf. gelungen, die Ausbeute an rotem P zu steigern, indem er auf Halogenphosphor Hg einwirken ließ. Die Unterss. zeigten, daß hier eine sehr einfache und für Demonstrationszwecke besonders geeignete Rk. vorliegt, die je nach dem Druck und Temp. beliebig im einen wie entgegengesetzten Sinne geleitet werden kann. Bei mittlerer Temp. und bei erhöhtem Druck vollzieht sich der Umsatz überwiegend im Sinne der Gleichung: $2\text{PBr}_3 + 3\text{Hg} = 3\text{HgBr}_2 + 2\text{P}$, während bei höherer Temp. und vermindertem Druck der umgekehrte Vorgang bevorzugt wird. Beim Schütteln von 55 g Hg mit 51 g PBr_3 bei gewöhnlicher Temp. bildet sich ein graugrünes Prod., das bei 40° gelb, bei 80° rotbraun wird (Feuchtigkeit wurde peinlichst vermieden). Nach einwöchigem Schütteln bei 100° enthielt der nach Extraktion mit Ä. erhaltene Rückstand neben P u. HgBr_2 auch HgBr . In reinem Zustande und ohne B. von HgBr erhält man roten P auf folgende Weise. Die Komponenten werden im Einschmelzrohr 2 Tage unter Schütteln auf 100° erhitzt. Darauf erhitzt man auf 130° und am nächsten Tag auf 170°. Das Prod. wird nach Zerkleinern 6-mal mit absol. Ä. extrahiert und nach dem Trocknen bis zum Heraussublimieren des HgBr_2 in einer CO_2 -Atm. im Vakuum erhitzt. Das Produkt enthält dann ca. 87% P. Das Produkt wird im evakuierten Bombenrohr mit PBr_3 (2 Tropfen auf 2 g) auf 220—240° einen Tag erhitzt ($\frac{2}{3}$ des Rohres im Ofen), mit Äther extrahiert und in einer CO_2 -Atmosphäre im Vakuum erhitzt. Der so erhaltene P war mennige- bis zinnoberrot, $D_4^{24} = 1,876$ (gef. 99,83% P); färbt sich bei 250° braunschwarz, wird beim Abkühlen wieder rot; geht mit Ä. in einen hellroten Ton über. CS_2 färbt kirschrot; unl. in CS_2 und Ä. Verdunkelt sich durch wss. NH_3 kaum bemerkbar; wird nach mehrwöchigem Stehen unter wss. NH_3 nicht in der Farbe verändert (vgl. SCHENCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 979; C. 1905. I. 917). Wird durch fl. NH_3 bei -75° im Gegensatz zum P nach SCHENCK nicht verändert. Versetzt man das Gemisch von 100%igem roten P und wss. NH_3 mit Spuren von HgBr_2 , AgCl , CuSO_4 usw., so färbt sich der P momentan dunkel bis schwarz. Nach Einw. von SS. kehrt die rote Farbe zurück. Nach Erhitzen des 100%igen P mit PBr_3 und Auskochen mit CS_2 färbt sich der P mit NH_3 etwas dunkel, aber lange nicht so intensiv, wie der SCHENCKsche P. Er verhält sich aber dem NH_3 gegenüber genau so, wie der P nach SCHENCK, wenn man ihn mit PBr_3 , welches farblosen P gel. enthält, zum Sd. erhitzt. Die Schwarzfärbung des SCHENCKschen P beruht also wahrscheinlich auf Beimengungen. Es ist anzunehmen, daß nur der farblose P mit NH_3 eine schwache Verb. bildet. Der rote P gibt mit Piperidin eine orange gefärbte Suspension; die Farbe wird

durch W. nicht verändert. Verhält sich indifferent gegen fl. Luft. Entzündungstemp. = ca. 300°. O und Luft oxydieren bei gewöhnlicher Temp., ohne die Farbe zu verändern. Beim Stehen an feuchter Luft nimmt sein Gewicht zu; er riecht dann deutlich nach sich oxydierendem P. Wird durch KOH oder NaOH unter Entw. von Phosphorwasserstoff gel.; alkoh. KOH ist ohne Einw.; l. in konz. HNO₃ unter Entflammung und B. von viel H₃PO₃; wird durch konz. HCl und durch organ. Lösungsmittel nicht angegriffen. Sein Reduktionsvermögen teilt er mit dem P nach SCHENCK. Beim Stehen unter W. wird H₃PO₃ gebildet. AgCl und AgBr in NH₃ wird zu Ag reduziert; HgCl, HgBr, HgCl₂ usw. werden zu Hg reduziert; CuCl₂ in HCl wird zu CuCl reduziert. Aus CuSO₄ in saurer Lsg. wird Cu abgeschieden; Indigo wird in saurer Lsg. entfärbt. Zeigt u. dem Mk. kleine Kryställchen; doch kann infolge der Kleinheit nicht mit Sicherheit auf Krystalle geschlossen werden. Die Rk. zwischen Hg und PBr₃ kann man wahrscheinlich in 2 Phasen teilen: I. $3\text{Hg} + \text{PBr}_3 = 3\text{HgBr} + \text{P}$; II. $3\text{HgBr} + \text{PBr}_3 = 3\text{HgBr}_2 + \text{P}$. II. wird dadurch bekräftigt, daß bei Einw. von HgBr auf PBr₃ roter P und HgBr₂ entsteht. Die B. von Hg und PBr₃ läßt sich durchführen, wenn man unter vermindertem Druck und höherer Temp. arbeitet. Roter P und HgBr₂ werden im Verhältnis der Rk. $3\text{Hg} + 2\text{PBr}_3 = 3\text{HgBr}_2 + 2\text{P}$ innig gemengt und in ein evakuiertes rechtwinklig gebogenes Einschmelzrohr gebracht. Ein Rohrende wird auf -15° gekühlt, das andere wird im Ofen langsam auf 240° erhitzt. Im gekühlten Teile sammelt sich PBr₃ an. Beim Erhitzen von PBr₃ mit Hg zum Kp. bei 60—100 mm bildete sich kein roter P. Bei Atmosphärendruck tritt alsbald B. von rotem P ein; durch darauffolgendes Kochen bei 30 mm kann man die Rotfärbung rückgängig machen. — Bei Einw. von Hg auf PCl₃ entsteht ebenfalls roter P, die Rk. bleibt jedoch stehen, wenn das Reaktionsprod. die Zus. Hg₇P₂Cl₆ erreicht hat. (Ein Gemenge von HgCl, Hg und rotem P.) HgCl₂ konnte bei der Rk. nicht erhalten werden. In Übereinstimmung damit reagierte Kalomel nicht mit PCl₃, während HgCl₂ und roter P sich zu HgCl und PCl₃ umsetzen. Dieses Verhalten hat seinen Grund in der verschiedenen Beständigkeit der Hg Halogenüre. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1272—80. 24/7. [7/7.] Anorgan.-chem. Lab. Techn. Hochschule. Berlin.)

SCHÖNFELD.

Giovanni Pellini, *Die Ester der Kieselsäure*. Zur Aufklärung der Konstitution der Kieselsäuren hat Vf. versucht, neue Ester der Kieselsäuren herzustellen. Bisher kennt man außer den normalen Tetraalkylestern der Orthokieselsäure, Si(OH)₄, die zwei niedrigsten Hexaalkylester der Dikieselsäure, H₆Si₂O₇, und ein Polymeres des Diäthylsilicats, [(C₂H₅)₂SiO₂]_n, während die Existenz eines einfachen Esters der Metakieselsäure, H₂SiO₃, zweifelhaft ist. Vf. hat versucht, durch Einw. von Siliciumtetrachlorid auf die normalen Ester die drei möglichen Chlorkieselsäureester ClSi(OR)₃, Cl₂Si(OR)₂ und Cl₃SiOR herzustellen und diese mit Silberoxyd umzusetzen, wobei die Ester der Diorthokieselsäure, H₆Si₂O₇, der Metakieselsäure, H₂SiO₃, und der Dimetakieselsäure, H₂Si₂O₅, zu erwarten waren. Bei den entsprechenden Äthylestern ergaben sich große Schwierigkeiten, indem die drei Chlorkieselsäureester gleichzeitig entstanden und sich nicht trennen ließen. Nur aus der dem Monochlorkieselsäureester ClSi(OC₂H₅)₃ entsprechenden Fraktion konnte der schon bekannte Hexaäthylester der Diorthokieselsäure erhalten werden, während sich aus den übrigen Chlorderivaten kein konstantes Prod. gewinnen ließ. Dagegen gelang es, aus Siliciumtetrachlorid mit den entsprechenden Mengen *l*-Borncol die vier Ester (C₁₀H₁₇O)₄Si — (C₁₀H₁₇O)₃SiCl — (C₁₀H₁₇O)₂SiCl₂ u. (C₁₀H₁₇O)SiCl₃ zu isolieren. Der normale Ester verseift sich nur schwierig mit alkoh. Alkali, während der Trichlorester schon von W. verseift wird. Aus dem Trichlorester konnte mit

Silberoxyd der Dibornylester der Dimetakieselsäure, $H_2Si_2O_6$, erhalten werden. Die Unters. wird fortgesetzt.

Experimenteller Teil. *Tetra-l-bornylsilicat*, $(C_{10}H_{17}O)_4Si$. Aus Siliciumtetrachlorid u. 4 Mol. l-Borneol in PAe. Weiße Krystalle aus PAe. + absol. A., F. 291—292°, ll. in PAe., Lg. u. Bzl. $[\alpha]_D^{20} = -42,88^\circ$ (in Toluol, $c = 16,823$). — *Tri-l-bornylmonochlorsilicat*, $(C_{10}H_{17}O)_3SiCl$. Aus Siliciumtetrachlorid und 3 Mol. l-Borneol in PAe. Farblose Krystalle aus PAe., F. 215—218°, $Kp_{5-6} 260-290^\circ$, ll. in PAe., Bzl., Lg. $[\alpha]_D^{20} = -36,72^\circ$ (in Toluol, $c = 16,527$). — *Di-l-bornyl-dichlorsilicat*, $(C_{10}H_{17}O)_2SiCl_2$. Aus Siliciumtetrachlorid und 2 Mol. l-Borneol ohne Lösungsmittel. Krystallinische M. oder (über 20°) farblose Fl. $Kp_{10} 203-205^\circ$, $D_{25,4} 1,0926$, $[\alpha]_D^{25,4} = -30,34^\circ$. — *Mono-l-bornyltrichlorsilicat*, $(C_{10}H_{17}O)SiCl_3$. Aus Siliciumtetrachlorid u. ca. 1 Mol. l-Borneol. Farblose Fl., $Kp_{7,80} 140-142^\circ$. Wird von Natronlauge leicht verseift. $D_{24,9} 1,1885$, $[\alpha]_D^{24,9} = -20,09$. Liefert mit Silberoxyd in sd. absol. Ä. *Dimetakieselsäure-l-bornylester*, $(C_{10}H_{17}O)_2Si_2O_6$. Farblose Schuppen, sl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Erweicht gegen 92° zu einer glasigen M., die erst gegen 135—140° fl. wird. (Gazz. chim. ital. 45. I. 380 bis 385. 18/4. [23/3.] Palermo. Inst. f. Pharmazeut. Chemie d. Univ.) POSNER.

W. K. Lewis, *Das Wärmeleitvermögen einer Quarzschale*. Eine Quarzschale wird von unten durch heiße Abgase geheizt, die durch einen Schornstein strömen, auf dem die Quarzschale aufliegt. Die Schale ist bei den verschiedenen Verss. mit wss. Lsgg. verschiedener Konzentration gefüllt, von reinem W. an bis zu einer bei 240° sied. konz. $ZnCl_2$ -Lsg. Jede der Lsgg. wurde, bezüglich Menge und Kp ., durch Ersatz des verdampfenden W. konstant gehalten. Die in der Zeiteinheit zugesetzte Wassermenge gibt gleichzeitig ein Maß für die ausgenutzte Energie der Abgase. Um den Mechanismus der Wärmeübertragung von den Abgasen auf die Lsg. zu untersuchen, wurden unter dem Boden an verschiedenen Stellen der Schale Thermoelemente angebracht und der Temperaturabfall vom Zentrum der Schale nach ihren Rändern hin verfolgt. Die Wärmeübertragung geschieht wesentlich durch Leitung, wie sich an der Proportionalität der übertragenen Menge mit der ersten Potenz der Temperaturdifferenz zeigt. Ein Wärmeverlust durch Strahlung erfolgt durch Wärmeabgabe seitens des Schornsteins an die Umgebung. Für ihn gilt die Proportionalität mit der vierten Potenz der Temperaturdifferenz. (The Journal of industrial and engineering chemistry 7. 410—14. Mai. [20/1.] Research Lab. of applied chemistry. Massachusetts Institute of Technology. Boston.) BYK.

A. Sieverts, *Die Löslichkeit des Wasserstoffs in den festen Legierungen des Palladiums mit Gold, Silber und Platin*. Nach Verss. von Jurisch und A. Metz. Untersucht wurde das Absorptionsvermögen von Legierungen des Goldes, Silbers u. Platins mit Palladium für H zwischen 138—820° bei Wasserstoffdrucken von 1 Atmosphäre u. darunter. Die Gleichung für die Geschwindigkeit der Absorption und die Beziehung zwischen Gasdruck und absorbiert Menge bei konstanter Temp. sind dieselben wie bei den reinen Wasserstoff absorbierenden Metallen. Alles spricht dafür, daß die untersuchten ternären Wasserstoff-Legierungen echte feste Lsgg. sind. Betrachtet man das Palladium als das Lösungsmittel für H, so lassen sich die „Löslichkeitsänderungen“ durch die „Zusätze“ Gold, Silber und Platin in derselben Weise darstellen, wie es bei fl. Lsgg. geschieht. Die reinen festen Zusatzmetalle verhalten sich gegen Wasserstoff verschieden. Während das Gas in Ag u. wahrscheinlich auch in Gold unl. ist, löst das Pt geringe Mengen Wasserstoff, doch kann sein Absorptionsvermögen gegen das des Palladiums vernachlässigt werden. Für alle drei Legierungsreihen wurde übereinstimmend gefunden, daß die von der Gewichtseinheit einer Legierung gelösten H-Mengen bei gegebener

Temp. annähernd proportional der Quadratwurzel aus dem Gasdruck sind, und bei konstanten H-Druck, insbesondere von einer Atmosphäre, mit steigender Temp. abnehmen. Bei reinem Pt und der Legierung mit 50% Pt wächst die Löslichkeit mit steigender Temp. Die unter gleichen Bedingungen des Druckes u. der Temp. aber bei wechselnder Konz. des Zusatzmetalles gemessenen Absorptionswerte ergaben für die Gold- und Silber-Legierungen einander ähnliche Kurven, die von denen der Platin-Legierungen völlig verschieden sind. Pt-Pd-Legierungen: wachsende Zusätze von Pt vermindern das Absorptionsvermögen des Palladiums bei allen Temp. Aus dem Bereich von 50–100% Pt liegen keine Messungen vor; vielleicht gibt es hier ein Minimum der Löslichkeit. Je höher die Temp. liegt, um so geringer ist die durch einen bestimmten Platinzusatz bewirkte relative Löslichkeitserniedrigung. Bei konstanter Temp. nimmt diese nicht proportional dem Platingehalt zu, sondern langsamer. Ag-Pd-Legierungen: Silberzusätze erhöhen zunächst die Löslichkeit des Wasserstoffs in Pd sehr beträchtlich. Bei etwa 40% Ag erreicht die Löslichkeit bei allen Temp. ein Maximum und fällt dann bei weiter steigendem Silbergehalt sehr rasch ab. Ganz ähnlich verlaufen die Isothermen der relativen Löslichkeitsänderungen. Zwischen 50 und 70% Silber gehen sie bei allen Temp. in das Gebiet der Löslichkeitserniedrigung über. Einen eigentümlichen Einfl. hat die Temp. auf die durch einen Zusatz von 40–50% Ag bewirkte relative Löslichkeitserhöhung. Von 800° ausgehend, erwächst diese mit fallender Temp. bis etwa 270°, bei weiter sinkender Temp. aber wird sie kleiner. Durch Extrapolation ergibt sich, daß der gleiche Ag-Gehalt, der bei 270° die Löslichkeit des Wasserstoffs auf mehr als das Vierfache erhöht, sie bei Zimmertemp. herabsetzen müßte. Au-Pd-Legierungen: Auch Gold erhöht bis zu einem gewissen Gehalt die Löslichkeit des Wasserstoffs jedoch in viel geringerem Maße als das Silber. Die Lage der Maxima ist abhängig von der Temp.; die zugehörige Goldkonz. ist um so niedriger, je höher die Temp. liegt. Bei 827° erniedrigt jeder Goldzusatz die Löslichkeit. Die Isothermen der relativen Löslichkeitsänderung haben bis 620° aufwärts ebenfalls ein Maximum. Sie schneiden die Nulllinie um so früher, je höher die Temp. ist. Die Kurve für 827° verläuft völlig im Gebiet der Löslichkeitserniedrigung. Ein gegebener Goldzusatz erhöht zwischen 830 u. 220° die Löslichkeit des Wasserstoffs relativ um so mehr (oder erniedrigt sie um so weniger), je tiefer die Temp. liegt. Unterhalb 220° aber sinkt vielleicht die relative Löslichkeitszunahme mit fallender Temp. wie bei den Silber-Legierungen. Damit würde die von BERRY gefundene Tatsache in Einklang stehen, daß aus Au-Pd-Legierungen hergestellte Kathoden bei Zimmertemp. ein mit steigendem Au-Gehalt regelmäßig abnehmendes Absorptionsvermögen für elektrolytisch entladene H zeigen. Die Kurven für die Abhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften der untersuchten Legierungen von der Konz. des Zusatzmetalles sind den entsprechenden Kurven der Wasserstoffabsorption in vieler Hinsicht ähnlich. Die Gold- und noch mehr die Silberlegierungen des Palladiums sind nicht nur durch ihr unerwartet hohes Absorptionsvermögen für Wasserstoff, sondern auch durch ungewöhnliches elektrisches Verhalten ausgezeichnet. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 329–62. 15/7. [17/5.] Lab. f. angewandte Chem. und Pharmazie. Univ. Leipzig.)

JUNG.

W. M. Hicks, *Über die Funkenlinien („enhanced lines“-)Serien in Spektren der Erdalkalien*. Die Theorie des Vf., daß die Trennungen der *S*-, *D*- und *P*-Serien mit Multiplen eines „On“ im Zusammenhang stehen (vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 89. 125; C. 13. II. 1269), und daß auch die Trabantenzerlegungen der *D*- und *F*-Serien mit anderen Multiplen dieser Größe zusammenhängen, wurde durch die Unters. der Spektren von *Magnesium*, *Calcium*, *Strontium*, *Barium* und

Radium bestätigt. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 91. 451—63. 1/7. [15/5.]) BUGGE.

W. Gottwald, *Über die Umsetzungen zwischen Lösungen von Natriumsilicat und Aluminiumsulfat oder -chlorid*. Vf. will untersuchen: 1. wie überhaupt Natriummetasilicat mit Aluminiumsulfat, bezw. -chlorid reagiert, welche Stoffe dabei ausfallen und welche in Lsg. bleiben; 2. wie die Rkk. zwischen Lsg. u. Bodenkörper zeitlich fortschreiten; 3. ob die Rkk. bei Ggw. zweiwertiger Anionen anders verlaufen als bei einwertigen. Sorgfältig hergestellte und analysierte Aluminiumsalz- und Natriumsilicatlsgg. wurden in äquivalenter Menge und genau neutraler Fl. miteinander in Rk. gebracht, die nach verschiedener Dauer der Verss. vorhandenen Bodenkörper durch Filtration bei schwachem Unterdruck auf der Porzellannutsche abgetrennt, die Gewichte und Zus. der Gele und Filtrate festgestellt und daraus die mittleren Molekularverhältnisse in den Gelen berechnet und in einer Tabelle geordnet. Ergebnisse: Natriumsilicatlsgg. reagieren mit Aluminiumsulfat-, bezw. -chloridlsgg. ganz allgemein unter B. eines gallertigen, feinflockigen Stoffes, der sich bei Ggw. von Chlorionen rascher absetzt als bei Sulfat und auch leichter filtrierbar ist. Der Nd. enthält außer dem zu erwartenden Aluminiumsilicat vorerst unbekannter Zus. sämtliche anderen im Reaktionsgemisch enthaltenen Komponenten, besonders die Alkalien. Dasselbe ist bei der überstehenden Fl. der Fall, wo umgekehrt neben dem zu erwartenden Alkalisulfat oder -chlorid auch Kieselsäure u. Aluminium gefunden werden. Die Rk. der Ndd. ist anfänglich oft sehr schwach sauer, wird aber bald neutral. Erhöhung der Temperatur des Reaktionsgemisches ist nie zu beobachten. Die anfangs bedeutende Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt sich bald derart, daß selbst nach monatelanger Einw. noch keine vollkommene quantitative Umsetzung stattgefunden hat, vielmehr sich die Rk. anscheinend einem Gleichgewichtszustande näherte. Die Filtrate enthielten nur wenig Al. Ihr Alkali- und Säuregehalt war in beiden Reihen nahezu äquivalent und im Verhältnis zur Kieselsäure von vornherein bei der Chloridreihe größer und stieg auch rascher. Im allgemeinen ist der Einfluß des im Reaktionsgemisch anwesenden Säureanions nur ein geringer auf den ganzen Verlauf der Rk. zwischen Lsgg. von Natriummetasilicat und Aluminiumsalzen. Im einzelnen zeigt sich dagegen die bemerkenswerte Tatsache, daß bei den Gelen der Sulfatreihe das Verhältnis des Alkaligehaltes zur Kieselsäure nahezu das Doppelte der in der Chloridreihe erreicht. (Inaug.-Dissert. Erlangen. 1913. 43 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 51—53. 24/7. Ref. ENDELL.) ETZOLD.

W. G. Mixer, *Instabiles Chromioxyd; Verbesserung einer früheren Untersuchung über die Wärmetönung beim Schmelzen von Chrom- und Aluminiumoxyd mit Natriumperoxyd*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 363—68. — C. 1915. I. 1252.) JUNG.

Otto Ruff, *Über das Eisen-Kohlenstoff-Gleichgewichtsdiagramm*. Die Bemerkungen von HOWE (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 11. 170; C. 1914. I. 2142) veranlassen den Vf., seine früheren Ausführungen (RUFF, Metallurgie 8. 456; C. 1911. II. 1418) zu ergänzen u. einige Mißverständnisse richtig zu stellen. Bezüglich der Einzelheiten, welche sich auf den *Zementitzerfall*, auf die Lage der eutektischen u. naheutektischen Temp., auf die vom Vf. über die Gleichgewichtslage der eutektischen Temp. angestellten Berechnungen und auf die Bezeichnung der Linien im Diagramm beziehen, muß auf das Original verwiesen werden. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 12. 121—23. Juni. Danzig. Anorgan. und elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Otto Ruff und Walter Bormann, *Die naheutektische Temperatur der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 88. 397; C. 1914. II. 1094; BORMANN, Diss., Danzig 1914.) Als nahe eutektische Temp. bezeichnen Vff. mit HOWE die Gleichgewichtstemp. für Mischkristalle und Graphit, als eutektische Temp. die für Mischkristalle und Zementit. Die naheutektische Temp. ergab sich bei einer Neubest. mit einem Eisen, das 4,13% C, 0,074% Si, 0,15% Mn enthielt, zu $1138,8^{\circ} \pm$ etwa 1° . Zusatz von Si erhöhte in einigen Fällen die naheutektische Temp., während sie durch Mn etwas erniedrigt wurde. Die naheutektische Temp. läßt sich so scharf bestimmen, daß sie als Normaltemp. wie die FF. von Au oder Cu benutzt werden könnte. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 12. 124–26. Juni. Danzig. Anorg. u. elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

G. Rümelin und B. Maire, *Über die magnetische Umwandlung der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.* Fe-C-Legierungen von 0,11–0,43% C zeigen bei geringer Feldstärke u. kleinen Erhitzungs- u. Abkühlungsgeschwindigkeiten bei A_2 , resp. A_2 , einen scharf ausgeprägten reversiblen magnetischen Umwandlungspunkt. Oberhalb desselben sind die Legierungen noch schwach ferromagnetisch; dieser Teil des Magnetismus ändert sich kontinuierlich und reversibel zwischen A_2 und der von dem Kohlenstoffgehalt abhängigen Lage des Haltepunktes A_3 , wo der Ferromagnetismus ganz verschwindet. Wächst der C-Gehalt von 0,4–0,8%, so wächst die Temperaturhysteresis, während die Temp. der Umwandlungen bis A_2 , resp. A_1 sinkt. Bei 0,4–0,8% C findet, entsprechend der vom Fe-C-Diagramm geforderten Abscheidung, bezw. Auflösung von β -Ferrit während der Temperaturänderung, die magnetische Umwandlung in einem Intervall statt. Eutektoide und hypereutektoide Stähle erleiden beim Perlitpunkt eine irreversible Umwandlung bei A_2 , resp. A_1 ; sie haben alle dieselben Umwandlungstemp. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 12. 141–54. Juli. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

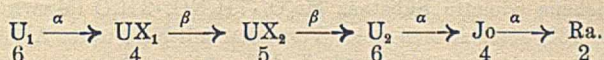
Olaf Andersen, *Krystallographische und optische Eigenschaften von Magnesium- und Manganpyrophosphaten.* Die untersuchten Kristalle wurden aus Schmelzflüssen erhalten. *Magnesiumpyrophosphat*, $Mg_2P_2O_7$. Tafelförmige, parallel verachsene, monokline Kristalle, 0,7947 : 1 : 0,0880, $\beta = 75^{\circ} 49'$. Farblos, glasglänzend. Härte nicht ganz 4. Spaltbarkeit vollkommen nach $\{110\}$ und $\{001\}$. D. 3,058. Brechungsexponenten für Na-Licht: $\alpha = 1,608$, $\beta = 1,604$, $\gamma = 1,615$. Optisch positiv. $2V = 20,5^{\circ}$ ($2E = 33^{\circ}$). Optische Achsenebene ist die Symmetrieebene. — *Manganpyrophosphat*, $Mn_2P_2O_7$. Dünne, monokline, prismatische Kristalle, 0,7834 : 1 : 2, $\beta = 74^{\circ} 9'$. Härte 4. D. 3,707. Für Na-Licht $\alpha = 1,695$, $\beta = 1,704$, $\gamma = 1,710$. Optisch positiv. $2V$ ca. 80° . Optische Achsenebene ist die Symmetrieebene. Folgende Beobachtungen an Mischkristallen wurden gemacht:

Zusammensetzung		Knicke auf der Erhitzungskurve	Mittlere
$Mn_2P_2O_7$	$Mg_2P_2O_7$	Schmelzpunkte	Brechungsexponenten
100%	0%	1196°	1,70
75 „	25 „	1242°	1,67
50 „	50 „	1286°	1,65
25 „	75 „	1340°	1,63
0 „	100 „	1383°	1,60.

Alle Mischkristalle sind optisch positiv. Der Winkel der optischen Achsen variiert mit der Zus., groß für 75% $Mn_2P_2O_7$, mittlere Größe für 50% und klein für 25%. Die zwei Verb. sind daher als isomorph zu betrachten. (Journ. of the

Washington Acad. of Sc. 4. 318—25; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 32—33. 24/7. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

O. H. Göhring, *Über das neue Element Brevium und Versuche zur Auffindung seiner Isotopen*. Das UX besteht aus zwei Elementen: aus UX₁, dem die Halbwertszeit des UX (24,6 Tage) zukommt, und dem neuen kurzlebigen Element UX₂, dessen Halbwertszeit 1,15 Minuten beträgt. Seine radioaktive Zerfallskonstante ist 0,0100 Sek.⁻¹; es ist elektrochemisch edler als UX₁. Das neue Element gehört in die fünfte Gruppe der letzten Horizontalreihe des periodischen Systems und hat das Tantal zum nächsten Analogon. Es erhielt den nicht genetischen Namen *Brevium* = Bv. — Es ergibt sich nach den Gesetzen, daß bei jeder α -Strahlenumwandlung eine Verschiebung in die zweitnächste niedrigere, bei jeder β -Strahlenumwandlung in die nächsthöhere Gruppe des periodischen Systems stattfindet, die Richtigkeit des folgenden Umwandlungsschemas des Anfangs der Uranreihe:



Verss. zur Auffindung der Muttersubstanz des Aktiniums mit Pechblende zeigten, daß es wenig wahrscheinlich ist, daß das Aktinium durch eine α -Strahlenumwandlung entsteht, wodurch die Frage der Genesis des Aktiniums sehr unbestimmt wird (vgl. Physikal. Ztschr. 15. 642; C. 1914. II. 303). (Diss. Techn. Hochschule Karlsruhe 1914; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 15. 24/7. Ref. HENGLEIN.) ETZOLD.

Hans Heller, *Über eine allotrope Modifikation des Bleis*. Zwei Bleielektroden die 3 Wochen in einer Lsg. von 1000 ccm W., 400 g Bleiacetat und 100 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,16 gestanden hatten, hatten nach dieser Zeit ihre ursprüngliche Festigkeit u. Dehnbarkeit völlig verloren. Sie waren in kleine, graue bis grauschwarze Partikelchen zerfallen, die sich zwischen den Fingern leicht zu einer pulverigen Masse zerreiben ließen. Verunreinigungen waren nicht vorhanden, so daß auf eine Umwandlung des gewöhnlichen Bleis in eine andere Modifikation geschlossen werden muß. Frisch geschmolzenes Blei zerfällt ebenfalls in der Lsg. nach einigen Tagen. In reiner Bleiacetatlg. erfolgt die Umwandlung langsamer, ebenso in Bleinitratlg. und sehr langsam in Chloridlg. Bleionen sind für die Umwandlung notwendig. Durch Impfen mit einer Spur dieses grauen Bleies kann gewöhnliches trocknes Blei nicht umgewandelt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 761—62. 28/5. [17/3.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) MEYER.

Livio Cambi, *Über die elektromotorische Kraft der Calciumamalgame. II*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 606; C. 1915. I. 825.) Vf. ergänzt die früheren Messungen für andere Konzentrationen in Methylalkohol als Lösungsmittel und fügt Beobachtungen für in Pyridin als Lösungsmittel hinzu. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 817—22. 13/5. Mailand. Elektrochem. Lab. des R. Istituto tecnico superiore.) BYK.

G. C. Trabacchi, *Der Halleffekt in Tellur- und Wismutlegierungen*. Vf. nimmt den Halleffekt als Funktion der Zus. auf. Bei der graphischen Darst. erhält man eine Kurve, die von dem negativen Wert des Halleffekts bei reinem Bi ausgeht, ein Maximum für etwa 50% Te bei einem positiven Halleffekt, ein Minimum für etwa 60% Te bei einem negativen Halleffekt erreicht, um von dem letzteren zu dem positiven Werte für reines Te anzusteigen. Demgemäß existieren drei Legierungen von neutralem Charakter, die keinen Halleffekt geben (bei etwa 40, 55, 75% Te).

Die Kurve zeigt denselben Verlauf wie die der thermoelektrischen Kräfte von Te-Bi-Legierungen. Hieraus erhellt eine nahe Verwandtschaft zwischen dem Halleffekt und der thermoelektrischen Kraft. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 809—12. 13/5. Rom. Physikal. Inst. der Univ.) BYK.

A. Robertson, *Reduktion von basischem Wismutnitrat*. Ein Präparat, welches NaBr, Mag. Bismuthi, W. und Zucker enthielt, färbte sich im Sonnenlichte schwarz, infolge der Reduktion zu metallischem Bi; die Reduktion tritt auch in Abwesenheit von W. ein; Ggw. des Br-Salzes ist für die Reduktion erforderlich. Wahrscheinlich tritt durch das Licht, in Verband mit der sauren Rk. des Bi-Salzes, Inversion ein, wodurch dann die Reduktion zustande kommt. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 945. 26/6. [18/6.] Rotterdam.) SCHÖNFELD.

F. Mawrow und **M. Nikolow**, *Molybdänsemipentoxyd und seine Salze*. Die früher beschriebene violette Substanz $\text{Mo}_5\text{O}_8 \cdot 7\text{H}_2\text{NO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (MAWROW, Ztschr. f. anorg. Ch. 28. 162) zersetzt sich beim Verreiben mit NH_3 unter Abscheidung eines gelbbraunen Nd., der vollständig unl. in NH_3 , wl. in H_2O mit neutraler Rk. ist. In SS. löst es sich mit gelbbrauner Farbe und fällt aus der s. Lsg. mit NH_3 wieder aus; kaum l. in A. Die Substanz enthält NH_3 , Mo und H_2O . Erhitzt man sie vorsichtig, so verändert sich die Farbe von Gelbrot in Violettsschwarz, Grünlich, Bläulich und schließlich in Weiß. Erhitzt man statt an der Luft im CO_2 -Strom, so erhält man ein violettsschwarzes Pulver, wl. in H_2SO_4 und HCl, leichter beim Erwärmen. Das violettsschwarze Pulver hat sich als das von KLASON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 151; C. 1901. I. 559) beschriebene *Molybdänsemipentoxyd* verwiesen, und der gelbbraune NH_3 -haltige Nd. ist *Ammoniummolybdänsemipentoxydhydrat* $\text{NH}_4\text{Mo}_5\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Übergießt man die violette Substanz mit NaOH, so zersetzt sie sich unter Abscheidung von gelbrotem, nach dem Stehen olivenbraun werdendem Nd., der nach dem Auswaschen und Trocknen olivengrün aussieht, in H_2O wl. mit neutraler Rk., in A. kaum l., in W. ll. ist, und aus s. Lsg. mit NaOH wieder ausfällt. Diese Verb. ist *Natriummolybdänsemipentoxydhydrat*, $\text{NaMo}_5\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und geht beim Erhitzen in Porzellanschiffchen in *Natriummolybdänsemipentoxyd*, NaMo_5O_8 , über; violettsschwarze Substanz, unl. in H_2O , l. in H_2SO_4 und HCl mit grünlicher Farbe, noch leichter l. beim Erwärmen. *Bariummolybdänsemipentoxydhydrat*, $\text{BaMo}_5\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, entsteht aus der violetten Substanz mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, gelbroter Nd., geht beim Trocknen über P_2O_5 in die Verb. $\text{BaMo}_5\text{O}_8 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ über, beim Erhitzen hinterbleibt violettsschwarzes *Bariummolybdänsemipentoxyd*, BaMo_5O_8 , l. in HCl mit grünlicher Farbe. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 135—44. 18/6. [8/4]. Chem. Staatsinst. Sophia Bulgarien.) JUNG.

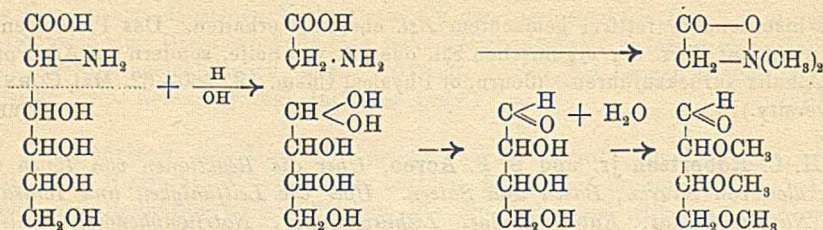
Organische Chemie.

T. J. Twomey, *Organische Flüssigkeiten und alkalische Lösungen*. Tropfen von Chlf., CS_2 und anderen organischen Fll., die schwerer als W. sind, nähern sich in Berührung mit reinem W. oder sauren Lsgg. der Kugelform, platten sich aber in Berührung mit alkal. Lsgg. ab. Da bei der Wrkg. des Alkalis auf Chlf. eine Zers. denkbar war, so wurden die Verss. mit CCl_4 wiederholt, wo diese Möglichkeit wegfällt. Das Resultat war das gleiche. Es konnte sich vielleicht auch durch Einw. des Alkalis auf Spuren von Fett, die den organischen Fll. anhafteten, Seife bilden, die dann für die Oberflächenerscheinungen verantwortlich zu machen wäre. Deshalb wurde zur Auflösung des Fettes KCN-Lsg. hinzugefügt. Auch hierdurch änderte sich nichts an der Erscheinung. Auch wurde sie mit sorgfältig gereinigtem,

d. h. insbesondere fettfrei gemachtem *Bzl.* ebenfalls erhalten. Das Phänomen ist also nicht auf Zers. der organischen Fll. oder B. von Seife, sondern auf Adsorption des Alkalis zurückzuführen. (Journ. of Physical Chem. 19. 360—62. Mai CORNELL University.) BYK.

