

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I.

Nr. 7.

16. Februar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. P. Jorissen und J. A. Vollgraff, *Die Umwandlung der chemischen Elemente. II.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 89. 151; C. 1915. I. 1292.) Vff. versuchten, durch Bestrahlung von Bi mittels Kathodenstrahlen Tl zu erhalten. Indes wird nur eine spektroskopisch nachweisbare Spur von Tl erhalten, die aber bereits in dem unbestrahlten Präparat enthalten ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 557—60. 26/11. [Juni] 1915. Leiden.)
BYK.

K. Fajans, *Das periodische System der Elemente, die radioaktiven Umwandlungen und die Struktur der Atome.* Eine zusammenfassende Bearbeitung der in der Überschrift genannten Fragen. (Physikal. Ztschr. 16. 456—86. 15/12. [20/11.] 1915.)
BUGGE.

K. Fajans, *Zur Frage der isotopen Elemente. II.* (Vgl. I.: Physikal. Ztg. 15. 935; C. 1915. I. 286.) Vf. gibt in Übereinstimmung mit v. HEVESY und PANETH (Physikal. Ztschr. 16. 45; C. 1915. I. 651) zu, daß die von ihm früher vertretene Auffassung, eine definierte Potentialdifferenz stelle sich beim Eintauchen eines Metalles in die Lsg. eines Isotopen erst nach erfolgter gleichmäßiger Verteilung der beiden Elemente zwischen der äußeren Metallschicht und der Lsg. ein — unberechtigt war. Dieser Irrtum ändere aber nichts an der Berechtigung der Kritik des Vf. an der von v. HEVESY und PANETH vertretenen allgemeinen Auffassung der Isotopen. Einzelheiten der Polemik siehe Original. (Physikal. Ztschr. 17. 1 bis 4. 1/1. 1916. [6/10. 1915].)
BUGGE.

G. v. Hevesy und F. Paneth, *Zur Frage der isotopen Elemente. III.* (Vgl. vorst. Ref.) Nach Ansicht der Vff. verschwindet damit, daß FAJANS seine Anschauung über die Definiertheit des von ihnen gemessenen Elektrodenpotentials geändert hat, der einzige sachliche Gegensatz zwischen den beiderseitigen Auffassungen. Hinsichtlich der Bedeutung dieses Punktes, den FAJANS nur für „eine elektrochemische Spezialfrage“ hält, sind Vff. anderer Meinung. (Physikal. Ztschr. 17. 4—6. 1/1. 1916. [9/11. 1915].)
BUGGE.

E. J. Schaeffer, M. G. Paulus und Harry C. Jones, *Untersuchung der Absorptionsspektren wässriger Lösungen mehrfach und einfach gewässerter Salze mit Hilfe des Radiomikrometers.* (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 561—93. — C. 1914. II. 1.)
BYK.

P. Ehrenfest, *Über die kinetische Interpretation des osmotischen Druckes.* Die Ableitung erfolgt unter Benutzung des Virialtheorems aus der Wärmebewegung der gel. Moleküle, der Kohäsion des Lösungsmittels und den Attraktionskräften zwischen Lösungsmittel und gel. Substanz. (Ann. der Physik [4] 48. 369—74. 29/10. [3/9.] 1915.)
BYK.

P. Ehrenfest, *Die Capillaritätstheorie der Krystallgestalt*. Vf. gibt eine geometrisch-physikalische Deutung der Capillaritätskonstante für ein spezielles Molekularschema. Die Oberflächenenergie ergibt sich dabei als stetige Funktion der Orientierung und liefert demnach ein Polyeder als Gleichgewichtsform. Dabei wird die Rolle der kristallographisch vizinalen Flächen erörtert. (Ann. der Physik [4] 48. 360—68. 29/10. [3/9.] 1915.) BYK.

H. Nordenson, *Die Bedeutung des Lichtes für die Stabilität kolloider Lösungen*. Die koagulierende Wrkg. des Lichtes, sowie der Radium- und Röntgenstrahlen wurde nach einer Prüfung früherer Resultate an *Goldsolen* ultramikroskopisch und spektrophotometrisch verfolgt und mit der Wrkg. gewisser im Licht entstehender Verbb. näher verglichen. Die Veränderungen der Ladungen der Partikeln wurden im elektrischen Felde ultramikroskopisch geprüft. Dabei ergab sich, daß das Licht auf Metallkolloide eine langsam koagulierende Wrkg. ausübt, die der eines schwachen Elektrolyts sehr ähnlich ist. Die für deutliche Wrkg. erforderlichen Lichtmengen sind sehr groß. Die disperse Phase, das Au, erleidet im Licht keine chemische Umwandlung. Die Lichtwrkg. ist auch nicht auf chemische Umwandlungen im Dispersionsmittel und dadurch erzeugte neue Verbb. zurückzuführen. Die Wrkg. findet nur statt, wenn das Kolloid gerade während der Bestrahlung im Dispersionsmittel anwesend ist. Die Wrkg. ist von der Ladung der Teilchen unabhängig. Ultraviolette Strahlen und β -Strahlen wirken beide sowohl auf positive wie auf negative Teilchen ein. Der Vorgang kann deswegen weder als eine lichtelektrische Elektronenemission, noch durch die Zufuhr gewisser Ladungen erklärt werden. In allen Fällen ist die Lichtkoagulation von einer Verminderung der totalen Ladung des Kolloids begleitet. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 603—27. 26/11. [Juni] 1915. Upsala. Chem. Univ.-Lab.) BYK.

Johanne Christiansen, *Hydrate von Alkoholen und Fettsäuren. Balloelektrische Untersuchung*. (Vgl. C. CHRISTIANSEN, Ann. der Physik [4] 40. 107; C. 1913. I. 875.) Setzt man zu einer schwach ballonegativen Salzlsg. eine kleine Menge A. oder Fettsäure, so zeigt die Mischung eine sehr starke positive Balloelektrizität. Ein Maximum positiver Balloelektrizität wird bei etwa 9 Vol.-% Äthylalkohol erreicht, dann nimmt die Balloelektrizität wieder ab, bis die Lsg. bei etwa 45 Vol.-% Äthylalkohol balloelektrisch neutral wird. Bei noch größerem Alkoholgehalt wird die Lsg. negativ balloelektrisch. Dieser Neutralitätspunkt heißt balloelektrischer Nullpunkt oder Neutralpunkt. Der Nullpunkt liegt bei desto kleinerem Vol.-%-Gehalt an Alkohol, je größer der C-Gehalt des betreffenden Alkohols ist. Berechnet man hieraus, wieviel Mole W. pro Mol A. zugegen sind, so verhalten sich diese für die drei ersten Alkohole, *Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol*, wie $2:2^2:2^3$. Für *Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure* ist dieses Verhältnis $3:3^2:3^3$. Während bei diesen Verss. das zugesetzte Salz CaCl_2 oder NaCl war, wurde außerdem der Neutralpunkt von Äthylalkohol noch mit den Chloriden MgCl_2 , BaCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 bestimmt. Zum Schluß gibt Verfasserin theoretische Ausführungen über den Ursprung der Balloelektrizität. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 628—40. 26/11. [13/6.] 1915. Kopenhagen. Inst. f. allgemeine Pathologie.) BYK.

A. Debieerne, *Untersuchungen über die von den radioaktiven Substanzen erzeugten Gase; Zersetzung des Wassers*. Ausführlicher Bericht über die Unterss. des Vf. u. anderer Forscher seit etwa 1905 und anschließende theoretische Betrachtungen; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1264; 150. 1740; C. 1909. II. 111; 1910. II. 547. (Ann. Phys. [9] 2. 97—127. Aug. 1914.) BUGGE.

L. Wertenstein, *Über die Ladung des radioaktiven Rückstoßes*. Vf. bestimmte mit der üblichen Versuchsanordnung (System geeigneter Diaphragmen, Auffangzylinder im hohen Vakuum und in starkem magnetischen Feld) die Ladung der beim Zerfall von Radium C ausgestoßenen Radium D-Atome („ α -Strahlen“). In dem äußersten Vakuum, das erhalten werden konnte (0,6 Dynen/qcm), tragen die ausgestoßenen Ra D-Atome keine Ladung. Wächst der Druck, so nehmen sie eine allmählich zunehmende positive Ladung an, die schließlich den Wert der Ladung der α -Teilchen erreichen oder gar übertreffen kann. Im Augenblick ihrer Entstehung sind die Ra D-Atome also nicht geladen; ihre positive Ladung ist nur eine Folge ihrer Zusammenstöße mit den Moll. des umgebenden Gases. Der Druck, bei dem die Rückstoßstrahlung den halben Betrag der α -Strahlen erreicht, u. bei dem infolgedessen jedes Ra D-Atom im Mittel eine Elementarladung annimmt, entspricht einer freien Weglänge der ausgestoßenen Atome, die gleich dem Abstand der Quelle vom Empfänger ist. Diese freie Weglänge ergab sich bei einem Druck von 1 Dyne/qcm zu ungefähr 100 mm; dieselbe Weglänge berechnet sich nach der Hypothese, daß jeder Zusammenstoß zur Entstehung eines Ionenpaares führt, zu 90 mm. Über Schlußfolgerungen von allgemeiner Bedeutung bezüglich anderer radioaktiver Umwandlungen siehe Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 696—99. [6/12. 1915].) BUGGE.

Béla Alexander, *Räumliche Darstellung von Röntgenstrahlen*. II. (Vgl. I.: Physikal. Ztschr. 16. 141; C. 1915. I. 1193.) Gegenüber der Bemerkung von KNIPFING (Physikal. Ztschr. 16. 280; C. 1915. II. 733) gibt Vf. zwar zu, daß auch durch eine gewöhnliche, von einer ausgedehnten Lichtquelle gelieferte Lichtstrahlung eine räumliche photographische Darst. erzielt werden kann; er betont aber, daß bei seinen Aufnahmen dennoch spezifische Eigentümlichkeiten der von den Röntgenröhren ausgesandten X-Strahlung eine Rolle spielen. (Physikal. Ztschr. 17. 15 bis 16. 1/1. 1916. [5/12. 1915].) BUGGE.

C. Drucker, E. Jiménez und W. Kangro, *Dampfdrucke flüssiger Stoffe bei niedrigen Temperaturen*. Vf. beschreiben zwei Verf. zur Messung von kleinen Dampfdrucken bei tiefen Temp. und zeigen, daß als Meßinstrumente sowohl das MC LEOD-Manometer, wie auch das Horizontalmanometer nach dem Prinzip von HUYGENS zuverlässige Messungen bis auf weniger als 0,001 mm Hg genau erlauben. Mit diesen Instrumenten, sowie mit einem gewöhnlichen Huygensmanometer wurden die Dampfdrucke von Hexan, Äthylalkohol, Äthyläther, Toluol, Chlf., Aceton, Chlorkohlenstoff, Jodbenzol und Wasser im Temperaturgebiet von etwa +15 bis -100° gemessen. Es fand sich meist gute Übereinstimmung mit den bereits vorliegenden Zahlenwerten der Literatur. Die Anwendung der KIRCHHOFF-DUPRÉ-RANKINESchen Dampfdruckformel zeigte, daß diese, auf 4 Glieder entwickelt, die Vers. gut darzustellen vermag, sowohl wenn alle 4 Koeffizienten frei aus der Kurve abgeleitet werden, wie auch dann, wenn einer davon willkürlich festgelegt ist, ferner aber, daß die Zahlenwerte dieser Koeffizienten vorläufig lediglich als rein empirische Größen betrachtet werden dürfen, da man sie sehr verschieden wählen und trotzdem den Tatsachen genügen kann. Dies bedeutet, daß es zurzeit nicht möglich ist, die sogenannten chemischen Konstanten nur aus Dampfdrucken eindeutig abzuleiten, welche Temp. entsprechen, die noch weit vom absol. Nullpunkt abliegen. Um diese Größen genau zu bestimmen, müßte man für diese Temp. den Verlauf der spezifischen Wärmen kennen, was zurzeit noch nicht der Fall ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 513—52. 26/11. [Juni] 1915. Leipzig. Physikal.-Chem. Inst. d. Univ.)

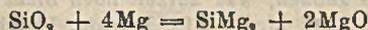
BYK.

Anorganische Chemie.

Alfred Stock, *Die Nomenklatur der Silicium- und Borverbindungen*. (Vgl. folgendes Ref.) Es gibt eine Reihe von *Silicium-* und *Borwasserstoffen*, welche den gesättigten KW-stoffen entsprechen. Die vom Vf. vorgeschlagene *Nomenklatur* dieser Verbb. benutzt den Grundsatz, die Benennung der Verbb. auf die Wasserstoffverbb. zurückzuführen. — *Si-Verbb.* Die Grundlage bilden die auf „an“ endigenden Namen (französisch und englisch auf „ane“) der „gesättigten“ Siliciumwasserstoffe, der „*Silane*“: $\text{SiH}_4 = \text{Monosilan}$, $\text{Si}_2\text{H}_6 = \text{Disilan}$, $\text{Si}_3\text{H}_8 = \text{Trisilan}$, $\text{Si}_4\text{H}_{10} = \text{Tetrasilan}$ usw. Von den Namen der Silane werden die Bezeichnungen anderer Si-Verbb. nach den Regeln der rationellen organischen Nomenklatur abgeleitet, z. B. $\text{Si}_2\text{H}_4 = \text{Disilen}$, $\text{H}_2\text{Si}:\text{SiH}:\text{SiH}:\text{SiH}_2 = \text{Tetrasiladien}$, $\text{Si}_2\text{H}_2 = \text{Disilin}$, $\text{SiHCl}_3 = \text{Trichlormonosilan}$, $\text{HSiOOH} = \text{Monosilansäure}$ usw. In Verbb., welche C und Si enthalten, können, sobald es darauf ankommt, die Analogie mit bekannten C-Verbb. hervorzuheben, Si-Atome, die an die Stelle von C-Atomen getreten sind, durch „*Silico*“ bezeichnet werden. Verbb., in denen aller C durch Si ersetzt ist, können „*Persilico*“-Verbb. bezeichnet werden, z. B. $\text{SiH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 = \text{Monosilicopropan}$, $\text{Si}_2\text{H}_6 = \text{Persilicopropan}$. Empfehlenswerter ist aber die Ableitung von den reinen C- oder Si-Verbb., z. B. $\text{SiH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 = \text{Äthylmonosilan}$ oder *Monosilyläthan*. Bei komplizierten Verbb. wird man am besten auf einen Namen verzichten und die Verb. durch möglichst zusammengezogene Strukturformeln ausdrücken. — *Nomenklatur der Borverbb.* Es gelten entsprechende Regeln wie für die Si-Verbb. Die Grundlage bilden die *Borane*: BH_3 (unbekannt) = *Monoboran*, $\text{B}_2\text{H}_6 = \text{Diboran}$ usw. Davon lassen sich Bezeichnungen wie „*Monoboryl*“, „*Monoboransäure*“ usw. ableiten. Dem „*Silico*“ entspricht „*Boro*“. *Boryl* (= BO) ist besser als „*Boroyl*“ zu bezeichnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 108—11. 8/1. 1916. [22/11. 1915.] Anorgan.-chem. Inst. Techn. Hochschule Breslau.)

SCHÖNFELD.

Alfred Stock und **Carl Somieski**, *Siliciumwasserstoffe*. I. *Die aus Magnesiumsilicid und Säuren entstehenden Siliciumwasserstoffe*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Zers. von *Magnesiumsilicid* mit HCl wurde ein neben H nur *Siliciumwasserstoffe* enthaltendes Rohgas erhalten; letztere wurden in fl. Luft abgeschieden und in einheitliche Fraktionen getrennt. Die weitere Ausbildung der bei der Unters. der Borwasserstoffe benutzten Methode (vgl. STOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 154. 3124; C. 1915. I. 122) führte zu einem experimentellen Präzisionsverf., welches endgültige Ergebnisse lieferte. Bei Einw. von S. auf Magnesiumsilicid bilden sich *Monosilan*, *Disilan*, *Trisilan*, *Tetrasilan* und wahrscheinlich auch *Penta-* und *Hexasilan*. *Disilen*, Si_2H_4 , tritt nicht auf. Als Ausgangsmaterial für die Darst. des Silicids benutzten Vf. gefälltes SiO_2 (Kieselsäurehydrat) und Mg-Pulver. Beim Entwässern der Kieselsäure durch Glühen sintern die Präparate um so stärker, je mehr Alkali sie enthalten. Der Reaktionsverlauf des Mg mit SiO_2 ist vom Mischungsverhältnis und von der Reaktionstemp. abhängig. Das aus alkalifreiem Hydrat hergestellte SiO_2 reagiert weit heftiger mit Mg, als das aus gewöhnlichem Hydrat gewonnene, u. dieses um so träger, je mehr „Rückstand“ (der nach Abrauchen mit HF zurückbleibende Rest) es enthielt und je mehr es seine Oberfläche beim Glühen verkleinerte. Gutes „*Silicid*“ war blau, krystallinisch glänzend u. entwickelte mit HCl unter B. eines weißlichen Rückstandes ein an der Luft selbstentzündliches Gas, welches mit heller Flamme und starker Rauchtentw. verbrennt. Eine der Formel:



entsprechende Mischung reagierte zu heftig. Das günstigste Verhältnis war 1 Tl.