H. C. Robertson jr. und S. F. Acree, *Über die Reaktionen von Ionen und Molekülen von Säuren, Basen und Salzen. Über die Leitfähigkeit und Ionisation von Natriumäthylat, Kaliumäthylat, Lithiumäthylat, Natriumphenolat, Kaliumphenolat, Lithiumphenolat, Natriumphenylthiourazol, Natriumjodid, Natriumbromid und von Gemischen dieser Elektrolyte in absolutem Äthylalkohol bei 0, 25 und 35°.* (19. Mitteilung über Katalyse.) (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 49. 474; C. 1913. II. 174, sowie SHRODER und ACREE, Journ. Chem. Soc. London 105. 2582; C. 1915. I. 251.) Der als Lösungsmittel verwendete Äthylalkohol enthielt nicht mehr als 0,04% W. Seine Eigenleitfähigkeit lag zwischen $0,12 \cdot 10^{-6}$ und $0,28 \cdot 10^{-6}$. Die Leitfähigkeitsgefäße hatten, soweit es wünschenswert war, die Gesamtleitfähigkeit herabzusetzen, eine in der Mitte eingeschnürte Form. Die kreisförmigen Elektroden waren in der Mitte befestigt, was einen Schutz gegen Verschiebungen und Änderungen der Kapazität des Gefäßes bedeutet. Die Messungen waren im allgemeinen auf 0,5% reproduzierbar. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten der stark verd. Lsgg. sind für alle Salze praktisch die gleichen und betragen im Durchschnitt 2,65% pro Grad zwischen 0 und 25° und 2,8% pro Grad zwischen 0 und 35°. Die Temperaturkoeffizienten für die konzentrierteren Lsgg. sind merklich größer und variieren stark von Salz zu Salz. Lithiumäthylat und Lithiumphenolat folgen für Konzentrationen unterhalb $\frac{1}{2}$ -n. dem OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz. Bei allen anderen Elektrolyten nimmt die Konstante der OSTWALDSchen Formel mit abnehmender Konzentration regelmäßig ab. Die Leitfähigkeiten der Gemische lassen sich nach BARMWATER (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 225; C. 1906. II. 671) aus denen der Komponenten berechnen, sofern die Gesamtkonzentration der Lsg. nicht höher als $\frac{1}{2}$ -n. ist. Für konzentriertere Lsgg. gibt BARMWATERS Methode zu hohe Werte der Leitfähigkeiten und Viscositäten. Elektrolyte in A. erhöhen deren Viscosität prozentisch viel stärker als die gleichen Elektrolyte in W. als Lösungsmittel. Die Viscositäten von Gemischen sind bis zu Gesamtkonzentrationen von $\frac{1}{2}$ -n. aufwärts additiv; für $\frac{1}{4}$ -n. Lsgg. sind sie kleiner als die Mittelwerte der Komponenten. Der Dissoziationsgrad wird für Lsgg. unterhalb $\frac{1}{4}$ -n. am zweckmäßigsten aus den Leitfähigkeiten ohne Berücksichtigung der Viscosität berechnet, da die bisher vorgeschlagenen Korrekturenformeln für diesen Fall sicher nicht zutreffend sind. (Journ. of Physical Chem. 19. 381—432. Mai 1915. [1/6. 1910.] JOHNS HOPKINS University.) BYK.

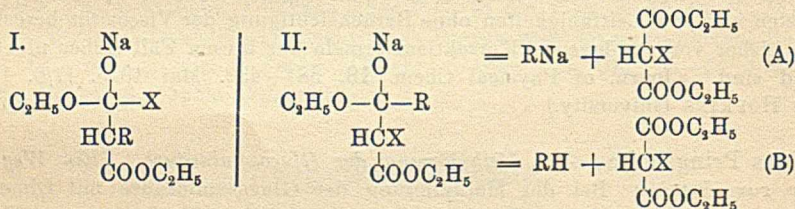
Hans Pringsheim, *Zur Methylierung der Glucosaminsäure.* (Ein Weg vom Zucker zum Betain.) Bei der Methylierung der Glucosaminsäure mit Dimethylsulfat und Barythydrat (statt Alkalihydrat zur vollständigen Entfernung von H_2SO_4) tritt eine Spaltung des Moleküls ein, derart, daß die alkylierte Aminogruppe im Betain der Aminoessigsäure sich wieder finden läßt, während der Rest des Zuckermoleküls sich in einen nicht krystallisierenden Sirup verwandelt. Der Vorgang der hydrolytischen Sprengung würde demnach so erfolgen, wie das Schema auf S. 590 zeigt. Die Isolierung der danach entstehenden Tetrose in Gestalt eines Osazons gelang nicht, vermutlich wegen teilweiser Methylierung der Zuckerhydroxylgruppen. Durch FEELINGSche Lsg. konnte jedoch im Sirup die Anwesenheit eines reduzierenden Körpers nachgewiesen werden. Führt man die Rk. in saurer Lsg. aus, so scheint ein methyliertes Betain der Glucosaminsäure gebildet zu werden. Das Betain wurde als Chlorhydrat, F. 227—228°, isoliert und durch sein Golddoppelsalz



charakterisiert. Diese Umwandlung ist von physiologischem Wert, insofern ein Weg gezeigt wird, wie der Organismus einerseits vom Zucker zum Betain, andererseits im weiteren Sinne vom Zucker zum Eiweiß gelangen kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1158—61. 10/7. [14/6.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) PFLÜCKE.

L. Mascarelli und B. Toschi, *Über die Isomerie der Eruca-, Brassidin- und Isoerucasäure.* (II. Abhandlung.) Die Arbeit enthält die ausführliche Wiedergabe der Werte für das kryoskopische Verhalten der *Eruca-*, *Brassidin-* und *Isoerucasäure* in Behensäure als Lösungsmittel. Das theoretische Ergebnis ist schon früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 23. 583; C. 1915. I. 1199; s. auch S. 22) mitgeteilt worden. — *Erucasäure.* Reinigung durch Lösen in w. Eg. — *Brassidin-säure.* Aus Erucasäure mit salpetriger S. — *Behensäure.* Aus Erukasäure durch Reduktion mit Wasserstoff bei Ggw. von kolloidalem Platin. Schuppen aus A., F. 82—83°, Kp.₁₅₋₁₆ 262—265°, unl. in k. A. (Gazz. chim. ital. 45. I. 313—19. 18/4. [8/2.] Bologna. Lab. f. allgem. Chemie d. Univ.) POSNER.

C. Loring Jackson und F. C. Whitmore, *Eine Studie über die Reaktionen des Natriummalonsäureesters.* (Erste Mitteilung.) Die erste Stufe der Einw. einer halogenhaltigen organischen Verb. auf *Natriummalonsäureester* besteht in der Addition des Halogens u. des organischen Radikals an die Enolform des Na-Esters (I). Der negativere Teil der Verb. wird an das C-Atom addiert, welches die NaO-Gruppe trägt. Natriumhaloid tritt erst dann unter B. eines substituierten Natriummalonsäureesters aus. In Fällen, wo das Halogen aus Br oder J besteht, ist das organische Radikal negativer als das vorhandene Halogen, und tritt dann B. von II. ein, diese Additionsverb. kann auf zwei Wegen (A, B) gespalten werden. Fall A

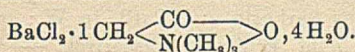


tritt ein, wenn das Radikal R mit Na Verb. bildet, wobei Halogenmalonsäureester als sekundäres Prod. gebildet wird. Gibt das Radikal mit Na keine Rk., so wird durch Ansäuern die Wasserstoffverb. des Radikals gebildet unter gleichzeitiger B. von Halogenmalonsäureester. Das Gesagte gilt auch für analoge Ester wie Acetessigester und Camphercarboxylsäureester.

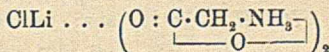
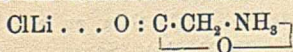
Zur Herst. von *Trijodanilin* wird anstatt 500 ccm konz. HCl (JACKSON, BIGELOW, Amer. Chem. Journ. 46. 549; C. 1912. I. 647) 1 l konz. HCl verwendet. Die Rk. wird bei 20—30° ausgeführt. Durch Extraktion mit A. wird das Prod. von den Verunreinigungen getrennt, u. verbleibt die reine Substanz als Rückstand, F. 185° (unkorr.). — Als Nebenprodukt entsteht *Dijodanilinhydrochlorid*, C₆H₃J₂NH₂·HCl.

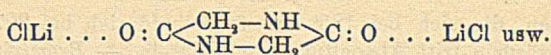
Silberweiße Platten, die sich bei 185° schwärzen und sich bei 207° (unkorr.) zersetzen. Beim Erwärmen tritt Abspaltung von HCl ein. — *Bromtrijoddinitrobenzol*. B. aus Bromtrijodbenzol (nicht unter 142° schmelzend) durch Nitrieren, weiße, federartige Krystalle. F. über 280° zuweilen bis 290° (früher l. c. 292° angegeben). Die Verb. gibt mit Natriummalonsäureester in absol. alkoh. oder benzolischer Lsg. unter B. einer blutroten Färbung eine Additionsverb. Die rote Substanz ist bei Abwesenheit von W. oder SS. beständig. Die Gemische sind nach mehrjährigem Stehen im geschlossenen Rohr noch völlig unverändert. Durch Erwärmen tritt Zers. ein. Durch Einengen im HEMPELSchen Vakuumexsiccator über KOH erhält man eine dunkelrote, amorphe Masse, einmal sind Büschel roter Nadeln erhalten. Die Verb. ist unter Ausschluß von Luft 1 Jahr haltbar. Mehr als 10 g lösen sich in 10 ccm absol. A., bezw. 10 ccm Bzl. 15 ccm absol. A. mit wenig Bzl. halten 19,5 g gelöst. Andere Salze konnten aus der Additionsverb. nicht erhalten werden. Aus den Bestst. für Na und J + Br folgt die Zus. $C_6BrJ_3(NO_2)_2CH(CONaOC_2H_5) \cdot (COOC_2H_5)$. Die Reinigung erfolgt durch Fraktionierung im HEMPELSchen Exsiccator (siehe Original). (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1522—37. Juni. [17/3.] Cambridge. Mass. HARVARD Univ. Chem. Lab) STEINHORST.

P. Pfeiffer und Fr. Wittka, *Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide*. An der Hand des vorliegenden experimentellen Materials (vgl. PFEIFFER, v. MODELSKI, Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 331; 85. 1; C. 1913. I. 513; II. 242) wird die Frage nach der Konstitution der „Neutralsalzverb.“ erörtert; sie gehören zur Gruppe der Molekülverb. der Alkali- und Erdalkalisalze. Was die Bindung des Metallatoms des Salzes an die organische Komponente betrifft, so ist dieses entweder mit einem der beiden O-Atome oder aber mit dem N-Atom der Aminosäure verknüpft. Letztere Anschauung, nach der Metallammoniakate der Formel $X_nMe(\dots NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH)_m$ vorliegen würden, kann nicht richtig sein (vgl. l. c.). Die Salze des Sarkosins entsprechen in ihrer Zus. und in ihrem Aussehen bald den Glykokollverb., bald denen des Betains (vgl. auch im experimentellen Teil). Sarkosin gibt mit $SrCl_2$, $BaCl_2$ und $BaBr_2$ die Verb. $MeCl_2 \cdot 1 CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, $4 H_2O$; sie gleichen in Zus. wie äußerem Habitus vollständig den Betainverb.:



Bei den Neutralsalzverb. muß das Metallatom an den O der Aminosäure gebunden sein. Für die Verb. mit MeX und MeX_2 ergeben sich folgende Konstitutionsbilder: $Me \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_3 \cdot X$ und $Me \left\langle \begin{array}{l} O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_3 \cdot X \\ O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_3 \cdot X \end{array} \right\rangle$. Während es bisher nicht gelungen ist, Na-, K- und Rb-Salze mit Glykokoll zu vereinigen, sind die entsprechenden Sarkosinverb. leicht zu erhalten. Untersucht wurden: $NaS \cdot CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH, 4 H_2O$; $KBr, 4 CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH, 4 H_2O$; $KJ, 4 CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH, 4 H_2O$ und $RbBr, 4 CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH, 4 H_2O$. Die Tatsache, daß hier auf 1 Mol. des Salzes 4 Mol. der Aminosäure kommen, ist mit der „Amphisalztheorie“ (vgl. l. c.) nicht in Übereinstimmung zu bringen. Gegen diese Theorie spricht auch die Existenz einer Verb. des Glykokollkupfers mit $CaCl_2$. Auch *Diacipiperazin* bilden Neutralsalzverb. (nach Verss. von J. von Modelski), desgleichen *Antipyrin* (s. unten). Da die Amphisalztheorie zur Formulierung dieser Verb. nicht ausreicht, so muß man diese zu den Molekülverb. rechnen. Die Metallatome der Salzkomponente sind koordinativ an die Carbonylsauerstoffatome der organischen Komponente gebunden. Es ergibt sich dann folgende Schreibweise der Neutralsalzverb.:



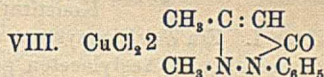
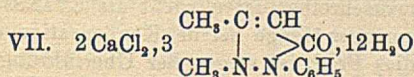
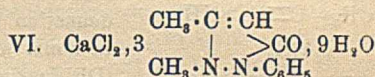
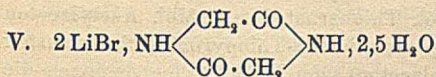
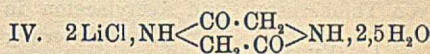
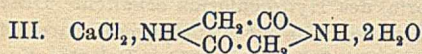
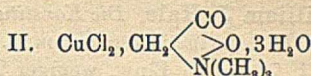
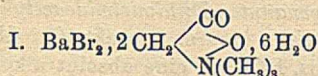


Der negative Rest könnte in manchen Fällen statt zum Metallatom auch zum N-Atom gehören (ammoniumsalzartige Bindung) oder aber er könnte sich in zweiter Sphäre befinden, in Analogie mit der Bindung der ionogenen negativen Reste bei Metallammoniakaten. Diese Betrachtungen können ohne weiteres auf die Verbb. der Aminosäuren und Betaine mit Säuren übertragen werden. Ihre Konstitution würde dann den Formeln entsprechen: $\text{XH} \dots \text{O} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ usw.

Im folgenden bringt Vf. eine Zusammenstellung der Molekülverbb. der Alkali- u. Erdalkalisalze mit Alkoholen, Phenolen, der Ketonverbb. usw. (s. auch Diss. WITTKA, Zürich). Es ist besonders auffällig, daß sich die O-haltigen Verbb., wie Alkohole usw. mit Neutralsalzen vereinigen können, während demgegenüber die Verbb. mit Aminen stark zurücktreten.

Experimenteller Teil. *Triglykokollcalciumchlorid*, $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; 0,5 g Glykokoll und 4 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 10 W. werden bei ca. 30° mit absol. A. versetzt; tafelförmige Krystalle. — *Kupferglykokollcalciumchlorid*, $\text{CaCl}_2, (\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2\text{Cu}, 3\text{H}_2\text{O}$, erhalten beim Stehen einer Lsg. von Kupferglykokoll und CaCl_2 in wenig W.; tiefblaue Tafeln; verwittern an der Luft zu einem hellblauen Pulver; zers. sich beim Erhitzen; verliert neben P_2O_5 $1\text{H}_2\text{O}$; nimmt man auf 0,5 Cu-Glykokoll weniger als $2,5 \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, so scheidet sich ein Gemisch des Cu-Glykokolls mit der Doppelverb. aus. — *Dibetainbariumbromid* (I), B. durch Eindunsten von 0,9 BaBr_2 , 1,1 Betain in wenig W. neben CaCl_2 ; weiße Blättchen; sl. in W., zieht Feuchtigkeit an; zers. sich in der Wärme; verliert neben P_2O_5 $2,5 \text{H}_2\text{O}$. — *Betainkupferchlorid* (II), erhalten durch Behandeln von 0,5 g Betain und 1 g CuCl_2 in 4,8 W. mit absol. A.; gelbgrüne Kryrtalldrüsen, die aus glänzenden Nadeln bestehen; geben bei 100° , bezw. neben P_2O_5 nicht W. ab; F. ca. 183° zu einer undurchsichtigen Fl.; beim Schmelzen auf dem Platinspatel tritt Trimethylamingeruch auf; geben mit wenig W. eine trübe, bläuliche Fl.; unl. in absol. A. Als Zwischenphase entsteht bei der Darst. der Verb. ein bräunlichgelbes Pulver; zerfließt an der Luft; l. in W. mit bläulicher Farbe. — *Monosarkosincalciumchlorid*, $\text{CaCl}_2, \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 4\text{H}_2\text{O}$, aus Sarkosin und CaCl_2 in W.; lange, durchsichtige, glänzende Nadeln; werden beim Erhitzen wasserfrei. — *Trisarkosincalciumchlorid*, $\text{CaCl}_2, 3\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, erhalten durch Einengen einer Lsg. von 1 Mol. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit 2–3 Mol. Sarkosin in W.; große, tafelförmige Krystalle; aus der Mutterlauge krystallisiert die Monosarkosinverb. — *Monosarkosinstrontiumchlorid*, $\text{SrCl}_2, \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 4\text{H}_2\text{O}$, B. analog aus SrCl_2 und Sarkosin; weiße, asbestartige Nadeln. — *Monosarkosinbariumchlorid*, $\text{BaCl}_2, \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 4\text{H}_2\text{O}$, weiße, bezw. farblose Nadeln. — *Monosarkosinbariumbromid*, $\text{BaBr}_2, \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 4\text{H}_2\text{O}$; lange, glänzende Nadeln, ll. in W., unl. in absol. A. — *Disarkosinmagnesiumchlorid*, $\text{MgCl}_2, 2\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 2\text{H}_2\text{O}$, weiße Blättchen. — *Monosarkosinatriumjodid*, $\text{NaJ}, \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, \text{H}_2\text{O}$, aus 1 Mol. NaJ mit 2 Mol. Sarkosin in W.; rhombische, farblose Platten, zerfließen an der Luft. — *Tetrasarkosinkaliumbromid*, $\text{KBr}, 4\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 4\text{H}_2\text{O}$, B. aus den Komponenten (3:1 oder 4:1) in W.; seidenglänzende Nadeln, zerfließen an der Luft. — *Tetrasarkosinkaliumjodid*, $\text{KJ}, 4\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 4\text{H}_2\text{O}$, B. durch Krystallisation aus der weitgehend eingedampften wss. Lsg. der Komponenten; verfilzte Nadeln. — *Tetrasarkosinrubidiumbromid*, $\text{RbBr}, 4\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}, 4\text{H}_2\text{O}$; seidenglänzende Nadeln, entsprechen gänzlich der KJ-Verb. — *Disarkosinhydrobromid*, $\text{HBr}, 2\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; aus der Sarkosinlsg. in wss. HBr scheidet sich das normale Salz $\text{HBr} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, aus; flache Nadeln. Um das anomale Salz zu erhalten, bringt man eine wss. Lsg. des normalen Salzes mit $1-1\frac{1}{2}$ Mol. Sarkosin neben

CaCl₂ zur Eindunstung; feine Nadeln, sehr hygroskopisch. — *Diacipiperazincalciumchlorid* (III.), B. aus 1 g Glykokollanhydrid und 10 g CaCl₂·6H₂O in W.; durchsichtige, prismatische, dicke Krystalle; verwitern beim Erhitzen; zeigen keinen F.; aus der h., wss. Lsg. krystallisiert Glykokollanhydrid. — *Diacipiperazin-di-lithiumchlorid* (IV.), B. analog unter Verwendung eines großen LiCl-Überschusses; farb-



lose Nadelchen; verwitert beim Erhitzen; geht mit wenig W. in ein weißes Pulver über; verwandelt sich an der Luft in Glykokollanhydrid. — *Diacipiperazin-di-lithiumbromid* (V.); farblose Nadelchen; werden matt beim Erhitzen, zeigen keinen F. — *Triantipyrcalciumchlorid* (VI.), B. aus den Komponenten in W.; glänzende Nadeln. — *Triantipyrin-di-calciumchlorid* (VII.), erhalten durch schnelles Erkaltenlassen einer konz. h. Lsg. von Antipyrin mit viel CaCl₂; weiße, seidenglänzende Nadelchen. — *Diantipyrinkupferchlorid* (VIII.), B. aus den Komponenten in W.; braune Nadeln; F. 160—161° zu einer dunkelbraunen Fl.; gibt mit A. eine gelbgrüne, trübe Lsg., aus der sich ein weißer Nd. absetzt; ll. in W. mit blauer Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1289—1310. 24/7. [3/7.] Chem. Univ.-Inst. Zürich.) SCHÖNFELD.

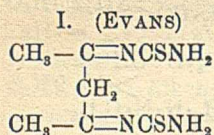
C. S. Hudson und **H. O. Parker**, *Die Umwandlung des Galaktosepentaacetats in eine isomere Form.* (Vgl. HUDSON, JOHNSON, S. 321.) *Galaktosepentaacetat* ist nach ERWIG und KOENIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2207) hergestellt. F. 142°, $[\alpha] = +25^\circ$ (in Chlf.). Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade in Ggw. von Zinkchlorid (ca. 15 Min.) erfolgt Umwandlung in die isomere Form vom F. 95,5° und $[\alpha]_{\text{D}}^{20} +106,7^\circ$ (3,25 g in 100 ccm Chlf.), $+94,8^\circ$ (1,6816 g in 100 ccm Bzl.), $+113,6^\circ$ (3,9480 g in 100 ccm Methylalkohol), $+114,0^\circ$ (3,3732 g in 100 ccm Eg.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1589—91. Juni. [10/4.] Washington. United States Dept. of Agriculture. Bureau of Chem. Carbohydrate Lab.) STEINH.

C. S. Hudson, *Die Existenz eines dritten krystallinischen Pentaacetats der Galaktose.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Ein drittes krystallinisches *Galaktosepentaacetat* erhält man aus den Mutterlaugen des bei 142° schmelzenden Pentaacetats, sowie durch Chlf.-Extraktion des W., in welches das Pentaacetat bei der Herst. gegossen ist. Mehrfach aus A. umkrystallisiert. F. 98°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -41,6^\circ$ (in Chlf.). Eingehendere Unters. über die drei isomeren Galaktosepentaacetate sind im Gange. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1591—93. Juni. [10/4.] Washington. United States Dept. of Agriculture. Bureau of Chem. Carbohydrate Lab.) STEINHORST.

W. S. Hubbard und **W. L. Mitchel**, *Hydrolyse von Zuckerlösungen unter Druck.* Die Verss. wurden angestellt mit Lsgg. verschiedener Konzentration von Rohrzucker und Rübenzucker im Autoklaven bei steigender Temp., somit auch steigendem Druck. Bei einer Temp. von 124° = 1,375 kg Druck und 3-stündiger

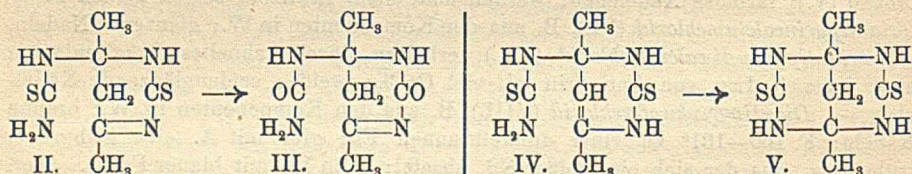
Einwirkungsdauer war die Inversion fast vollständig. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 609—10. Juli [22/3.]. Ann Arbor. Lab. für Nahrungsmittel- und Drogenunters. der Michigan-Univ.) GRIMME.

William J. Hale, *Die Konstitution des sogenannten Dithiourimidoacetylacetons*. (S. 25.) *Dithiourimidoacetylaceton* (I.) ist von EVANS (Journ. f. prakt. Ch. 48. 489; C. 94. I. 72) durch Einw. weniger Tropfen konz. HCl auf eine absolut alkoh. Lsg. von Thioharnstoff und Acetylaceton in Form des Hydrochlorids erhalten. Durch



Entsulfurierung resultiert ein 2-Ketopyrimidin-harnstoff, identisch mit Diurimidoacetylaceton (III.). Bei der Kondensation von 1 Mol. Thioharnstoff u. 1 Mol. Acetylaceton in konz. wss. Lsgg. resultiert 2-Thiopyrimidin-thioharnstoff (*Dithiourimidoacetylaceton*) vom F. 192°, dem demnach die Konstitution II. zuzuschreiben ist u. nicht die EVANSsche

Struktur I. Ein Zweiringsystem wird in geringer Menge bei der Kondensation von Thioharnstoff und Acetylaceton gebildet, dies Prod. ist wegen der Überführung in das 2,4-Diureinopentan (DE HAAN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 162; C. 1908. II. 35) als 2,4-Dithioureinopentan (V.) anzusprechen, die B. dürfte aus II. intermediär über IV. erfolgen.



Experimenteller Teil. 6-Thioureido-4,6-dimethyl-2-thio-1,2,5,6-tetrahydropyrimidin, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$ (II.). B. durch Kondensation von 3 g Thioharnstoff in 5 ccm W. und 2,5 g Acetylaceton im geschlossenen Rohr bei 98° durch 10—12-stdg. Erhitzen oder durch Stehen konz. wss. molekularer Lsgg. bei Zimmertemp. Die gelben Krystalle werden erst bei öfterem Umkrystallisieren farblos. F. 192°, wl. in W. u. A., aus A. monokline Prismen, wl. in Aceton, unl. in Chlf., Essigäther, Bzl., Ä. u. Lg. Acetylacetonthioharnstoff wird, falls gebildet, mit Chlf. extrahiert. — *Hydrochlorid*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2 \cdot \text{HCl}$, F. 219°. — Durch Entsulfurierung mit Chloressigsäure resultiert 2-Ketopyrimidin-harnstoff (III.) vom F. 197°. — 2,4-Dithioureinopentan, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$ (V.). B. zuweilen bei längerem Stehen absolut alkoh. Lsgg. von Thioharnstoff und Acetylaceton. Farblose, krystallinische M. Fast in allen Lösungsmitteln unl., swl. in Aceton und W., l. in SS. Aus Acetylaceton Zers.-Punkt 265°. Durch Entsulfurierung mit Chloressigsäure resultiert 2,4-Diureinopentan vom Zers.-Punkt 290°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1544—52. [8/4.] Ann Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Lab.) STENHORST.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Quecksilberderivate aromatischer Amine. I. Beitrag zur Struktur primärer und sekundärer p-Aminophenylmercuriverbindungen*. Unterwirft man das im Gegensatz zu den Angaben von DIMROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 311) in Mineralsäuren wenig lösliche *p*-Aminophenylmercuriacetat in essigsaurer Suspension der Einwirkung von NaNO_2 , so erhält man eine Diazoniumlsg., welche mit Aminen und Phenolen unter B. von Azofarbstoffen reagiert; ein Verhalten, welches beweist, daß *p*-Aminophenylmercuriacetat sich wie ein primäres Amin verhält und monomolekular ist. — Die folgenden Azoderivate

des *p*-Aminophenylmercuriacetats wurden dargestellt: *4-p*-Dimethylaminobenzolazophenylmercuriacetat, $C_{16}H_{17}O_2N_3Hg$, aus genannter Diazoniumlsg. und Dimethylanilin, ziegelrote Krystalle aus Amylalkohol, F. 215°, wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Essigsäure. — *4-p*-Diäthylaminobenzolazophenylmercuriacetat, $C_{18}H_{21}O_2N_3Hg$, aus Diäthylanilin, orangebraune Platten aus absol. A., F. 154,5°. — *4-p*-Oxybenzolazophenylmercuriacetat, $C_{14}H_{13}O_3N_3Hg$, aus Phenol, orangefarbige Krystalle aus Eg., F. 218—219°. — *4-o,p*-Dioxybenzolazophenylmercuriacetat, $C_{14}H_{11}O_4N_3Hg$, aus Resorcin, dunkelbraunes Pulver, Zersetzungspunkt 190—195°. — *1-Amino-2-(p-naphthalinazophenylmercuriacetat)-5-sulfosäure*, $C_{18}H_{15}O_5N_3SHg$, aus α -Naphthylamin-5-sulfosäure, braunschwarzes Pulver, Zersetzungspunkt 280°.

Durch Erhitzen von *p*-Aminophenylmercuriacetat mit Salicylaldehyd in alkoh. Suspension erhält man *4-o*-Oxybenzylidenaminophenylmercuriacetat, $C_{15}H_{13}O_3NHg$, dunkelgelbe Krystalle aus Bzl., F. ca. 185° unter Zers., l. in Chlf. — *p*-Methylaminophenylmercuriacetat reagiert in essigsaurer Lsg. mit $NaNO_2$ unter B. von *p*-Methylnitrosoaminophenylmercuriacetat, $C_9H_{10}O_3N_3Hg$, hexagonale Platten aus absol. A., F. 183—184° unter Zers., ll. in Chlf., Aceton. — Versetzt man 3 Mol. *o*-Toluidin in wss.-alkoh. Lsg. mit 1 Mol. Mercuriacetat, so bildet sich *3-Methyl-4-aminophenylmercuriacetat*, $C_9H_{11}O_2NHg$, Krystalle aus A., F. 144—145°, ll. in h. W., wl. in Essigester. Diazotiert man diese Verb. und versetzt die Diazolsg. mit alkal. Phenollsg., so resultiert *3-Methyl-4-poxybenzolazophenylmercuriacetat*, $C_{15}H_{14}O_3N_3Hg$, Krystalle aus 85%ig. A., F. 205°. (Journ. of Biol. Chem. 20. 513 bis 520. April. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

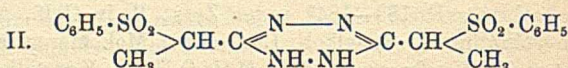
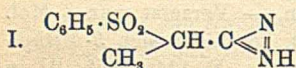
J. Troeger und Wunderlich, *Über α -arylsulfonierte Propionitrile*. (Vgl. TROEGER u. BECK, Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 289; C. 1913. II. 36.) Die Darst. der Monomethylderivate der Arylsulfonacetone gelingt nur auf indirektem Wege, ausgehend vom α -Monochlorpropionitril. Dieses setzt sich mit arylsulfonsauren Salzen im Gegensatz zum Monochloracetoneitril erst bei höherer Temp. und unter Druck zu α -Arylsulfopropionitrilen gemäß der Gleichung:



um. Die letzteren Verb. sind im Gegensatz zu den α -arylsulfonierten Acetonitrilen in k. Natronlauge unl. Der Verseifung selbst setzen die Propionitrilderivate keinerlei Schwierigkeiten entgegen. Sobald in der Arylsulfogruppe das Radikal C_6H_5 irgend einen Substituenten (CH_3 , Cl, Br, J) enthält, gelingt die Wasseranlagerung an die Cyangruppe relativ leicht; beim α -Benzolsulfopropionitril bedarf es jedoch gewisser Vorsichtsmaßregeln zur Darst. des Amids, da man sonst leicht zur entsprechenden Propionsäure gelangt. Hydroxylamin unter B. von Amidoximen anzulagern, gelingt hier leicht, ebenso die Anlagerung von H_2S an die CN-Gruppe. Die entstehenden Arylsulfonthiopropionamide sind in wss. Alkalilauge l. und besitzen daher die Pseudoform $RSO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(SH) : NH$.

Experimenteller Teil. Zur Darst. des α -Chlorpropionitrils, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CN$, trägt man 20 g Milchsäureitril langsam in 60 g fein gepulvertes PCl_5 ein, gießt nach beendigter Rk. in die zehnfache Menge Eiswasser, läßt unter guter Kühlung etwa 2 Stdn. stehen, neutralisiert durch Soda, äthert aus und fraktioniert. Ausbeute 10 g. Wasserhelle, angenehm aromatisch riechende FL., Kp. 123—124°. — α -Benzolsulfonpropionitril, $C_9H_9O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$, aus 5 g benzolsulfonsaurem Na u. 2,5 g α -Chlorpropionitril in Ggw. von 10—15 cem A. im Rohr bei 130—140° während 8 Stdn., farblose, prismatische Nadeln aus verd. A., F. 72°, sl. in k. Ä., l. in sd. W., unl. in k. verd. Natronlauge. Die Verss. zur Darst. des α -Benzolsulfonpropionitrils aus α, α -Dichlorpropionitril und benzolsulfonsaurem Na mißlingen. — Vergleichende Verseifungsversuche mit Benzolsulfonacetoneitril und

α -Benzolsulfonpropionitril unter Verwendung von $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge ergaben bei Wasserbadtemp. eine maximale Verseifungsgrenze bei etwa 68%, worauf Abspaltung von Methyl-, bezw. Äthylphenylsulfon beginnt. Die Verseifung zu den Benzolsulfonfettsäuren geht über die entsprechenden Amide. — α -Benzolsulfonpropionamid, $C_9H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CONH_2$, durch $\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen von 1 g Nitril mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge bei Wasserbadtemp., derbe, farblose Nadeln aus h. W., F. 150°. — Wird eine Lsg. von 1 g des Nitrils in 10 ccm A. mit einer solchen von 0,7 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,5 g Soda in wenig W. 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, so entsteht α -Benzolsulfon- α -methyläthénylamidoxim, $C_9H_{13}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(NH_2) : NOH$, farblose, prismatische Nadeln aus h. W., F. 147°, während bei 6-stünd. Erhitzen die Verb. $C_9H_{10}O_3N_2S$ (I. oder II.), farblose Nadeln, F. 79°, gebildet wird. — α -Benzolsulfonthiopropionamid, $C_9H_{11}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CS \cdot NH_2$, durch Einleiten von H_2S in die alkoh.-ammoniak. Lsg. des Nitrils, farblose, prismatische Nadeln aus A., F. 159°, l. in k. verd. Natronlauge ohne Zers.

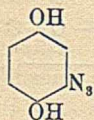


α, p -Toluolsulfonpropionitril, $C_{10}H_{11}O_2NS$, aus α -Chlorpropionitril und p -toluolsulfinsäurem Na im Rohr bei ca. 130°, hellgelbe, sternförmig gruppierte Krystallwarzen aus A., F. 66°. — α, p -Toluolsulfonpropionamid, $C_{10}H_{13}O_3NS$, farblose Krystallschuppen aus Wasser, F. 166°. — α, p -Toluolsulfon- α -methyläthénylamidoxim, $C_{10}H_{14}O_3N_2S$, farblose, prismatische Nadeln aus h. W., F. 140—141°. — α, p -Toluolsulfonthiopropionamid, $C_{10}H_{13}O_2NS_2$, gelbliche, prismatische Nadeln aus A., F. 149°. — α, p -Chlorbenzolsulfonpropionitril, $C_9H_8O_2NSCl$, aus α -Chlorpropionitril u. p -chlorbenzolsulfinsäurem Na im Rohr bei 130°, farblose, rhombische Krystallschuppen aus verd. Alkohol, F. 101—102°, so gut wie unl. in W., wl. in k. verd. Lauge. — α, p -Chlorbenzolsulfonpropionamid, $C_9H_{10}O_3NSCl$, prismatische Nadeln aus h. W., F. 190°. — α, p -Chlorbenzolsulfon- α -methyläthénylamidoxim, $C_9H_{11}O_3N_2SCl$, farblose Nadeln aus A., F. 141°. — α, p -Chlorbenzolsulfonthiopropionamid, $C_9H_{10}O_2NS_2Cl$, farblose, prismatische Nadeln aus verd. A., F. 140—141°, ll. in k. verd. Natronlauge ohne Zers. — α, p -Brombenzolsulfonpropionitril, $C_9H_8O_2NSBr$, farblose Krystallschüppchen aus verd. Alkohol, F. 98°, wl. in W. und k. verd. Natronlauge. — α, p -Brombenzolsulfonpropionamid, $C_9H_{10}O_3NSBr$, farblose Krystallschuppen aus h. W., F. 196,5°. — α, p -Brombenzolsulfon- α -methyläthénylamidoxim, $C_9H_{11}O_3N_2SBr + \frac{1}{2}H_2O$, prismatische Nadeln aus verd. A., F. 145°. — α, p -Brombenzolsulfonthiopropionamid, $C_9H_{10}O_2NS_2Br$, gelbliche, prismatische Nadeln aus verd. Alkohol, F. 176°. — α, p -Jodbenzolsulfonpropionitril, $C_9H_8O_2NSJ$, farblose, prismatische Nadeln aus A., F. 115°, unl. in W. und k. verd. Natronlauge. — α, p -Jodbenzolsulfonpropionamid, $C_9H_{10}O_3NSJ$, farblose, prismatische Nadeln aus verd. A., F. 210°. — α, p -Jodbenzolsulfon- α -methyläthénylamidoxim, $C_9H_{11}O_3N_2SJ$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 167°. — α, p -Jodbenzolsulfonthiopropionamid, $C_9H_{10}O_2NS_2J$, gelblichweiße, prismatische Nadeln aus A., F. 182°, l. in k. verd. Natronlauge ohne Zers. (Arch. der Pharm. 253. 214—32. 3/6. [25/3.] Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

E. Oliveri-Mandalà und E. Calderaro, Einwirkung der Stickstoffwasserstoffsäure auf Chinon. Die vorliegende Arbeit knüpft an die Unterss. über Kondensations- oder Additionsrkk. der Stickstoffwasserstoffsäure mit ungesättigten Verb. (OLIVERI, Gazz. chim. ital. 1910—1914. Letzte Arbeit: Gazz. chim. ital. 44. I. 662; C. 1914. II. 1152) an. Benzochinon liefert mit Stickstoffwasserstoffsäure eine Verb., die aus je einem Molekül der beiden Komponenten besteht und nach ihrem

Verhalten ein Azid ist. Hierdurch wird bestätigt, daß sich bei der Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure niemals zwei Stickstoffatome gleichzeitig betätigen. Neben dem genannten Azid entsteht Chinhydron. Den Mechanismus der Rk. erklärten die Vf. nach der Annahme von SCHMIDLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1700; C. 1911. II. 543.)