SiO₂ auf 2 Tle. Mg. Alkalifreies SiO₂ (zu lebhaft Rk.) lieferte ein schwärzliches, mit SS. kaum Gas entwickelndes Silicid. Hohe Reaktionstemp. vermindert die Güte des Silicids. Geeignet ist ein SiO₂ mit 0,4% „Rückstand“. Darst. des Silicids: P- und S-freies Kieselsäurehydrat, welches nach Abrauchen mit HF und Glühen 0,3–0,5% alkalihaltigen Rückstand (bezogen auf das entwässerte Prod.) hinterläßt, wird durch mehrstündiges Erhitzen auf helle Rotglut entwässert. 100 g des Gemisches mit der doppelten Menge Mg-Pulver werden in einem in k. W. eingetauchten Eisentiegel von 1000 ccm durch ein Sturmstreichholz zur Rk. gebracht. Unmittelbar nach Eintreten der unter Entw. strahlender Weißglut verlaufenden Rk. setzt man einen mit Gaszuleitungsrohr versehenen Deckel auf den Tiegel und leitet einen starken H-Strom durch das Rohr. Nach Erkalten, Entfernen des Sturmstreichholzrestes usw. wird das Reaktionsprod. mit einer Stahlbürste grob zerkleinert, durch ein 1mm-Sieb getrieben und verschlossen aufbewahrt. An der Luft würde es CO₂ binden. Es muß intensiv blau und einheitlich kristallinisch sein. — Bei Einw. von SS. auf das Mg-Silicid entsteht neben flüchtigen Siliciumwasserstoffen und viel H (infolge der Ggw. von freiem Mg im Silicid) eine feste, weißliche Substanz. Die Rk. verläuft in 2 Stufen. Zunächst reagiert die S. in der Kälte unter Gasentw. Der zurückbleibende braungraue Rückstand wird unter weiterer Gasentw. in der Kälte sehr langsam, in der Wärme schnell zers., wobei er sich fast weiß färbt. Die Ausbeute an Siliciumwasserstoffen ist von den Zersetzungsbedingungen des Silicids abhängig. Vff. verwendeten HCl und führten die Zers. bei 50° aus. Für das gleichmäßige Einwerfen des Silicids in die S. wurde eine besondere Vorrichtung konstruiert, die im Original abgebildet und beschrieben ist. Das „Silicid“ wird mittels Hg in ein Falrohr getrieben, welches durch einen mit einem Akkumulator betriebenen Klopfer zu gleichmäßigem Vibrieren gebracht wird. Man läßt nun das Silicid, nachdem der ganze App. mit H gefüllt ist, in einen Kolben mit 10%ig. HCl fallen. Das entwickelte Gas geht durch je einen Turm mit CaCl₂ und P₂O₅ und gelangt schließlich in ein Kondensationsrohr, welches mit fl. Luft gekühlt wird. Hier kondensieren sich die Siliciumwasserstoffe bis auf Spuren von SiH₄. Vff. beschreiben nun eine ganze Versuchsreihe und die angewandten experimentellen Methoden zwecks Darst. und Trennung der Siliciumwasserstoffe durch fraktionierte Dest., Best. der Flüssigkeitsdichten u. der Tensionen der Verb. usw. Die Apparatur (vgl. Abb. im Original) bestand aus dem das kondensierte Gas enthaltenden U-Rohr, an welches nacheinander ein weiteres U-Rohr, einige Kugelhöhen, eine starkwandige Kugel (zur *Dampfdichtebest.*), ein mit mm-Teilung versehenes Rohr mit anschließendem Hg-Manometer, ein Wägerohr usw. angebracht wurden. Die Hähne waren durch *Hg-Schwimmventile* ersetzt; sie standen durch T-Stücke mit einer zu einer Wasserstrahlluftpumpe führenden Leitung in Verbindung. Die Schwimmventile (vgl. STOCK, PRIESZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3112; C. 1915. I. 121) lassen sich auch als *Manometer* zum Schätzen von Tensionen verwenden. In diesem App. wurden nacheinander die einzelnen Siliciumwasserstoffe durch fraktionierte Dest. getrennt, ihre *FF.*, die *Gasdichten*, die *Tensionen* genau bestimmt usw. Die Apparatur gestattet, kleinste Substanzmengen zu fraktionieren, reinigen, von einer Stelle der Apparatur zu einer entlegenen zu bringen, ganz ohne Verluste. 3,549 g Siliciumwasserstoffgemisch enthielten: 1,372 g SiH₄, 1,026 g Si₂H₆, 0,583 g Si₂H₈, 0,324 g Si₄H₁₀ und 0,244 g höher sd. Siliciumwasserstoffe, wahrscheinlich Si₆H₁₂ und Si₈H₁₄.

Monosilan, SiH₄, erhalten durch Dest. des Siliciumwasserstoffgemisches im Vakuum bei –125 bis –120° in eine mit fl. Luft gekühlte Vorlage. In Gasform ist es über Hg aufzubewahren. 100 g Silicid liefern 1100 ccm = 1,6 g SiH₄. D.¹⁹ (als Gas) 16,02; D.^{–185} (als Fl.) 0,68; Mol.-Gew. 32,29; F. — 185°. Tension:

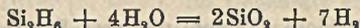
—160°	—150°	—145°	—140°	—130°	—124°	—122°
1,1 ccm	4,1 ccm	6,6 ccm	10,2 ccm	23 ccm	35 ccm	41 ccm
—122°	—121°	—120°	—119°	—117°	—115°	—113°
41 ccm	44 ccm	47 ccm	50 ccm	59 ccm	63 ccm	71 ccm
						75 ccm

(vergl. ADWENTOWSKI und DROZDOWSKI, C. 1911. II. 1906). SiH_4 dürfte sich zur Füllung von Tensionsthermometern eignen. $K_{p,760}$ —112°. In verdünntem Zustande hat SiH_4 einen schwachen, an SbH_3 erinnernden Geruch. In größerer Konzentration riecht es widerlich. Sehr beständig bei Zimmertemperatur; zerfällt bei Rotglut in Si und H, doch schwerer als die anderen Siliciumwasserstoffe. B. von SiH_4 wurde beim Leiten der Dämpfe von Si_2H_6 , Si_4H_{10} usw. bei niedrigem Drucke durch ein schwach glühendes Quarzrohr beobachtet. Auch ganz reines SiH_4 entzündet sich an der Luft unter Abscheidung brauner Flocken. Die Selbstentzündung hängt aber vom Zufall ab; andere Siliciumwasserstoffe enthaltendes SiH_4 entzündet sich immer. Durch W. wird es langsam zers., schließlich unter B. der der Gleichung $\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2$ entsprechenden H-Menge (in 24 Stdn. bei 20° zers. es sich zu 15–20%). Die Zersetzungsgeschwindigkeit durch W. weist Schwankungen auf; sie wird durch Schütteln, noch mehr durch Verwendung von Gefäßen, deren Oberfläche durch Zers. von SiH_4 mit W. verändert war, erhöht; sie sinkt gegen Schluß der Rk. Letztere verläuft wahrscheinlich nicht im Sinne obiger Gleichung, vermutlich beteiligt sich mehr als 1 Mol. SiH_4 an der Rk.; auch entsteht wahrscheinlich kein SiO_2 , denn im W. waren keine Auscheidungen nachweisbar, dagegen bedeckten sich die Gefäßwände mit einer glasartigen, kaum wahrnehmbaren Schicht, welche durch HF usw. nicht entfernt werden konnte u. nach dem Trocknen unsichtbar war. Mit Laugen reagiert SiH_4 nach der Gleichung: $\text{SiH}_4 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}_2$ um so schneller, je konzentrierter sie sind; mit 33%ig. NaOH ist die Rk. bei Zimmertemp. nach 2 Stdn., mit 10%ig. Lauge nach 24 Stdn. beendet; die Rk. eignet sich für die *quantitative Prüfung*. Mit trockenem NaOH reagiert SiH_4 ähnlich wie Si_2H_6 . Es reagiert nicht mit trockenem NH_3 , konz. H_2SO_4 , A., Ä., Bzl., CS_2 , Chlf., CCl_4 ; etwas l. in organ. Lösungsmitteln. — *Disilan*, Si_2H_6 ; aus dem nach Dest. des SiH_4 verbleibenden Siliciumwasserstoffgemisch dest. man bei —120° bis —115° eine kleine aus SiH_4 u. Si_2H_6 bestehende Mischfraktion, darauf bei —105 bis —100° ziemlich reines Si_2H_6 heraus. Die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Dest. bis zur Erreichung einheitlicher Tension. Es zers. sich, über Hg aufbewahrt, bei Zimmertemp. nicht merklich; gibt mit 33%ig. NaOH nach einigen Stdn. das siebenfache seines Vol. an H_2 . 100 g Silicid liefern 400 ccm = 1,1 g Si_2H_6 ; D.²¹ (als Gas) 31,7–31,8; Mol.-Gew. 63,8, bzw. 64,2; D.²⁵ (als Fl.) 0,686. Tension:

—118°	—115°	—110°	—105°	—100°	—95°	—90°	—85°	—80,3°	—77,0°	—71,1°
0,1	0,15	0,2	0,3	0,45	0,7	1,05	1,5	2,25	2,95	4,45 ccm
—66,7°	—61,5°	—55,8°	—49,3°	—46,8°	—42,2°	—37°	—34°	—28,5°	—22°	—16,5°
5,95	8,1	11,3	15,7	18,0	22,6	29	33	42	55	70
										72,5 ccm

$K_{p,760}$ —15°. Farbloses Gas; riecht ähnlich wie SiH_4 , doch stärker und widerlicher. Verändert sich nicht bei Zimmertemp. und bildet keine fl. Siliciumwasserstoffe; gegen 300° wird es schnell unter Ausscheidung fl. und brauner, fester, in NaOH unter H-Entw. l. Prodd. zers. Die Volumvermehrung bleibt dabei infolge der B. schwer flüchtiger Siliciumwasserstoffe hinter der für $\text{Si}_2\text{H}_6 = 2\text{Si} + 3\text{H}_2$ berechneten zurück (2 ccm Si_2H_6 lieferten 5,5 ccm H_2). Ist beim Erhitzen wesentlich beständiger als B_2H_6 . Zers. sich langsam aber vollständig beim Funken unter einer Volumvermehrung von 1:2,93; der gebildete braune Beschlag besteht aus Si. Ent-

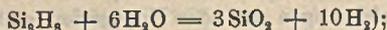
zündet sich an der Luft auch in Form kleinster Blasen, in größeren Mengen mit furchtbarem Knalle; bei Eindringen von Luft in Gefäße mit Si_2H_6 erfolgt heftige Explosion unter B. weißlicher u. brauner flockiger Stoffe. Wird durch W. bei Zimmer-temp. in 24 Stdn. zu 20–25% zers.; schließlich bildet sich die der Formel:



entsprechende H-Menge. Der Reaktionsverlauf in W. vollzieht sich ähnlich wie bei SiH_4 ; die Zersetzungsgeschwindigkeit nimmt aber gegen Schluß der Zers. nicht ab, sondern bleibt konstant oder steigt etwas; sie entspricht dem Verlauf einer monomolekularen Rk.; die Zers. geht über in W. l. Zwischenprodd.; während der Rk. entwickelt sich auch in der Fl. H, obgleich Si_2H_6 in W. unl. ist. Reagiert mit Alkali unter Entw. der siebenfachen H-Menge; die Rk. mit 33%ig. NaOH ist in einigen Stdn. beendet (Analysenverf.), mit verd. in längerer Zeit. Die Rk. mit festen NaOH oder KOH ist vom Feuchtigkeitsgrade des Alkalis abhängig; kurze Zeit der Luft ausgesetztes KOH reagierte heftig; das Hydroxyd verflüssigte sich, entwickelte Gasblasen und erstarrte allmählich unter B. von Ausblühungen; mit sehr trockenem KOH blieb die Verflüssigung aus. Ähnlich reagiert festes NaOH, aber ohne zu zerfließen. Das in Berührung mit Si_2H_6 gewesene Hydroxyd entwickelt mit W. etwas H. Die Rk. zwischen Alkali und Si_2H_6 führt also nicht unmittelbar zum Silicat, sondern zu Zwischenprodd., welche durch W. rasch in Silicat und H zers. werden. Si_2H_6 ist zll. in A., die Lsg. entwickelt langsam Gas; beim Verd. mit W. wird das Si_2H_6 unverändert frei, ll. in Bzl. u. CS_2 . Löst es sich gänzlich in CS_2 , so ist es frei von H und größeren Mengen SiH_4 . Reagiert heftig mit CCl_4 und Chlf. unter Feuererscheinung u. Abscheidung brauner Substanzen. Konz. H_2SO_4 , trocknes NH_3 und trockner HCl reagieren nicht merklich. NiSO_4 -, CrCl_3 -, PbNO_3 -Lsgg. werden nicht verändert; folgende Lsgg. werden schnell reduziert: FeCl_3 zu Ferrosalz, KMnO_4 unter Braunsteinabscheidung, HgCl_2 zu $\text{HgCl} + \text{Hg}$, CuSO_4 unter B. von Kupferwasserstoff. — *Trisilan*, Si_3H_8 , erhalten durch Dest. des verbleibenden Gasmisches bei -60° u. Isolierung des Si_3H_8 (0°-Tension: 95 mm) durch fraktionierte Dest. der erhaltenen Fraktion bei -70° (Badetemp.); 100 g Silicid liefern 0,5 g Si_3H_8 ; Dampfdichte (bei 24°) 46,5; Mol.-Gew. 93,7; D.° (als Fl.) 0,725; F. -117° ; erstarrt in fl. Luft krystallinisch. Tension:

-70°	-60°	-50°	-45°	-40°	-35°	-30°	-25°	-20°	-15°	-10°		
0,1	0,2	0,4	0,6	0,9	1,3	1,8	2,4	3,2	4,4	5,6 ccm		
-5°	0°	$+5^\circ$	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	$52,6^\circ$
7,3	9,5	12	15	18	23	28,5	34,5	41	49	58	69	75,4 ccm

$\text{Kp.}_{760} +53^\circ$. Leichtbewegliche, farblose Fl. von geringerer Beständigkeit als SiH_4 oder Si_2H_6 ; bildet beim Aufbewahren flüchtigere oder weniger flüchtige Siliciumwasserstoffe; zerfällt in der Hitze in Si und H, als Zwischenprod. tritt SiH_4 auf. Si_3H_8 entzündet sich an der Luft mit lautem Knall und heller Flamme unter Abscheidung brauner und weißer Prodd. Reagiert langsam unter H-Entw. mit W.; in 24 Stdn. zers. sich 18% (berechnet nach der Formel:



die Reaktionsgeschwindigkeit ist ebenso groß wie bei SiH_4 u. Si_2H_6 . Wird durch NaOH schnell unter Entw. von 10 Vol. H_2 zers. Die Rk. mit CCl_4 ist noch heftiger als bei Si_2H_6 . Zur Darst. anderer Trisilanderivate eignet sich Si_3H_8 nicht. — *Tetrasilan*, Si_4H_{10} , erhalten durch Dest. einer Si_4H_{10} -reichen Fraktion aus dem Gasrest bei der Badetemp. von -25° u. fraktionierte Dest. von reinem Si_4H_{10} bei

—35°; 100 g Silicid liefern 0,3 g Si_4H_{10} . D. (als Gas) 61,0; Mol.-Gew. 122,9; D.° (als Fl.) 0,79; F. —93,5°. Tension:

—30°	—25°	—20°	—15°	—5°	0°	5°	10°	15°	20°	25°
0,8	1	1,5	2,8	5,8	7,8	10,7	14	19	24	33 mm

Kp.₇₆₀ etwa 80—90°. Farblose Fl. von mittlerer Lichtbrechung, in den Eigenschaften dem Si_2H_6 ähnlich. Zers. sich bei Zimmertemp. ziemlich rasch; der Dampf verändert die Oberflächenspannung und die Meniscusform des Hg. Zerfällt in der Hitze in Si und H unter vorübergehender B. von SiH_4 . Überzieht sich in W. mit einer trüben Haut und entwickelt langsam H; die Tropfen entzünden sich an der Luft mit lautem Knall. Wird durch NaOH unter H-Entw. gel. — Der am wenigsten flüchtige Rest des Siliciumwasserstoffgemisches besteht wahrscheinlich aus *Pentasilan*, Si_5H_{12} , u. *Hexasilan*, Si_6H_{14} . Ersteres dürfte bei 0° ca. 1,5, letzteres bei Zimmertemp. ca. 1 mm Tension haben. Noch weniger flüchtige Siliciumwasserstoffe wurden nicht gefunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 111—57. 8/1. 1916. [22/11. 1915.] Anorgan.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule. Breslau.) SCHÖNFELD.