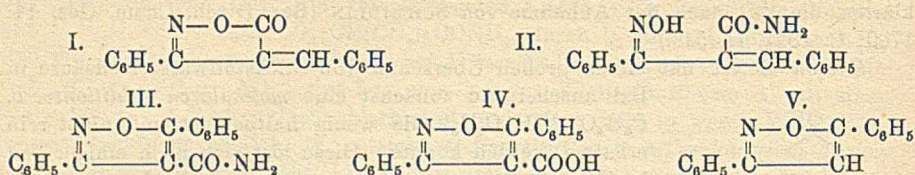


Chinon liefert mit einem großen Überschuß von Stickstoffwasserstoffsäure in Bzl. anscheinend zunächst eine molekulare Additionsverb. $C_6H_4O_2, N_3H, C_6H_6$, die wenig haltbar ist und nicht rein erhalten werden konnte. Diese löst sich nach einiger Zeit in Bzl. wieder auf, und dann fällt *Friazohydrochinon* von nebenstehender Formel. Weiße Blättchen. Sehr explosiv. Färbt sich am Licht rot; l. in verd. Alkalien unter Zers.; l. in A. und Ä. Liefert mit Chinon in Bzl. Chinhydron ohne Stickstoffentw. Zers. sich mit h. A. oder mit SS. oder Alkalien unter Entw. von N_3H und Stickstoff. (Gazz. chim ital. 45. I. 307—13. 18/4. [8/2].) POSNER.

B. M. Margosches, *Betrachtungen über das Verhalten von C-, H-, O-haltigen organischen Verbindungen gegen Fehlingsche Lösung*. Das Verhalten verschiedener Gruppen wird wesentlich auf Grund von Angaben der Literatur besprochen. Unrichtig ist die Angabe VAUBELS (Die physikalischen u. chemischen Methoden der quantitativen Best. organischer Verbb. 2. 422), daß FEHLINGSche Lsg. zum Nachweis leicht oxydierbarer Gruppen, wie der Aldehyd- und Ketongruppe diene. Die *Ketone* reduzieren sie nicht und von den Aldehyden die aromatischen (TOLLENS), ferner Glyoxal und Metaldehyd auch nicht. Hierzu wird noch bemerkt, daß bzgl. der *aromatischen Aldehyde*, bei denen das Verhalten gegen Alkali zu berücksichtigen ist, noch kein abschließendes Urteil gegeben werden kann, da z. B. der Methyläther des 2,4-Dioxybenzaldehyds in der Hitze reduziert (TIEMANN u. PARRISIUS; vgl. auch NEF [LIEBIGS Ann. 298. 304; C. 98. I. 314]). *Alkohole* reduzieren nicht, wohl aber *Ketonalkohole*. Diese Wrkg. wäre den Gruppen $-CO-CH_2OH$ und $-CO-CHOH-$, vielleicht auf Grund intermediärer B. von $CHO-CHOH-$ zuzuschreiben, tritt aber nicht ein, wenn das CO einer Carboxylgruppe angehört, bei den *Oxysäuren*. Glycerinaldehyd reduziert bei gewöhnlicher Temp., die durch NaOH bei 0° daraus entstehende Acrose nur in der Wärme. Organische SS. reduzieren nicht, auch nicht *Ameisensäure*, wie gelegentlich einer vom Vf. mit RICHARD BARU ausgeführten Unters. entgegen manchen Angaben festgestellt wurde. — Die Beziehungen zwischen Reduktionswrkg. und Konstitution bedürfen zur Klärung noch systematischer Unters. mit einer großen Anzahl von Verbb., wobei auch die Reduktionstemperatur von Bedeutung sein dürfte. (Biochem. Ztschr. 70. 252—61. 3/8. [3/4.] Brünn. Lab. f. chemische Technologie I der Deutschen Technischen Hochschule.) SPIEGEL.

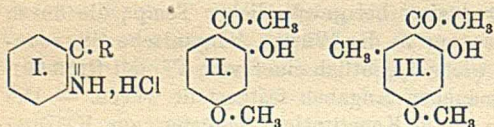
Mario Betti, *Freiwillige Oxydationen bei Gegenwart von Aldehyden. Überführung des Benzalphenylisoxazolons in Diphenylisoxazolcarbonsäure*. Vf. hat früher (Gazz. chim. ital. 36. II. 427; 37. II. 91; C. 1906. II. 1617; 1907. II. 977) mitgeteilt, daß Benzalmethylphenylpyrazolon in ammoniakal. Lsg. bei Ggw. von Sauerstoff in Rubazonsäure übergeht, und daß diese Oxydation von dem abgespalteten Benzaldehyd begünstigt wird. Diese Unters. hat Vf. jetzt auf das analoge *Benzalphenylisoxazol* (I.) übertragen. Hier geht aber die Rk. in ganz anderer Weise vor sich, und es ist notwendig, etwas freien Benzaldehyd zuzusetzen. Unter diesen Bedingungen bildet sich *Diphenylisoxazolcarbonsäureamid* (III.), indem durch Ammoniakaufnahme offenbar als Zwischenprod. das Oxim des α -Benzalbenzoylessigsäureamids (II.) entsteht, das sich dann unter Oxydation wieder zum Ring schließt. Die

Konstitution der entstehenden Verb. wurde durch Überführung in die freie Carbonsäure (IV.) und in das schon bekannte *Diphenylisoxazol* (V.), sowie durch Synthese der Carbonsäure (IV.) aus Dibenzoylessigester und Hydroxylamin bewiesen.



Experimenteller Teil. *Benzalphenylisoxazol*on, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (I.). Aus Phenylisoxazol und Benzaldehyd in sd. A. Gelbe Blättchen aus A., F. 190—191°. Liefert beim Kochen mit alkoh. Ammoniak bei Ggw. von etwas Benzaldehyd *Diphenylisoxazolcarbonsäureamid*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (III.). Strohgelbe, kubische oder prismatische Krystalle aus A., F. 229—230° unter Bräunung; unl. in k. Alkali, zwl. in A. — *Diphenylisoxazolcarbonsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (IV.). Aus vorstehendem Amid beim Kochen mit Natronlauge. Weiße Würfel oder Rhomboeder aus verd. A., F. 233°; wl. in W. — $\text{NaC}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}$. Prismen aus W. Die Lsg. gibt mit Chlorbarium und mit Schwermetallsalzen Ndd. Dieselbe S. entsteht auch aus dem unten beschriebenen Äthylester durch Verseifung mit Natronlauge. — *Diphenylisoxazol*, $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}$ (V.). Aus vorstehender S. beim Erhitzen über den F. Bräunlichgelbe, rhombische Krystalle aus A., F. 140—141°. — *Dibenzoylessigester*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Aus Benzoylessigester und Benzoylchlorid nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode. Weiße Warzen aus A., F. 110°. Liefert mit Hydroxylaminhydrochlorid u. Natriumacetat in Eg. bei 60° *Diphenylisoxazolcarbonsäureäthylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (analog IV.). Stark lichtbrechende Prismen aus verd. A., F. 51—52°. (Gazz. chim. ital. 45. I. 362—71. 18/4. [10/2.]) POSNER.

Kurt Hoesch, *Eine neue Synthese aromatischer Ketone. I. Darstellung einiger Phenolketone*. Aromatische Ketone lassen sich durch Einw. aliphatischer und aromatischer Cyanide auf Phenole über die Ketimidhydrochloride (I.) synthetisieren.



Zur Ausführung der Synthese bringt man äquimolekulare Mengen von Phenol und Nitril in äth. Lsg. in Rk., eventuell unter Zufügen von Chlorzink, u. leitet mehrere Stdn. HCl-Gas durch die Mischung. Die gebildeten Ketimidchloride werden dann durch Kochen mit W. in die Ketone übergeführt. Der experimentelle Teil wurde teilweise von M. Schulze mitbearbeitet. — *Resacetophenon*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, Darst. aus Resorcin u. Acetonitril, F. 144—145°. — *Paeonol* (*Resacetophenon-p-methyläther*), $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ (II.), F. 50°, Darst. durch Methylieren von Resacetophenon mit Methylsulfat u. durch oben beschriebene Synthese aus Resorcinmono-p-methyläther u. Acetonitril. Bei letzterer Rk. wird auch das *Isopaeonol* (o-Methyläther des Resacetophenons), $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$, gewonnen, Nadeln vom F. 138°, FeCl_3 gibt keine Färbung (Unterschied vom Paeonol); in W. leichter l., in Lg. viel weniger l. als Paeonol. — *Orcacetophenon*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$, Darst. aus Orcin u. Acetonitril, seidige Nadeln vom F. 159° aus W., ll. in Ä., Essigester, A. und Aceton, schwerer l. in Chlf. und Bzl., swl. in Lg., wl. in k. W.; die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 eine tiefrote Färbung; es ist ein unsymm. 2,4-Dioxyketon; für das von RASINSKI dargestellte und von LUDWINOWSKI und TAMBER untersuchte symm. Dioxyketon vom F. 79° (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4039; C. 1907. I. 266) empfiehlt Vf. die Bezeichnung p-Orcacetophenon wegen seiner Beziehung zur p-Orsellinsäure. Durch Methylierung des Orcacetophenons entsteht der Isoorcaceto-

phenon-p-monomethyläther, das *Acetovernon* (wegen der Verwandtschaft mit der Everninsäure u. dem Everninaldehyd so genannt), $C_{10}H_{12}O_3$ (III.), F. 79°, gibt mit $FeCl_3$ Rotbraunfärbung, hat an den Everninaldehyd erinnernden Geruch u. ist mit Wasserdämpfen flüchtig; außerdem darstellbar aus Orcinmonomethyläther und Acetonitril nach vorbeschriebenem Verf.; hierbei entsteht auch der o-Methyläther, das *Isoacetovernon*, $C_{10}H_{12}O_2$, aus W. in quadratischen Tafeln vom F. 150° (nach vorherigem Erweichen); gibt mit $FeCl_3$ keine Farbrk. und ist nicht flüchtig mit Wasserdampf (Trennung vom Acetovernon); dem freien Orcacetophenon ähnliche Löslichkeitsverhältnisse, schwer l. in Lg., leichter l. in W. als das isomere Keton. — *Phloracetophenon*, $C_8H_8O_4$, F. 218°; die Triketohexamethylenformulierung HELLERS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 423; C. 1912. I. 1310) erscheint auf Grund dieser Synthese zweifelhaft (vgl. auch LEUCHS und SPERLING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 152; C. 1915. I. 889). Es wurde hierbei das Sulfat des entsprechenden Ketimids, die Verb. $C_{16}H_{20}O_{10}N_2S$ näher untersucht. Nadeln, wl. in verd. H_2SO_4 , ll. in HCl ; mit $NaOH$ entsteht das freie Ketimid, das beim Kochen mit W. in NH_3 und Keton gespalten wird und in den meisten Lösungsmitteln wl. ist. — *Benzo-resorcin*, $C_{12}H_{10}O_3$, analog aus Resorcin und Benzonitril, F. 144°; das hellgelbe Ketimidchlorhydrat ist in W. ziemlich ll. — *Benzoorcin*, $C_{14}H_{12}O_3$, Darst. aus Orcin und Benzonitril, aus W. in Tafeln vom F. 141°; $FeCl_3$ in alkoh. Lsg. gibt rotbraune Färbung, l. in $NaOH$ mit roter Farbe, ll. in Ä., Essigester, Aceton und A., schwerer l. in Chlf., Bzl. und Toluol, zwl. in W., swl. in PAe. und Lg. Wegen seiner der B. des Benzo-resorcins und der Orcacetophenon-5 entsprechenden Entstehungsart ist dem Benzoorcin die unsymm. 2,4-Dioxyanordnung zuzuweisen. Das Chlorhydrat des Ketimids ist in saurer Lsg. sehr beständig. Gelbe Nadeln; das freie Ketimid, $C_{14}H_{12}O_2N$, aus Essigester-Lg. gelbe Prismen, zwl. in Ä. — *Benzo-phloroglucin*, $C_{12}H_{10}O_4$; gelbliche Nadeln, die bei 165° zu einem braunen Öl schmelzen; bei kühler, nicht zu trockner Luft 1 Mol. Krystallwasser; ll. in A., Ä., Essigester, schwerer l. in Bzl. u. Chlf., swl. in Lg.; $2\frac{1}{2}$ Tle. W. lösen bei 100°, 310 Tle. W. bei 22°; $FeCl_3$ färbt braunrot; reduziert FEHLINGSche Lsg. u. ammoniakal. Ag-Salzlsg.; l. in Alkali mit kräftig roter Farbe; beim Erhitzen in dieser Lsg. wird es in Phloroglucin und Benzoesäure zerlegt; das Ketimidsulfat, gelbe, glänzende Prismen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1122—33. 26/6. [14/6.] Organ. Lab. d. Techn. Hochschule zu Charlottenburg) PFLÜCKE.

Michele Gina, *Untersuchungen über aromatische Nitroderivate. I. Löslichkeit einiger Nitroderivate des Toluols in festem Zustande.* (Gazz. chim. ital. 45. I. 339 bis 345. 18/4. [3/3]. — C. 1914. II. 216.) POSNER.

Michele Gina, *Untersuchungen über aromatische Nitroderivate. II. Die dem β - und dem γ -Trinitrotoluol entsprechenden Trinitrobenzoesäuren und Dinitrotoluidine.* (Gazz. chim. ital. 45. I. 345—52. 18/4. [3/3]. — C. 1915. I. 733.) POSNER.

Michele Gina, *Untersuchungen über aromatische Nitroderivate. III. Dinitromethoxybenzoesäuren und Dinitroaminobenzoensäuren.* Zur Vervollständigung der Unters. über Trinitrobenzoesäuren (s. vorsteh. Ref.) hat Vf. das Verhalten dieser SS. gegen Kaliummethylat und alkoh. Ammoniak untersucht. In beiden Fällen wird eine Nitrogruppe gegen Methoxyl, bezw. gegen die Aminogruppe ausgetauscht. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Regel von KÖRNER u. LAUBENHEIMER. Die Reaktionsfähigkeit der einen Nitrogruppe wird durch die Nachbar-schaft einer zweiten Nitrogruppe, nicht durch den Einfluß einer benachbarten Carboxylgruppe bedingt.

2,3,4-Trinitrobenzoesäure u. 3,4,6-Trinitrobenzoesäure entwickeln beim Erhitzen kleiner Mengen über den F. CO_2 . Letztere S. ist beständiger als erstere. Bei

Verss. mit größeren Mengen 2,3,4-Trinitrobenzoesäure trat heftige Explosion ein. Bei langem Kochen mit W. entstand eine kleine Menge einer Substanz vom F. 105 bis 106°, aber anscheinend kein Trinitrobenzol. 3,4,6-Trinitrobenzoesäure liefert beim Erhitzen mit Magnesia auf 200° *as.-Trinitrobenzol* vom F. 61–62°, nicht aber bei langem Kochen mit salzsäurehaltigem W. 2,3,4-Trinitrobenzoesäure liefert mit methylalkoh. Kaliumhydroxyd das K-Salz der 2,4-Dinitro-3-methoxybenzoesäure, $C_8H_6O_4N_2 = C_6H_2(COOH)(NO_2)_2^{2,4}(OCH_3)^3$. Die S. bildet hellgelbe Nadeln aus W. Bräunt sich gegen 235°, F. 240–241°, l. in A., Ä, Bzl., Chlf., sl. in Aceton, wl. in PAe. Gibt mit Alkali in der Kälte keine, in der Wärme hellgelbe Färbung. — $KC_8H_5O_7N_2$. Weißes Pulver. — $AgC_8H_5O_7N_2$. Weiße Würfelchen aus W. 3,4,6-Trinitrobenzoesäure liefert in gleicher Weise das K-Salz der 4,6-Dinitro-3-methoxybenzoesäure, $C_8H_6O_7N_2 = C_6H_2(COOH)(OCH_3)^3(NO_2)_2^{4,6}$. Die S. bildet weiße Nadeln aus W., F. 186–187°, l. in A., Bzl., Chlf., sl. in Aceton, swl. in PAe. Gibt mit Alkali in der Wärme hellgelbe Färbung. — $KC_8H_5O_7N_2$. Gelbe Blättchen aus A. Mit alkoh. Ammoniak liefert die 3,4,6-Trinitrobenzoesäure das Ammoniumsalz der 4,6-Dinitro-3-aminobenzoensäure, $C_7H_5O_6N_3 = C_6H_2(COOH)(NH_2)^3(NO_2)_2^{4,6}$. Die freie S. bildet rötlichgelbe Nadeln aus W., F. 270° unter Zers. l. in A. und Aceton, wl. in Chlf., swl. in Bzl. Gibt mit Alkali intensiv weinrote Färbung. — $NH_4C_7H_4O_6N_3$. Gelbe Krystalle aus W. — $AgC_7H_4O_6N_3 + H_2O$. Goldgelbe Nadeln aus Wasser. Aus konz. Lsgg. fällt das wasserfreie Salz als gelbliches Pulver. — $KC_7H_4O_6N_3$. Hellgelbes Krystallpulver aus A., ll. in W. Analog entsteht aus 2,3,4-Trinitrobenzoesäure das Ammoniumsalz der 2,4-Dinitro-3-aminobenzoensäure. Die freie S. ist noch nicht untersucht worden. — $NH_4C_7H_4O_6N_3$. Gelbe Nadeln aus A., F. gegen 240° unter Zers., ll. in W. (Gazz. chim. ital. 45. I. 352–58. 18/4. [3./3.] Mailand. Chem. Lab. d. Società d'Inrovaggiamento.) POSNER.

George Senter, *Untersuchungen über die Waldensche Umkehrung*. Teil II. *Dynamik der Hydrolyse und Dissoziationskonstante der Phenylchloroessigsäure*. (Teil I: S. 336.) Für Phenylchloroessigsäure ist $K^{25} = 0,0046$. Die Hydrolyse (vgl. Journ. Chem. Soc. London 99. 1049; C. 1911. II. 269) der S. durch W. wird durch HCl erheblich verzögert, was darauf hinweist, daß hauptsächlich $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2'$ in Rk. tritt; da sich aber die Hydrolysegeschwindigkeiten der S. und des Na-Salzes wie die relativen Konzentrationen des Anions verhalten, nimmt die undissoziierte S. praktisch an der Rk. nicht teil. Zu dem gleichen Ergebnis kommt man, wenn man die Hydrolyse der S. als ein Beispiel der negativen Katalyse auffaßt. Die Hydrolyse des Na-Salzes ist ebenfalls eine Rk. erster Ordnung, $k^{25} = 0,00146$, doch sinkt die Geschwindigkeitskonstante langsam mit der Zeit, da durch die B. von HCl freie Phenylchloroessigsäure erzeugt wird, die langsamer als das Salz hydrolysiert wird. Der Temperaturkoeffizient für 25–50° beträgt in beiden Fällen 3,6, ebenfalls ein Zeichen dafür, daß es sich um dieselbe Rk. handelt. NaCl beschleunigt die Rk. etwas; Verss. in Ggw. von NaOH ergeben, daß der Einfluß von OH' gegenüber dem des W. verschwindet. Die Bedeutung dieser Ergebnisse liegt darin, daß sie das Verhalten der l-Phenylchloroessigsäure bei Verss. über die WALDENSche Umkehrung (MC KENZIE, CLOUGH, Journ. Chem. Soc. London 93. 811; C. 1908. I. 2151) durch den Nachweis erklären, daß die Einw. von W. auf Phenylchloroessigsäure und ihr Na-Salz, bei letzterem auch in Ggw. von NaOH, nur in der Rk. zwischen $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CO_2'$ und H_2O besteht, so daß auch in allen drei Fällen dieselbe Mandelsäure entstehen muß. Sie lehren auch, daß die Methoden der organischen Chemie bei Unterss. über die Waldensche Umkehrung durch kinetische Messungen unterstützt werden müssen. (Journ. Chem. Soc. London 107. 908–15. Juni. [11/5.] BIRKBECK College. Chem. Abt.) FRANZ.

Edward G. Griffin und J. M. Nelson, *Inosit und Pinit und einige ihrer Derivate*. Während die vorliegenden Unterss. angestellt wurden, ist von MÜLLER (Journ. Chem. Soc. London 101. 2383; C. 1913. I. 1419) ein Teil der von den Vf. hergestellten Verbb. bereits beschrieben. Neu sind die beschriebenen Alkylverbb. Verss., *Inosit* oder nahe verwandte Verbb. zu synthetisieren, sind fehlgeschlagen, Verss. in dieser Richtung sind angestellt, ausgehend von Bromtetracetylglucose, bzw. einer Aldolisierung der Carbonyl- und primären Alkoholgruppe der Glucose. Verss., die in Wiederholung der Arbeiten von ROSENSTIEHL (C. r. d. l'Acad. des sciences 54. 178) u. CARIUS (LIEBIGS Ann. 136. 323) angestellt sind, führten gleichfalls zu keinem Ergebnis. Die Verss., aus Inosit durch Öffnung des Ringes eine Hexose herzustellen, sind noch nicht abgeschlossen. Zur Herst. von Inosit werden in 42 l Aufgubwasser (D. 1,246) (welches zum Erweichen von Getreide verwendet ist) 125 l kochendes W. und 20 kg Ba(OH)₂ gegeben. Der abgepreßte Nd. wird bis zur Farblosigkeit des Filtrates gewaschen. Der Nd. wird mit 40 l W., die 12 kg H₂SO₄ enthalten, durchgerührt, wiederum abgepreßt und bis 100 l Fl. ausgewaschen. Die Lsg. wird auf 12 l eingengt zu einer rotschwarzen Fl. von der D. 1,484, Kp. 125°, enthaltend 33% H₂SO₄. Je 1500 ccm der Fl. werden 4 Stdn. auf 150° bei 5 Atm. im Drucktopf erhitzt. Die resultierende Fl. wird nach dem Verdünnen filtriert und auf 9 l gebracht. Je 3 l werden mit 5 l h. W., die 1300 g Ba(OH)₂ enthalten, versetzt. Die vereinigten Filtrate werden auf 400 ccm eingengt und heiß mit 1200 ccm Eg. versetzt. In der Kälte krystallisiert Inosit aus. Durch Waschen mit Eg. und dann mit A. resultieren weiße, schöne Krystalle. Ausbeute 46 g. Zur weiteren Reinigung werden 50 g Inosit in 200 ccm W. gelöst, einige Tropfen H₂SO₄ zugefügt und bis zur Trübung mit A. versetzt. In der Kälte setzt man noch 200 ccm A. und 50 ccm Ä. zu, wodurch Inosit in Form federartiger Krystalle vom F. 225° erhalten wird. Inosit mit 2 Mol. H₂O krystallisiert aus W. und Eg. in Form farbloser, rhombischer Prismen vom F. 225°, höher erhitzt, tritt Verteerung ein. Inosit ist optisch-inaktiv und nicht vergärbbar.

Durch Erwärmen von Inosit mit Acetylbromid resultiert *Hexacetylcyclohexanhexol*. Wird die Rk. unter Druck im geschlossenen Rohr ausgeführt, so resultiert ein Gemisch von 7 Bromestern des Inosits. 25 g Inosit (bei 110° getrocknet) werden mit 100 g Acetylbromid 6 Stdn. auf 120° erhitzt. Der erhaltene Sirup wird im Vakuum auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit wenig absol. A. nochmals eingedampft und aus viel A. umkrystallisiert. Das Filtrat des Rückstandes (A) wird zur Hälfte mit Luftstrom eingengt. Nach Trennung vom Nd. (B) wird bis zur Ölausscheidung eingengt. Nach einigem Stehen wird der Nd. (C) abfiltriert u. das Filtrat auf 75 ccm gebracht. Nach Stehen über Nacht bildeten sich zwei Schichten, die obere nach Essigäther riechende enthält den Nd. (D), die untere stellt ein schwarzes Öl dar. Dieses wird mit dem Filtrat von D in alkoh. Lsg. mit Tierkohle 6 Stdn. gekocht. Die hellgelbe Lsg. (E) scheidet keine Krystalle aus. Die verschiedenen Krystalle stellen Gemische dar, welche durch fraktionierte Umkrystallisation aus A. getrennt werden. A besteht aus *Brompentacetylcyclohexanpentol*, C₆H₈Br(OCOCH₃)₅ (aus kochendem A. kleine, unbestimmte Krystalle vom F. 240°, l. in Chlf., Ä., Aceton und Bzl., unl. in W., Lg. und Methylalkohol, opt.-inakt.) und *α-Dibromtetracetylcyclohexantetrol*, C₆H₈Br₂(OCOCH₃)₄ (schuppige Krystalle aus A. lange, flache Prismen aus Bzl., F. 225°, opt.-inakt.). — B besteht aus einem Gemisch von *α- und β-Dibromtetracetylcyclohexantetrol* (letztere Verb. C₆H₈Br₂(OCOCH₃)₄ gibt aus A. große, glänzende, rhombische Prismen vom F. 130°, l. in Bzl., Chlf., Ä., Eg. und Essigäther, unl. in W., opt.-inakt. Die *β*-Verb. ist leichter löslich als die *α*-Form) neben wenig *Dibromtriacetylcyclohexantetrol*, C₆H₈Br₂(OH)(OCOCH₃)₃. (Aus A. kleine, schlanke Prismen vom F. 124°. Gibt bei der Acetylierung *β*-Dibromtetracetylcyclohexantetrol.) — C besteht aus Dibrom-

tetracetylcyclohexantetrol u. *Dibromdiacetylcyclohexantetrol*, $C_6H_6Br_2(OH)_2(OCOCH_3)_2$. Aus A. Büschel weicher, weißer Nadeln vom F. 214° (unter Zers.); l. in A., Aceton, Essigäther, wl. in Ä. u. Eg., unl. in W., Chlf. u. Bzl.; opt.-inakt. Bei der Acetylierung wird β -Dibromtetracetylcyclohexantetrol gebildet. — E besteht nur aus *Tribromtriacetylcyclohexantetrol*, $C_6H_6Br_3(OCOCH_3)_3$. Aus Bzl. mkr. Platten vom F. 180°; l. in A., Chlf., Bzl., Aceton u. Eg., unl. in W. und Lg.; opt.-inakt. Durch Stehen der Mutterlaugen in Eis erhält man nach einigen Wochen eine undurchsichtige M, die durch Kochen mit Bzl. in Harz neben wenig *Tribromtriacetylcyclohexantetrol* und in *Dibromcyclohexantetrol*, $C_6H_6Br_2(OH)_4$, zerlegt wird. Aus W. massive, farblose Prismen vom F. 216° (unter Zers.). Aus h. Essigäther kleine, glänzende Prismen, aus A. büschelige Krystalle. L. in Bzl., Chlf., Ä. und Amylacetat; opt.-inakt. Durch Acetylierung resultiert β -Dibromtetracetylcyclohexantetrol. Ein Teil der beschriebenen Verbb. ist von MÜLLER (Journ. Chem. Soc. London 91. 1780; C. 1908. I. 268) hergestellt. Da MÜLLER für einen Teil der erhaltenen Verbb. andere FF. angibt, ist dessen Versuchsanordnung wiederholt, wodurch die im vorstehenden angegebenen FF. bestätigt wurden. Die erhaltenen Halogenester des Inosits werden weder von wasserfreiem $AlCl_3$ und trockenem Bzl., noch $Na + \text{Äthylbromid}$ in Ä. angegriffen. Ag_2CO_3 greift die Ester bei längerem Kochen in Methylalkohol nur wenig an. Phenylmagnesiumbromid gibt in Ä. dunkelgefärbte Harze. Flüssiges Ammoniak verseift *Dibromtetracetylcyclohexantetrol* zum Teil zu *Dibromcyclohexantetrol*.

MÜLLER (l. c.) erhielt bei der Einw. von mit HCl gesättigtem Eg. auf *Hexacetylcyclohexanhexol* neben mehreren Monochlorestern des Inosits iso- und ψ -Inosit. Durch Einw. von Acetylchlorid konnte keine dieser Verbb. erhalten werden. Es resultieren analoge Verbb. wie mit Acetylbromid. 20 g Inosit (bei 110° getrocknet) erhitzt man mit 80 g Acetylchlorid 6 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 140°. Der erhaltene Sirup wird analog dem mit Acetylbromid erhaltenen behandelt. Der Rückstand wird in 500 ccm h. A. gelöst und h. filtriert. In der Kälte krystallisiert der Nd. (A) aus. Durch Einengen auf die Hälfte resultiert der Nd. (B) und durch Einengen bis zur Ölauscheidung der Nd. (C). Die resultierende Lsg. gibt nach dem Kochen mit Tierkohle in A. und dem Einengen einen Sirup (D). Durch fraktionierte Krystallisation aus A. gelingt eine Trennung der verschiedenen Krystallgemische. A besteht aus *Chlorpentacetylcyclohexanpentol*, $C_6H_6Cl(OCOCH_3)_5$ (aus h. A. kleine, unbestimmte Krystalle vom F. 250°; l. in Bzl., Chlf. und Ä., unl. in W.; opt.-inakt.) und α -*Dichlortetracetylcyclohexantetrol*, $C_6H_6Cl_2(OCOCH_3)_4$ (aus A. glänzende Schuppen vom F. 186°; l. in A., Chlf., Essigäther, Eg., Bzl., Ä. und Aceton, unl. in W. und Lg.; opt.-inakt.). — B besteht aus α - und β -*Dichlortetracetylcyclohexantetrol*, $C_6H_6Cl_2(OCOCH_3)_4$. (Die β -Form stellt aus A. große, glänzende, rhombische Prismen vom F. 118° dar; dieselbe ist leichter l. als die α -Form; opt.-inakt.). — C kann durch mechanische Trennung in β -*Dichlortetracetylcyclohexantetrol* und in eine kleine Menge weißer Nadeln vom F. 107° zerlegt werden. Letztere stellen wahrscheinlich *Dichlordiacetylcyclohexantetrol* dar. Durch Acetylierung resultiert β -*Dichlortetracetylcyclohexantetrol*. Der Sirup D besteht aus *Dichlortriacetylcyclohexantetrol*, $C_6H_6Cl_3(OH)(OCOCH_3)_3$. Kp_{2,3} 216–217°. Farblos, spröder Gummi; l. in A., Eg., Essigäther und h. W.; opt.-inakt. Durch Acetylierung entsteht β -*Dichlortetracetylcyclohexantetrol*. Durch 12-stdg. Hydrolyse der Triacetylverb. mit HCl in A. resultiert *Dichlorcyclohexantetrol*, $C_6H_6Cl_2(OH)_4$. Aus A. kleine, farblose Prismen vom F. 221°; l. in W. und in A., wl. in Essigäther, unl. in Chlf., Ä. und Bzl. Gibt bei der Acetylierung ebenfalls β -*Dichlortetracetylcyclohexantetrol*. Hexa-, Penta- und Tetraacylderivate des Inosits werden erhalten durch Einw. von Säurechloriden auf wasserfreies Inosit in Ggw. von Chinolin.

Benzoylierung des Inosits. 2 g Inosit, 10 g Chinolin und 10 g Benzoylchlorid erhitzt man $\frac{1}{2}$ Stde. auf 120°. Der Sirup wird in 100 ccm Chlf. gel. u. zwei- bis dreimal mit 10%ig. H_2SO_4 u. einmal mit W. durchgeschüttelt. Die hellgelbe Lsg. wird auf 25 ccm eingengt u. mit 100 ccm A. ausgefällt, wobei *Pentabenzoylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OH)(OCOC_6H_5)_5$, resultiert. Aus Bzl. große, durchsichtige Prismen vom F. 269°. L. in Chlf., Aceton, Essigäther, Eg. u. Bzl., unl. in W., Lg. u. Ä. Durch Einengen des Filtrates auf 50 ccm resultiert *Hexabenzoylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OCOC_6H_5)_6$. Aus h. A. mkr. Nadeln vom F. 258°. L. in Bzl., Eg. und Chlf., wl. in A. u. Ä., unl. in W. Durch Eingießen der Mutterlaugen in W. erhält man *Tetrabenzoylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OH)_2(OCOC_6H_5)_4$. Aus Chlf. u. A. weißes, amorphes Pulver vom F. 231°. — Durch analoge Behandlung mit Anisylchlorid resultiert ein Gemisch von *Hexa-* und *Pentaanisylcyclohexanhexol*. Durch Lösen des Gemisches in gleichen Teilen h. Chlf. + A. erhält man beim Abkühlen *Hexaanisylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OCOC_6H_4OCH_3)_6$. Kleine, weiße Prismen vom F. 225°, l. in Chlf., swl. in Aceton u. Essigäther, unl. in A., Ä., Bzl. u. in W. Optisch inaktiv. Aus den Mutterlaugen resultiert *Pentanisylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OH)(OCOC_6H_4OCH_3)_5$. Aus Chlf. + A. mkr. Nadeln vom F. 251°. L. in Chlf., wl. in Aceton, unl. in A., W. oder Ä. In analoger Weise resultiert mit Cinnamoylchlorid ein Gemisch von *Hexa-* und α - und β -*Pentacinnamoylcyclohexanhexol*. Durch Lösen des Gemisches in A. resultiert ein Gemisch der beiden erstgenannten Verb., die durch fraktionierte Krystallisation aus Chlf. + A. getrennt werden, aus den Mutterlaugen resultiert das β -*Pentacinnamoylderivat*. — *Hexacinnamoylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OCOC_2H_2C_6H_5)_6$. Aus Chlf. + A. Büschel kleiner Nadeln vom F. 199°. L. in Chlf. und Aceton, unl. in W., Ä., A. und Bzl. — α -*Pentacinnamoylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OH)(OCOC_2H_2C_6H_5)_5$. Aus Chlf. + A. mkr. Nadeln vom F. 271°. L. in Chlf. und Aceton, unl. in W., Ä., A. u. Bzl. Optisch inaktiv. — β -*Pentacinnamoylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OH)(OCOC_2H_2C_6H_5)_5$. Weißes, amorphes Pulver vom F. 125°. L. in Chlf., Bzl. u. in A., unl. in Methylalkohol, Ä. u. W. — Mit m-Nitrobenzoylchlorid resultiert in gleicher Weise ein Gemisch von *Hexa-* und *Penta-m-nitrobenzoylcyclohexanhexol*. Eine Trennung erfolgt durch Kochen mit A., wobei die Pentaverb. in Lsg. geht. — *Hexa-m-nitrobenzoylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OCOC_6H_4NO_2)_6$. Aus Essigäther kleine, glänzende Nadeln vom F. 217°. L. in Chlf. u. Aceton, wl. in Essigäther u. Bzl., unl. in W., Ä. u. A. — *Penta-m-nitrobenzoylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OH)(OCOC_6H_4NO_2)_5$. Aus Amylalkohol weißes Pulver vom F. 226°. L. in Chlf. und Aceton, unl. in A., W., Lg. und Ä.

Einw. von Chlorkohlensäureester auf Inosit. 2 g wasserfreies Inosit werden mit 10 g Chinolin u. 8 g Chlorkohlensäureester kalt vermischt u. bis zur völligen Lsg. erwärmt. Durch Extraktion des dunklen Sirups mit Chlf. u. Verdunsten des letzteren erhält man einen Sirup, der aus α - u. β -*Hexacetylcyclohexanhexol* besteht. Trennbar durch fraktionierte Krystallisation aus A., wobei zuerst die α -Verb. erhalten wird. Die Acetylverb. sind verschieden von dem durch direkte Acetylierung erhaltenen Hexacetylprod. α -*Hexacetylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OCOCH_3)_6$. Aus A. kleine, flache Prismen vom F. 212°. L. in Chlf., Bzl. und Eg., wl. in Ä. und Methylalkohol, unl. in W. Optisch inaktiv. — β -*Hexacetylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OCOCH_3)_6$. Aus A. mkr. Prismen vom F. 200°. L. in Ä., Bzl., Chlf. u. Eg., unl. in W. u. Lg. Beide Formen geben bei der Hydrolyse Inosit. Eine einmal konstatierte Umwandlung der α - in die β -Form konnte bei Wiederholung nicht wieder festgestellt werden. Durch Kochen von Inosit mit Essigsäureanhydrid ist *Hexacetylcyclohexanhexol* vom F. 216° erhalten worden. Aus Toluol monokline Prismen. Bei 200° sublimiert die Verb. Kp._{2,5} 234°. Durch Verseifung mit Alkali u. Ammoniak wird Inosit gebildet.

Alkylierung von Inosit. 10 g Inosit werden in 130 ccm 25%ig. NaOH erhitzt

und langsam 50 g Dimethylsulfat zugesetzt. Nach 24-stündigem Kochen wird mit H_2SO_4 neutralisiert, mit W. verd. u. mit überschüssigem $Ba(OH)_2$ gekocht. Nach dem Abkühlen und Filtrieren wird der Überschuß an $Ba(OH)_2$ mit CO_2 entfernt. Die hellgelbe Lsg. wird mit Eg. gekocht. Unangegriffenes Inosit wird als Pb-Salz ausgefällt. Die Pb-Salze im Filtrat werden mit H_2S zers. u. das erhaltene Filtrat eingengt. Der Sirup wird bei 100° im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Die harte, hygroskopische M. wird mit 100 ccm Essigsäureanhydrid mit wenig H_2SO_4 1 Stde. gekocht. Die dunkelrote, filtrierte Lsg. wird eingengt und der sirupöse Rückstand mit Chlf. extrahiert, nach dem Verdunsten des Chlf. löst man den Sirup in A. und kocht mit Tierkohle. Die alkoh. Lsg. wird zu einem hellgelben Sirup eingekocht und mit Ä. extrahiert, wodurch die Tetraacetylverb. ungelöst bleibt. Die äth. Lsg. ergibt die Pentaacetylverb. Aus den Mutterlaugen wird die Triacetylverb. erhalten. — *Pentacetylmethylcyclohexanhexol*, $C_6H_6OCH_3(OCOCH_3)_5$. Aus Ä. lange, weiße Nadeln vom F. 141° . L. in A., Bzl., Eg., Chlf. u. Essigäther. An der Luft werden $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O aufgenommen, die Verb. schm. bei 96° . Optisch inaktiv. — *Monomethylcyclohexanhexol*, $C_6H_6OCH_3(OH)_5$. B. durch Verseifung der vorstehenden Verb. Aus h. A. mkr. Nadeln vom F. 204° . L. in W., wl. in A., unl. in Ä. — *Tetracetyldimethylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OCH_3)_2(OCOCH_3)_4$. Aus A. kleine Prismen vom F. 223° . Über 300° unverändert sublimierbar. L. in Bzl., Chlf., A., Essigäther und Aceton, swl. in Ä., unl. in W. u. Lg. Durch Hydrolyse mit alkoh. $Ba(OH)_2$ entsteht wahrscheinlich Dimethylcyclohexanhexol. — *Triacetyldimethylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OCH_3)_3(OH)(OCOCH_3)_3$. Kp._{2,5} $212-213^\circ$. Sirup, l. in A., Aceton, Essigäther u. Eg., wl. in h. W. Gibt bei der Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ einen noch nicht identifizierten Sirup. — In analoger Weise resultiert mit Diäthylsulfat und nachherige Acetylierung ein Gemisch einer Pentaacetylverb. mit einer Tetraacetylverb. Trennbar durch Behandeln des resultierenden Sirups mit kochendem Ä. — *Pentacetyläthylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OC_2H_5)(OCOCH_3)_5$. Aus Ä. lange, weiße Nadeln vom F. 128° . L. in Chlf., A., Eg., Aceton u. Bzl. Optisch inaktiv. — *Tetracetyläthylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OC_2H_5)_2(OCOCH_3)_4$. Aus A. kleine Prismen vom F. 212° . Über 300° unzers. sublimierbar. L. in Bzl., Chlf., Aceton u. Essigäther, wl. in Ä., unl. in Lg. und W. Optisch inaktiv. — Durch Verseifen mit $Ba(OH)_2$ resultiert *Diäthylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OC_2H_5)_2(OH)_4$. Aus h. A. kleine, glänzende Prismen vom F. 212° . L. in W., unl. in Ä. und Bzl.

Derivate des Pinitis. Pinit wird aus den Wurzeln von „Pinus Lambertina“ hergestellt. Die Reinigung erfolgt durch Lösen von 100 g Rohpinit in 250 ccm W. und Dampfdest. Der zum Sirup eingengte Rückstand wird in warmem A. gelöst und die filtrierte Lsg. in Eis gestellt, und der Nd. aus h. A. umkrystallisiert. Ausbeute 71 g. Die Verb. gibt den SCHERER-Test. *Pinit*, *Monomethylcyclohexanhexol*, $C_6H_6OCH_3(OH)_5$. Aus Methylalkohol kleine, weiße Prismen von F. 186° , über 200° unzersetzt in Form kleiner farbloser Nadeln sublimierbar. Aus W. schwer krystallisierbar. Unl. in abs. A. und Ä. $[\alpha]_D^{25} = +65,3^\circ$ (0,6950 g Substanz in 100 ccm luftfreiem W.) — *Pentacetylmethylcyclohexanhexol*, $C_6H_6(OCH_3)(OCOCH_3)_5$ resultiert durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen von 3 g Pinit mit 15 g Acetylbromid. Aus 80%ig. A. Büschel kleiner Prismen. F. 98° . Unl. in W., ll. in A., Methylalkohol, Eg., Bzl., Ä., Chlf., Aceton und Essigäther. $[\alpha]_D^{20} = -9,67^\circ$. Durch Verseifung mit $Ba(OH)_2$ resultiert Pinit. — *Pentabenzoylmethylcyclohexanhexol*, $C_6H_6OCH_3(OCOC_6H_5)_5$. B. analog der vorsteh. Verb. Weißes, amorphes Pulver. F. 97° , l. in A., Methylalkohol, Bzl., Ä., Chlf. und Eg., unl. in W. und Lg. $[\alpha]_D^{20} = +32,3^\circ$. Mit $Ba(OH)_2$ verseift, resultiert Pinit. — *Pentanisylmethylcyclohexanhexol*, $C_6H_6OCH_3(OCOC_6H_4OCH_3)_5$. B. analog der Benzoylverb. in Ggw. von Chinolin. Aus A. lange, weiße Nadeln. F. 101° , l. in A., Methylalkohol, Eg., Chlf. und Bzl. Unl. in W. Optisch inaktiv. — *Pentacinnamoylcyclohexanhexol*,

$C_6H_5OCH_2(OCOC_2H_5C_6H_5)_2$. B. analog der vorst. Verb. Aus h. absol. A. weißes, amorphes Pulver. F. 105°, l. in Bzl., Chlf., Essigäther, Eg. und Aceton, wl. in A., unl. in W. und in Methylalkohol. $[\alpha]_D^{20} = +41,2^\circ$. — Durch Einw. von Nitriersäure resultiert aus Pinit ein weißer Sirup, l. in A., Methylalkohol, Essigäther, Amylacetat, Aceton, Ä., Bzl., Pyridin, Chlf., CS_2 , und Eg. Nicht krystallisierbar. Unl. in Lg. und W. Die Verb. schmeckt bitter, zersetzt sich beim Erhitzen und explodiert durch Schlag. — Durch Einw. von Acetylbromid auf Pinit entstehen Dibromester des Inosits, u. zwar ein Gemisch von α - u. β -Dibromtetracetylcyclohexanhexol, neben Dibromcyclohexantetrol. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1552 bis 1571. Juni. [12/4.] New York. Chem. Lab. of Columbia Univ. and the HARRIMAN Research Lab.)

STEINHORST.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Die quartären Salze des Hexamethylentetramins. I. Substituierte Benzylhalide und die von ihnen sich ableitenden Hexamethylentetraminiumsalze*. Durch Erhitzen von Hexamethylentetramin mit Verbb., die aliphatisch gebundenes Halogen enthalten, in Chloroformlsg. und Waschen des Reaktionsprod. mit Chlf. und Aceton wurden eine große Anzahl von Hexamethylentetraminiumsalzen dargestellt. Dieselben wurden, wenn reine Ausgangsmaterialien angewandt waren, in analysenreinem Zustand erhalten; unkrySTALLISIEREN ließen sie sich in der Regel nicht, da sie sich mit A. oder W. zersetzten und in anderen Agenzien meist unl. waren.

Die folgenden Verbb. wurden dargestellt: *o*-Methylbenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{14}H_{21}N_4Cl$, Platten, F. 202—204°, ll. in W., A. — *m*-Methylbenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{14}H_{21}N_4Cl$, F. 204—205° unter Zers., ll. in W. — *p*-Methylbenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{14}H_{21}N_4Cl$, Pulver, F. 186—198°, l. in A., Chlf., sll. in W. — *3,5*-Dimethylbenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{15}H_{23}N_4Cl$, F. 203—204° unter Zers., ll. in W., A., Chlf. — *o*-Xylylendiexamethylentetraminiumdichlorid, $C_{22}H_{32}N_8Cl_2$, Krystalle, Zers.-Punkt 162°, ll. in W. — *m*-Xylylendiexamethylentetraminiumdichlorid, $C_{20}H_{28}N_8Cl_2$, F. 180—186°, ll. in W. — *Mesityl*diexamethylentetraminiumdichlorid, $C_{21}H_{34}N_8Cl_2$, F. 188—191° unter Zers., ll. in W. — β -Naphthobenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{17}H_{21}N_4Cl$, F. 190—195°, ll. in W., l. in A. — *o*-Chlorbenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{13}H_{18}N_4Cl_2$, Plättchen, F. 201—203° unter Zers., ll. in W. — *p*-Chlorbenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{13}H_{18}N_4Cl_2$, Prismen, F. 202—205° unter Zers., sll. in W. — *o*-Brombenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{13}H_{18}N_4ClBr$, mkr. Krystalle, F. 183—186° unter Zers., l. in W. — *p*-Brombenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{13}H_{18}N_4ClBr$, mkr. Krystalle aus absol. A., F. 192° unter Zers., zwl. in W. — *p*-Jodbenzylhexamethylentetraminiumbromid, $C_{13}H_{18}N_4BrJ$, F. 181—182° unter Zers., swl. in W. — *o*-Cyanbenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{14}H_{18}N_5Cl$, mkr. Platten, F. 183° unter Zers., ll. in W. — *p*-Cyanbenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{14}H_{18}N_5Cl$, mkr. Platten, F. 193° unter Zers. — *o*-Nitrobenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{13}H_{18}O_2N_5Cl$, Krystalle, die sich bei 175—176° orange färben und bei 178—179° zers., ll. in W. — *m*-Nitrobenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{13}H_{18}O_2N_5Cl$, mkr. Prismen, F. 199 bis 202° unter Zers., ll. in W. — *p*-Nitrobenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{13}H_{18}O_2N_5Cl$, Krystalle, F. 173—174° unter Zers., ll. in W. — *2,4*-Dinitrobenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{13}H_{17}O_4N_6Cl$, hellgelbe, mkr. Platten, F. 178—179° unter Zers., wl. in W.

o-Acetaminobenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{15}H_{22}ON_5Cl$, Plättchen, F. 180 bis 182° unter Zers., ll. in W. — *p*-Acetaminobenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{15}H_{22}ON_5Cl$, mkr. Prismen, F. 175—177° unter Zers., ll. in W. — *2*-Acetoxy-*3,5*-dimethylbenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{17}H_{25}O_2N_4Cl$, F. 158°, ll. in W., A., Chlf. — *2*-Oxy-*3,5*-dibrombenzylhexamethylentetraminiumbromid, $C_{13}H_{17}ON_4Br_3$, kry-

stallinische M., F. 173—174°, wl. in W. — *2-Acetoxy-3,5-dibrombenzylhexamethylentetraminiumbromid*, $C_{15}H_{19}O_2N_4Br_3$, Krystalle, Zers.-Punkt 151—153°, wl. in W. — *4-Acetoxy-3,5-dibrombenzylhexamethylentetraminiumbromid*, $C_{15}H_{19}O_2N_4Br_3$, Krystalle, F. 184—185°, wl. in W. — *2-Acetoxy-3,5-dimethyl-4,6-dibrombenzylhexamethylentetraminiumbromid*, $C_{17}H_{23}O_2N_4Br_3$, F. 150—151°, wl. in W. — *2-Oxy-5-nitrobenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{13}H_{18}O_3N_5Cl$, hellgelbes Pulver, F. 210° unter Zers., wl. in W. — *3-Nitro-4-acetoxybenzylhexamethylentetraminiumjodid*, $C_{15}H_{20}O_4N_5J$, F. 159°, swl. in W. — *o-Methoxybenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{14}H_{21}ON_4Cl$, F. 201—202° unter Zers., ll. in W. — *p-Methoxybenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{14}H_{21}ON_4Cl$, F. 180—185° unter Zers., ll. in W. — *β -Methoxy- α -naphthobenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{18}H_{23}ON_4Cl$, F. 185—186° unter Zers., ll. in W. — *2-Methoxy-5-nitrobenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{14}H_{20}O_3N_5Cl$, F. 191 bis 195° unter Zers., ll. in W. — *3-Nitro-4-methoxybenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{14}H_{20}O_3N_5Cl$, farblose Substanz, F. 183—188°, wl. in W. — *o-Athoxybenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{15}H_{23}ON_4Cl$, mkr. Prismen, F. 188—191° unter Zers., ll. in W.

3,4-Methylendioxybenzylhexamethylentetraminiumchlorid, $C_{14}H_{19}O_3N_4Cl$, F. 203 bis 204° unter Zers., ll. in W. — *2,3-Dimethoxybenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{15}H_{23}O_2N_4Cl$, rhombische Krystalle, F. 200—201° unter Zers., ll. in W. — *3,4-Dimethoxybenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{15}H_{23}O_2N_4Cl$, Krystalle aus 95% ig. A. mit 1 Mol. H_2O , F. 159—165°, F. des krystallwasserfreien Salzes 187—188° unter Zers. — *2-Nitro-3,4-dimethoxybenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{15}H_{22}O_4N_5Cl$, Blättchen, F. 187—189° unter Zers., l. in W. — *3-Methoxy-4-äthoxybenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{16}H_{25}O_2N_4Cl$, F. 178—181° unter Zers., ll. in W. — *3-Carboxy-4-oxybenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{14}H_{19}O_3N_4Cl$, mkr. Platten, F. 188—190° unter Zers., zl. in W. — *3-Carbomethoxy-4-oxybenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{15}H_{21}O_3N_4Cl$, F. 191° unter Zers. — *2-Oxy-3-carboxy-5-methylbenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{15}H_{21}O_3N_4Cl$, hellgelbes Pulver, F. 179—181° unter Zers., wl. in W. — *2-Oxy-3-carbomethoxy-naphthobenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{19}H_{23}O_3N_4Cl$, mkr., gelbliche Krystalle, Zers.-Punkt 195—198°, zl. in W. — *2-Methoxy-5-carboxybenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{15}H_{21}O_3N_4Cl$, F. 204—205° unter Zers., ll. in W. — *2-Methoxy-5-carbomethoxybenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{16}H_{23}O_3N_4Cl$, F. 208° unter Zers., ll. in W. — *3-Aldehydo-4-oxybenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{14}H_{19}O_3N_4Cl$, mkr. gelbliche Krystalle, Zers.-Punkt 194°, zwl. in W. — *2-Oxy-3-methoxy-5-aldehydobenzylhexamethylentetraminiumchlorid*, $C_{15}H_{21}O_3N_4Cl$, blaßbraune, mkr. Krystalle aus absol. A., F. 163 bis 164° unter Zers., zwl. in W.

Die folgenden, als Ausgangsmaterialien oder als Zwischenprodd. bei Darst. der vorstehend beschriebenen Verbb. dienenden substituierten Benzylalkohole und Benzylhalide sind neu oder nach neuen Verff. bereitet worden. *o-Brombenzylchlorid*, C_7H_6ClBr , durch Einleiten von Cl in sd. o-Bromtoluol; Kp.₂₀ 124—126°. — *3-Nitro-4-oxybenzylpiperidin*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$, durch Kochen von 3-Nitro-4-oxybenzylchlorid mit Piperidin in alkoh. Lsg.; orangebraune Nadeln aus A., F. 141—143°. — *3-Nitro-4-acetoxybenzylpiperidinchlorhydrat*, $C_{14}H_{18}O_4N_2 \cdot HCl$, durch Acetylieren letztgenannter Verb.; gelbliche Plättchen, aus Acetonlsg. durch Ä. fällbar, F. 178 bis 179°, ll. in W., A. — *3-Amino-4-oxybenzylpiperidindichlorhydrat*, $C_{12}H_{18}ON_2 \cdot 2HCl$, aus der Nitroverb. durch Reduktion mit $SnCl_2 + HCl$; hexagonale Platten, aus alkoh. Lsg. durch Ä. fällbar, Zers.-Punkt 135—180°. — *2-Acetoxy-3,5-dimethylbenzylchlorid*, $C_{11}H_{18}O_2Cl$, durch Acetylieren von 2-Oxy-3,5-dimethylbenzylchlorid; Krystalle aus Lg., F. 37,5—38°, Kp.₁₂ 160—170°. — *3-Nitro-4-acetoxybenzylchlorid*, $C_9H_8O_4NCl$, durch Acetylieren von 3-Nitro-4-oxybenzylchlorid; gelbliche Blättchen aus 85% ig. A., F. 59,5—60°, ll. in Ä., Bzl. — *3-Nitro-4-acetoxybenzyljodid*, $C_9H_8O_4NJ$,

aus vorgenannter Verb. durch Behandlung mit NaJ in Acetonlsg.; fast farblose Nadeln aus 85%ig. A., F. 65,5—68°, l. in Ä., ll. in Bzl., Chlf. — *3-Nitro-6-acetoxybenzylchlorid*, $C_6H_5O_4NCl$, durch Acetylieren von 3-Nitro-6-oxybenzylchlorid; farblose Plättchen aus 95%ig. A., die 1 Mol. C_2H_5OH enthalten, F. 55—83°. — *β -Methoxy- α -naphthobenzylalkohol*, $C_{12}H_{12}O_2$, durch Behandlung von *β -Methoxy- α -naphthobenzylamin* mit $NaNO_2$ -Lsg. und Essigsäure; farblose Blättchen aus W., F. 100—101°. — *β -Methoxy- α -naphthobenzylchlorid*, $C_{12}H_{11}OCl$, aus vorgenannter Verb. durch Behandlung mit HCl-Gas in Benzollsg.; feste Masse.

2-Methoxy-5-nitrobenzylalkohol, $C_8H_9O_4N$, aus 2-Methoxy-5-nitrobenzaldehyd durch Behandlung mit methylalkoh. NaOH; strohfarbige Nadeln aus absol. A., F. 124—125°, ll. in Aceton, wl. in A. — *2-Methoxy-5-nitrobenzylchlorid*, $C_8H_9O_3NCl$, durch Kochen letztgenannter Verb. mit konz. HCl; strohfarbige Prismen aus absol. A., F. 80,5—81°, ll. in Bzl., l. in Ä. — *3-Nitro-4-methoxybenzylalkohol*, $C_8H_9O_4N$, aus 3-Nitroanisaldehyd durch Behandlung mit methylalkoh. NaOH; gelbe Nadeln aus Ä., F. 59—60,5°. — *3-Nitro-4-methoxybenzylchlorid*, $C_8H_9O_3NCl$, aus dem Alkohol durch Kochen mit konz. HCl; Krystalle aus CCl_4 , F. 86°, l. in Ä., wl. in A. — *2,3-Dimethoxybenzylchlorid*, $C_9H_{11}O_2Cl$, Nadeln aus absol. A., F. 69—70,5°. — *2,4-Dimethoxybenzylalkohol*, $C_9H_{11}O_3$, aus Resorcyaldehyddimethyläther durch Erhitzen mit alkoh. KOH; Kp.₁₀ 177—179°, l. in h. W. — *2-Nitro-3,4-dimethoxybenzylalkohol*, aus 2-Nitroveratraldehyd durch Behandlung mit alkoh. KOH. — *2-Nitro-3,4-dimethoxybenzylchlorid*, aus dem Alkohol durch Kochen mit konz. HCl. — *3-Methoxy-4-äthoxybenzylalkohol*, aus Äthylvanillin durch Kochen mit alkoh. KOH; Krystalle, Kp.₈ 185—187°. — *3-Methoxy-4-äthoxybenzylchlorid*, $C_{10}H_{13}O_2Cl$, aus dem Alkohol durch Sättigen mit HCl in Benzollsg.; Nadeln aus Ä., F. 42—42,5°, Kp._{0,8} 127°, ll. in organ. Lösungsmitteln. — *2-Oxy-3-carbomethoxynaphthobenzylchlorid*, $C_{13}H_{11}O_3Cl$, aus *β -Oxynaphthoesäuremethylester* (gelbliche Prismen aus CH_3OH , F. 73,5—74°); fast farblose Nadeln aus Toluol, F. 164,5—166°, ll. in Chlf., wl. in Ä. — *p-Nitrobenzylpyridiniumchlorid*, $C_{12}H_{11}O_2N_2Cl$, das zu Vergleichszwecken dargestellt wurde, bildet fast farblose Prismen, die bei 204—207° zu einer roten Fl. schm. (Journ. of Biol. Chem. 20. 659—83. April. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Walter A. Jacobs und Michael Heidelberger, *Die quartären Salze des Hexamethylentetramins. II. Monohalogenacetylbenzylamine und ihre Hexamethylentetraminiumsalze*. Es wurden eine Reihe von Chlor- und Jodacetylbenzylaminen dargestellt; durch Erhitzen derselben mit Hexamethylentetramin in Chloroformlsg. wurden die entsprechenden Hexamethylentetraminiumsalze bereitet. — Die folgenden Verbb. wurden erhalten: *Chloracetylbenzylamin*, $C_6H_{10}ONCl$, aus Chloracetylchlorid u. Benzylamin in Ggw. von KOH; Krystalle aus Bzl., F. 94°, ll. in Aceton, zl. in Ä. — *Chloracetylbenzylaminhexamethylentetramin*, $C_{15}H_{22}ON_5Cl$, mkr. Rhomben, F. 168—169°, ll. in W., A. — *Chloracetyl-o-methylbenzylamin*, $C_{10}H_{12}ONCl$, aus Chloracetylchlorid, o-Methylbenzylamin und KOH; Nadeln aus absol. A., F. 107,5 bis 108°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer W. u. Lg. — *Chloracetyl-o-methylbenzylaminhexamethylentetramin*, $C_{16}H_{24}ON_5Cl$, F. 152°, l. in W. — *p-Acetaminojodacetylbenzylamin*, $C_{11}H_{15}O_2N_2J$, aus p-Acetaminochloracetylbenzylamin und NaJ in absol. A.; Nadeln aus absol. A., F. 205—206° unter Zers., wl. in k. Lösungsmitteln. — *p-Acetaminojodacetylbenzylaminhexamethylentetramin*, $C_{17}H_{25}O_2N_6J$, farblose Nadeln, F. 165—166° unter Zers., wl. in W. — *1-Methyl-2-acetaminochloracetylbenzylamin*, $C_{12}H_{15}O_2N_2Cl$, aus o-Acettoluid in H_2SO_4 u. Oxymethylechloracetamid, $CH_2OH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$; Krystalle aus 85%ig. A., F. 212,5—214°, zl. in h. Eg. — *1-Methyl-4-acetaminochloracetylbenzylamin*, $C_{12}H_{15}O_2N_2Cl$, aus p-Acettoluid und Oxymethylchloracetamid; Krystalle aus absol. A., die bei 164—167° unvollständig schm., dann

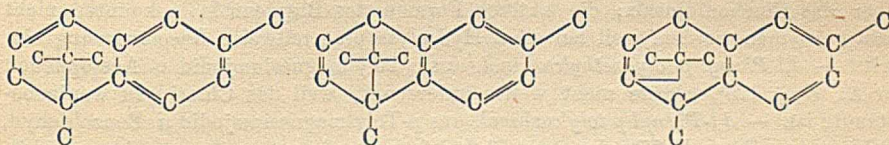
wieder erstarren und bei 180—182° von neuem schm. — *1-Methyl-4-acetaminochloracetylbenzylaminhexamethylentetramin*, $C_{18}H_{27}O_3N_6Cl$, F. 197—200°.

β -*Acetoxy- α -chloracetylnaphthobenzylamin*, $C_{15}H_{14}O_3NCl$, durch Acetylieren von β -*Oxy- α -chloracetylnaphthobenzylamin*; Nadeln aus absol. A., F. 169—170°, ll. in Chlf., wl. in k. Essigester. — β -*Acetoxy- α -chloracetylnaphthobenzylaminhexamethylentetramin*, $C_{21}H_{26}O_3N_6Cl$, krystallinische M., aus alkoh. Lsg. durch Ä. fällbar, F. 175—176°, ll. in W. — β -*Acetoxy- α -jodacetylnaphthobenzylamin*, $C_{15}H_{14}O_3NJ$, aus der Cl-Verb. und NaJ in Aceton; Nadeln aus absol. A., F. 188—190°, wl. in k. A., zl. in Ä. — β -*Acetoxy- α -jodacetylnaphthobenzylaminhexamethylentetramin*, $C_{21}H_{26}O_3N_6J$, F. 184—187° unter Zers., swl. in W. — *2-Acetoxy-5-nitrochloracetylbenzylamin*, $C_{11}H_{11}O_5N_2Cl$, durch Acetylieren von *2-Oxy-5-nitrochloracetylbenzylamin*; farblose Nadeln aus absol. A., F. 97,5—98°, ll. in Ä. — β -*Methoxy- α -chloracetylnaphthobenzylaminhexamethylentetramin*, $C_{20}H_{26}O_2N_6Cl$, Krystalle, die 1 Mol. $CHCl_3$ enthalten, F. 122,5—125° unter Zers.; F. des $CHCl_3$ -freien Salzes 112—120°. — *2-Methoxy-5-nitrochloracetylbenzylamin*, $C_{10}H_{11}O_4N_2Cl$, aus *2-Oxy-5-nitrochloracetylbenzylamin* und Dimethylsulfat; gelbliche Prismen aus Chlf., F. 121°. — *1-Acetamino-4-äthoxychloracetylbenzylaminhexamethylentetramin*, $C_{19}H_{29}O_3N_6Cl$, F. 169 bis 170° unter Zers., ll. in k. W., A. — *1,2-Diacetoxychloracetylbenzylamin*, $C_{13}H_{14}O_5NCl$, durch Acetylieren von *1,2-Dioxychloracetylbenzylamin*; Krystalle aus A., F. 87°, ll. in Chlf. — *1,2-Diacetoxychloracetylbenzylaminhexamethylentetramin*, $C_{19}H_{26}O_5N_6Cl$, F. 174° unter Zers., ll. in W. — *1,2-Dimethoxychloracetylbenzylamin*, $C_{11}H_{14}O_3NCl$, aus *1,2-Dioxychloracetylbenzylamin* und Dimethylsulfat; Nadeln aus absol. A., F. 117—117,5°, l. in Chlf. — *1,2-Dimethoxychloracetylbenzylaminhexamethylentetramin*, $C_{17}H_{26}O_3N_6Cl$, F. 160—161° unter Zers., ll. in W.

m-Chloracetaminomethylbenzoesäureäthylesterhexamethylentetramin, $C_{18}H_{26}O_3N_6Cl$, Krystalle aus Aceton, F. 122—124°, ll. in A., W. — *m-Jodacetaminomethylbenzoesäureäthylester*, $C_{13}H_{14}O_3NJ$, aus der entsprechenden Cl-Verb. und NaJ in Aceton; Nadeln aus A., F. 116—116,5°, wl. in Ä., ll. in Chlf. — *m-Chloracetaminomethylbenzoylchlorid*, $C_{10}H_9O_2NCl_2$, aus *m-Chloracetaminomethylbenzoesäure* und PCl_5 in Toluol; grünlche Prismen aus Toluol, F. 78—79°. — *m-Chloracetaminomethylbenzoesäureäthylaminoäthylester*, $C_{16}H_{23}O_3N_2Cl$, aus vorgenanntem Chlorid und Diäthylaminoäthanol in Pyridin; Platten aus Lg., F. 69—70,5°. — *m-Chloracetaminomethylbenzoesäureäthylaminoäthylesterhexamethylentetramin*, $C_{22}H_{35}O_3N_6Cl$, hygroskopische Krystalle, F. 125—130°, ll. in W., A., Chlf. — *m-Chloracetaminomethylbenzamid*, $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$, aus *m-Chloracetaminomethylbenzoylchlorid* in Chlf. und konz. wss. NH_3 ; Krystalle aus Amylalkohol, F. 171—172,5°. — *m-Chloracetaminomethylbenzamidhexamethylentetramin*, $C_{18}H_{23}O_2N_6Cl$, F. 183° unter Zers., ll. in W. (Journ. of Biol. Chem. 20. 685—94. April. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Alfred E. Sherndal, *Azulen, ein blauer Kohlenwasserstoff*. Teil II. (Teil I: Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 167; C. 1915. I. 1262.) *Azulenpikrat* resultiert als reine Additionsverb. aus 1 g Pikrinsäure in 20 ccm A. und 1 g *Azulen* in 5 ccm A. in Form kurzer, glänzender, jetschwarzer Krystalle, F. 118°; ll. in A., Aceton und Ä. mit grüner Farbe, in Essigäther und Bzl. mit blauer Farbe, mit W. und schwachen Alkalien tritt leicht Zers. ein. — Der Farbton von 0,064 g reinem *Azulen* im Liter Bzl. entspricht dem Farbton von 0,24 g $CuSO_4$ im Liter ammoniakal. W. Das Pikrat des künstlichen blauen KW-stoffes aus Gurjunbalsamöl (SEMMLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2252; C. 1914. II. 775) hat den F. 122°. — Durch Reduktion des *Azulens* resultiert ein tricyclisches Dihydrosesquiterpen, $C_{15}H_{26}$. 2,552 g *Azulen* in 50 ccm 50%ig. A. absorbieren bei Ggw. von 0,2 g kolloidalem Palladium ca. 1200 ccm H_2 , Theorie für H_3 : 1146 ccm. Es werden durch Wasserdampfdest. 2,5 ccm eines sehr schwachgrün gefärbten Öles erhalten D_{20}^{25} 0,8935, n_D^{20} = 1,490,

$\alpha_D = \pm 0^\circ$. Unl. in 63%ig. H_2SO_4 , mit Eg, die wenig H_2SO_4 enthält, tritt intensive Blaufärbung ein, desgleichen mit Brom in Eg. Wahrscheinlich ist das erhaltene Reduktionsprod. identisch mit Dihydro- α -gurjunen (vgl. SEMMLER, JAKUBOWITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1141; C. 1914. I. 1942). Aus den bisherigen Resultaten kann folgendes geschlossen werden: Azulen steht zu den Sesquiterpenen in bezug auf die Struktur in naher Beziehung, was aus der B. aus Gurjunen und dem Reduktionsprod. zu schließen ist. Es ist tricyclisch und enthält vier Äthylenbindungen. Es besitzt einen aromatischen Kern, was aus der leichten B. des Pikrates folgt. Da mit Na in A. keine Reduktion eintritt, besitzt die Verb. keine hydroaromatischen konjugierten Doppelbindungen. Wahrscheinlich liegt eine isomere Verb. der Naphthalin homologen $C_{10}H_8 \cdot C_6H_{10}$ vor. Wegen der intensiven Färbung muß eine eigenartige Anordnung der Doppelbindungen vorhanden sein. Unter Zugrundelegung der SEMMLERSchen Typen kommt Vf. für Azulen zu einer der folgenden Formulierungen, die aber rein theoretischer Natur sind.



(Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1537—44. Juni. [24/3.] Bayonne, N. J. Lab. of the Dodge und Olcott Co.)

STEINHORST.

Julius Berend Cohen, Joseph Marshall und Herbert Ernest Woodman, *Die Lage der Bindungen des fünfwertigen Stickstoffatoms*. Teil I. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 97. 328; C. 1910. I. 1521.) Stellt man eine quartäre NH_4 -Verb. der Form $NR_3R'X$, wobei R' ein aktives Radikal sein soll, auf zwei verschiedenen Wegen dar, nämlich aus $NR_3 + R'X$ oder $NR_2R' + RX$, so würde ein Unterschied in der Drehung der beiden Prodd. zugunsten der WILLGERODTSchen Auffassung sprechen, nach welcher N^V eine dreiseitige Doppelpyramide ist, weil dann das vierte Radikal eine andere Lage als die drei übrigen haben müßte. Der Vers. mit 1- γ -Phenylbutyltriäthylammoniumbromid ergibt aber Prodd. mit praktisch gleicher Drehung, was mit der BISCHOFFSchen Auffassung des N^V als einer vierseitigen Pyramide übereinstimmt. Eine weitere Möglichkeit, zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, liegt in der Darst. einer Verb. $NR_2R'R''X$, in welcher R' und R'' zwei enantiomorphe Radikale sind, da die NH_4 -Verb. nach der WILLGERODTSchen Formel aktiv, nach der BISCHOFFSchen aber durch innere Ausgleichung inaktiv sein müßte. Der entscheidende Vers. konnte aber nicht durchgeführt werden, weil ein passendes Paar R' u. R'' noch nicht zur Verfügung stand. Daß enantiomorphe Radikale in symm. Stellung eine inaktive Verb. geben, zeigt das Bernsteinsäurebornylamid mit je einer *d*- und *l*-Bornylgruppe; eine kleine Störung der Symmetrie führt, wie das Beispiel des entsprechenden Derivates der Methylbernsteinsäure lehrt, zu optischer Aktivität.

Experimentelles. *Bernstein-d-bornylamidssäuremethylester*, $C_{15}H_{25}O_3N = CH_3O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$, aus dem mittels PCl_5 aus dem sauren Bernstein säuremethylester dargestellten Chlorid u. d-Bornylamin in Ä., rechtwinklige Tafeln aus PAe., F. 80—81°, $[\alpha]_D^{20} = -32,4^\circ$ (0,7304 g in 25 ccm A.). — *symm. Bernstein säure-d-bornyl-l-bornylamid*, $C_{24}H_{40}O_2N_2$, aus Bernstein-d-bornylamidssäuremethylester und l-Bornylamin in PAe. bei 170° in 4 Stdn., Nadeln aus A., F. 242—243°, opt. inaktiv. — *symm. Bernsteinsäuredi-d-bornylamid*, aus Bernstein-d-bornylamidssäuremethylester u. d-Bornylamin beim Erhitzen, Nadeln aus A., F. 231—232°, $[\alpha]_D^{20} = -37,2^\circ$ (0,7102 g in 25 ccm A.); gibt mit einer gleichen Menge *symm. Bernstein-*

säure*l*-bornylamid die rac. Verb., Nadeln aus A., F. 245—246°. — β -Methylbernsteini*l*-bornylamidssäuremethylester, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{17}$, aus dem Chlorid des sauren β -Methylbernsteinsäuremethylesters und *l*-Bornylamin, krystallisiert langsam, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +17,9^\circ$, liefert beim Erhitzen mit *d*-Bornylamin *symm. Methylbernsteinsäurel*-bornyl-*d*-bornylamid, $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{N}_2 = 1\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot d\text{-C}_{10}\text{H}_{17}$, Nadeln aus Essigester, F. 229—230°, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -3,4^\circ$ (0,4012 g in 25 ccm A.)