W. Reinders, *Die reziproken Salzpaare KCl + NaNO₃ ⇌ KNO₃ + NaCl und die Bereitung von Konversionssalpeter*. [Vgl. KENJIRO UYEDA, *Memoirs of the College of Science and Engineering, Kyoto Imperial University* 10. II. 245—51 (1909); JÄNECKE, *Ztschr. f. anorg. Ch.* 71. 1; C. 1911. II. 187.] Vf. untersuchte die Gleichgewichte bei 5, 25, 50 u. 100°. NaCl + KNO₃ ist das stabile, KCl + NaNO₃ das instabile Salzpaar. Kongruente Löslichkeit in 100 g W. bei 25° [NaCl] 36,04 g; [KCl] 35,98 g; [KNO₃] 38,85 g; [NaNO₃] 91,86 g; [NaCl + KCl] 29,62 g NaCl und 16,45 g KCl; [KCl + KNO₃] 34,92 g KCl und 22,79 g KNO₃; [KNO₃ + NaNO₃] 100,90 g NaNO₃ und 46,15 g KNO₃; [NaNO₃ + NaCl] 23,62 g NaCl und 58,01 g NaNO₃; [NaCl + NaNO₃ + KNO₃] 23,8 g NaCl, 64,0 g NaNO₃, 41,2 g KNO₃; [NaCl + KCl + KNO₃] 41,5 g NaCl, 40,3 g KNO₃. Der allgemeine Charakter der Gleichgewichtskurven wird von der Temperaturänderung wenig beeinflusst; das NaCl-Gebiet wird bei Temperaturerhöhung viel größer, die Gebiete von KNO₃ u. NaNO₃ kleiner; das Gleichgewicht mit [NaCl + NaNO₃ + KNO₃] bleibt immer kongruent; das Gleichgewicht mit [NaCl + KCl + KNO₃] ist bei 50 und 100° inkongruent.

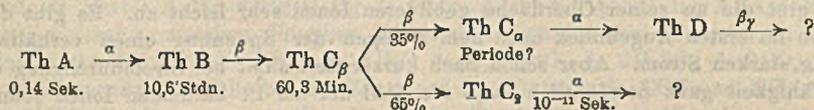
Die Löslichkeit von NaNO₃ in 100 g W. wird bei Zusatz von KNO₃ erhöht, nicht erniedrigt, wie man nach der Theorie erwarten sollte. UYEDA nimmt an, daß sich in der Lsg. ein Doppelsalz bildet. Nach Vf. liegt dafür kein Grund vor, da der Endpunkt der Gleichgewichtskurve für [KNO₃ + NaNO₃] das Eutektikum der Schmelzkurve dieser Salze ist. Bei der eutektischen Temp. (218°) ist die Löslichkeit des eutektischen Gemenges (49 Mol-% NaNO₃) in 100 g W. unendlich groß, während die Löslichkeit der Einzelsalze noch endliche Werte hat. Die Gleichgewichte stellt Vf. graphisch in Anlehnung an JÄNECKE für die einzelnen Temp. in einem Viereck, dessen Endpunkte die Einzelsalze bilden, dar, wobei die Zusammensetzungen der Lsgg. nach dem Schema $x\text{K}, (1-x)\text{Na}, y\text{NO}_3, (1-y)\text{Cl}, m\text{H}_2\text{O}$ eingetragen, und die Lsgg. mit gleichem Wassergehalt durch Kurven („*Isohydren*“) vereinigt werden.

Die praktischen Erfahrungen bei der Konversion stehen mit dem Diagramm des Vfa. im Einklang. Es empfiehlt sich, NaNO₃ u. KCl nicht in äquimolekularem Verhältnis zusammenzubringen, sondern einen kleinen Überschuß von NaNO₃ anzuwenden, um der Krystallisation von KCl vorzubeugen; die günstigsten Verhältnisse liegen bei einer Lsg., die 0,80 Mol. NaNO₃ auf 0,62 Mol. KCl enthält. Nach der Abtrennung des NaCl (0,42 Mol.) bei 100° ist Zusatz von W. geboten, um bei der Abkühlung die Ausscheidung von NaCl neben KNO₃ zu verhüten. (Ztschr. f.

anorg. Ch. 93. 202—12. 11/11. [27/8.] 1915. Delft. Anorg. u. physik.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

E. Moles und L. Gómez, *Über das Chromylchlorid. II.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 80. 513; C. 1912. II. 1522.) Im Gegensatz zu den früher bestimmten Mol.-Gew. des CrO_2Cl_2 , aus Gefrierpunktsverss. werden bei Siedepunktsbest. in CCl_4 und CS_2 normale Mol.-Geww. erhalten, wenn man die Flüchtigkeit der gel. Substanz bei der Ausrechnung der Resultate berücksichtigt. Die molekulare Leitfähigkeit von CrO_2Cl_2 in feuchtem Nitrobenzol ist 2—5mal größer als in trockenem, nimmt aber in beiden Fällen mit zunehmender Konzentration ab; hierin verhält sich die Substanz ähnlich wie die Halogene und Halogenwasserstoffe. Es besteht ein deutlicher Parallelismus zwischen kryoskopischer Molekulargröße u. molekularer Leitfähigkeit von CrO_2Cl_2 in Nitrobenzol. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 594—602. 26/11. [Juni] 1915. Madrid. Chem.-physikal. Abt. des Laboratorio de Investigaciones físicas.) BYK.

Stanislaw Loria, *Über die Verzweigungsstelle der Th-Reihe.* Nach BARRATT und WOOD (vgl. Proc. Phys. Soc. London 1914. 21/4.) läßt sich der Zerfall des aktiven Nd. des Thoriums folgendermaßen schematisieren:



Wendet man auf dies Schema die Verschiebungsregeln an, so ergibt sich, daß das Thorium D der IV. Gruppe angehört, d. h. nicht mit Tl, sondern Pb isotop sein müßte; dies widerspricht der Erfahrung. Ferner müßte auch beim Radium C eine ähnliche Änderung des Zerfallsschema vorgenommen werden. In Anbetracht des Verhältnisses 0,03 : 99,97 dürfte dann aber der Knick der Verflüchtigungskurve un auffindbar sein. Demgegenüber hat Vf. nachweisen können, daß die Ra C-Kurve auf derselben Stelle umgebogen ist, wie die von BARRATT und WOOD gemessene Kurve des Th C, ja, daß sogar annähernd beide Verdampfungskurven innerhalb der Versuchsgenauigkeit zusammenfallen. Die eigentümliche Biegung der Verflüchtigungskurve des Th C führt Vf. eher auf chemische als auf radioaktive Ursachen zurück. Auch die Verschiedenheit der Verflüchtigungskurven des elektrolytisch u. des direkt durch Zerfall erzeugten C-Prod. wird wahrscheinlich physikalisch-chemischen Ursprunges sein (Legierungsbildung). (Physikal. Ztschr. 17. 6—9. 1/1. 1916. [20/11. 1915.] Wien. Inst. f. Radiumforschung.) BUGGE.