Die Spaltung des *d,l*-sek-Butylcarbinols durch Krystallisation der Salze des sauren Phthalsäureesters mit aktiven Basen gelang nicht, da die Salze schlecht krystallisieren oder dissoziieren. Der beim Erhitzen von Amylalkohol mit 3-Nitrophthalsäureanhydrid entstehende α -saure 3-Nitrophthalsäure-*d,l*-sek-butylcarbinylester, Krystalle aus Bzl., F. 156—158°, gibt beim Krystallisieren des Brucinsalzes aus verd. A. das Brucinsalz des *l*-Esters, F. 105°, woraus der *l*-Ester, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -2,67^\circ$ (1,0274 g in 25 ccm A.) erhalten wurde; den *d*-Ester, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +2,65^\circ$, erhält man über das Cinchonidinsalz; die aktiven Formen des Butylcarbinols konnten nicht rein gewonnen werden, weil bei alkal. Hydrolyse eine teilweise Racemisierung eintritt. — *d,l*-Phenyl-*p*-tolylmethylcarbinol, aus *p*-Tolylmagnesiumjodid u. Acetophenon in Ä., Kp.₂₈ 175°, wurde nicht weiter untersucht, weil das Chlorid zu wenig beständig ist. — *d,l*-Phenyl-*p*-tolylcarbinol, aus *p*-Tolylmagnesiumjodid u. Benzaldehyd, Prismen aus PAe., F. 57°; der saure Phthalsäureester konnte nicht gespalten werden. — *d,l*-Phenyl-*p*-tolylmethylamin, aus Phenyl-*p*-tolylketoxim, Na und sd. A.; Hydrochlorid, Nadeln aus verd. HCl, F. 260°; beim Krystallisieren des Bromcampher-sulfonats aus verd. A. erhält man das Salz einer aktiven Form, F. 208°, deren Hydrochlorid, F. 252—254°, mit NaNO_2 *l*-Phenyl-*p*-tolylcarbinol, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -1,4^\circ$ (2,226 in 25 ccm A.) liefert, woraus ein unbeständiges u. inaktives Jodid erhalten wurde.

β -Phenyläthylmalonsäureäthylester, aus 2 Mol. Malonester u. je 1 Mol. Natriumäthylat in A. und β -Phenyläthylbromid beim Kochen, Kp.₁₂ 163—167°; verwendet man nur 1 Mol. Malonester, so entstehen erhebliche Mengen *Di*- β -phenyläthylmalonsäureäthylester, der bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH *Di*- β -phenyläthylmalonsäure, Prismen aus Bzl., F. 194—195°, liefert, die oberhalb F. in CO_2 und *Di*- β -phenyläthyllessigsäure, F. 85—86°, zerfällt. Cyanessigester verhält sich wie Malonester, doch ist die Hydrolyse schwieriger. — *Di*- β -phenyläthylcyanessigsäureäthylester, Kp.₂₀ 220°, gibt bei der Hydrolyse *Di*- β -phenyläthylcyanessigsäure, F. 191°, die beim Erhitzen in CO_2 und *Di*- β -phenyläthylacetnitril, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}$, Nadeln aus verd. A., F. 89—90°, zerfällt. — β -Phenyläthylmalonsäure, Blättchen aus W., F. 144°, zerfällt bei 180° in CO_2 und β -Phenylbuttersäure, Kp.₁₈ 162°, erstarrt in der Kälte. — β -Phenylbuttersäuremethylester, Fl., Kp.₁₈ 115—118°. — β -Phenylbuttersäurechlorid, aus der S. und PCl_5 , Kp.₁₇ 113—115° (geringe Zers.), gibt mit NH_3 in Ä. β -Phenylbuttersäureamid, Tafeln aus PAe., F. 105°, ll. in h. W., das auch aus dem NH_4 -Salz bei 180° entsteht. — β -Phenylpropylamin aus 20 g γ -Phenylbuttersäureamid und 30 g Br in einer Lsg. von 60 g KOH in 1 l W. bei 1-stdg. Erhitzen, Fl., Kp.₂₈ 100°; das Prod. mit Phenylcarbamid bildet Blättchen aus A., F. 153°; da die schließlich erhaltene Menge β -Phenylpropylalkohol nur gering war, wurde β -Phenylpropionaldehyd reduziert.

Bei Einw. von wss. NaHSO_3 auf α,α -Phenylmethyläthylendioxyd (TIFFENEAU, Ann. Chim. [8] 10. 176; C. 1907. I. 1200) wird nur etwa $\frac{1}{3}$ davon in β -Phenylpropionaldehyd übergeführt; der Rest wird anscheinend in dimolekulares Phenylmethyläthylendioxyd, gelbliche Fl., Kp.₂₈ 220°, verwandelt, das aber bei 6-stdg. Erhitzen mit sehr verd. HCl auf 180° ebenfalls β -Phenylpropionaldehyd liefert; am besten mischt man das monomolekulare Äthylendioxyd mit verd. HCl, destilliert den entstandenen Aldehyd mit Dampf, kocht das dimolekulare Oxyd mehrere Stunden

mit verd. HCl, destilliert wieder mit Dampf usw. — *Essigsäure-β-phenylpropylester*, aus β-Phenylpropionaldehyd bei mehrstdg. Kochen mit Zn und Eg., Fl., Kp.₁₄ 125°; gibt bei der Hydrolyse mit wss. KOH *d,l-β-Phenylpropylalkohol*, Fl., Kp.₁₄ 114°; *Benzoylderivat*, Fl., Kp.₁₅ 218—220°; *p-Nitrobenzoylderivat*, C₁₆H₁₅O₄N, Tafeln aus A., F. 65°; *Phenylthiourethan*, Nadeln, F. 156°. — *Saurer Phthalsäure-β-phenylpropylester*, rhombische Prismen aus CS₂, F. 79°, konnte mit Brucin nicht gespalten werden. — *Saurer 3-Nitrophthalsäure-d,l-β-phenylpropylester*, aus *d,l-β-Phenylpropylalkohol* und 3-Nitrophthalsäureanhydrid bei 130° in 5 Stdn., Tafeln aus verd. A., F. 147°; liefert beim Krystallisieren des Brucinsalzes das *Brucinsalz des d-Esters*, Nadeln aus A., F. 127—129°, woraus man den *d-Ester*, Krystalle aus A., F. 142—143°, $[\alpha]_D^{20} = +16,25^\circ$ (1,2058 g in 25 ccm A.) erhält; mittels Cinchonin u. dann Cinchonidin läßt sich der *l-Ester*, $[\alpha]_D^{20} = -16,3^\circ$ (1,0052 g in 25 ccm A.) isolieren. — *d-β-Phenylpropylalkohol*, aus dem sauren 3-Nitrophthalsäureester beim Erwärmen mit 10% ig. wss. KOH, D. 1,0049, $[\alpha]_D^{20} = +15,25^\circ$. — *l-β-Phenylpropylalkohol*, D. 1,0048, $[\alpha]_D^{20} = -15,16^\circ$. — *d-β-Phenylpropylbromid*, aus dem A. und PBr₃, Fl., Kp.₁₈ 106—108°, D. 1,3155, $[\alpha]_D^{20} = +15,6^\circ$. — *l-β-Phenylpropylbromid*, $[\alpha]_D^{20} = -15,6^\circ$. — *l-β-Phenylpropyldiäthylamin*, aus *d-β-Phenylpropylbromid* und Diäthylamin bei 150° in 8 Stdn., Kp.₂₀ 124—125°, D. 0,8900, $[\alpha]_D^{20} = -34,4^\circ$. Hydrochlorid, sehr hygroskopische Prismen aus A. + Ä.; Hydrobromid, C₁₈H₂₁N·HBr, Nadeln aus A., F. 135—136°; die Base vereinigt sich nicht mit dem l-Bromid, erhitzt man beide auf 100°, so wird HBr abgespalten.

d,l-γ-Phenylbutylalkohol, aus β-Phenylbuttersäuremethylester in sd. Amylalkohol und Na, Kp.₃₃ 138—140°. — Beim Krystallisieren des Strychninsalzes des sauren 3-Nitrophthalsäureesters aus A. erhält man das *Strychninsalz des l-Esters*, rhombische Prismen aus A., F. 142°; *l-Ester*, F. 95—96°, $[\alpha]_D^{20} = -56,1^\circ$ (1,0334 g in 25 ccm A.). — *l-γ-Phenylbutylalkohol*, D.²⁰ 0,9888, $[\alpha]_D^{20} = -35,2^\circ$. — *l-γ-Phenylbutylbromid*, Kp._{16,5} 120°, D.²⁰ 1,2626, $[\alpha]_D^{20} = -72,8^\circ$. — *l-γ-Phenylbutyldiäthylamin*, aus dem Bromid und Diäthylamin bei 40—50° in mehreren Stdn., Kp.₃₃ 152°, D.²⁰ 0,8896, $[\alpha]_D^{20} = -27,75^\circ$. — *l-γ-Phenylbutyltriäthylammoniumbromid*, C₁₆H₂₃NBr, aus *l-γ-Phenylbutylbromid* und Triäthylamin bei 40—50°, sehr hygroskopische Nadeln aus A. + Ä., $[\alpha]_D^{20} = -7,0^\circ$ (0,09 g in 25 ccm A.), entsteht aus *l-γ-Phenylbutyldiäthylamin* und C₂H₅Br; ebenso wurde das Jodid, C₁₆H₂₃NJ, Nadeln aus A. + Ä., F. 110°, erhalten. — *d-γ-Phenylbutylalkohol* konnte noch nicht rein dargestellt werden. (Journ. Chem. Soc. London 107. 887—902. Juni. [11/5.] Leeds. Univ.)

FRANZ.

Lydia Monti, *Über die Konstitution des durch Einwirkung des Lichtes erhaltenen Triphenylaminoäthylalkohols*. (Gazz. chim. ital. 45. I. 359—61. 18/4. [10/2.] — C. 1915. I. 998.)

POSNER.

H. C. Biddle und C. W. Porter, *Temperaturkoeffizienten und die Wirkungen von Säuren, Basen und Salzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Triphenylmethanfarbstoffe*. (Vgl. BIDDLE, Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 85; C. 1914. I. 789.) Der Temperaturkoeffizient für die Umwandlung eines *Triphenylmethancarbinols* in die chinoide Form, in Ggw. einer S. ist unabhängig von der S-Konzentration und zwischen 25 u. 40° auch von der Temp. Für *Krystallviolett* beträgt die Vergrößerung der Umwandlungsgeschwindigkeit für je 5° 66%. Änderungen der gleichen Größe sind für Diaminderivate gefunden, doch sind in diesem Falle nicht so eingehende Verss. angestellt. Der Temperaturkoeffizient für das Verbleichen eines *Triphenylmethanfarbstoffes* in Ggw. von Alkali ist unabhängig von der Basenkonzentration und der Temp. (zwischen 25 u. 40°). Für *Krystallviolett* beträgt die Vergrößerung der Geschwindigkeit 43% für 5 Grade. Für alle S-Konzentrationen unter 0,024-n.

ist die Geschwindigkeit der Farbentw. für Krystallviolett eine umgekehrte Funktion der Wasserstoffionenkonzentration. Für alle S.-Konzentrationen über genanntem Wert ist die Geschwindigkeit eine direkte Funktion der Wasserstoffionenkonzentration. Das Verhältnis des Verbleichens von Triphenylmethanfarbstoffen stellt eine direkte Funktion der Konzentration des Hydroxylions dar, im Falle der basischen Farbstoffe, z. B. des Krystallvioletts, ist es genau proportional der Konzentration. Neutrale Salze verzögern das Verbleichen und verzögern auch das Verbleichen der Farbenentw. bei allen basischen Triphenylmethanfarbstoffen und beschleunigen das Verbleichen bei sauren Farbstoffen. Alle einwertigen neutralen Salze in äquivalenten Konzentrationen sind gleich wirksam bei der Änderung des katalytischen Einflusses auf die S. oder Base. Sie verhalten sich gleich SS. in der Wrkg. auf basische Farbstoffe und gleich Basen in ihrem Einfluß auf saure Farbstoffe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1571—89. Juni. [15/4.] Berkeley. Univ. of California. Dep. of Chem.)

STEINHORST.

Mario Betti und Pasquale Poccianti, *Über die Oxime des α -Naphthylphenylketons*. (Gazz. chim. ital. 45. I. 372—79. 18/4. [10/2.]. — C. 1914. II. 383.) POSNER.

David Fraser Harris und Henry Jermain Maude Creighton, *Spektroskopische Untersuchung der Reduktion von Hämoglobin durch Gewebereduktase*. Es wurde die Reduktion des Oxyhämoglobins zu Hämoglobin durch die in der Leber und anderen Organen enthaltene Reduktase spektroskopisch in der Weise untersucht, daß man Preßsaft aus Leber, Muskel, Niere, Magen, Pankreas u. Hirn von Säugetieren, Vögeln, Amphibien und Fischen auf eine Blutsg. von demselben oder von einem anderen Tier bei 40° einwirken ließ u. beobachtete, innerhalb welcher Zeit die beiden Bänder des Oxyhämoglobins durch das eine Band des völlig reduzierten Hämoglobins ersetzt wurden. Die Verss. lehren, daß der Lebersaft bei allen Tieren die stärkste reduzierende Fähigkeit besitzt, u. zwar erwies sich der der Taube als der kräftigste. Eine Spezifität zwischen Reduktase und Oxyhämoglobin besteht nicht; vielmehr vermag die Reduktase eines Tieres auch das Blut eines beliebigen fremden Tieres zu reduzieren. Mit steigender Temp. nahm die Geschwindigkeit der Reduktion zu. — Vermutlich spielt die Reduktase die Hauptrolle bei der Dissoziation des O aus dem Oxyhämoglobin in den Geweben. (Journ. of Biol. Chem. 20. 179—201. März. Halifax u. Swarthmore.)

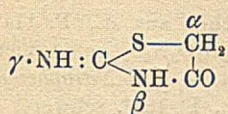
HENLE.

H. Beckurts und G. Frerichs, *Über Arylamide der Rhodanessigsäuren und Arylthiohydantoine*. Läßt man auf Chloracetylamide, erhalten aus den Arylaminen und Chloracetylchlorid in Ggw. von Bzl., Kaliumrhodanid einwirken, so entsteht in einigen Fällen zuerst eine Isorhodanacetylverb., $S:C:N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHR$, welche sich aber sehr rasch in die normale Rhodanacetylverb., $N:C \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHR$, umlagert. Meist erhält man gleich die letztere Verb.; die Isorhodanacetylverb. lassen sich kaum in reinem Zustande isolieren. — Die normalen Rhodanacetylverb. gehen bei längerem Erhitzen mit W. oder Eg. in Arylthiohydantoine,

$HN:C \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NR$, über. Diese Umlagerung erfolgt bei den einzelnen Rhodanacetylverb. verschieden rasch, sehr leicht beim Rhodanacet-o-nitrilid, -o-anisidid und -p-phenetidid, schwer dagegen beim Rhodanacet-m- und -p-nitrilid. Dieses verschiedene Verhalten ist offenbar auf die verschiedene Löslichkeit der Verb. zurückzuführen. Die in W. swl. Rhodanacetylverb., die nur schwer in die Thiohydantoine überzuführen sind, lassen sich viel leichter in diese verwandeln, wenn sie in Eg.-Lsg. erhitzt werden.

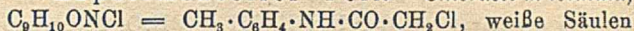
Die Arylthiohydantoine sind zugleich Basen und SS. Mit HCl bilden sie

krystallinische Salze, die aber durch W. wieder gespalten werden. Mit NaOH bilden sie ebenfalls krystallinische Salze, die durch einfache Addition entstehen und vielleicht folgende Konstitution: $H_2N(ONa) : C \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NR$ besitzen; aus ihnen lassen sich durch Einw. von Halogenalkyl leicht alkylierte Arylthiohydantoine darstellen. Durch längeres Erhitzen der Arylthiohydantoine mit HCl, am besten im Rohr, wird die NH-Gruppe gegen O ersetzt, wobei Arylderivate der Senfö-



glykolide, $CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NR$, entstehen. Der Benennung der substituierten Thiohydantoine ist nebenstehendes Schema zugrunde gelegt worden.

Experimenteller Teil. *Chloracet-m-toluidid*,



aus Bzl., F. 90—91°, l. in Eg., A., \u00c4., Bzl., unl. in W. — *Isorhodanacet-m-toluidid*, $C_{10}H_{10}ON_2S = SCN \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, r\u00f6tlichwei\u00dfe Bl\u00e4ttchen, F. 99° (nicht v\u00f6llig rein zu erhalten), geht durch l\u00e4ngeres Kochen der Lsg., mit der Zeit auch in trockenem Zustande in das normale *Rhodanacet-m-toluidid*, $C_{10}H_{10}ON_2S = NCS \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, mkr., schwach gelblichwei\u00dfe, sechsseitige, schiefe S\u00e4ulen aus verd. A., F. 136°, ll. in A., Bzl., Eg., Essigester, \u00fcber. — β -*m-Tolythiohydantoin*, $C_{10}H_{10}ON_2S$, mkr., wei\u00dfe, quadratische Bl\u00e4ttchen aus verd. A., F. 161°, ll. in A., \u00c4., Eg., wl. in h. W. $C_{10}H_{10}ON_2S \cdot NaOH + 4H_2O$, wei\u00dfe Bl\u00e4ttchen. — γ -*\u00c4thyl- β -m-tolythiohydantoin*, $C_{12}H_{14}ON_2S$, mkr., wei\u00dfe, sechsseitige S\u00e4ulen aus verd. A., F. 106—107°, sl. in A., \u00c4., Bzl., Eg., unl. in W. — *m-Tolylsenf\u00f6glykolid*, $C_{10}H_9O_2NS$, wei\u00dfe Nadeln aus verd. A., F. 90—91°, ll. in A., \u00c4., Eg., Bzl., swl. in h. W.

Chloracetpseudocumidid, $C_{11}H_{14}ONCl = (CH_3)_3C_3H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$, wei\u00dfe Nadeln aus A., F. 159°, wl. in A., \u00c4., Essigester, Bzl., etwas leichter in Eg. — *Rhodanacetpseudocumidid*, $C_{12}H_{14}ON_2S$, gelblichwei\u00dfe, w\u00fcrfelf\u00f6rmige Krystalle, F. 105°, ll. in A., \u00c4., Eg., u. Bzl. — β -*Pseudocumylthiohydantoin*, $C_{12}H_{14}ON_2S$, gelbliche S\u00e4ulen aus Eg., F. 210°, swl. in A., \u00c4., Essigester, leichter in h. Eg. $C_{12}H_{14}ON_2S \cdot HCl$, kleine, gelbliche S\u00e4ulen. $C_{12}H_{14}ON_2S \cdot NaOH + 5H_2O$, wei\u00dfe Nadeln. — γ -*\u00c4thyl- β -pseudocumylthiohydantoin*, $C_{14}H_{18}ON_2S$, schwach gelbliche S\u00e4ulen, F. 138°, ll. in A., \u00c4., Eg., Bzl., unl. in W. — Das Pseudocumylsenf\u00f6glykolid konnte nicht erhalten werden.

Chloracet-p-chloranilid, $C_8H_7ONCl_2$, wei\u00dfe Nadeln aus A., F. 169°, l. in A., \u00c4., Bzl., leichter in Eg., unl. in W. — *Isorhodanacet-p-chloranilid*, $SCN \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$, nur in der Reaktionsfl\u00fcssigkeit nachweisbar, geht bereits beim Krystallisieren aus A. in das normale *Rhodanacet-p-chloranilid*, $C_8H_5ON_2ClS$, mkr. Nadeln, F. 126°, ll. in A., \u00c4., Eg., Bzl., \u00fcber. — β -*p-Chlorphenylthiohydantoin*, $C_8H_5ON_2ClS$, wei\u00dfe Nadeln aus A., F. 213°, swl. in A., \u00c4. und h. W., leichter in Bzl. und Eg. $C_8H_5ON_2ClS \cdot HCl$, mkr., oblonge Bl\u00e4ttchen. $C_8H_5ON_2ClS \cdot NaOH + 5H_2O$, spitze, braune S\u00e4ulen. — γ -*\u00c4thyl- β -p-chlorphenylthiohydantoin*, $C_{11}H_{11}ON_2S$, mkr., wei\u00dfe Nadeln aus verd. A., F. 106—107°, ll. in A., \u00c4., Eg., Bzl. und verd. SS. — *p-Chlorphenylsenf\u00f6glykolid*, $C_8H_7O_2NSCl$, wei\u00dfe N\u00e4delchen aus A., F. 145°, ll. in A., \u00c4., Bzl., Eg., swl. in h. W.

Chloracet-m-chloranilid, $C_8H_7ONCl_2$, farblose, derbe Bl\u00e4ttchen aus Bzl., F. 101°, leichter l. als das p-Derivat. — *Rhodanacet-m-chloranilid*, $C_8H_5ON_2ClS$, mkr., vierkantige S\u00e4ulen aus A., F. 165—166°, l. in A., \u00c4., Eg. — β -*m-Chlorphenylthiohydantoin*, $C_8H_5ON_2ClS$, wei\u00dfe, b\u00fcschelige Nadeln aus A., F. 180—181°, l. in A., \u00c4., Bzl., leichter in Eg. $C_8H_5ON_2ClS \cdot HCl$, kleine, gelbliche, oblonge Krystalle. $C_8H_5ON_2ClS \cdot NaOH + 4,5H_2O$, rotbraunes, schlecht krystallisierendes Pulver. Das γ -*\u00c4thyl- β -m-chlorphenylthiohydantoin* konnte nicht rein erhalten werden. — *m-Chlorphenylsenf\u00f6glykolid*, $C_8H_7O_2NSCl$, gelbe Nadeln, F. 116—117°, ll. in A., \u00c4., Eg., swl. in h. W.

Chloracet-o-nitranilid, $C_8H_7O_3N_2Cl$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 88° , ll. in A., Eg., Bzl., unl. in W. — *Rhodanacet-o-nitranilid*, $C_9H_7O_3N_2S$, Krystallpulver, F. 154° , ll. in A., Ä., Bzl. und Eg. — β ,*o*-Nitrophenylthiohydantoin, $C_9H_7O_3N_2S$, mkr., rautenförmige Täfelchen, F. 172° , l. in A., Ä., Bzl., Eg. und h. W. $C_9H_7O_3N_2S \cdot NaOH + 3H_2O$, gelbe Nadeln. — Die Darst. des *o*-Nitrophenylsenfölglykolidis gelang nicht. — γ -Äthyl- β ,*o*-nitrophenylthiohydantoin, $C_{11}H_{11}O_3N_2S$, hellbraunes, dickliches Öl, ll. in A., Ä., Eg. und verd. SS.

Chloracet-m-nitranilid, $C_8H_7O_3N_2Cl$, gelblichweiße Blättchen aus A., F. 114° , schwerer l. als das *o*-Derivat. — *Rhodanacet-m-nitranilid*, $C_9H_7O_3N_2S$, gelbe, vierkantige Nadeln aus A., F. 180° , schwerer l. als das *o*-Derivat. — β ,*m*-Nitrophenylthiohydantoin, mkr., hellgelbe, büschelige Nadeln aus h. W., F. 199° , schwerer l. als das *o*-Derivat. $C_9H_7O_3N_2S \cdot NaOH + 2H_2O$, gelbbraunes, mikrokristallinisches Pulver. — Das Senfölglykolid konnte nicht erhalten werden. — γ -Äthyl- β ,*m*-nitrophenylthiohydantoin, $C_{11}H_{11}O_3N_2S$, ist dem *o*-Derivat sehr ähnlich.

Chloracet-p-nitranilid, $C_8H_7O_3N_2Cl$, gelblichweiße Blättchen aus A., F. 182° , schwerer l. als das *o*-Derivat. — *Rhodanacet-p-nitranilid*, $C_9H_7O_3N_2S$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 174° , schwerer l. als das *o*-Derivat. — β ,*p*-Nitrophenylthiohydantoin, $C_9H_7O_3N_2S$, mkr., hellgelbe, oblonge Täfelchen, F. 245° , schwerer l. als das *o*-Derivat. $C_9H_7O_3N_2S \cdot NaOH + 4H_2O$, gelbe Nadeln. — γ -Äthyl- β ,*p*-nitrophenylthiohydantoin, $C_{11}H_{11}O_3N_2S$, gelbe Nadeln, F. 129° , ll. in A., Ä., Eg., Bzl. und verd. SS.

Chloracetnitrotoluidid-1:4:3, $C_9H_9O_3N_2Cl = (ClCH_2CONH)^4C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^3$, aus Chloracet-p-toluidid und HNO_3 , D. 1,41, oder aus Nitrotoluidin-1:4:3 und Chloracetylchlorid, gelbe Nadeln aus A., F. 119° , l. in A., Eg., Bzl., unl. in W. — *Rhodanacetnitrotoluidid-1:4:3*, $C_{10}H_9O_3N_2S = (NCS \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH)^4C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^3$, gelblichweiße Nadeln, F. 133° , ll. in A., Bzl., Eg. — β -Nitrotolylthiohydantoin-1:4:3, $C_{10}H_9O_3N_2S$, hellgelbes, mikrokristallinisches Pulver, F. 185° , swl. in A., Ä., h. W., leichter in Eg. $C_{10}H_9O_3N_2S \cdot NaOH + 3H_2O$, mkr., gelbe Krystalle. — γ -Äthyl- β -nitrotolylthiohydantoin, $C_{12}H_{13}O_3N_2S$, hellbraunes, dickliches Öl, ll. in A., Ä., Eg. und verd. SS.

Chloracetnitrotoluidid-1:4:2, $C_9H_9O_3N_2Cl = (ClCH_2CONH)^4C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^2$, hellgelbe Säulen aus A., F. 129° , ll. in A., Ä., Bzl., Eg., unl. in W. — *Rhodanacetnitrotoluidid*, $C_{10}H_9O_3N_2S$, mkr., quadratische Blättchen aus A., F. 184° , l. in A., Ä., Eg. — β -Nitrotolylthiohydantoin-1:4:2, kleine, weiße, kurze, vierkantige Säulen aus A., F. $206-207^\circ$, swl. in A. u. Ä., leichter in Eg. u. Bzl. $C_{10}H_9O_3N_2S \cdot NaOH + 2H_2O$, mkr., gelbe Blättchen. — γ -Äthyl- β -nitrotolylthiohydantoin-1:4:2, $C_{12}H_{13}O_3N_2S$, mkr., gelbe, sechseckige Blättchen aus A., F. 142° , ll. in A., Ä., Eg. und verd. SS.

Chloracetnitrotoluidid-1:2:5, $C_9H_9O_3N_2Cl = (ClCH_2CONH)^2C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^5$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 122° , ll. in Eg., schwerer in A., Bzl., unl. in W. — *Rhodanacetnitrotoluidid-1:2:5*, $C_{10}H_9O_3N_2S = (NCS \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH)^2C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^5$, mkr., weiße, vierkantige Säulen aus A., F. 158° , l. in A., Ä., Essigester. — β -Nitrotolylthiohydantoin-1:2:5, $C_{10}H_9O_3N_2S$, mkr., gelbe, rhombische Blättchen aus A., F. 172° , l. in A., Ä., Bzl., Eg., wl. in h. W. $C_{10}H_9O_3N_2S \cdot NaOH + 3H_2O$, mkr., gelbe, büschelige Nadeln. — Das Senfölglykolid konnte nicht erhalten werden. — γ -Äthyl- β -nitrotolylthiohydantoin-1:2:5, $C_{12}H_{13}O_3N_2S$, mkr., gelbe, rhombische Blättchen, F. $127-128^\circ$, ll. in A., Ä., Eg. und verd. SS.

Chloracet-p-anisidid, $C_9H_{10}ONCl$, weiße, spitze Säulen aus Bzl., F. 122° , l. in A., Ä., Eg., Bzl., unl. in W. — *Isorhodanacet-p-anisidid*, $SCN \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, rötlichweiße, nicht rein zu erhaltende Blättchen, die beim Umkrystallisieren in das normale *Rhodanacet-p-anisidid*, $C_{10}H_{10}O_2N_2S = NCS \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, gelblichweiße Säulen, F. $110-111^\circ$, ll. in A., Ä., Eg., übergehen. — β ,*p*-Oxymethyl-

phenylthiohydantoin, $C_{10}H_{10}O_2N_2S$, weiße, mkr., sich bald gelbbraun färbende, rautenförmige Blättchen aus A., F. 184°, ll. in A. u. Eg., schwerer in Ä. u. h. W. $C_{10}H_{10}O_2N_2S \cdot HCl$, kleine, gelbliche Blättchen. $C_{10}H_{10}O_2N_2S \cdot NaOH + 4H_2O$, gelblichweiße Blättchen. — γ -Äthyl- β , p -oxymethylphenylthiohydantoin, $C_{12}H_{14}O_2N_2S$, farblose, durchscheinende Säulen aus verd. A., F. 84–85°, ll. in A., Ä., Eg. und verd. SS. — p -Oxymethylphenylsulfoglykolid, $C_{10}H_9O_3NS$, kleine, weiße Nadeln aus A., F. 166°, sl. in A., Bzl., Eg., swl. in h. W.

Chloracet-o-anisidid, $C_9H_{10}O_2NCl$, feine, weiße Nadeln aus verd. A. oder derbe, farblose, rhombische Tafeln aus dem öligen Rohprod. auf Zusatz von wenig A. und konz. HCl in der Kälte, F. 51°, ll. in A., Ä., Eg., unl. in W. — *Rhodanacet-o-anisidid*, $C_{10}H_{10}O_2N_2S$, weiße Säulen aus A., F. 72°, ll. in A., Ä., Eg. — β , o -Oxymethylphenylthiohydantoin, $C_{10}H_{10}O_2N_2S$, gelbliche, vierkantige Säulen aus A., F. 149°, ll. in A., Eg., Bzl., schwerer in h. W., krystallisiert aus Eg. mit einem Mol. Krystall-Eg., F. 110–111°. $C_{10}H_{10}O_2N_2S \cdot HCl$, kleine, gelbliche Säulen. $C_{10}H_{10}O_2N_2S \cdot NaOH + 4H_2O$, weiße Nadeln. — γ -Äthyl- β , o -methylphenylthiohydantoin, $C_{12}H_{14}O_2N_2S$, gelbe, rhombische Täfelchen aus A., F. 126–127°, ll. in A., Ä., Eg. und verd. SS. — o -Oxymethylphenylsulfoglykolid, $C_{10}H_9O_3NS$, gelbe, rhombische Täfelchen, F. 113 bis 114°, ll. in A., Ä., Eg., swl. in W.

Rhodanacet-p-phenetidid, $C_{11}H_{12}O_2N_2S$, mkr., vierkantige Säulen aus Bzl., F. 130–131°, ll. in A., Ä., Bzl., Eg. Die von GROTHE (Arch. der Pharm. 238. 612) beschriebene Verb. ist bereits das β , p -Oxäthylphenylthiohydantoin, $C_{11}H_{12}O_2N_2S$, farblose Nadeln aus A., F. 167°, ll. in Eg., schwerer in A., Ä., Bzl. und h. W. $C_{11}H_{12}O_2N_2S \cdot HCl$, kleine, gelbliche Nadeln. $C_{11}H_{12}O_2N_2S \cdot NaOH + 4H_2O$, kleine, gelblichweiße Säulen. — γ -Äthyl- β , p -oxäthylphenylthiohydantoin, $C_{13}H_{16}O_2N_2S$, gelbbraune, rhombische Täfelchen aus A., F. 94–95°, ll. in A., Ä., Eg. und verd. SS. — p -Oxäthylphenylsulfoglykolid, $C_{11}H_{11}O_3NS$, gelbe Nadeln aus A., F. 155–156°, l. in A., Ä., Eg., Bzl. (Arch. der Pharm. 253. 233–65. 3/6. und 24/6. [30/3.] Braunschweig. Pharm. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

E. Olivèri-Mandalà, *Über die elektrische Leitfähigkeit des Tetrazols und seiner Derivate bei verschiedenen Temperaturen*. Vf. hat in einer früheren Mitteilung (Gazz. chim. ital. 44. II. 175; C. 1915. I. 153) gezeigt, daß die aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Temperaturkoeffizienten mit steigender Temp. zunehmen. Diese Zunahme der Ionisation wurde durch die Annahme der B. stärker saurer Formen durch Wanderung des Wasserstoffatoms von einem Stickstoff zum anderen erklärt. Diese Unters. wird jetzt mit größeren Mengen für Tetrazol wiederholt und auf ein neues Derivat, den Tetrazolcarbonsäureäthylester ausgedehnt, dessen Ionisation ebenfalls mit der Temp. wächst. Aus den in den Tabellen des Originals wiedergegebenen Werten (für t von 0–30° u. $\nu = 32$ –256°) wurde der Temperaturkoeffizient $\frac{\mu t_1 - \mu t}{t_1 - t}$ und die Dissoziationskonstante berechnet, für den Ester auch die Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit. (Gazz. chim. ital. 45. I. 303–6. 18/4. [8/2.]) POSNER.

Wilder D. Bancroft, *Die Koagulation von Albumin durch Elektrolyte*. Nach der vorliegenden Literatur kann die Koagulation von Albumin durch Salze leichter auf Adsorption als auf den Charakter des Albumins als amphoterer Elektrolyten zurückgeführt werden. Schwach saure oder alkal. Albuminlsgg. sind am wenigsten stabil, wenn das in einer zweiten Phase dispers vorhandene Albumin elektrisch neutral ist. Im allgemeinen nimmt indes das Albumin durch Adsorption des Kations oder des Anions eine elektrische Ladung an, deren Vorzeichen davon abhängt, welches von beiden Ionen vorwiegend adsorbiert wird. Hat das Albumin

bereits eine positive Ladung, und wird zu seiner wss. Lsg. nunmehr ein Neutral-salz hinzugefügt, so wirkt eine überwiegende Adsorption des Anions, die die Ladung vermindert, auf Koagulation hin, während umgekehrt eine überwiegende Adsorption des Kations der Fällung entgegenarbeitet. Entsprechendes gilt für Albumin mit negativer Anfangsladung. Die Stabilität des Albumins in elektrolyt-freier Lsg. muß auf eine spezielle peptonisierende Wrkg. des W. geschoben werden. (Journ. of Physical Chem. 19. 349—59. Mai. CORNELL University.) BYK.

J. H. Long und Mary Hull, *Über die Kombination von Protein mit Halogen-säuren* (vgl. LONG, S. 355). Aus den Verss. folgt, daß die Mengen von Halogen-säuren, welche sich mit Casein, Fibrin und Eialbumin verbinden, gemessen mittels der gewöhnlichen Indicatortitration, niedrig sind und nicht genau proportional den Molekulargewichten der SS. Die Ungenauigkeiten beruhen wahrscheinlich auf der nicht genügenden Empfindlichkeit des Indicators in der Anwesenheit unveränderten Proteins, in der Hauptsache aber in der mehr oder weniger vollständigen Disso-ziation der Protein-Säureverb. Durch Waschen läßt sich ein beträchtlicher Teil der S. der Protein-Säureverb. entfernen. Wenn die genannten Proteine mit $\frac{1}{5}$ -n. Halogensäuren im Überschuß behandelt werden, und die bei niederen Temp. eingeengten Gemische erst über konz. H_2SO_4 und dann über KOH (je einige Wochen) zum Schluß durch Erwärmen auf 75° bis zum konstanten Gewicht getrocknet werden, so werden sehr konstante Säuremengen von dem Protein aufgenommen und festgehalten. Die Säuremengen werden durch überschüssigen Zusatz von S. nicht erhöht. Die addierten Säuremengen sind bei HJ am größten, es folgt HBr dann HCl. Die Verb. scheinen Salze des Proteinmoleküls zu sein und enthalten bedeutend mehr S. als aus der titrimetrischen Best. folgt. Die trockenen Salze erleiden mit W. leicht Dissoziation. Werden die Protein-Säuregemische anstatt bei niederer Temp. auf dem Wasserbade eingeengt, so bleibt das Verhalten von HCl und HBr das gleiche. Es werden durch 1 g Protein keine größeren Säure-mengen aufgenommen, und es wird zweifellos ein Maximum der Kombinationskraft von S. und Protein erreicht. Es ist sicherlich ein Salz eines Typ verschieden von dem bei niederer Temp. erhaltenen Salz gebildet. Im Falle der HJ liegt keine derartige Grenze für das festgehaltene Jod vor, wahrscheinlich tritt J in den Kern des Proteinmoleküls ein unter gleichzeitiger Addition von S. an das Protein. Etwa 75% des angewendeten Proteins scheinen auf diese Weise verbunden zu sein, die Verb. besitzt braune Ockerfärbung und hat die Proteinrkk. verloren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1593—1606. Juni [28/4.*]. Chicago, Northwestern Univ. Medical School.) STEINHORST.

Ross Aiken Gortner und Morris J. Blish, *Über den Ursprung des durch Säurehydrolyse aus Proteinen gebildeten Humins*. Wahrscheinlich stammt der Humin-N der Proteinhydrolyse aus dem Tryptophankern. Kocht man Tryptophan mit Mineralsäuren in reiner Lsg., so entsteht kein Humin, dasselbe wird aber reichlich gebildet, wenn Protein oder Kohlenhydrate zugegen sind. Die Rk. beruht wahrscheinlich auf der Kondensation eines Aldehydes mit der —NH-Gruppe des Tryptophankernes. Ist bei der Einw. ein Überschuß an Kohlenhydrat vorhanden, so finden sich nahezu 90% des Tryptophan-N in der Humin-N-Fraktion. Diese Eigenschaft kann vielleicht Verwendung finden, bei der Best. der annähernden Menge von Tryptophan in Proteinen. Ein Zusatz von Histidin vergrößert die B. des Humin-N nicht und ist infolgedessen kein Faktor der Huminbildung. Die Absorption von NH_3 , durch nicht N-haltige Humine aus Kohlenhydraten gebildet, ist kein wichtiger Faktor der Humin-N-Bildung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1630—36. Juni [10/4.] St. Paul. Univ. of Minnesota, Col. of Agric.) STEINHORST.

Physiologische Chemie.

A. Heiduschka und B. Wallenreuter, Zur Kenntnis des Öles der Samen von *Strychnos nux vomica*. II. (Forts. von Arch. der Pharm. 250. 398; C. 1912. II. 1667.) Eine Trennung der Phytosterine des Strychnosöles ließ sich nach dem Digitoninverf. nicht durchführen. Dagegen gelang es, mit Hilfe der Methode von MATHES und HEINTZ durch eisgekühlten PÄe. eine Trennung in ein *Phytosterin*, $C_{27}H_{44}O + H_2O$ oder $C_{27}H_{46}O + H_2O$, F. 158°, und einen *Alkohol*, $C_{35}H_{57}OH$ oder $C_{35}H_{59}OH$, F. 188°, herbeizuführen. Phytosterinrkk. der Verb. $C_{27}H_{44}O$ oder $C_{27}H_{46}O$: SALKOWSKI-HESE: Das Chlf. färbte sich blutrot, die H_2SO_4 gelblich. LIEBERMANN-BURCHARD: Die Farbe der Fl. ging rasch über Rotviolett in Grün über. HIRSCHSOHN: Nach 5 Minuten rötlich, nach ca. 1 Stde. violett. Phytosterinrkk. des Alkohols, $C_{35}H_{57}OH$ oder $C_{35}H_{59}OH$: SALKOWSKI-HESE: Chlf. u. H_2SO_4 bleiben farblos. LIEBERMANN-BURCHARD: Die Fl. nahm eine schön violette Färbung an. HIRSCHSOHN: Keine Farbenscheinung. Der Alkohol krystallisiert aus Isobutylalkohol in büschelförmig gruppierten Nadeln, F. 188°, ll. in Chlf. und Ä., swl. in A. und Holzgeist, l. in sd. Holzgeist etwa 1 : 60, Mol.-Gew. 496,80, ber. 494,46, bezw. 496,47, $[\alpha]_D = +90,0^\circ$ (in Bzl., c = 2,878). Der Alkohol besitzt keine Doppelbindung in der Seitenkette. Acetat, $C_{37}H_{60}O_2$ oder $C_{37}H_{62}O_2$, weiße Blättchen aus absol. A., F. 223°, ll. in Ä. u. Chlf., l. in sd. absol. A. 1 : 70, Mol.-Gew. 512,20, ber. 536,48, bezw. 538,49, $[\alpha]_D = +74,47^\circ$ (1,0716 g gel. in Bzl. zu 20 cem). Propionat, $C_{39}H_{62}O_2$ oder $C_{39}H_{64}O_2$, weiße Blättchen aus absol. A., F. 215°. Benzoat, $C_{41}H_{62}O_2$ oder $C_{41}H_{64}O_2$, weiße Krystalle aus absol. A., F. 197°. Salicylat, $C_{42}H_{62}O_3$ oder $C_{42}H_{64}O_3$, weiße Blättchen aus absol. A., F. 238°. Die Oxydation des Acetats nach VESTERBERG durch CrO_3 in Eg.-Lsg. führte zum *Oxyamyrinacetat*.

Wird das Unverseifbare des Strychnosöles in h. Essigsäureanhydrid gel., die Lsg. 2 Tage stehen gelassen u. die abgeschiedene gelbliche M. abfiltriert, so krystallisiert aus dem Filtrat ein Acetat, $C_{34}H_{56}O_2$, farblose Blättchen aus absol. A., F. 123—124°, Jodzahl 57,07, aus. Der durch Verseifen des Acetats erhaltliche freie *Alkohol* $C_{32}H_{54}O + \frac{1}{2}H_2O$, weißes Krystallpulver aus Holzgeist, schm. bei 99°; kurze Zeit bei 97—98° getrocknet, schm. die Substanz bei 115°; wird sie bei 100° getrocknet, so schm. die Krystalle zu einer glasartigen M. zusammen, die einen unscharfen F. von 90—112° zeigt. Phytosterinrkk.: SALKOWSKI-HESE: Anfangs blieben Chlf. und H_2SO_4 farblos, später zeigte letztere eine gelbrote Färbung mit grüner Fluorescenz. LIEBERMANN-BURCHARD: Die Fl. wurde gelbrot und fluorescierte grün. HIRSCHSOHN: Keine Rk. Jodzahl des Alkohols $C_{32}H_{54}O + \frac{1}{2}H_2O$, 77,09 entspricht der Aufnahme von 3 Atomen Jod, von denen 2 addiert sind, eines substituiert ist. Dieser Alkohol erzeugt zwar mit Digitonin eine Additionsverb., jedoch besitzt dieselbe keine normale Zus. — Die sich aus dem Essigsäureanhydrid zuerst abscheidende gelbe M. erwies sich als das Acetat des Alkohols $C_{35}H_{57}OH$. Eine Trennung der 3 Alkohole von dem harzigen Anteil des Unverseifbaren nach der Methode von DARMSTÄDTER und LIFSCHÜTZ gelang nicht. (Arch. der Pharm. 253. 202—13. 3/6. München. Pharm. Inst. und Lab. f. angew. Chemie der Univ. DÜSTERBEHN.

C. van Wisselingh, Über den Nachweis und das Vorkommen von Carotinoiden in den Pflanzen. (Vgl. Pharmaceutisch Weekblad 50. 49; C. 1913. I. 1036.) Die Unters. bestätigte das früher erhaltene Resultat, daß im Pflanzenreich mehrere *Carotinoide* vorkommen. Für die Abscheidung der Carotinoide in Krystallform verwendete Vf. mit gutem Erfolg Phenollsgg. Durch *Phenol* können nur dem Carotin nahestehende Carotinoide abgeschieden werden; *Xanthophyll* und ähnliche

Carotinoide sind sl. in Phenol und geben darum keine Krystalle. In einigen Fällen erhielt Vf. gute Resultate mit einer 10%ig. Lsg. von KOH in Glycerin. Durch wenig verd. H_2SO_4 werden Carotinoide blau gefärbt. HNO_3 und Bromwasser färben vorübergehend blau. $J + KJ$ färbt grün; einige Carotinoide werden aber durch letzteres nicht gefärbt. $SbCl_5$ in HCl färbt dunkelblau. $ZnCl_2$ in HCl färbt blau (eventuell beim Erwärmen). $AlCl_3$ färbt blau bei schwachem Erwärmen. Selensäure färbt blau. Gegen Lösungsmittel (Chloralhydrat 70%, alkoh. Seifenlsg., Phenollsg.) verhalten sich die Carotinoide verschieden. Flüssiges Phenol und Phenol in Glycerin eignen sich besonders zur Unterscheidung der Carotinoide. In den untersuchten chlorophyllhaltigen Objekten (Algen usw.) fand Vf. 2 Carotinoide, ein rotes, bezw. orangerotes und ein gelbes, bezw. orangegelbes. Bei *Haemato-coccus pluvialis* wurde noch ein drittes Carotinoid gefunden. 2 Carotinoide enthielten die Blumen von *Asclepias curassavica*, *Calceolaria rugosa*, *Cucurbita melanosperma*, *Erysimum Perofskianum*, *Eranthis hyemalis*, *Ferula sp.*, *Hemerocallis Mitterdorffii*, *Isatis tinctoria*, *Narcissus Pseudonacissicus* und *-poeticus*, *Nuphar luteum*, *Thermopsis lanceolata*, *Trollius caucasicus*, *Tulipa hortensis*; 3 Carotinoide bei *Dendrobium thyrsiflorum*. Bei 10 von 34 untersuchten *Fungi* wurden Carotinoide nachgewiesen. Die Carotinoide der Blumen und Blätter derselben Pflanze sind nicht identisch. Dagegen zeigen die Carotinoide der Blätter verschiedener Pflanzen Übereinstimmung. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 969—74. 3/7.) SCHÖNFELD.

J. S. Mc Hargue, *Die hauptsächlichsten Bestandteile der Osage-Orange*. Die Analyse der Osage-Orange (Frucht von *Maclura pomiferum*) ergab bei einem Wassergehalte von 80% folgende Bestandteile auf Trockensubstanz berechnet: Gummi + Harz 29,30%, N 2,81%, Protein 17,56%, Öl in den Samen 42,04%, die 6,60% Rohasche enthielten 0,16 CaO, 0,20 MgO, 3,82 K_2O , 0,13 Na_2O und 0,67 P_2O_5 . Das Öl war citronengelb und hatte folgende Konstanten: D. 0,929, Jodzahl 134—136, S. Z. 192, stellt also ein halbtrocknendes Öl dar. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 612—13. Juli [8/2.]. Lexington. Landwirtschaft. Vers.-Station für Kentucky.) GRIMME.

E. Herzfeld, *Über die proteolytische Wirkung der Eiweißabbauprodukte. Proteolyse mit Trypsindialysaten, Wirkung von gallensauren Alkalien, Bedingungen der Eiweißlöslichkeit*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 68. 402; C. 1915. I. 752.) Durch Dialysieren geht der wirksame Teil des Trypsins in das Dialysat über, während der verbleibende kolloidale Rückstand fast wirkungslos ist. Der diffundierte Teil ist nicht so stark wirksam, wie das ursprüngliche Präparat, sei es daß die Kolloide noch etwas von der wirksamen Substanz adsorbiert enthalten oder daß die Anwesenheit jener, vielleicht durch Oberflächenvergrößerung, einen günstigen Einfluß auf die Proteolyse übt.

In einer mit **S. Ackerberg** (Inaugural-Dissertation. Zürich 1915) ausgeführten Unters. wurde gefunden, daß aliphatische Aminosäuren stärker abbauen als aromatische. Besonders stark war die Wrkg. von glucocholsaurem Na und des aus Rindergalle krystallinisch hergestellten Gemisches von gallensauren Alkalien, das sogar Fibrinflocken sichtlich löste. Dabei ließ sich Ggw. von Albumosen durch die teilweise Lsg. der mit Sulfosalicylsäure u. Essigsäure erzeugten Fällung nachweisen. Danach wirken gallensaure Alkalien katalytisch bei der in schwachem Grade wohl schon in W. verlaufenden Hydrolyse der Eiweißkörper. Zur Lsg. der Eiweißkoagula muß vorerst teilweise Spaltung erfolgen, und die Abbauprodukte scheinen das Koagulum in kolloidalem Zustande verteilen zu können, „peptisierende“ Wrkg., namentlich in sodaalkal. Lsg., zu haben. Je mehr von ihnen entsteht, um so mehr vom unl. Eiweiß geht in Lsg. Auch bei der Auflösung von Eiweiß-

körpern durch starke Alkalien oder SS. dürfte derartige Peptisierung durch die zunächst gebildeten Verbb. von ihnen mit den Spaltprodd. eintreten, dann erst die eigentliche Spaltung. Die als Endprodukte erscheinenden Aminosäuren können nach folgenden Typen erscheinen: 1. $-\text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$; solche Lsg. enthält äußerst wenig Ionen und gleichviel H' und OH' , reagiert daher neutral und leitet den elektrischen Strom fast gar nicht. — 2. $-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{COOH}$; solche Lsg. reagiert sauer u. leitet den elektrischen Strom teils wie HCl , teils wie ein HCl -Salz. — 3. $-\text{NH}_2 \cdot \text{COONa}$; Lsg. reagiert alkal. und leitet teils wie NaOH , teils wie ein Na -Salz. — 4. $-\text{NH}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{COOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, chemisch einheitliche Verbb. der Aminosäuren mit Neutralsalzen (vgl. PFEIFFER u. v. MODELSKI, Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 329; C. 1913. I. 511). Je nach Ggw. von W., SS., Alkalien und Salzen werden bei der Hydrolyse diese vier Typen resultieren, die sich aber auch bei der Eiweißsynthese beteiligen können und vielleicht die Rkk. verschiedener Eiweißkörper erklären. Dabei ist auch daran zu denken, daß bei der Isolierung der Eiweißkörper diese zufolge ihrer kolloidalen Natur noch unverbrauchte Aminosäuren enthalten. Der zurückstehende oder vorwiegende Gehalt an Abbaustoffen könnte die Verschiedenheiten bzgl. der Koagulierbarkeit bedingen. Eigentliche Eiweißkörper wären danach nur die durch Kochen denaturierten Eiweiße, da sie am gründlichsten von ihren Abbauprodd. befreit sind. Alle nicht durch Auskochen gereinigten müssten noch Abbauprodukte enthalten, die Vf. in der Tat in 28 tierischen und 6 pflanzlichen Eiweissen mehr oder weniger nachweisen konnte. Sowohl durch Trypsin als auch durch Aminosäurengemische wurden native Eiweißkörper viel schneller abgebaut als denaturierte. Es scheint auch, daß es möglich ist, ein Eiweißkoagulum durch die beim Kochen entfernten Abbauprodukte wieder in Lsg. zu bringen. (Biochem. Ztschr. 70. 262—68. 3/8. [3/4.] Zürich. Chem. Lab. d. Medizin. Univ.-Klinik.)

SPIEGEL.

Th. Bokorny, Beitrag zur Kenntnis der chemischen Natur einiger Enzyme.

Es wurden Verss. über die Bindung von Säuren, hauptsächlich H_2SO_4 , und Basen, hauptsächlich NH_3 , angestellt. Die meisten geprüften Enzyme, nämlich *Trypsin*, *Lab* (GRÜBLER) und *Emulsin* sind amphoter, *Diastase* bindet nur Basen, *Pepsin*, das danach nicht mit *Lab* identisch sein kann, weder S., noch Base. Im ganzen sprechen die Ergebnisse für die Eiweißnatur. Selbst das Verhalten des *Pepsins* spricht nicht dagegen, da *Pepton* sich ebenso verhält. (Biochem. Ztschr. 70. 213—51. 3/8. [31/3].)

SPIEGEL.

Ernst Hirsch, Neue Ergebnisse über das Verhalten des Blutzuckers nach Aderlässen. Nachdem von HIRSCH und REINBACH (Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 292; C. 1914. II. 427) beim Kaninchen Hyperglykämie und Glucosurie nach Fesselung und psychischer Erregung festgestellt sind, bedürfen frühere Angaben über Erzeugung dieser Erscheinung durch andere Einflüsse der Nachprüfung unter Vermeidung jener. Ausgiebiger Aderlaß läßt sich bei ruhig sitzenden kräftigen Kaninchen aus den Ohrgefäßen ausführen, ohne daß die Tiere dabei Zeichen von Erregung geben. Einmaliger, großer Aderlaß (mindestens 50 ccm) steigert dann die Blutzuckermenge nicht oder nur unbedeutend, ebensowenig wiederholte kleine Aderlässe (10—20 ccm), selbst wenn die Gesamtmenge dabei bis 118 ccm Blut ausmachte. Dagegen tritt nach wiederholtem großen Aderlaß regelmäßig Steigerung bis zu 0,24—0,31% ein, und durch frühere Blutentnahmen geschwächte und anämische Tiere reagieren auch schon auf einen größeren Aderlaß. Bei Hungertieren tritt nach den ersten Aderlässen Hypoglykämie und erst nach mehreren Hyperglykämie ein, die dann auch zunächst geringer ist als bei n. Tieren. Bei mit Kohlenhydraten überfütterten Tieren tritt die Hyperglykämie leichter ein, mit

entsprechend höheren Werten und mit leichter Glucosurie im Gefolge. Abhängigkeit des Hyperglykämiegrades vom Anfangszuckerwert des Blutes (SCHENCK) konnte nicht festgestellt werden. (Biochem. Ztschr. 70. 191—212. 3/8. [31/3.].) Prag. Laboratorium des Handelsspitals.) SPIEGEL.

Martin H. Fischer, *Über die Beziehung von Chlorretention, Ödem und Acidose*. Die Natriumchloridretention beruht nach Vf. nicht auf der Unfähigkeit der Nieren, Kochsalz zu eliminieren, sondern in einer Änderung der Proteine (und anderer Kolloide) des Körpers. Die Kochsalzretention führt nicht zu Ödem, aber die Ursachen beider sind die gleichen, und zwar sind beide hauptsächlich die Folge einer abnormen Produktion und Anhäufung von S. im Körper. Die Anwesenheit abnormer Säuremengen im Körper erhöht nicht allein die Hydratation der Kolloide des Organismus (Eiweißkörper), sondern vergrößert gleichzeitig die Fähigkeit derselben, Chloride zu binden. Dies folgt nicht nur aus der klinischen Beobachtung, sondern läßt sich auch direkt experimentell an Eiweißkörpern (Gelatine, Fibrin) zeigen. Es liegt wahrscheinlich eine Adsorption vor, die bei Ggw. von S. besser als bei Abwesenheit erfolgt und möglicherweise auch von einem chemischen Prozeß begleitet sein kann. (Kolloid-Zeitschrift 16. 106—9. April. [25/2.]. Cincinnati. JOSEPH EICHBERG-Lab. f. Physiol. d. Univ.) GROSCHUFF.

Henry B. Richardson, *Der Einfluß von Eiweiß und Eiweißabbauprodukten auf die Glykogenbildung in der überlebenden Schildkrötenleber, ein weiterer Beitrag zur Frage der Funktion der Leber bei Verarbeitung von Eiweiß und Eiweißabbauprodukten*. Von TSCHANNEN (Biochem. Ztschr. 59. 202; C. 1914. I. 1096) ist bei Ratten durch Verfütterung von Pepton eine Verarmung der Leber an Glykogen nachgewiesen. Dies könnte auf indirekter Wrkg. infolge pathologischen Darmzustandes beruhen. Vf. prüfte deshalb die Wrkg. direkten Einflusses von Eiweißabbauprodukten auf die Leber, und zwar an der der Schildkröte, die nach einer von GRUBE ausgearbeiteten Methode sich besonders für solche Verss. eignet. Beide Leberhälften wurden durchströmt mit genau der gleichen zuckerhaltigen RINGER-Lsg., der aber für die eine Hälfte Eiweiß oder bestimmte Abbauprodukte von solchem zugesetzt wurden. Durch besonderen Versuch wurde festgestellt, daß nach Durchströmung mit gleicher Lsg. beide Hälften genau gleichen Glykogengehalt besaßen.

Zusatz von Casein für die eine Hälfte ließ das Verhältnis unverändert. Hydrolysiertes Casein, sowie Pepton, verursachten dagegen starke Hemmung der Glykogenbildung. Diese fehlte bei Erepton und bei einem Gemische aus Glykokoll, Leucin, d-Alanin und l-Valin; möglicherweise greifen hier hemmende und fördernde Einflüsse ineinander. Daß tatsächlich gewisse Aminosäuren hemmen können, wurde an Glutaminsäure festgestellt. (Biochem. Ztschr. 70. 171—90. 3/8. [27/3.]. Bern. Physiolog. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Geo. Lang jr., *Mitteilung über Gärung von Nahrungsmitteln, welche Benzoesäure enthalten*. Exakte Unters. ergaben, daß Hefenpilze durch Zusatz von 0,1% Benzoesäure zum Substrat nicht in der Entw. gehemmt werden, bei 0,2% war deutliche Hemmung bemerkbar, bei 0,3% hörte jedes Wachstum auf. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 638. Juli [8/3.*]. St. Louis.) GRIMME.

Robert Meldrum, *Der Erstarrungspunkt von Hammeltalg. II.* (vgl. Chem. News 109. 49; C. 14. I. 1377.) Die aus dem Hammeltalg extrahierten festen

Glyceride sind ein Gemisch von Tristearin und Tripalmitin mit wenig Triolein. Aus den Verss. geht indessen hervor, daß an dem Schwanken des Erstarrungspunktes eine doppelte Verb. von Triolein und Tristearin oder Tripalmitin nicht Schuld sein kann, sondern daß Schwankungen des Schmelzpunktes auf Fehler in der Arbeitsweise und Beobachtung und Schwankungen des Erstarrungspunktes auf die Krystallisationsgeschwindigkeit zurückzuführen sind. Wenn nämlich der Betrag der in der Zeiteinheit krystallisierten Menge gleichbleibt, bleibt auch der Erstarrungspunkt mit dem ihn begleitenden Anstieg konstant. Die Mono-, Di- und Triglyceride der Palmitin- und Stearinsäure und zweifellos auch alle anderen Glyceride scheinen Überkühlung zu erfordern, um rasch zu krystallisieren, und sind charakteristisch für diese Fettverb. Es scheint für jedes Glycerid eine spezifische Temp. zu existieren, bei welcher bei der Überkühlung die Erstarrung eintritt oder, wie der Vf. diese Temp. nennt: ein „Nullpunkt“. Die interessanteste Erscheinung dabei ist, daß die Glyceride die Fähigkeit verlieren, ihren normalen Erstarrungspunkt nach der Überkühlung wieder zu erreichen. Das Schmelzen hat den Erstarrungspunkt durch molekulare Veränderungen erniedrigt. Die Erklärung ist eine rein thermale. Die latente Schmelzwärme ist nicht ausreichend, um die überkühlte M. wieder auf den normalen Erstarrungspunkt zu bringen, um so mehr wenn es sich um Gemische von festen und fl. Bestandteilen handelt. (Chem. News 111. 98—99. 26/2.)

JUNG.

W. C. Taber, *Tamarindensirup*. 6 Proben selbsthergestellten Tamarindensirups gaben bei der Analyse folgende Werte: Trockensubstanz 50,6—56,8%, reduzierender Zucker 4,1—43,8%, Sucrose 8,8—45,6%, Gesamtzucker 43,4—56,5%, Gesamtsäure (als Weinsäure) 0,12—1,11%, Weinsäure 0,31—0,58%, Säuregrad für 100 g = 16,3—147,9 cem $\frac{1}{10}$ -n.-Alkali, Aschenalkalität für 100 g = 6,8—43,0 cem $\frac{1}{10}$ -n.-Alkali, P_2O_5 = Spuren —0,018%, Citronensäure nicht nachweisbar. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 607—9. Juli. [25/6.]. Washington, D. C. Bureau of Chemistry des Dept. of Agriculture.)

GRIMME.

Agrikulturchemie.

Bodo Creydt, *Untersuchungen über die Kalkempfindlichkeit der Lupine und ihre Bekämpfung*. Vegetationsverss. führten zu folgenden Schlüssen: Die Kalkempfindlichkeit der Lupine beruht auf einer spezifischen Abneigung der Pflanze gegen CaO und nicht auf einer allgemeinen Alkaliempfindlichkeit. Der Grund ist in einem starken Lösungs- und Aufnahmevermögen der Pflanze für CaO zu suchen. Durch Zuführung von K_2CO_3 oder KCl ist man imstande, die einseitige Ca-Aufnahme einzuschränken und die durch Ca hervorgerufenen Schädigungen in gewissem Grade zu mildern. Die Lupinenpflanze wird nicht nur direkt durch CaO ungünstig beeinflusst, sondern auch ihre Knöllchenerreger haben unter seinem Einfluß zu leiden, wodurch eine indirekte Schädigung der Pflanze hervorgerufen wird. (Journ. f. Landw. 63. 125—91. Göttingen.)

SCHÖNFELD.

John R. Lindemuth, *Die Zusammensetzung verschiedener Fischdünger von der Küste des Großen Ozeans und der Düngerwert von entfetteten Fischabfällen*. Menhadenabfälle enthalten 8,42% N, 6,69% P_2O_5 und 6,69% Fett, die Abfälle verschiedener Salmarten 9,31% N, 6,72% P_2O_5 und 12,99% Fett. Sie geben einen guten Dünger ab. Betreffs der Kulturverss., die an Abbildungen und Tabellen erläutert sind, muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 615—19. Juli [4/2.]. Washington, D. C. Bureau of soils.)

GRIMME.

B. Schulze, *Beitrag zur Frage der Wirkung von Reizstoffen auf die Pflanzenentwicklung.* Düngungsverss. mit *Mn-Salzen* führten in allen Fällen zu einer Hebung der Erträge an Rübenwurzeln und zu einer Erhöhung des Zuckergewinns. Den höchsten Mehrertrag haben kleine Gaben von *Mn-Nitrat* gebracht. *MnSO₄* wirkte in kleiner Gabe besser als in größerer; Zusatz von *Al₂(SO₄)₃* hat die Leistungen größerer Gaben verbessert. Die Ertragshebungen können nur durch eine Reizwrkg. des Mn erklärt werden. Vf. hat ferner Düngungsverss. mit *Radioaktin* angestellt. Radioaktin besteht im wesentlichen aus Al-Silicat mit einigen % *K₂O*, *H₂SO₄* und *Fe₂O₃*. Die Unters. auf *Radioaktivität* wurde von Cl. Schaefer ausgeführt. Es enthält wenig Ra-Salz neben viel Th-Salz; die Berechnung auf Macheeinheiten gibt einen Wert, der zwischen 600 und 800 von 1 kg Radioaktin beträgt. Die Verss. wurden mit Hafer, weißem Senf und Erbsen angestellt. In sämtlichen Verss. wurde eine günstige Wrkg. des Radioaktins festgestellt, die namentlich in der Körnerbildung zum Ausdruck kommt. Es handelt sich hier ebenfalls um eine reine Reizwrkg. Ein Schaden größerer Mengen von Radioaktin ist nicht in Erscheinung getreten. (Landw. Vers.-Stat. 87. 1—24. 23/7. Breslau.) SCHÖNFELD.

J. B. Rather, *Ätherlösliche Substanz im stickstofffreien Extrakt von Futtermitteln.* Aus der Unters. von 12 Kraftfuttermitteln und 12 Proben Heu und Schafmist zieht Vf. folgende Resultate: Der stickstofffreie Extrakt von Kraftfuttermitteln enthielt 0—3,84% in Ä. l. Substanz, im Mittel 1,49, Heu und Schafdünger 2,72—12,39% im Mittel 5,97%. Diese bestand im ersten Falle aus 2% Unverseifbarem und 98% Fettsäuren, bei Heu und Dünger aus 3% Unverseifbarem, 30% Fettsäuren und 67% anderen verseifbaren Substanzen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 613—15. Juli 1915. [27/10. 1914]. Versuchsstation für Texas.) GRIMME.

E. Blanck, *Das Gewicht der in der Trockensubstanz des Sesamkuchens enthaltenen wasserlöslichen Stoffe, ein Beitrag zur Kenntnis der T-Konstante von Melassefuttermitteln.* Vf. bestimmte die Größe *T* von Sesamkuchen (vergl. NEUBAUER, Landw. Vers.-Stat. 51. 421). Der Mittelwert von zwölf Bestimmungen betrug $0,0570 \pm 0,0019$ g. (Landw. Vers.-Stat. 87. 25—28. 23/7. Landw. Versuchsstation Rostock.) SCHÖNFELD.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Stöber, *Über die Radiographie der Krystalle.* LAUE hat die Meinung ausgesprochen, daß die Röntgenstrahlen aus elektromagnetischen Schwingungen bestehen. Vf. sagt, diese Meinung habe bisher keine Bestätigung gefunden, es sei überhaupt verfrüht, sich auf eine Erklärung festzulegen, die Röntgenstrahlen könnten ganz verschieden von den gewöhnlichen Lichtstrahlen u. in gerader Richtung mit großer Geschwindigkeit fortgeschleuderte Ätherpartikel sein. Ist diese Annahme richtig, dann müssen die aus geradlinig fortgeschleuderten Ätherkugeln bestehenden Röntgenstrahlen oder ganz unregelmäßige longitudinale Ätherschwingungen sich dank der Elastizität des Äthers der Krystallplatte in regelmäßige, longitudinale, in verschiedenen Richtungen wirksam werdende Schwingungen umwandeln (sekundäre Röntgenstrahlen), welche einen bestimmten Fleck auf der photographischen Platte zeichnen und folglich ein Bündel longitudinaler, homogener, Ätherpartikelschwingungen bilden. Jedem der sekundären Strahlen entspricht eine bestimmte Schwingungszahl. (Bull. Soc. franç. Minéral. 37. 76—97. März bis April. 1914.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Über einige Deformationen der Krystalle des Betsifits und Berylls*. Bis 0,3 kg schwere und zu 6 kg schweren Gruppen vereinigte Krystalle von *Betsifit* (Madagaskar) waren nicht selten deformiert, indem das Rhombendodekaeder abgeplattet, oder eine Fläche von p außerordentlich entwickelt, oder eine quaternäre Achse stark verlängert, oder endlich Oktaederflächen durch solche einer spitzen Pyramide ersetzt waren (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1040; Bull. Soc. franç. Minéral. 35. 84; C. 1912. I. 2065; II. 203). — Die *Berylle* von Tongafeno haben bisweilen die Gestalt sehr spitzer hexagonaler Pyramiden. Neuerdings fanden sich in Sahanivotry bis 25 cm lange spindelförmige oder in anderer Weise deformierte Krystalle mit Korrosionsfiguren. (Bull. Soc. franç. Minéral. 37. 101—7. Mai 1914.)

ETZOLD.

L. Duparc, *Über zonare Amphibole der Gruppe des Crossits und Glaukophans in den kristallinen Schiefen des Urals*. Vf. bemerkt, daß er zonare Hornblenden, bei denen die optischen Achsenebenen des zentralen und peripheren Teiles senkrecht zueinander stehen (beschrieben von BROUWER) auch im Nordural gefunden u. beschrieben habe. Gewisse Quarzitgesteine der Kette von Kwarkouche führen bis 2 mm große Hornblenden, deren Kern sich auffallend vom peripheren dünnen Teil unterscheidet. Die Kernpartie entspricht nämlich in ihren optischen Eigenschaften einem Glaukophan oder einer Glaukophanvarietät, während der periphere Teil zur Crossitgruppe gehört, von deren normalem Typus aber durch die Kleinheit des Auslöschungswinkels abweicht. Aus der optischen Unters. dieser u. einiger anderer Hornblenden zieht Vf. den Schluß, daß in den metamorphen Schiefen des Urals Hornblenden der Glaukophangruppe u. nahestehender Typen weit verbreitet sind, und zwar sowohl in sehr quarzitischen Gesteinen, wie in viel basischeren, vollkommen metamorphosierten, welche von Gabbros und Diabasen herkommen. Die optischen Daten und 2 Gesteinsanalysen sind im Original einzusehen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 37. 58—64. Febr. 1914.)

ETZOLD.

A. Lacroix, *Der Turmalin der Serpentine*. Den von DUPARC u. SIGG (S. 555) gezogenen Schluß, daß die basischen Magmen, von denen die Serpentine herrühren, ähnliche Mineralisatoren enthalten, wie die zu sauren Gesteinen erstarrenden, fand Vf. auch in den Pyrenäen bestätigt, wo Turmalin die Lherzolith und Ophite in den metamorphosierten Sedimenten begleitet, während im Granit ein anderes Bormineral, der Axinit, ebenso wie in den angrenzenden Kalken enthalten ist. (Bull. Soc. franç. Minéral. 37. 75—76. März-April 1914.)

ETZOLD.

A. Lacroix, *Die Granaten der Gruppen Almandin-Spessartit-Pyrop in Madagaskar*. Auf Madagaskar gehören die Granaten der Pegmatite zur Gruppe Almandin-Spessartit, die der kristallinen Schiefer zur Gruppe Almandin-Pyrop. Den Granat der an Mikroclin und Muscovit reichen Pegmatite hat Vf. früher für Almandin gehalten, es stellt sich aber heraus, daß es eher ein Spessartit ist, wie DUPARC, WUNDER und SABOT (S. 553) bereits annehmen, und wie auch PISANIS Analyse (1.) eines Krystalls von Ampangabé erweist. — Die mehr oder minder durchsichtigen, oft als Edelsteine verwendbaren Granaten der kristallinen Schiefer, stehen in der Farbe z. T. dem Rhodolith nahe, ähneln aber chemisch diesem weniger, als dem Almandin. PISANI ermittelte folgende Zus.: 2. Tiefrote Varietät aus der Gegend von Benenitra, 3. tiefrote Varietät vom Bache Sakatovo (Krystoblasten im Amphibolit), 4. hellrosae Varietät im Leptynit, 10 km östlich von Ampanahy, 5. tiefrote Varietät von Volotara (im Manjakit), 6. rhodolithähnliche Varietät von Ianapera.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Glühverl.	Summe	D.
1.	35,40	19,35	1,80	20,20	22,80	1,02	—	—	100,57	4,17
2.	38,70	21,81	—	23,75	1,86	9,21	5,34	—	100,67	3,95
3.	38,80	24,30	—	18,80	0,85	10,82	5,93	—	99,51	3,82
4.	38,6	19,1	5,5	20,6	0,7	10,9	4,6	—	100,00	3,82
5.	41,10	22,40	—	23,40	0,44	11,12	1,92	—	100,38	3,80
6.	39,90	22,80	—	17,50	0,80	14,70	3,75	0,20	99,65	3,75.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 37. 108—12. Mai 1914.)

ETZOLD.

Karl Zimányi, *Über den Hämatit vom Berge Kakuk*. Vf. vervollständigt eine frühere Arbeit über den Hämatit (Ungar. Akad. Wissensch. 1908. [22/4*]; s. auch Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 3) durch Angaben über den vulkanischen Hämatit oder Eisenglanz, und zwar durch Anführung der neueren Literatur und durch eingehende Beschreibung der Krystalle, bei denen er fünf Typen unterscheidet. (Földtani Közlöny 43. 1913; Bull. Soc. franç. Minéral. 37. 113—24. Mai 1914. Ref. GONNARD.)

ETZOLD.

W. T. Schaller, *Identität des Empressits und Muthmannits*. Vf. stellt die verschiedenen Eigenschaften des sogenannten neuen, vor kurzem von BRADLEY beschriebenen und mit dem Namen „Empressit“ bezeichneten Minerals mit denen des Muthmannits zusammen u. ist der Meinung, daß der Empressit als ein silberfreier Muthmannit aufzufassen ist. (Journ. of the Washington Acad. of Sc. 4. 497 bis 499; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 21. 24/7. Ref. KRAUS.)