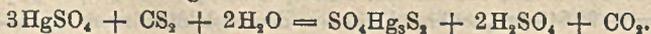
W. Reinders, *Physikalisch-chemische Studien über die Röstprozesse. I. Die Röstreaktionsarbeit bei Blei; Gleichgewichte im System Pb-S-O.* (Verss. gemeinschaftlich mit F. Goudriaan.) Bei isothermer SO_2 -Entziehung aus einem Gemenge $[\text{PbS} + \text{PbSO}_4]$ werden nacheinander folgende monovariante Gleichgewichte erreicht: I. $[\text{PbS} + \text{PbSO}_4 + \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4]$; II. $[\text{Pb}_a + \text{PbS} + \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4]$; III. $[\text{Pb}_b + \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 + (\text{PbO})_2 \cdot \text{PbSO}_4]$; IV. $[\text{Pb}_c + (\text{PbO})_2 \cdot \text{PbSO}_4 + (\text{PbO})_3 \cdot \text{PbSO}_4]$; V. $[\text{Pb}_d + (\text{PbO})_3 \cdot \text{PbSO}_4 + \text{PbO}]$. Die Bleiphase in den Gleichgewichten II—V kann noch etwas PbS enthalten, deren Menge von Pb_a bis Pb_d abnimmt; die an PbS gesättigte PbS-Lsg. a enthält bei 680° 2,5% PbS. In den Rkk. $\text{PbS} + 7\text{PbSO}_4 = 4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 + 4\text{SO}_2 + 4\text{Q}_1$ und $3\text{PbS} + 2\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 = 7\text{Pb} + 5\text{SO}_2 + 5\text{Q}_2$ berechnet sich Q_1 zu $-38390 \text{ cal. u. Q}_2$ zu -54324 cal. , berechnet aus den p - u. T -Werten; für die Rk. $\text{PbS} + \text{PbSO}_4 = 2\text{Pb} + 2\text{SO}_2 + \text{Q}_3$ folgt daraus $\text{Q}_3 = -99543 \text{ cal.}$, während sich aus den Molekülwärmern $\text{Q}_3 = -95230 \text{ cal.}$

berechnet. (Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 213—30. 11/11. [27/8.] 1915. Delft. Anorg. u. physik.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Joseph Fassbinder, *Die Leitung des elektrischen Stromes in Äthyläther*. Die Dissoziation des reinen Äthyläthers ist äußerst gering; die bisher beobachteten Leitfähigkeiten sind nur durch die Anwesenheit von Fremdstoffen zu erklären. Geringe Mengen solcher Fremdstoffe liefern aber nicht etwa dadurch Ionen, daß sie im Äthyläther dissoziiert werden; die Ionen, die die Stromleitung besorgen, werden vielmehr an den Elektroden gebildet, von denen die gelösten Stoffe adsorbiert und in Ionen gespalten werden. Das elektrische Feld reißt die Ionen von den Elektroden los, ein schwaches nur die locker sitzenden, ein starkes auch die fester haftenden. Die Stromstärke wächst daher nur mit der Feldstärke, sie ist unabhängig vom Flüssigkeitsvolumen, d. h. vom Elektrodenabstand. Sie hängt aber außerdem in hohem Maße von den Mengen der Fremdstoffe ab, die dem Ä. zugesetzt sind. Gut getrocknete Elektroden von Platin und von Silber zeigen ein sehr verschiedenes Verhalten. Platin adsorbiert die ionenbildenden Stoffe nur schwach und gibt die an seiner Oberfläche gebildeten Ionen sehr leicht ab. Es gibt deswegen im ersten Augenblick nach dem Anlegen der Spannung einen verhältnismäßig starken Strom. Aber schon nach kurzer Zeit sinkt bei Stromdurchgang die Leitfähigkeit ganz beträchtlich, weil die Zahl der am Pt haftenden Ionen schnell vermindert wird. Ag adsorbiert die ionenbildenden Stoffe weit stärker und hält die Ionen an seiner Oberfläche ziemlich fest. Bei Ag-Elektroden nimmt daher die Leitfähigkeit beim Durchgang des Stromes nur wenig ab. In einer einzigen, ziemlich unreinen Ätherprobe konnte außer der Ionisation an den Elektroden auch noch eine Volumionisation nachgewiesen werden. (Ann. der Physik [4] 48. 449 bis 480. 9/11. [16/8.] 1915. Greifswald. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

G. Denigès, *Beitrag zur Kenntnis der salzartigen Dithiotrimercuriverbindungen*. Im Gegensatz zum H_2S bewirkt der CS_2 eine glatte Sulfurierung der Hg-Salze und ermöglicht nicht nur die bereits bekannten Dithiotrimercurialze (Sulfat u. Nitrat) in reiner, krystallinischer Form darzustellen, sondern auch eine Reihe neuer derartiger Salze teils anorganischer, teils organischer Natur zu gewinnen. — Anorganische Dithiotrimercurialze. Zur Darst. des Sulfats gibt man in einen 500 ccm-Kolben mit beweglichem Verschuß, wie er für Sterilisationszwecke gebraucht wird, 225 ccm Mercurisulfatlg. (Lsg. von 50 g HgO in einem Gemisch von 1000 ccm W. und 200 ccm konz. H_2SO_4), 225 ccm W. und 1,5 ccm CS_2 , verschließt den Kolben, schüttelt kräftig durch, erhitzt $\frac{1}{2}$ Stde. im sd. Wasserbade und läßt erkalten. Man wiederholt den Prozeß noch einmal, filtriert den Nd. ab, wäscht und trocknet unter Lichtabschluß zuerst auf Ton, dann über H_2SO_4 oder im Trockenschrank. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man das Gemisch von Mercurisulfatlg. u. W. mit 2 ccm CS_2 kräftig schüttelt, dann absetzen läßt, die Fl. vom CS_2 -Überschuß abfiltriert, das Filtrat $\frac{1}{2}$ Stde. im sd. Wasserbad im verschlossenen Kolben erhitzt und erkalten läßt. Man gießt die klare Fl. ab, schüttelt sie von neuem mit CS_2 , filtriert vom CS_2 -Überschuß ab, erhitzt $\frac{1}{2}$ Stde. im sd. Wasserbad, läßt erkalten und wiederholt den Prozeß noch einmal. Die durch Dekantieren erhaltenen Ndd. werden gesammelt, gewaschen und getrocknet. Mkr., rautenförmige Prismen oder Nadeln von der Formel $\text{Hg}\langle(\text{S}\cdot\text{Hg})_2\rangle\text{SO}_4$, entstanden gemäß der Gleichung:



Nitrat, $\text{NO}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{S} \cdot \text{Hg} \cdot \text{S} \cdot \text{Hg} \cdot \text{NO}_3$, durch mindestens 1-stünd. Erhitzen von 10 g Mercurinitrat, gel. in 450 ccm W. u. 5 ccm HNO_3 , mit 1,5 ccm CS_2 im sd. Wasserbade. Weiße, mkr., hexagonale Blättchen. — Chlorid, $\text{Cl} \cdot \text{Hg} \cdot \text{S} \cdot \text{Hg} \cdot \text{S} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Cl}$, durch 5–6-stünd. Erhitzen einer Lsg. von 15 g HgCl_2 in 450 ccm W. mit 1,5 ccm CS_2 im sd. Wasserbade, weiße, fischgräten- oder farnblätterartige Krystalle. — Bromid, $\text{Br} \cdot \text{Hg} \cdot \text{S} \cdot \text{Hg} \cdot \text{S} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Br}$, erhalten in analoger Weise aus HgBr_2 und CS_2 ; sehr kleine Nadeln.

Organische Dithiotrimercurialze. Dargestellt wurden das Acetat und Propionat durch Auflösen von 5 g HgO in einem Gemisch aus 40 ccm Essig-, bezw. Propionsäure und 200 ccm W., Schütteln der Lsg. mit 1 ccm CS_2 und 4–5-stünd. Erhitzen der Fl. im sd. Wasserbade. Das Acetat, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Hg}_3\text{S}_2$, bildet voluminöse Prismen, das Propionat, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Hg}_3\text{S}_2$, mehr längliche Prismen. — Wie die anorganischen Dithiotrimercurialze verlieren auch die organischen Vertreter dieser Klasse bei der Behandlung mit Alkalien ihr Anion und gehen dabei zuerst unter schwacher Gelbfärbung anscheinend in das Hydrat $\text{OH} \cdot \text{Hg} \cdot \text{S} \cdot \text{Hg} \cdot \text{S} \cdot \text{Hg} \cdot \text{OH}$, dann aber rasch in das schwarze Oxyd $\text{Hg} \langle (\text{S} \cdot \text{Hg})_2 \rangle \text{O}$ über. — Diese Salze lösen sich unter Abscheidung von S in h. Königswasser; auf Zusatz von Brom geht dann auch der S als H_2SO_4 in Lösung.

Ersetzt man den CS_2 durch COS oder SCNH , so erhält man nicht die erwarteten Verb. $\text{A} \cdot \text{Hg} \cdot \text{S} \cdot \text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{A}$, bezw. $\text{A} \cdot \text{Hg} \cdot \text{S} \cdot \text{Hg} \cdot \text{NH} \cdot \text{Hg} \cdot \text{A}$ ($\text{A} = \text{Säurerest}$), vielmehr entstehen dieselben Dithiotrimercurialze wie oben, im Sinne der Gleichung: $3\text{HgSO}_4 + 2\text{COS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S}_2\text{Hg}_3\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2$. Die Isosulfocycansäure zerfällt bei der Einw. auf die Hg-Salze in COS und NH_3 , wobei das COS wie oben reagiert. Zur Darst. des Dithiotrimercurialzulfats kann die Isosulfocycansäure den CS_2 sogar mit Vorteil vertreten. Man versetzt 200 ccm der obigen Mercurialzulfatlsg. allmählich mit 150 ccm einer 1%ig. Kaliumisosulfocyanatlösung, filtriert wenn nötig und erhitzt im offenen Gefäß 15–30 Minuten auf dem Wasserbade. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 353–59. 5–20/8. 1915.) DÜSTERB.

G. Denigès, *Mikroreaktionen des Schwefelkohlenstoffs*. Die im vorsteh. Ref. genannten Dithiotrimercurialze eignen sich sehr zum mikrochemischen Nachweis des CS_2 . Man bringt eine kleine Menge des fraglichen Prod. in 10 ccm W., setzt entweder ein gleiches Volumen Mercurialzulfatlsg. oder 0,3–0,4 g HgCl_2 oder 2,5 ccm technischer, 80%ig. Mercurinitratlsg., bezw. 2 g des festen Nitrats u. 5–6 Tropfen HNO_3 zu erhitzt die Fl. in einer dickwandigen, verschlossenen Flasche $\frac{1}{4}$ Stde. (beim Sulfat und Nitrat) oder 1 Stde. (beim Chlorid) im sd. Wasserbade, läßt erkalten und prüft den Nd. u. Mk. Auf diese Weise sind einige mg CS_2 leicht zu erkennen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 359–60. 5–20/8. 1915.) DÜSTERB.

Otto Diels und Konrad Ilberg, *Über Oxymethylenbutanon und eine neue Bildungsmethode für Oxymethylenverbindungen*. Bei der Umsetzung des von DIELS und PFLAUMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 229; C. 1915. I. 526) beschriebenen Azibutanons mit Formaldehyd entsteht als Hauptprod. das Oxymethylenbutanon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, das bequemer nach der CLAISENSchen Methode erhalten wird. Das Oxymethylenbutanon zeichnet sich durch große Flüchtigkeit, sowie durch eine äußerst intensive permanganatrote Eisenchloridrk. aus und zeigt die charakteristischen Eigenschaften der Oxymethylenverb. So reagiert es mit NH_3 , Anilin und Phenylisocyanat u. gibt mit Hydrazin das von WALLACH (LIEBIGS Ann. 329. 109; C. 1903. II. 1321) beschriebene 4,5-Dimethylpyrazol. Bei der Oxydation liefert das Oxymethylenbutanon, je nach den Bedingungen, Diacetyl oder andere Prodd., die später beschrieben werden sollen. Durch Kondensation des Oxymethylenbutanons mit Benzaldehyd in alkal. Lsg. zu einer Benzalverb. zu gelangen, ist

bisher nicht gelungen. Wird die Kondensation in salzsaurer oder bromwasserstoffsaurer Lsg. ausgeführt, so wird nicht nur eine Benzalgruppe eingeführt, sondern gleichzeitig die Oxymethylengruppe eliminiert und durch einen zweiten Benzalrest ersetzt. Außerdem findet noch eine Anlagerung von 1 Mol. HCl oder HBr statt. Die Endprodd. der Rk. leiten sich wahrscheinlich von dem Dibenzalbutanon ab, dem höchst wahrscheinlich die Formel $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C : (CH \cdot C_6H_5)_2$, zukommen dürfte.

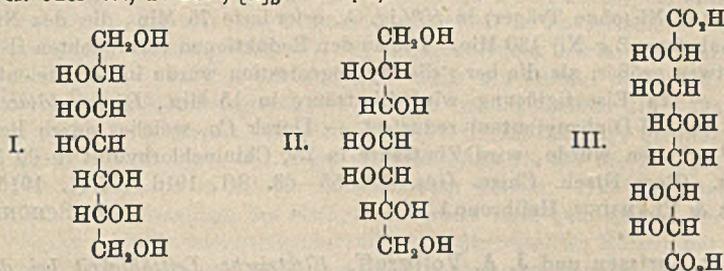
Oxymethylenbutanon, $C_6H_8O_2$. Aus Azibutanon mittels einer wss. 35%ig. Formaldehydsg. oder beim Hinzufügen eines Gemisches von Methyläthylketon, Äthylformiat u. absol. Ä. zu einer Suspension von trockenem, alkoholfreiem Na-Äthylat in absol. Ä. Blättchen von süßlichen u. ranzigem Geruch, F. 73°; Kp. 145—147° unter geringer Zers.; verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temp.; bleibt im zugeschmolzenen Röhrchen einige Wochen unverändert, färbt sich aber allmählich gelb und dann schmutzrot; sl. in Aceton, ll. in Methylalkohol, Eg., Chlf., wl. in Lg. und PAe.; wird zweckmäßig aus wenig sd. Bzl. oder aus etwa 5 Tln. h. W. umkrystallisiert. Ammoniakalische Ag-Lsg. wird nicht reduziert. FEHLINGSche Lsg. scheidet erst in der Wärme und ganz allmählich Kupferoxydul aus. — *Cu-Salz*. Dunkelgrüne Prismen, läßt sich aus sd. A. umkrystallisieren, F. 157—158°; zers. sich beim Erhitzen über den F. plötzlich unter stürmischem Aufsieden. — *Hydrochlorid*, $C_6H_8O_2 \cdot HCl$. Aus dem Oxymethylenbutanon in Ä. mittels gasförmiger HCl oder in wss. stark salzsaurer Lösung auf dem Wasserbade. Schiefwinklige Tafeln; bräunt sich bei etwa 90° u. zers. sich gegen 107°; ist ebenso flüchtig wie die freie Substanz; liefert mit W. oder k. verd. Alkalien das Oxymethylenbutanon. — *4,5-Dimethylpyrazol*. Aus dem Oxymethylenbutanon in lauwarmem W. mittels Hydrazinhydrat. — *Anil des Oxymethylenbutanons*, $C_{11}H_{13}ON$. Aus Oxymethylenbutanon in w. Methylalkohol mittels Anilin. Krystalle aus Essigester, F. 125—126°; ll. in Methylalkohol, weniger l. in A., Chlf., fast unl. in PAe. und Lg. — *Chlorhydrat des Dibenzalbutanons* (?), $C_{18}H_{17}OCl$. Aus Benzaldehyd, starker HCl und Oxymethylenbutanon. Blättchen aus Bzl.; sintert gegen 150°, schm. bei 158—159°; l. in k. Chlf., weniger l. in A., fast unl. in PAe. — *Bromhydrat des Dibenzalbutanons* (?), $C_{18}H_{17}OBr$. Aus Oxymethylenbutanon, Benzaldehyd und HBr. Abgestumpfte Prismen (aus Essigester), F. 149—151°. Verss. zur Darst. des freien Dibenzalbutanons aus seinen Salzen hatten bisher keinen vollen Erfolg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 158—64. 8/1. [13/12.] 1915.) SCHMIDT.