ETZOLD.

Angelo Bianchi, *Ilmenit vom Val Devero (Ossola)*. An aus Chloritschiefer, bezw. diallagreichem Wehrlit stammendem Ilmenit wurde $c : a = 1,38458 : 1$ ermittelt, übereinstimmend mit KOKSCHAROW, Ilmenit von Atliansk. (Rendic. R. Accad. d. Lincei [5] 23. 722—27; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 22—23. 24/7. Ref. BAUER.)

ETZOLD.

Luigi Colomba, *Speziat, ein neuer Amphibol von Traversella*. Der Speziat ist in granatführenden Pyroxeniten als schwarze oder dunkelgrüne Fasern oder Faserbüschel spärlich eingewachsen, lokal auch zu größeren Partien zusammengehäuft, begleitet von Granat, Kalkspat, zuweilen auch Pyrit. Die Farbe geht dabei vielfach ins Braune und ins Grünlichweiße, manchmal an demselben Krystall. Die Fasern sind zuweilen spiralförmig gedreht. Monoklin, regelmäßige Krystalle mit Endbegrenzung selten. Die Nadeln häufig aus mehreren Individuen verwachsen. Nur sehr dünne Kryställchen mit ganz dunkelgrüner Farbe durchscheinend. Sehr starker Pleochroismus (a smaragdgrün, zuweilen ins Gelbliche, b gelblichbraun, c blau). D. 3,362. Nur in HF zersetzbar. Die Analyse führt nach Berechnung auf 100 auf die Formel eines Orthosilicats $27\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 24(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Na}_2, \text{H}_2)\text{O}$ oder $5\text{Fe}_4^{III}(\text{SiO}_4)_3 + 12(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{II}, \text{Na}_2, \text{H}_2)\text{SiO}_4$, wo $\text{CaO} : \text{MgO} : \text{FeO} : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 6,7 : 7 : 2,1 : 2,7 : 1$. Der Speziat steht allen anderen Amphibolen, auch den Na-haltigen, selbständig gegenüber.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe
36,21	0,79	34,57	10,53	7,87	3,56	0,67	4,08	0,93	0,50	99,71.

(Atti R. Accad. d. Scienze di Torino 49. 10 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 27—28. 24/7. Ref. BAUER.)

ETZOLD.

Esper S. Larsen und J. Fred Hunter, *Melilith und andere Mineralien von Gunnison County, Colorado*. Der Melilith macht 67% eines als Uncompahgrit be-

zeichneten Gesteines aus, das sehr grobkörnig ist und im übrigen aus Pyroxen, Magnetit, Perowskit und Apatit, stellenweise auch aus Biotit, Calcit und anderen Mineralien besteht. Der Melilith hat vollkommene basische Spaltbarkeit, Härte 5, D. 2,98. Er ist farblos bis grau, fettglänzend, einachsig, negativ. Zus. 1 (von Beaver Creek), frei von Apatit, Calcit, Magnetit u. Perowskit berechnet 2. Häufig geht der Melilith in ein sehr feines Aggregat von Granat, Diopsid und Vesuvian mit etwas Calcit, Zeolithen und einigen anderen Mineralien über, anderwärts resultiert ein faseriges Aggregat von Cebollit (vgl. das folgende Ref.). — Der Perowskit ist häufig in dem Melilithgestein, in Pyroxenit und Ijolit, auch ist er Hauptgemengteil der im Pyroxenit häufigen Segregationen von Eisenerz (gleiche Teile von Magnetit u. Perowskit nebst Apatit u. Biotit). Im Melilithgestein bildet er einige Millimeter große Körner und Oktaeder. Eisenschwarze Farbe. Metallartiger Glanz. Schwach doppelbrechend mit einem Komplex polysynthetischer Zwillinglamellen. Pleochroitisch. Brechungsindex 2,34. Doppelbrechung 0,002. — Titanhaltiger *Andradit*. Schwarzer Andraditgranat ist besonders in ijolitarigen Gesteinen häufig, auch wichtiger Bestandteil des Sodasyenits. 1 mm große, schwarze, metallartig glänzende Körner. Zus. 3 (SCHALLER). — *Anatas* kommt in pyramidalen; tafeligen oder prismatischen Krystallen auf kleinen Gängen und in deren Nebengestein nahe der Lotmine vor. Dunkelblau bis fast schwarz. Optisch einachsig, negativ; starke Doppelbrechung, $\omega = \text{ca. } 2,56$.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	H ₂ O
1.	42,07	10,30	0,50	0,20	2,18	0,16	4,15	35,41 ¹⁾	3,24	Sp.	0,82	0,90	0,47
2.	44,13	10,80	—	—	2,04	0,16	4,35	34,63	3,40	Sp.	—	0,49	—
3.	34,30	4,46	24,09	5,08 ²⁾	—	—	0,52	31,06	—	—	—	—	—

¹⁾ BaO und SrO unbestimmt, das Melilithgestein enthält 0,28 BaO und 0,35 SrO, welche als Komponenten des Meliliths angenommen werden. — ²⁾ = Ti₂O₃ 4,57.

(Journ. of the Washington Acad. of Sc. 4. 473—79; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 40—42. 24/7. Ref. KRAUS.)

ETZOLD.

Esper S. Larsen und W. T. Schaller, *Cebollit*, ein neues Mineral. Beim Postamt Powderhorn, Gunnison County, Colorado, kommt als Verwitterungsprod. des Meliliths ein mattes, dichtes, weiß bis grünes, faseriges Aggregat vor, das als neues Mineral betrachtet wird (vgl. vorst. Ref.). Härte 5. D. 2,96. Schmilzt bei Grad 5 zu klarem Glas. $\alpha = 1,595$, $\beta = 1,60$, $\gamma = 1,628$. Gerade Auslöschung. Zweiachsig positiv. $2E = 80^\circ \pm 10^\circ$; $2V = \text{ca. } 50^\circ$. Wahrscheinlich rhombisch. Identisch mit dem von ROSENBUSCH beschriebenen, als Zeolith aufgefaßten Verwitterungsprod. des Meliliths. Mit SS. zersetzbar unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure. Abgabe von W. beim Erhitzen im geschlossenen Rohr. Analysen (SCHALLER): 1. Cebollit, 2. derselbe, frei von unl. Rückstand (Diopsid, Granat, Vesuvian) berechnet, 3. *Melilith* vom Beaver Creek. Demgemäß ist die Formel des Cebollits $(\text{SiO}_4)_3 \cdot \text{Ca}_2[\text{Al}(\text{OH})_2]$.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	H ₂ O	Unl.	Summe
1.	27,06	11,49	2,81	0,17	3,84	2,10	Sp.	29,27	5,13	18,05	99,92
2.	33,02	14,02	3,43	0,21	4,69	2,57	Sp.	35,72	6,26	—	99,92
3.	44,13	10,80	—	2,04	4,35	3,40	Sp.	34,63	0,49	—	100,00 ¹⁾

¹⁾ Incl. 0,16 MnO.

(Journ. of the Washington Acad. of Sc. 4. 480—82; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 28—29. 24/7. Ref. KRAUS.)

ETZOLD.

Assar Hadding, *Titanit von Nordmarken, eine morphologisch-optische Untersuchung*. Auf einem Chloritamphibolgestein aufgewachsene, von Kalkstein umgebene Krystalle, von Nordmarken stammend, werden kristallographisch und optisch eingehend beschrieben. Die Messungen ergaben: $0,7510 \pm 0,0006 : 1 : 0,8516 \pm 0,0015$, $\beta = 60^\circ 18' \pm 0^\circ 1'$. Die D. schwankt stark (3,431—3,537) sowohl bei verschiedenen wie auch infolge Schichtenbaus bei einem und demselben Krystall; in letzterem Falle ist der Kern leichter als die Hülle. (Geol. För. i Stockholm Förhandl. 36. 319—41; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 29—30. 24/7. Ref. GOLDSCHMIDT.) ETZOLD.

Karen Callisen, *Über spindelförmige Schwerspatkrystalle („Pseudogaylussit“ und „Pseudopirssonit“) im Alaunschiefer*. Die spindelförmigen Schwefelkieskörper aus dem Alaunschiefer von Bornholm sind sehr verschieden gedeutet worden. MOBERG und MÖLLER machten bereits darauf aufmerksam, daß der Schwefelkies vielleicht pseudomorph nach Schwerspat sein könne. Die vom Vf. untersuchten Spindeln bestehen sämtlich aus Schwerspat, der mehr oder weniger Pyrit enthält. Die Baryte von Bornholm sind fast stets von einer Pyritkruste umhüllt, mitunter ist aber der Pyrit auch durch den ganzen Schwerspatkrystall verteilt. Die Schwerspatkrystalle, deren 3 Spaltungsrichtungen stets sehr deutlich sichtbar sind, zeigen die a-Achse (nach DANA) als Längsrichtung, mitunter sind sie tafelförmig nach der Basis. Die optischen Eigenschaften sind die gewöhnlichen des Schwerspats; Einschlüsse von Schiefersubstanz und Pyrit sind oft schichtweise im Baryt angereichert. Mitunter ist der Schwerspatkern der Pyritumhüllungspseudomorphosen weggelöst u. zum Teil später durch Kalkspat ersetzt. Die Umbildung des Schwerspats in Pyrit hat ein Analogon in den von REUSZ beschriebenen pyrithaltigen Schwerspatkrystallen von Příbram. Neben den Schwerspatkrystallen kommen in schwedischen Alaunschiefern auch spindelförmige Kalkspatskalenoeder vor. (Meddelelser fra dansk geologisk forening 4. 245—58; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 33—34. 24/7. Ref. GOLDSCHMIDT.) ETZOLD.

S. A. Papavasiliou, *Die Schmirgellagerstätten von Naxos nebst denjenigen von Irakliä und Sikinos*. Der Schmirgel auf Naxos ist einer Gruppe krystalliner Schiefer angehörigen Marmoren konkordant eingeschaltet, bildet aber auch echte Gänge. Es lassen sich nach dem geologischen Auftreten unterer, mittlerer und oberer Schmirgel unterscheiden, die petrographisch verschieden sind, aber auch ineinander übergehen. Der untere Schmirgel (im Amómaxi-Marmor) kommt technisch fast ausschließlich in Betracht, ist fast immer körnig, führt niemals Chloritoid in merklicher Menge und enthält nie in Spalten Korund. Der obere Schmirgel im Zasmarmor ist stets feinkörniger, gewöhnlich ganz dicht, enthält oft reichlich Chloritoid u. geht über in Chloritoidschmirgel mit charakteristischer Spaltenfüllung von Chloritoid u. bläulichem Korund. Der mittlere Schmirgel aus dem Phanári-Marmor zeigt die Merkmale der beiden anderen Gruppen gemischt. Nach der petrographischen Beschaffenheit des Schmirgelgesteins wird unterschieden. 1. Körniger Schmirgel, zu dem die wichtigsten Vorkommnisse des unteren Schmirgels, speziell der naxische Handelssmirgel, gehören, und der von TSCHERMAK eingehend 1895 beschrieben wurde. 2. Gebänderter Schmirgel (körnig mit Bändern u. Linsen von Korund und Erz). 3. Schieferiger Schmirgel (Körner plattig, viele Glimmerschuppen). 4. Glimmerschiefersmirgel (mit Schmirgel imprägnierter Glimmerschiefer). 5. Schmirgelsillimanitschiefer (Gemenge von Quarz, Sillimanitnadeln, Magnet Eisen, Korund, Turmalinsäulchen und spärlichem Chlorit). 6. Schmirgelmarmor (Marmor imprägniert mit Schmirgel). 7. Dichter Schmirgel (besonders feinkörnige körnige Varietät). 8. Chloritoidschmirgel (Chloritoid und Korund, manchmal von Opal durchsetzt). 9. Pyrit-

schmirgel (Pyrit als Hauptgemengteil neben Korund). 10. Grüner Schmirgel (mit viel gründurchsichtigem Korund). Bezüglich der Genesis begründet Vf. seine bereits früher geäußerte Auffassung, daß pneumatolytische Gebilde vorlägen, näher. Über die chemische Zus. der Schmirgelgesteine geben folgende Analysen Aufschluß: 1.—7. (1892 von OSER für die griechische Regierung ausgeführt, hier erst veröffentlicht) naxischer Handelsschmirgel, 8.—10. mittlerer Koxakischmirgel (GANS Analytiker).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	H ₂ O (bei 105°)	H ₂ O (Glühverl.)	TiO ₂	D.
1.	3,23	66,16	24,27	3,48	0,25	0,38	1,62	—	0,37	—	4,064 ¹⁾
2.	1,97	65,90	24,98	2,68	0,37	0,55	2,71	—	1,05	—	4,098
3.	1,56	61,24	28,05	3,02	0,27	0,53	0,85	—	4,36	—	3,935 ¹⁾
4.	2,54	61,95	28,92	1,44	0,21	0,23	1,90	—	3,06	—	3,919 ¹⁾
5.	5,09	60,05	24,03	4,02	0,85	1,05	1,51	—	3,67	—	3,841
6.	6,23	60,45	26,72	0,81	0,80	0,18	0,11	—	4,77	—	3,867
7.	4,90	62,64	29,61	1,80	0,03	0,06	0,45	—	1,04	—	4,008
8.	0,38	70,32	22,62	—	—	0,27	0,35	0,15	4,69	2,56	— ²⁾
9.	2,23	64,98	25,35	—	—	0,19	1,35	0,11	3,09	4,17	— ²⁾
10.	1,28	67,59	24,18	—	—	0,30	0,49	0,12	4,67	3,23	— ²⁾

¹⁾ Spur von Cr₂O₃. — ²⁾ Spur von P₂O₅.

(Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 65. 1—123; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 75—79. 24/7. Ref. MILCH.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Die letzte Eruption auf Ambrym (Dezember 1913) und die Zusammensetzung der Laven dieses Vulkans.* Die frisch geförderten, von BOITEAU analysierten Laven sind Augitlabradorite mit 64% Feldspäten, 22% Diopsid, 5% Olivin und 9% Magnetit, sowie Ilmenit. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 489 bis 495. [14/9. 1914.*]) ETZOLD.

A. Lacroix, *Über einen neuen petrographischen Typus (Manjakit).* An mehreren Orten südlich von Antsirabé (z. B. bei Ambohimanjaka) fand sich ein körniges, schwarzes Gestein mit viel feinkörnigeren, grauschwarzen Stellen, in dem blutrote, rissige, bis 2 cm große Granaten gleichmäßig verteilt sind. Es ist in Gneis eingelagert und besteht aus Hypersthen, Biotit, wenig Magnetit, Apatit und Labrador in wechselnden Mengen. Die Struktur ist granoblastisch. Der Hypersthen ist sehr dunkel, hat lokal fadenförmige Magnetiteinschlüsse, intensiven Pleochroismus ($n_p = \text{grün}$, $n_m = \text{gelb}$, $n_r = \text{rotbraun bis rosa}$), D. 3,52, Zus. 1 (nach BOITEAU) u. danach die Formel $6,6[\text{SiO}_3(\text{Mg,Fe})] \cdot [\text{Si}(\text{Al,Fe})_2(\text{Mg,Fe})\text{O}_4]$. Der Granat mit D. 3,80 hat nach PISANI Zus. 2 (zwischen Almandin und Pyrop). Nach der Bauschanalyse 3 bleibt im Hinblick auf den Mineralbestand die Stellung des Manjakits unsicher, eruptiver Ursprung scheint Vf. am wahrscheinlichsten, der Grad der Metamorphose und die Art derselben sind aber zunächst nicht ersichtlich.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O
1.	48,17	0,28	8,17	3,95	17,21	—	22,09	0,28	—	—	—	—
2.	41,10	—	22,40	—	23,40	0,44	11,12	1,92	—	—	—	—
3.	43,06	1,76	16,04	4,48	11,30	0,18	16,52	2,00	1,08	3,14	0,12	0,54 ¹⁾

¹⁾ Davon 0,09 bei 105°.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 37. 68—75. März—April 1914.) ETZOLD.

C. H. Smyth jr., *Die relativen Löslichkeiten der chemischen Bestandteile der Gesteine.* Zwar lösen sich die gesteinsbildenden Mineralien nicht nur im W.,

sondern erleiden auch Zerß.; doch kann die Angreifbarkeit gegenüber W. als Löslichkeit bezeichnet und von der durchschnittlichen Löslichkeit der gesteinsbildenden Oxyde gesprochen werden, wobei man die Verschiedenheiten der Löslichkeit nach Maßgabe der Zus. gewisser Oxydgruppen zu verschiedenen Mineralien auszugleichen sucht. Die *relative Löslichkeit eines Oxyds* ist dann das Verhältnis seines Prozentgehaltes in der Erdkruste zum Prozentgehalt im fließenden W. Diese Gehalte berechnet Vf. hauptsächlich auf Grund der CLARKEschen danach modifizierten Daten, daß nur die äußerste Haut der Erdkruste der Einw. des fließenden W. unterliegt, und daß gewisse Substanzen der Erdkruste schon von jeher vorzugsweise an die Ozeane abgegeben wurden, wie der Vergleich von Fluß- und Meerwasser zeigt. Reihenfolge der relativen Löslichkeiten 1., 2. und 3. Größe: 1. CaO (100), Na₂O (96,1); 2. MgO (36,3), K₂O (11,9); 3. SiO₂ (3,7), R₂O₃ (2,6). Die Zahlen in den Klammern bedeuten die Zahlenwerte auf CaO = 100 berechnet. Die gleiche Reihenfolge der 3 Gruppen relativer Löslichkeiten scheint unter allen Verhältnissen hervorzutreten. Die Verschiedenheit der relativen Löslichkeiten in sedimentären und krystallinen Gebieten (Stromgebiet des Mississippi gegenüber dem des Ottawa) berechtigt wohl den Satz: Die relative Löslichkeit eines Gemengteiles wächst umgekehrt proportional seiner absoluten Menge. (Journ. of Geol. 21. 105–20; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 48. 24/7. Ref. WETZEL.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

P. L. Hibbard, *Papierbrei als Filtermaterial*. Vf. benutzt Filtrierpapierbrei als Filtermaterial an Stelle von Asbest. Der Brei wird wie folgt hergestellt: Filtrierpapier wird in eine Mischung von 1 Teil konz. HNO₃ und 4 Teilen W. eingetragen. So lange kräftig schütteln, bis ein gleichmäßiger Brei entstanden ist, welcher säurefrei gewaschen wird und mit W. angeschlämmt wird. Papierbrei in mäßig dicker Schicht hält die feinsten Ndd. zurück. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 638. Juli [8/2.]. Berkeley. California-Univ.) GRIMME.

Leon A. Congdon, *Eine gedrängte Gruppenmethode zum Nachweis von gelatinierenden Substanzen, Pastenmaterial und Verdickungsmitteln, welche in der Nahrungsmittelfabrikation gebraucht werden*. Vf. benutzt folgende Gruppenreagenzien, welche zu der wss. filtrierten Lsg. zugesetzt werden: Gruppe I (Jodlsg.) Blaufärbung = Stärke, purpurrot = Amylodextrin, rot = Erythroextrin, keine Färbung eventuell Achrodextrin. — Gruppe II (Mercurinitrat). Flockiger Nd., mit Pikrinsäure gelber Nd. = Gelatine, gelatinöser Nd., l. im Überschuß des Reagens = Gummi arabicum, geringer flockiger Nd. eventuell Agar oder Traganth. — Gruppe III (konz. Boraxlsg.). Weißer gelatinöser Nd. = Gummi oder Traganth. — Gruppe IV (NaOH). Braungelb beim Erhitzen = Traganth, weißer flockiger Nd. = Gummi. — Gruppe V (HgCl₂). Trübung = Dextrin, weißer Nd. = Eiweiß oder Gelatine. — Gruppe VI (Kupferoxydammoniak). Charakteristisches Netzwerk u. Mk. = Pektin. (Journ. of Ind. and Engin. Chem 7. 606–7. Juli. [12/1.]. Topeka. Abteilung für Nahrungsmittel und Drogen des Gesundheitsamts für Kansas.) GRIMME.

Marie Reimer, *Über schnelle organische Verbrennung*. Vf. gibt einige Änderungen der von BEKK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2574; C. 1913. II. 1514) vorgeschlagenen Verwendung von *Cerdi oxyd* als Kontaksubstanz bei der Verbrennung organischer Substanzen an. Verwendet wird der von DENNSTEDT beschriebene App. zur doppelten Sauerstoffzufuhr. Am Eintrittsende des O befindet sich eine

10 cm lange Kupferdrahtspirale, die den Zweck hat, den O-Strom gleichmäßig zu verteilen. Eine Schicht von Asbest-Cerdioxyd von 3 cm Länge genügt zur Verbrennung, davor befindet sich eine 20 cm lange Schicht von Kupferoxyddraht. Das Schiffchen mit Substanz wird in 2 cm Entfernung von dem Cerdioxyd aufgestellt. Die Verbrennungsdauer von Verbb. die nur C, H und O enthalten, beträgt 10 bis 20 Min., die von N-haltigen Verbb. 20–30 Min. für halogenhaltige Verbb. ist diese Verbrennungsweise wegen der Anwesenheit von Kupferoxyd nicht verwendbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1636–38. Juni. (März.) BARNARD College. Chem. Lab.) STEINHORST.

F. W. Bruckmiller, *Die Bestimmung von Sulfaten in Wasser durch Benzidinhydrochlorid*. Die Methode beruht auf der Fällung der Sulfate als in W. unl. Benzidinsulfat und Titration in wss. Suspension mit Alkali unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator. Die Best. gestaltet sich wie folgt: 250 ccm W. werden mit 10 ccm 1%iger Hydroxylaminhydrochloridlsg. (bei hohem Eisengehalt mehr) und 10 ccm 0,8%iger Benzidinhydrochloridlsg. unter heftigem Umrühren versetzt. Nd. absaugen, mit k. W. auswaschen, Nd. im Fällungsgefäße in W. suspendieren und sd. mit 0,05-n.-NaOH titrieren. $9,6 \times \text{ccm } 0,05\text{-n.-NaOH} = \text{SO}_4$ in 1000000 Teilen W. — Zur Herst. der Lsg. werden 8 g Benzidin mit W. zu einer Paste angerührt, mit 10 ccm HCl versetzt und zu 1 l aufgefüllt. Filtrieren. 1 ccm = 0,0026 g SO_4 . (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 600–2. Juli [25/3]. Lawrence. Wasser- und Abwasserlab. der Kansas-Univ.) GRIMME.

J. M. Johlin, *Der Indicator in der Pyrolygninsäure*. Die bei der zersetzenden Dest. von Holz entstehende Pyrolygninsäure soll sich mit Alkalien (Kalkmilch) rotfärben. Kontrollverss. mit reiner $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ergaben Ausbleiben der Rk., so daß Vf. annimmt, sie sei durch Verunreinigungen des Kalks bedingt. In der Tat genügen Spuren von Ferrisalz zum Hervorrufen der Rk. Des weiteren konnte Vf. nachweisen, daß als Träger der Rk. flüchtige Ester der Pyrogallussäure und deren Homologen in Betracht kommen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 596. Juli [26/4.]. Syracuse (New York). Univ.) GRIMME.

H. C. Moore, *Resultat einiger gemeinsamen Arbeiten über die Bestimmung des Schwefels in Pyriten; einige Beobachtungen über Einzelheiten bei den Arbeiten, Fehlerquellen und über Bariumsulfat, gefällt unter verschiedenen Bedingungen*. Sammelbericht über gemeinsame Analysen in 17 Laboratorien. Aus dem gelieferten Analysenmaterial lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Die Resultate nach den verschiedenen Modifikationen der alten LUNGESchen Methode waren wenig zufriedenstellend. Als Fehlerquellen kommen in Betracht: Schwefelverlust durch Verflüchtigung, durch Einschluß im unl. Rückstand infolge unvollständiger Oxydation, durch Ggw. von NH_4 -Salz, gleichzeitige Fällung von CaSO_4 (größer bei h. Fällung). Die Methode von ALLEN u. BISHOP ergab bessere Übereinstimmung. — Gleichzeitig ergaben die Analysen, daß BaSO_4 unter gewissen Bedingungen gefällt verschiedene Zus. haben kann, sowohl in chemischer als physikalischer Beziehung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 634–36. Juli. [31/3.*] Atlanta, Ga. ARMOUR Düngerwerke.) GRIMME.

Philip Wilfred Robertson, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Brom und Chlor in organischen Verbindungen*. In einen Rundkolben von 70 ccm Inhalt mit einer eingeschliffenen Glaskappe, die ein seitliches Auslaßrohr und ein bis fast zum Boden reichendes Zuführungsrohr trägt, bringt man so viel Substanz, daß die Halogenmenge etwa 9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 äquivalent ist; dazu gibt man 4–6 g CrO_3 ,

und durch das Zuführungsrohr 25—30 ccm H_2SO_4 und erhitzt dann, anfangs sehr vorsichtig, manchmal ist sogar Kühlung notwendig, 45—60 Min. unter Durchleiten eines langsamen Stromes trockener Luft. Die abziehenden Dämpfe leitet man in ein mit 10 ccm 10%ig. wss. NaOH u. 10 ccm wss. H_2O_2 beschicktes Absorptionsgefäß, dem ein U-Rohr mit etwas NaOH folgt. Bei einer Br-Verb. säuert man den Inhalt des Absorptionsgefäßes mit HNO_3 an, fügt 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ hinzu und titriert mit Thiocyanat zurück; in Ggw. von Cl neutralisiert man die sd. Lsg. mit HNO_3 , wobei die als CrO_2Cl_2 übergegangene Chromsäure reduziert wird, und verfährt dann ebenso. Die Einstellung der $AgNO_3$ - u. KCNS-Lsgg. erfolgt mittels KBr unter den Versuchsbedingungen. Bei leicht flüchtigen Stoffen muß man sehr vorsichtig erhitzen. Einige gebromte KW-stoffe sublimierten unzers.; in diesem Falle schaltet man ein Quarzrohr mit Pt-Asbest hinter den Kolben und verbrennt den verflüchtigten Anteil im O-Strom. Für die Best. des Jods ist das Verf. wegen der B. von Jodsäure nicht geeignet. Im Original findet man zahlreiche Beleganalysen. (Journ. Chem. Soc. London 107. 902—7. Juni. [20/5.] South Kensington. Imperial College of Science and Technol.) FRANZ.

O. L. Barnebey, *Die Permanganat- und die jodometrische Bestimmung von Jodiden in Gegenwart von Chloriden und Bromiden.* Die ursprüngliche Methode von PEAU DE ST. GILLES (C. r. d. l'Acad. des sciences 46. 624) der Titration von Jodiden in Ggw. von Bromiden und Chloriden ergibt falsche Resultate infolge der B. von freiem Br, Cl oder von $HClO$. Die Anwesenheit von Mangansulfat und Phosphorsäure erlaubt in der Ferrolsg. die Entfernung des überschüssigen Permanganats und des MnO_2 , ohne daß Cl oder Br aus den Haloiden in Freiheit gesetzt wird. Gleicherweise ist bei Anwesenheit von Mangan und Phosphorsäure eine genaue Permanganattitration des Ferro-Eisenüberschusses möglich. Jodid kann in Ggw. von Bromiden und Chloriden durch Zugabe von KJ zu der endgültigen Lösung bestimmt und das in Freiheit gesetzte Jod mittels Thiosulfat titriert werden. Beide Titrationen können mit einem Muster ausgeführt werden, wenn die rückständige Lsg. der Permanganattitration für die jodometrische Best. verwendet wird. Sehr kleine Jodmengen werden am besten mittels der jodometrischen Methode bestimmt. Beide Methoden sind bei mäßigen Jodmengen leicht verwendbar und ergeben schnelle und genaue Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1496—1507. Juni. [15/2.]* Madison. Univ. of Wisconsin. Dept. of Chem.) STEINHORST.

Victor John Harding und Reginald M. Mac Lean, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung des Aminosäure- α -stickstoffs.* Man vermischt 1 ccm der zu untersuchenden Lsg., die nicht mehr als 0,05 mg Aminosäure- α -N im ccm enthalten darf u. gegen Phenolphthalein neutral reagieren muß, mit 1 ccm einer 10%ig. wss. Pyridinlsg. und 1 ccm einer frisch bereiteten 2%ig. Lsg. von Triketohydrindenhydrat u. erhitzt 20 Min. lang auf dem Wasserbad. Alsdann läßt man erkalten, füllt auf 100 ccm auf und vergleicht die Farbe der Lsg. im DUBOSCQ'schen Colorimeter mit der einer Standardlsg., die in ähnlicher Weise aus 1 ccm einer Lsg. von 0,3178 g Alanin in 1 l W. bereitet wurde. — Das Verf. eignet sich nicht für die Analyse des Cystins; es ist aber anwendbar für die Ermittlung des bei der Proteinhydrolyse in neutraler Lsg. in Freiheit gesetzten Aminosäure- α -stickstoffs. (Journ. of Biol. Chem. 20. 217—30. März. Montreal. MC GILL University.) HENLE.

K. George Falk und Kanematsu Sugiura, *Die Ausfällung von Phosphor als Phosphormolybdat in Gegenwart von Schwefelsäure.* Der Nd. von Ammoniumphosphormolybdat der in Gegenwart von H_2SO_4 gebildet wird (vgl. NEUMANN'S Methode, Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 115; 43. 32; C. 1903. I. 253; 1904. II. 1626) enthält

Sulfat augenscheinlich als wesentlichen Bestandteil des Moleküls, zusammen mit einem Überschuß von Molybdänoxid und keine Salpetersäure. Die Zus. dieses Phosphorsulfomolybdat-Nd. dürfte mit der Konzentration der verschiedenen Bestandteile in Lsg. variieren. Diese Änderungen erklären die verschiedenen bei der Titration des Nd. mit Alkali gefundenen Werte. Für bestimmte Bedingungen ist die Zus. des Nd. $4[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3] + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{MoO}_3$. In bezug auf die Einzelheiten sei auf die Ausführungen des Originals verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1507—15. Juni. [20/3.] New York. ROOSEVELT Hospital, HARRIMAN Research Lab.) STEINHORST.

C. E. Millar und F. A. Gangler, *Mitteilung über die colorimetrische Phosphorsäurebestimmung in Bodenextrakten*. Die Vff. führen den experimentellen Nachweis, daß die von SCHREINER u. BROWN (Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1463; C. 1905. I. 47) modifizierte Methode VEITCHS (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 169; C. 1903. I. 786) zur colorimetrischen P_2O_5 -Best. mit Vorteil bei der Analyse von wässriger Bodenextrakten angewendet wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 619. Juli. [6/3.] Manhattan. Landwirtschaft. Vers.-Station des landwirtsch. Inst. für Kansas.) GRIMME.

F. C. Mathers, C. O. Stewart, H. V. Housemann und I. E. Lee, *Fluorborsäure und Fluorkieselsäure bei der qualitativen Analyse des Natriums*. Das Filtrat, welches nach Entfernung der anderen Metalle nur noch K, Na, NH_4 — und Mg enthält, wird zur Trockene gedampft u. zur Entfernung von NH_4 — erhitzt. Der Rückstand wird in 10 ccm W. gelöst. Ein kleiner Teil wird auf K geprüft, der Rest wird mit dem gleichen Vol. A. u. einem Überschuß von Fluorborsäure in 50%ig. A. versetzt. Kalium wird völlig als Kaliumfluorborat in Form eines flockigen, leicht filtrierbaren Nd. ausgefällt. Na und Mg bleiben in Lsg. Natrium wird mit Fluorkieselsäure als Natriumfluorsilicat ausgefällt, der gelatinöse, halbdurchsichtige Nd. setzt sich sehr langsam zu Boden, Mg bleibt wieder in Lsg. Lithium beeinflußt die Rk. nicht. Fluorborsäure resultiert bei der Einw. von überschüssiger Borsäure (ca. 35 g) auf HF (100 g 48%ig. S.) in Blei- oder Platinschalen. Die mit A. auf die Hälfte verd. S. wird mit so viel Fluorkieselsäure versetzt, daß alles Na ausgefällt wird. Fluorkieselsäure resultiert durch Einw. von HF auf Sand in Wachsschalen. Die S. wird zum Gebrauch im gleichen Vol. A. gelöst. Freie HF darf nicht vorhanden sein. Die Anwesenheit von Sulfaten in den Ausgangsmaterialien der SS. ist zu vermeiden. 1 mg Na in 5 ccm 50%ig. A. gibt mit Fluorkieselsäure eine gute Ausfällung. 2 mg Na in $\frac{1}{2}$ g K sind nachweisbar. 2 mg K sind in 5 ccm 50%ig. A. mit Fluorborsäure nachweisbar (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1515—17. Juni. [10/4.] Bloomington, Indiana Univ.) STEINHORST.

D. U. Hill, *Die Trennung von Kalium und Natrium durch Anwendung von Anilinperchlorat und darauf folgende Bestimmung von Natrium*. Es werden Verss. beschrieben über die Brauchbarkeit der Fällung von NaCl aus alkoholischer Lsg. mit gasförmiger HCl als quantitative Na-Best. und über die Verwendung von Anilinperchlorat statt Überchlorsäure zur Fällung von K. Die Methode, K durch Anilinperchlorat und darauf Na durch gasförmige HCl aus alkoholischer Lsg. zu fällen, eignet sich sehr gut zur qualitativen Trennung. Es ist vorteilhaft, das NaCl aus A. zunächst mittels verd. H_2SO_4 zu fällen, wobei nicht zuviel S. angewendet werden darf, damit sich nicht s. Sulfat bildet, das in A. l. ist. Entsteht mit H_2SO_4 kein Nd., so leitet man HCl bis zur Sättigung ein, Na wird hierdurch quantitativ ausgefällt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 40. 75—77. Juli. Kent Chem. Lab. YALE Univ.) JUNG.

O. L. Barnebey, *Die Permanganatbestimmung des Eisens in Gegenwart von Fluoriden. Die Analyse von Silicaten und Carbonaten auf ihren Ferroeisengehalt.* Die Unters. bestätigt frühere Arbeiten, die gezeigt haben, daß die Permanganattitration des *Ferroeisens* in Ggw. von Fluoriden einen unstabilen Endpunkt gibt, die Unstabilität nimmt zu mit steigenden Konzentrationen von Eisen u. HF. Die Verwendung von H_2SO_4 (n. bis 5-n.) ergibt eine genaue Titration in Ggw. n. HF. Phosphorsäure kann an Stelle von H_2SO_4 nicht verwendet werden, da dieselbe einen sich ändernden Endpunkt ergibt. Ferri- und Mg-Sulfate reagieren mit HF und heben deren Einfluß auf. Phosphate und saure Phosphate sind unwirksam zur Verhinderung des Fluorideinflusses. Molybdäntrioxyd und Titandioxyd besitzen in gleicher Weise vorbeugende Tendenzen; es werden einfache Fluoride oder Fluoritan-, bezw. Fluormolybdänsäuren gebildet. Borsäure und Kieselsäure entfernen HF unter B. von Fluorbor-, bezw. Fluorkieselsäure. Borsäure ist das wirksamste Reagens zur Entfernung der HF. Ferrolsgg., die Fluorborsäure enthalten, sind an der Luft völlig stabil. Die verwendeten Reagenzien lassen sich in drei Klassen einteilen: 1. Zusatz einer stärkeren S. als HF, 2. Umwandlung in Salze anderer SS., wobei nicht dissoziierte, bezw. schwierig dissoziierbare Fluoride gebildet werden, 3. Umwandlung der HF in eine komplexe S., die, falls dieselbe dissoziiert, ein komplexes Anion leichter bildet als das einfache Fluorion. Für die Analyse von *Silicaten und Carbonaten* in bezug auf ihren Ferroeisengehalt dient Borsäure als Reagens zur Aufhebung des störenden Einflusses des HF. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1481—96. Juni. [15/2.*] Madison. Univ. of Wisconsin. Dept. of Chem.) STEINHORST.

Karl Wagenmann, *Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Nickels mit Dimethylglyoxim.* Beim Kochen in mineralaurer Lsg. (H_2SO_4 oder HCl) wird *Nickeldimethylglyoxim* unter B. von Nickelsalz, *Hydroxylamin*, *Diketon* bereits in 10 Minuten zers.; bei Zusatz von HCl und H_2O_2 erfolgt die Zers. schon in 3 bis 5 Minuten, wobei das *Diketon* zu Essigsäure oxidiert wird. Infolgedessen ist es möglich, das Ni in dem Glyoximniederschlag (nach dem Kochen der HCl-Lsg. unter H_2O_2 -Zusatz) in ammoniakalischer Lsg. durch Schnellektrolyse zu bestimmen; die Zeitdauer der Ni-Best. wird dadurch erheblich abgekürzt. Das *Dimethylglyoxim* (fünffache Menge des Ni) kann zur Fällung des Ni in h. W. statt in A. gel. werden. Bei Ggw. von Mn gelangt in den Ni-Glyoximniederschlag leicht etwas Mn; doch beeinflußt das Mn bei elektrolytischer Best. des Ni die Genauigkeit nicht. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 12. 126—29. Juni. Aachen. Inst. f. Metallurgie u. Elektrometallurgie d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

W. G. Lyle, L. J. Curtman und J. T. W. Marshall, *Ein neuer Nachweis für Kupfer.* Eine wss. Lsg. von α -Amino-n-capronsäure, $CH_3(CH_2)_3CHNH_2COOH$, ist ein außerordentlich empfindliches Reagens auf *Kupfer*, 1 Teil Cu in 333 000 Tln. W. ist mit demselben noch ausfällbar, es werden 1 ccm der zu untersuchenden Lsg. mit 1 ccm 40%ig. Natriumacetatlsg. und 1 ccm Lsg. von 0,67 g S. in 100 ccm versetzt. Der gebildete graublau-nd. setzt sich nach einigem Rühren an den Gefäßwänden ab. 0,004 mg Kupfer in 1 ccm Lsg. sind durch sehr schwache Rk. noch gerade nachweisbar. Mit dem iso-Derivat (Leucin) sind nur zehnmal so starke Kupfermengen nachweisbar. Von dem trockenen Cu-Salz der S. lösen sich bei 18° 1 Teil in 100 000 Tln. W. KUDIELKA (Monatshefte f. Chemie 29. 351; C. 1908. II. 582) hat bei 23° 3,6:100 000 gefunden. Unter den genannten Bedingungen geben nur Hg u. Zn mit dem Reagens Niederschläge. Durch Zusatz von NaCl wird der Einfluß des Hg aufgehoben. Der Einfluß des Zn wird verhütet durch Ausfällung nach Einstellung der Acidität auf eine H_2 -Konzentration, die $10^{-5,5}$ übersteigt. Aus einer großen Zahl von Verss. folgt, daß sich kleine Mengen Kupfer in

Anwesenheit großer Mengen fremder Metalle nachweisen lassen. Die Analyse wird folgendermaßen ausgeführt: nach Entfernung der Ag-Gruppe mit HCl wird die mit überschüssigem KOH versetzte Lsg. erhitzt. Der Nd. wird in HCl gelöst u. sehr stark eingeeengt. Nach Zusatz von mehr HCl wird nochmals sehr stark eingeeengt. Die verd. Lsg. wird dann in überschüssiges NH_4OH gegossen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne gedampft u. mit KOH gekocht. Die mit HCl angesäuerte Lsg. wird erwärmt und nach Zusatz von 1 Tropfen p-Nitrophenol auf eine bestimmte Acidität eingestellt. Vergleichsverss. ergaben, daß der beschriebene Nachweis genauer ist als der Nachweis mit Ferrocyanid. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1471—81. Juni. [18/3.]* New York City. ROOSEVELT Hospital. HARBIMAN Research Lab.)

STEINHORST.

Friedrich L. Hahn, *Eine neue Methode zur qualitativen Trennung und Erkennung von Arsen, Antimon und Zinn*. Um gewisse Schwierigkeiten bei der üblichen Trennung von As, Sb und Sn zu vermeiden, ist versucht worden, die Metalle aus alkalischer Lsg. durch Reduktionsmittel auszufällen. Hierzu hat sich Natriumhydrosulfid als am besten geeignet erwiesen. Bei dem Verf., aus Sulfosalzsgg. mit NaOH und H_2O_2 direkt zu derartigen Lsgg. zu gelangen, schied sich bei Ggw. von Sb Natriumpyrostibat aus. Die B. dieses Körpers läßt sich zur Trennung und Erkennung von Sb vorteilhaft verwenden. Das aus der Lsg. in Schwefelammonium gefällte Gemisch von Sulfiden und Schwefel wird mit Natriumsulfidlg. kalt extrahiert. Die Sulfide gehen in Lsg., vom S wird abfiltriert, mit NaOH im Überschuß versetzt und H_2O_2 hinzugefügt. Nach dem Erwärmen tritt Abscheidung von glitzernden Kryställchen von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ auf. Die Abscheidung wird schnell vollständig, wenn man der Fl. $\frac{1}{4}$ ihres Vol. an A. zusetzt. Man filtriert, verjagt den A. und fügt ein Ammoniumsalz hinzu, wodurch Stannihydroxyd ausgefällt wird. Aus der abfiltrierten Lsg. wird As direkt als Ammoniummagnesiumarsenidat gefällt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 168—70. 29/6. [17/4.]. Chem. Lab. der Universität. Physikalischer Verein Frankfurt a. M.)

JUNG.

George K. Burgess und P. D. Sale, *Untersuchung über die Qualität von Platingeräten mit besonderer Berücksichtigung des Verlustes durch Erhitzung*. In Verfolg früherer Arbeiten (vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 452; C. 1914. II. 353) berichten die Vf. über neuere Verss. zur Best. der Reinheit von Pt-Geräten mit besonderer Berücksichtigung des Glühverlustes. Als Heizquelle diente ein metallfreier elektrischer Glühofen (Beschreibung siehe Original). Nach je 2 stdg. Erhitzen auf 1200° wurde gewogen und der Eisenverlust nach Abwaschen mit S. bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde der infolge des Erhitzens durch B. von Fe_2O_3 sich zeigende rötliche Überzug durch 5 Min. langes Kochen in 25%ig. HCl in Lsg. gebracht, das Fe durch NH_3 gefällt, Nd. + Filter verbrannt, 1 Min. bei 1200° geglüht und als Fe_2O_3 gewogen. Nach jeder Best. wurde der Tiegel thermoelektrisch und mikrographisch untersucht. Aus den durch mehrere Tabellen erläuterten Ergebnissen werden folgende Schlüsse gezogen: Der Glühverlust für 100 qcm Platinoberfläche eines praktisch Fe-freien Pt-Tiegels beträgt bei 1200° pro 1 Stde. 0,71—2,69 mg; je höher der Gehalt an Rhodium, desto geringer der Glühverlust, während höherer Iridiumgehalt den Glühverlust erhöht. Fe-Gehalt zeigt sich nach dem Erhitzen an durch stattfundene B. von säurelöslichem Fe_2O_3 . Die magnetische Erregbarkeit ist nicht proportional dem Fe-Gehalt. Für beste Pt-Geräte muß gefordert werden, daß sie eisenfrei sind, und daß 5% des Iridiums durch Rhodium ersetzt sind. Nach mehrmaligem Erhitzen ist der Glühverlust fast gleich Null. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 561—64. Juli. [31/3.] Washington, D. C. Bureau of Standards.)

GRIMME.

Feuchtigkeitsbestimmung in Schellack. 5 g einer fein gepulverten Mittelprobe werden in flacher Porzellan- oder Glasschale möglichst dünn ausgebreitet u. in hohem Vakuum (3 mm) 24—48 Stdn. im Exsiccator über frischer konz. H_2SO_4 stehen gelassen. Trockner Schellack ist außerordentlich hygroskopisch, deshalb müssen die Wägungen so schnell als möglich ausgeführt werden. Oder man erhitzt 3—6 Stdn. unter guter Luftzirkulation auf 38—43°. Soll in gebleichtem Schellack die Best. des in A. Unl. ausgeführt werden, muß vorher getrocknet werden, da sonst der Wassergehalt den A. verd., wodurch unrichtige Resultate entstehen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 633. Juli.) GRIMME.

A. Wedderburn, Reduktion von Kupferoxyd in Alkoholdampf bei Zuckerbestimmungen durch Reduktion und Kupferanalysen. Vf. arbeitet wie folgt: Das gebildete Cu_2O wird in einem Alundumtiegel gesammelt, mit h. W. und A. gewaschen, Tiegel + Nd. zur Rotglut erhitzen, einsetzen des h. Tiegels mittels Tondreieck in ein Becherglas, welches ca. 1 cm hoch mit sd. A. gefüllt ist. Bedecken mit einem Uhrglase u. noch kurze Zeit erhitzen, dann 3—4 Minuten stehen lassen. Nd. mit A. befeuchten, A. anzünden u. sofort in einen Exsiccator stellen. Hierbei wird alles CuO quantitativ zu Cu reduziert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 610—11. Juli. [14/1.] Perico, Cuba. Cuba-Amerika-Zucker Co.) GRIMME.

W. D. Bigelow und F. F. Fitzgerald, Untersuchung von Tomatenbrei. Vf. geben vergleichende Analysen von 33 Proben Tomatenbrei. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt, betreffs deren auf das Original verwiesen wird. Die angewandten Analysenmethoden waren folgende: Spez. Gewicht: Tomatenbrei wird im Pyknometer so lange zentrifugiert, bis alle eingeschlossene Luft entfernt ist, mit einigen Tropfen Brei auffüllen u. D. bestimmen. Sie liegt zwischen 1,0252 und 1,0464. — Best. der Trockensubstanz. Sie kann erfolgen durch Trocknen im Vakuum bei Zimmertemp. oder bei 70° (die Resultate fallen ca. 8% zu hoch aus), durch Berechnung aus der D. des Breies nach der Formel: Trockensubstanz = $228 (D. - 1,000) + 19,1 (D. - 1,015)$, durch Best. der Trockensubstanz des Filtrats (Resultat $\times 1,125$ = Originaltrockensubstanz), durch Berechnung aus der D. des Filtrats (Trockensubstanz = $230 (D. \text{ des Filtrats} - 1,00)$ und aus dem Brechungsindex des Filtrats (Trockensubstanz = $0,258 (n_D \text{ des Filtrats} - 15) - 0,0125 (n_D \text{ des Filtrats} - 26,4)$). Die Trockensubstanz schwankte zwischen 4,34 und 11,22%. — Unl. Trockensubstanz. 20 g Brei werden mit h. W. stark verd., zentrifugiert, klare Fl. abgießen, wiederum mit h. W. durchschütteln und filtrieren. Auswaschen mit h. W., Nd. trocknen u. wägen. Unl. Trockensubstanz 0,62—1,23%. — Zucker. Nur als Invertzucker vorhanden. Seine Best. ergab Werte zwischen 2,41 und 6,55%. — Best. der Säurezahl. Wird ausgeführt in der Lsg. nach Entfernung der unl. Trockensubstanz. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 602—6. Juli. [1/6.] Washington, D. C. National Cannery Association.) GRIMME.

J. Schneyer, Eine Methode zur quantitativen Milchsäurebestimmung im Harne. Die von MEISSNER (Biochem. Ztschr. 68. 175; C. 1915. I. 707) für Best. in Organextrakten ausgearbeitete Methode wird für den Harn benutzt. Hier ist mit Ggw. von Substanzen zu rechnen, die Fehlerquellen für die B. von CO bedingen. Da Ä.-Extrakt verwendet wird, so kommen in Betracht Oxal-, Hippur-, Benzoe-, Oxybutter-, Essig-, Acetessigsäure und Fettsäuren. Es wurde festgestellt, daß von diesen nur Oxalsäure und Acetessigsäure beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 Mengen CO liefern, die Fehlerquellen vorstellen können. Diese müssen daher, soweit im Harne vorhanden, zunächst entfernt werden, Oxalsäure durch Fällung als Ca -Salz,

Acetessigsäure durch $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen der sauren Lsg. (Biochem. Ztschr. 70. 294—98. 3/8. [18/4.]. Wien. Lab. der LUDWIG-SPIEGLER-Stiftung.) SPIEGEL.

E. M. Chamot und H. W. Redfield, *Studien über die Kulturmedien für die bakteriologische Wasserprüfung. Das Schardinger-Durhamsche Medium zum Nachweis der Anwesenheit schwefelwasserstoffbildender Bakterien.* Abgesehen von der Anwesenheit anorganischer Salze und der Acidität des Mediums, scheint eine 3 bis 4%ige Konzentration an Pepton bei den geimpften und zur Züchtung gestellten Medium die beste zur schnellen und energischen H_2S -Produktion zu sein. Der Zusatz von Fleischbrühe zu einfachen Peptonmedien vergrößert deren Empfindlichkeit nur wenig, aber nicht im Verhältnis der bedingten Mühe und Arbeit. NaCl darf 1,5% nicht überschreiten. Die Anwesenheit dieses Salzes befördert die H_2S -Bildung. Im 3%ig. Peptonmedium übt die Anwesenheit von 0,5—1% KCl einen entschieden günstigen Einfluß aus und führt zu schnelleren, besseren u. einheitlicheren Resultaten als die Anwesenheit irgend eines anderen Salzes. Positive Resultate der H_2S -Bildung werden in 18 Stdn. erhalten. Völlig reine Naturwässer geben in 72 Stdn. kein H_2S , schmutzige Wässer geben bereits in 12—24 Stdn. H_2S . Die Fäkalien der Haustiere enthalten Bakterien, die H_2S aus einem einfachen Peptonmedien bilden können, in einer Menge, die der der Bakterien der menschlichen Fäkalien entspricht. Die großen Mengen von H_2S , die durch Organismen der Kloaken gebildet werden, scheinen in erster Linie nicht von Gliedern der *B. coli*-Gruppe gebildet zu werden. Diese Gruppe von H_2S bildenden Bakterien vergärt Kohlenhydrate nicht lebhaft. Es scheint, als ob die gemischte Bakterienflora von Schmutzwasser schneller H_2S bildet als die isolierten Reinkulturen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1606—30. Juni [27/3.]* CORNELL Univ. Lab. of Sanitary Chem.)
STEINHORST.

B. N. Brackett, *Die Bestimmung von Baumwollfasern in Baumwollsaatmehlen.* Vorverss. ergaben, daß Baumwollfasern durch 1,25%ig. S. und Alkali nicht angegriffen werden. Hierauf basiert Vf. seine Methode. Von 1 g Baumwollsaatmehl wird die Rohfaser durch Kochen mit S. und Alkali bestimmt, die ausgewaschene Rohfaser getrocknet und gewogen. Rückstand mit 25 cem konz. $ZnCl_2$ -Lsg. (40 g Zn gel. in konz. HCl, abdampfen bis zur Krystallisation u. Lsg. in der doppelten Menge 40%ig. HCl) 3 Minuten auf dem Wasserbade erhitzen. Die Baumwollfaser geht in Lsg. Heiß filtrieren, waschen mit 25 cem $ZnCl_2$ -Lsg., h. W. u. wenig A., trocknen u. wägen. Rückstand = faserfreie Rohfaser. Differenz beider Wägungen — 0,05125 = Baumwollfaser. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 611—12. Juli. [7/1.]. CLEMSON College, S. C. CLEMSON Agricultural College.) GRIMME.

Technische Chemie.

B. N. Brackett und Benjamin Freeman, *Mitteilung über die Bildung von Tricalciumphosphat beim Mischen von Kalkstein mit saurem Phosphat.* Aus den Unters. der Vf. ergibt sich, daß die B. von unl. Tricalciumphosphat schon beim Mischen von Kalkstein mit saurem Phosphat beginnt und je nach der Temp. mit der Zeit bedeutend zunimmt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 620. Juli. [4/1.]. CLEMSON College. South Carolina.) GRIMME.

Samuel A. Tucker und Alexander Lowy, *Die Herstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung von Silund.* Nach Verss. der Vf. findet die B. des Silunds bei Temp. über 1300° statt, bis zu 1800° entsteht die schiefergrüne Modifikation, über 1800° die stahlgraue. Längeres Erhitzen über 2200° bewirkt Zers. unter B.

von Graphit. Silund ist ein ausgezeichneter Leiter für Elektrizität und hat einen negativen Temperaturkoeffizienten, seine Härte ist ca. 9 der MOHRschen Skala, D. 2,9—3, wird nicht durch SS. angegriffen, auch nicht durch H, O und N unter 1100°, jedoch durch schmelzende Salze wie Na_2CO_3 , NaOH und KOH in Ggw. von Luft unter B. von Silicaten u. CO_2 . Natriumperoxyd zers. unter B. von Na-Silicat und Soda, PbO unter B. von Pb u. CO_2 . Die chemische Analyse ergab, daß die schiefergrüne Varietät der Formel $\text{Si}_4\text{C}_4\text{O}$, die stahlgraue der Formel SiC entspricht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 565—71. Juli. [3/5.] New York City. Elektrophem. Lab. der Columbia-Univ.) GRIMME.

Thomas Kirke Rose, *Die elektrolytische Goldreinigung.* Vortrag über die Entw. der elektrolytischen Methoden zur Reindarst. von Gold. (Chem. News 111. 183—84. 16/4. und 196—201. 23/4. [18/3.*]) JUNG.

Seiichi Ueno, *Über die Kambaraerde und ihre Bleichwirkung auf Öle.* Die in Japan unter der Bezeichnung „saure Erde“ oder „saurer Ton“ gewonnene Kambaraerde findet in der Öbleicherei eine weitverbreitete Anwendung. In Nachprüfung der Arbeiten KOBAYASHIS (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 891; C. 1913. I. 1073) kommt Vf. durch seine an zahlreichen Tabellen erläuterten Verss. zu folgenden Resultaten: Die Kambaraerde hat ein ausgesprochenes Bleichungsvermögen auf Öle, die Bleichungskraft äußert sich nur durch Einw. auf die Verunreinigungen, nicht auf die Öle selbst. Sie ist abhängig von Einwirkungsdauer und Temp. mit der Einschränkung, daß bei höherer Temp. eine kurze Einw. besser wirkt als eine längere. Ggw. von Luft, H u. CO_2 beeinträchtigt nicht die Bleichwirkung, W. verringert sie. Starke Mineralsäuren wirken schädlich, P_2O_5 ist ohne Einw., Alkalien setzen die Bleichkraft bedeutend herab. Erhitzen bis zur Rotglut zerstört die Bleichwrkg. Die chemischen Konstanten der Öle werden durch die Bleichung kaum beeinträchtigt. Zur Bleichung benutzte Erde läßt sich durch Extraktion mit Solvenzien nicht regenerieren. Zur Bleichung von Lebertran benutzte Erde nimmt eine prachtvoll blaugrüne Farbe an, welche so charakteristisch ist, daß sie zum Nachweis von Lebertran in Rohölen benutzt werden kann. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 596—600. Juli. [4/1.] Tokyo. Japan. Lab. Yetchu-Shima. Kyobashi.) GRIMME.

Edward S. Chapin, *Das Wiederaufleben der Verwendung natürlicher Farbstoffe.* Zusammenstellung der wichtigsten Färbemethoden mit Blauholz. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 625—28. Juli. [28/4.*] Boston.) GRIMME.

E. E. Ware und C. L. Schumann, *Die Zusammensetzung von Firnis aus chinesischem Holzöl.* Vorversuche ergaben, daß Harzzusatz die Polymerisation von chinesischem Holzöl weder bei hohen, noch bei niedrigen Temperaturen verhindert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 571—73. Juli. [19/4.] Ann Arbor. Michigan-Univ.) GRIMME.

Friedrich Moll, *Die Entwicklung und der gegenwärtige Stand der Holzimprägnierung mit Salzen.* Geschichtliche Abhandlung über die Entw. der Holzimprägnierung mit einer Zusammenstellung der in Patentschriften und der sonstigen Literatur genannten Salze, die zur Holzimprägnierung verwendet werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 317—22. 10/7. und 328—31. 27/7. [2/6.] Berlin-Südende.) JUNG.

Walter F. Rittman und Gustav Egloff, *Beziehungen zwischen den physikalischen Konstanten von Petroleumdestillaten.* Aus den umfassenden Unterss. der

Vf. lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Flüchtigkeit und D . sind die wichtigsten Konstanten und genügen meistens zur Identifizierung eines Öles. Der Brechungsindex unterliegt den Schwankungen der D ., so daß bei geringen Substanzmengen der n_D zur Identifizierung an Stelle der D . herangezogen werden kann. Die Oberflächenspannung hat geringeren Wert zur Identifizierung, desgleichen ist die kryoskopische Molekulargewichtsbest. von zweifelhaftem Werte. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 578—82. Juli. [4/1.] Pittsburgh. Chem. Abt. für Petroleumunters. d. Bureau of Mines.) GRIMME.

H. Rossbacher, *Der durch die Temperatur bedingte Ausdehnungskoeffizient von Petroleumrückständen*. Die dickliche Konsistenz von Petroleumrückständen bedingt die Best. der D . bei erhöhter Temp. und Umrechnung auf die Standardtemp. von 60° F. unter Berücksichtigung des Ausdehnungskoeffizienten. Letzterer wird wie folgt berechnet: a = Gewicht des Pyknometers, b = Pyknometer + W. (bei Standardtemp.), c = Pyknometer + Substanz (bei Standardtemp.), d = Pyknometer + Substanz + W. (bei Standardtemp.), e = Pyknometer + Substanz (bei erhöhter Temp.), f = kubischer Ausdehnungskoeffizient des Pyknometers = $0,0000156$ pro 1° F. Aus a, b u. c berechnet sich W_s = Gewicht der Substanz im Pyknometer (bei Standardtemp.), T_s = D . des Wassers. Aus a u. b berechnet sich V_s = Vol. des Pyknometers (bei Standardtemp.). Unter Einsetzung von f berechnet man V_e = Volumen bei erhöhter Temp. (T_e) nach der Formel $V_e = \frac{1 + 3T_e(f)V_s}{1 + 3T_s(b)}$. Aus

a u. c berechnet W_e = Gewicht des Pyknometers bei der Temp. T_e . $\frac{W_e}{V_e} = W_e$.
= Gewicht von V_e bei T_e . $\frac{W_e - W_s}{W_s} = J_e$ = Gewichtsverlust von V_e bei $T_e - T_s$.

$\frac{J_e}{T_e - T_s} = m$ = Ausdehnungskoeffizient in der Formel $V_e = V_s [1 + m(T_e - T_s)]$.

(Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 577—78. Juli. [28/3.] Chicago. Chem. Lab. von MORRIS & Co.) GRIMME.

A. P. Bjerregaard, *Untersuchungen über die Destillation von Petroleumkohlenwasserstoffen unter Druck*. Vf. führt den Nachweis, daß es in der Technik sehr wohl möglich ist, aus hochsd. Petroleumdestillationsrückständen durch Spaltung mittels Druck und Hitze niedrigsd. KW-stoffe zu gewinnen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 573—77. Juli. [26/3.] Cleveland. Ohio.) GRIMME.

Patente.

Kl. 8k. Nr. 286740 vom 2/5. 1914. [27/8. 1915].

Augustinus Stefanowski, Berlin-Niederschöneweide, *Verfahren zur Imprägnierung von Ballonhüllen und Flugzeugflächen*. Man kann die Imprägnierung mit Pflanzenschleim in der Kälte vornehmen, wenn man eine Lsg. von Carraghenschleim unter Zusatz von Magnesia und Kochsalz verwendet. Durch diese Zusätze bleibt der Schleim auch in der Kälte streichbar, verleiht dem Gewebe eine gewisse Feuer-sicherheit und verhindert das Eindringen der Lackschicht in die Faser.

Kl. 12a. Nr. 286425 vom 22/11. 1911. [10/8. 1915].

Abram Golodetz, Berlin, und **Bernhard Benedix**, Hamburg, *Verfahren zum Trennen von organischen, konstant siedenden Flüssigkeitsgemischen oder von solchen, die*

Komponenten mit nahe beieinander liegenden Siedepunkten enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man dem zu trennenden Gemisch eine Flüssigkeit hinzufügt, die mit einer der Komponenten ein binäres Minimumgemisch bildet, das einen tieferen Siedepunkt besitzt als irgendeiner der Bestandteile des Gesamtgemisches oder deren binäre Kombination, und ersteres alsdann der fraktionierten Destillation unterwirft. Zur Gewinnung des Benzols aus dem Steinkohlenteer wird z. B. Methylalkohol im Verhältnis von 39,5 : 60,5, d. h. zur Menge des in dem Leichtöl enthaltenen Benzols zugesetzt, und das Gesamtgemisch destilliert. Dann geht bei 59° Benzol u. Methylalkohol als Destillat über, während alle übrigen Bestandteile des Teers im Rückstand verbleiben. Das übergegangene Gemisch von Benzol u. Methylalkohol kann man durch Zusatz von W. in wss. Methylalkohol und Benzol zerlegen. Es läßt sich auch trennen, indem man zu dem Gemisch von Benzol und Methylalkohol so viel Schwefelkohlenstoff hinzusetzt, daß sein Verhältnis zu Methylalkohol 7 : 1 ist. In diesem Verhältnis bildet der Schwefelkohlenstoff mit dem Methylalkohol ein Minimumgemisch mit dem Kp. 37,5°, während er mit Bzl. kein solches Gemisch eingeht. Destilliert man dieses neue Minimumgemisch in einem Rektifizierapparat, dann gehen bei der Temp. von 37,5° nur Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol über, die im Destillat zwei getrennte Schichten bilden, während im Destillierapparat reines Benzol zurückbleibt. Es ist schon bekannt, daß 13,5 Teile Methylalkohol mit 86,5 Teilen Aceton ein binäres Minimumgemisch, Kp. 55°, bilden. Setzt man einem solchen Gemisch 156,5 Teile Bromäthyl, Kp. 38°, hinzu und destilliert, dann geht bei der Destillation der ganze Methylalkohol mit dem Bromäthyl über, indem Methylalkohol mit dem Bromäthyl im Verhältnis von 1 : 19 ein Minimumgemisch, Kp. 35°, liefert. Im Rückstand bleibt reines Aceton zurück, das mit dem Bromäthyl kein Minimumgemisch bildet.

Kl. 12c. Nr. 286742 vom 30/11. 1913. [27/8. 1915].

Oskar Brünler, Brüssel, *Verfahren zum Auslaugen von Gesteinen u. dgl.* Das Verf. besteht darin, durch eine Wassermasse, in welche das salzhaltige Gestein gelegt worden ist, einen kräftigen Strom heißer Gase und Dampf hindurchzuleiten. Der Strom heißer Gase und Dampf soll dazu dienen, einesteiis eine heftige Bewegung in der Wassermasse zu erzeugen, dann aber auch durch unmittelbare Einw. auf das Gestein fördernd auf die Auslaugung zu wirken.

Kl. 12i. Nr. 286751 vom 20/2. 1912. [27/8. 1915].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Stickstoffoxyden und Ammoniak*, durch Verbrennung eines hochkonzentrierten Gemisches von Ammoniakgas und einer solchen Luftmenge, daß nach der Oxydation und Abkühlung neben Stickstoffoxyden nur reiner Stickstoff verbleibt, welcher in bekannter Weise in Ammoniak übergeführt wird.

Kl. 12k. Nr. 286666 vom 25/2. 1914. [24/8. 1915].

Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg, *Vorrichtung zum Arbeiten mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasgemischen unter Druck und erhöhter Temperatur, insbesondere zur katalytischen Herstellung von Ammoniak aus seinen Elementen* unter Verwendung von doppelwandigen Gefäßen mit drucktragender, heißer äußerer Eisenwandung, dadurch gekennzeichnet, daß man die äußere Wandung durch ein gegen chemische Einw. u. Diffusion von Wasserstoff beständiges inneres Gefäß aus Aluminium gegen den zerstörenden Einfluß des diffundierenden Wasserstoffs schützt.

Kl. 12o. Nr. 286400 vom 27/4. 1913. [4/8. 1915].

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

Darstellung von Essigsäure aus Acetaldehyd mittels Sauerstoff oder Luft, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxydation in Ggw. von Sauerstoffüberträgern unter Druck vornimmt. Die Ausführung des Verf. gestaltet sich z. B. so, daß man in einem mit Rühr- oder Schüttleinrichtung, sowie mit einer Kühlvorrichtung versehenen Druckgefäß Acetaldehyd mit etwa 1% eines Katalysators, wie Ceroyd oder Kupferacetat, Manganacetat u. dgl. versetzt und bei guter Durchmischung von Gas u. Fl. Sauerstoff, bezw. Luft bis zu einem Überdruck von etwa 3 Atmosphären zuführt. Die Oxydation vollzieht sich unter lebhafter Wärmeerzeugung, die insbesondere zu Beginn der Rk. durch Kühlung abgeführt wird. Man läßt die Temp. allmählich ansteigen und führt die Rk. so lange durch, bis eine Probe hochprozentige *Essigsäure* der gewünschten Konzentration darstellt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, Kohlensäure tritt nur in untergeordneter Menge auf.

Kl. 12 o. Nr. 286461 vom 19/9. 1913. [9/8. 1915].

Kurt Haupt, Niederwiesa b. Chemnitz, *Verfahren zur Darstellung von oxalsaurem Natrium aus Natrium und Kohlendioxyd*, darin bestehend, daß geschmolzenes Natrium mittels Zerstäubern (Sprayeinrichtung oder Injektor), die mit heißer Kohlensäure betrieben werden, fein verteilt und dabei mit Kohlensäure in Rk. gebracht wird.

Kl. 12 p. Nr. 285636 vom 17/9. 1912. [6/8. 1915].

Chemische Werke vorm. Heinrich Byk, Oranienburg, *Verfahren zur Darstellung von ätherartigen Derivaten der Barbitursäure*, darin bestehend, daß man Alkylalkoxyalkyl- oder Dialkoxyalkylmalonsäuren oder deren Derivate nach den für die Darst. von Barbitursäure oder deren C-Mono- u. Dialkylsubstitutionsprodd. bekannten Methoden in die entsprechenden C,C-Alkylalkoxyalkyl-, bezw. -Dialkoxyalkylbarbitursäuren überführt. — Aus Malonsäureäthylester, Natriumalkoholat u. Jodäthyläther, $J \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, erhält man *Diäthoxyäthylmalonsäureäthylester*, Kp. im Vakuum 173 bis 175°. Dieser gibt mit Natriumäthylat und Harnstoff bei 100° die *C,C-Diäthoxyäthylbarbitursäure* (I), Nadeln oder Spieße, F. 180—184°. — Aus Malonsäure-



äthylester, Natriumalkoholat und (1 Mol.) Jodäthyläther entsteht *Monoäthoxyäthylmalonsäureäthylester*, Kp.₁₃ 136°, der mit Natriumalkoholat und Jodäthyl den *Äthyläthoxyäthylmalonsäureäthylester*, Kp.₁₃ 154—156°, liefert. Hieraus wird mit Natriumalkoholat und Harnstoff die *C,C-Äthyläthoxyäthylbarbitursäure* (II), F. 182—184°, dargestellt.

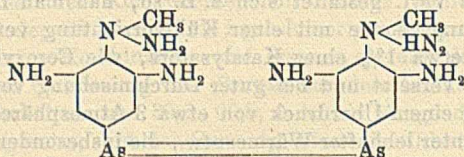
Kl. 12 p. Nr. 286431 vom 15/5. 1914. [6/8. 1915].

Martin Freund und Edmund Speyer, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Derivates des Thebains*. Das *Thebain*, $C_{15}H_{21}NO_3$, geht, wenn man es in saurer Lsg. mit Wasserstoffsperoxyd oder mit Kaliumbichromatlg. oxydiert, in eine Base $C_{15}H_{19}NO_4$ von dem Zers.-Punkt 275° über. Die Verb. soll auf Grund ihrer physiologischen Eigenschaften zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden und ferner als Ausgangsstoff zur Darst. anderer physiologisch wirksamer Derivate dienen. — Die Base gibt gut krystallisierte Salze. Das Chlorhydrat $C_{15}H_{19}NO_4 \cdot HCl + H_2O$ krystallisiert aus W. in Säulen vom Zers.-Punkt 285—286°. Die Base liefert ein Oxim $C_{15}H_{20}N_2O_4$ (Zers.-Punkt 279—280°) und ein Acetylderivat $C_{15}H_{18}(CO \cdot CH_3)NO_4$, vom F. 185—186°.

Kl. 12 q. Nr. 285573 vom 12/12. 1912. [4/8. 1915].

F. C. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Darstellung*
44*

eines *Bismethylhydrazinotetraminoarsenobenzols*, darin bestehend, daß man *3,5-Dinitro-4-methylnitraminobenzol-1-arsinsäure* mit Zinnchlorür und Salzsäure gelinde (bei 50° nicht wesentlich übersteigenden Temp.) reduziert. Die freie Base (nebenst. Formel) schm. bei 102 bis 105° unter Zers.; sie färbt sich an der Luft bald dunkel; unl. in W. und organ. Lösungsmitteln. Das salzsaure Salz ist ein graugrünes Pulver, an der Luft nach einiger Zeit dunkler; in W. u. verd. SS. ll.; in Alkalien unl. Die Verb. besitzt starke Wirksamkeit gegenüber Trypanosomen.



Kl. 12q. Nr. 286432 vom 23/10. 1913. [6/8. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 206456; frühere Zus.-Patt. 216270, 235430, 269886 und 271894; C. 1914. I. 1319.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von aminosubstituierten Arsenverbindungen, darin bestehend, daß man an Stelle von *3-Nitro-4-oxycyclohexyl-1-arsinsäure* andere Nitro- oder Polynitroarylarbinsäuren oder deren Derivate, bezw. die entsprechenden Arsenoxyde oder Arsenoverbb. mit unterphosphoriger S. u. Jodkalium, bezw. Jodwasserstoffsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Essigsäure, reduziert. So wird beispielsweise die *3-Nitro-4-aminocyclohexyl-1-arsinsäure* zum *3,4,3',4'-Tetraminoarsenocyclohexyl* reduziert. Auch Polynitroverb., wie *3,5-Dinitro-4-oxycyclohexylarsinsäure*, *3,5-Dinitro-4-methylnitraminocyclohexylarsinsäure* usw., erleiden die gleiche Reduktion zu *3,5,3',5'-Tetramino-4,4'-dioxycyclohexyl* (l. in verd. Salzsäure; das mit konz. Salzsäure ausfallende Chlorhydrat ist ll. in W. und Alkalien), bezw. *Dimethylhexaminoarsenocyclohexyl* (Chlorhydrat gelblicher Nd., in W. l., unl. in rauchender Salzsäure).

Kl. 12q. Nr. 286433 vom 4/7. 1914. [6/8. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Oxytriarylmethancarbonsäuren. Es wurde gefunden, daß man mit vorzüglicher Ausbeute zu reinen Prodd. dadurch gelangen kann, daß man Mischungen aus 2 Mol. einer aromatischen o-Oxycarbonsäure und 1 Mol. eines aromatischen Aldehyds mit Chlorzink bei Ggw. von Phosphoroxchlorid behandelt. Die Rk. erfolgt schon bei gewöhnlicher Temp., doch kann man die Temp. auch steigern, z. B. auf 70°, ohne daß Anhydrierung der angewandten o-Oxycarbonsäure durch Phosphoroxchlorid eintritt. Durch Abdestillieren, zweckmäßig im Vakuum, läßt sich gegebenenfalls das Phosphoroxchlorid leicht zurückgewinnen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Chlortriphenylmethandimethyldioxydicarbonsäure*, F. 280° (aus o-Chlorbenzaldehyd und o-Kresotinsäure), und für die Kondensation von o-Kresotinsäure mit *p-Diäthylaminobenzaldehyd* und mit *2,6-Dichlorbenzaldehyd*, von *Salicylsäure* mit *m-Nitrobenzaldehyd*, sowie von *1-Oxynaphthalin-2-carbonsäure* mit o-Chlorbenzaldehyd.

Kl. 18a. Nr. 286692 vom 14/1. 1913. [26/8. 1915].

Wilhelm Buddöus, Charlottenburg, Verfahren zum Zusammensinternlassen von feinen oxydischen Erzen und Hüttenerzeugnissen, z. B. Eisen- und Manganerzen, Kiesabbränden, Gichtstaub usw., durch Reduktion des Gutes mittels heißer reduzierender Gase und nachfolgende Wiederoxydation desselben durch Luft, dadurch gekennzeichnet, daß beide Maßnahmen in demselben Gefäß ohne Bewegung des Gutes ausgeführt werden.