P. A. Levene, C. J. West, C. H. Allen und J. van der Scheer, *Die Synthese der normalen Tridecyl- und Tetrakosylsäure*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 18. 463; C. 1914. II. 1145.) *n-Tridecylsäure*, $C_{13}H_{25}CO_2H$, wurde sowohl durch Oxydation von α -Oxymyristinsäure mit $KMnO_4$, wie auch aus Undecylalkohol mittels der Malonsäureestermethode dargestellt. In beiden Fällen wurde ein Produkt erhalten, das nach Umkrystallisieren aus Aceton F. 44,5—45,5° und Kp.₂₄ 199—200° zeigte. — Der durch Reduktion von Undecylsäureäthylester mit Na und C_2H_5OH zu gewinnende *n-Undecylalkohol*, $C_{11}H_{23}OH$, Kp.₂₆ 147°, gibt beim Erhitzen mit J und rotem P auf 180° *n-Undecyljodid*, $C_{11}H_{23}J$, Kp.₃ 125°. Mit Malonsäureester u. $NaOC_2H_5$ reagiert dieses Jodid unter B. von *Undecylmalonsäurediäthylester*, $C_{11}H_{23} \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, Kp.₂₁ 208—209°; einer Verb., die durch Verseifung mit w. 50%ig. NaOH in *Undecylmalonsäure*, $C_{11}H_{23} \cdot CH(CO_2H)_2$, übergeführt wird. Diese S., Krystalle aus Aceton + PAe. vom F. 108,5°, gibt beim Erhitzen auf 180° *n-Tridecylsäure*. — *n-Dokosyljodid*, $C_{22}H_{45}J$, reagiert mit Malonsäureester u. Na-Äthylat unter B. von *Dokosylmalonsäurediäthylester*, $C_{22}H_{45} \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, Krystalle aus Aceton, F. 48°; einer Verb., die durch Verseifung mit wss.-alkoh. NaOH in *Dokosylmalonsäure*, $C_{22}H_{45} \cdot CH(CO_2H)_2$, übergeführt wird. Diese S., Krystalle aus Aceton, gibt

beim Erhitzen auf 160—180° *n*-Tetrakosylsäure, $C_{23}H_{47}\cdot CO_2H$, Schuppen aus Toluol, F. 87,5—88°. — Äthylester, $C_{25}H_{53}O_2$, Krystalle aus Aceton, F. 56—57°, $Kp_{0,6}$ 118°. (Journ. of Biol. Chem. 23. 71—75. Nov. 1915. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

P. A. Levene, *Die Beziehungen zwischen Konfiguration und Drehung epimerer Monocarboxyzuckersäuren*. Berechnung der Drehung des α -C-Atoms der *d*-Glucosäure, *d*-Mannonsäure, *d*-Gulonsäure, *d*-Idonsäure, *d*-Xylonsäure und *d*-Lyxonsäure aus den für $[\alpha]_D$ der Salze dieser SS. von NEF ermittelten Werten. (Journ. of Biol. Chem. 23. 145—46. Nov. 1915.) HENLE.

George Peirce, *Die Konfiguration einiger der höheren Monosaccharide*. Unterwirft man krystallisierte *d*-Mannose in wss. Lsg. bei 35—40° der Einw. von HCN und NH_3 und verseift das Prod. durch Kochen mit Barytwasser, so erhält man neben der bereits von FISCHER und HIRSCHBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 370) beschriebenen *d*- α -Mannoheptonsäure (Ausbeute 60—80%) eine aus dem Reaktionsprodukt durch Erhitzen mit Phenylhydrazin zu isolierende *d*- β -Mannoheptonsäure (Ausbeute 5%). Das Phenylhydrazid derselben, $C_{13}H_{20}O_7N_2$, farblose Nadeln aus 70%ig. A., schm. bei 190°, ist l. in ca. 12 Tln. k. W., unl. in A., Ä. und zeigt in wss. Lsg. $[\alpha]_D^{27} = -25,8^\circ$. Durch Erhitzen mit Pyridin wird *d*- α -Mannoheptonsäure partiell in die β -Säure übergeführt und umgekehrt. Erhitzt man *d*- β -Mannoheptonsäure im Vakuum auf 100°, löst das gebildete Lacton in W. und schüttelt die wss. Lsg. mit 2,5%ig. Na-Amalgam unter Zusatz von H_2SO_4 , so erfolgt Reduktion zu *d*- β -Mannoheptose, $C_7H_{14}O_7$, Krystalle aus W., l. in A. — *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_{13}H_{16}O_8N_2$, gelbe Nadeln aus W., F. 198°, Zers.-Punkt 203°, l. in A., fast unl. in Ä. — Durch Schütteln mit Na-Amalgam in 10%ig. Lsg. wird *d*- β -Mannoheptose weiter reduziert zu *d*- β -Mannoheptit, $C_7H_{16}O_7$ (I), Nadeln aus 80%ig. A. oder W., F. 217°, $[\alpha]_D^{22} = +2,27^\circ$.



Durch Reduktion von *d*- β -Galaheptose mit Na-Amalgam erhält man *d*- β -Galaheptit, $C_7H_{16}O_7$ (II.), Nadeln aus 70%ig. A., F. 141—144°, wl. in A. — Die aus ihrem Ca-Salz durch das saure K-Salz hindurch dargestellte *d*- α -Mannoheptarsäure, $HO_2C\cdot(CHOH)_6\cdot CO_2H$, schm. bei 168°, zeigte (nach 48 Stdn.) $[\alpha]_D^{30} = -17,9^\circ$ und erwies sich als optischer Antipode der *d*-Galaheptarsäure. — *d*- α , α -Mannoocetonsäurelacton ergibt beim Erhitzen mit HNO_3 (D. 1,2) *d*- α , α -Mannoocetarsäurelacton, $C_8H_{10}O_8$, farblose Prismen aus W., Zers.-Punkt 289°. Das aus diesem Lacton gewonnene Na-Salz der *d*- α , α -Mannoocetarsäure (III.) erwies sich als inaktiv. (Journ. of Biol. Chem. 23. 327—37. Nov. 1915. Baltimore. JOHNS HOPKINS University.) HENLE.

C. Kelber, *Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur*. Bei hoher Temp. reduzierte unedle Metalle eignen sich, bei geeigneter Herst. des Katalysators, zur Hydrogenisation von mehrfachen Bindungen bei Zimmertemp. und bei Atmosphärendruck. Die katalytische

Wrgk. des durch Reduktion bei 450° hergestellten Ni ist sehr gering, sie wird aber sehr groß, wenn man die zu erhitzende Verb. (am besten basisches Ni-Carbonat) auf einen geeigneten Träger (Infusorienerde, Floridableicherde, Hydrosilicate des Al und Mg, auch Blutkohle usw.) bringt. Die Hydrogenisation kann in wss. und in wss.-alkoh. Lösung ausgeführt werden, in rein alkoholischer Lösung verläuft sie langsamer. Auch in Bzl., Aceton, Ä. u. Essigäther verläuft die Reduktion langsamer als in W.; die Hydrogenisationsgeschwindigkeit wird aber durch Zugabe von wenig W. erhöht. In Chlf. findet die H-Aufnahme nur langsam statt. Um einen Vergleich der Wrgk. des Ni mit der des *kolloidalen Pd* zu bekommen, ist die *Knallgaskatalyse* ausgeführt worden. Die katalytische Wrgk. des auf einem Träger befindlichen Ni übertrifft zuerst die des Pd, nimmt dann langsam ab und wird schließlich von der des Pd erreicht u. überholt. Ein bei 450° ohne Träger hergestelltes Ni gab bei der Knallgaskatalyse ein negatives Resultat; auch bei 310° hergestelltes Ni war wenig wirksam. Dagegen gelingt es auch, mit dem aus basischem Carbonat ohne Träger bei 450° hergestellten Ni H an mehrfache Bindungen anzulagern; günstiger wirkt das bei 310° hergestellte Ni, am günstigsten der auf dem Träger niedergeschlagene Ni-Katalysator. Außer *Zimtsäure*, *Phenylpropionsäure* usw. konnten auch *fettsaure Salze* in wss. Lsg. bei etwas erhöhter Temp. reduziert werden.

Experimentelles. *Zimtsäure* (0,75 g) in 50%ig. A. wird in Ggw. von 0,5 g Ni (bei 310° hergestellt) in 65 Min., in Ggw. von 3 g Ni in 20 Min. reduziert; das Na-Salz wird in wss. Lsg. in Ggw. von Ni in 15–20 Min. reduziert. — Die Reduktion von *phenylpropionsäurem Na* (1 g) in Ggw. von Ni (bei 310° reduziert, 3 g) erforderte 20–25 Min. Ebenso rasch verlief die Reduktion von *Chininchlorhydrat*. — Mit dem auf Floridableicherde niedergeschlagenen Ni-Katalysator wurden noch bessere Resultate erzielt; Vf. verwendete für je 0,75–1 g Substanz 5 g des 10% Ni enthaltenden Katalysators. Die Reduktion der Zimtsäure in Ggw. des bei 450° hergestellten Ni (ohne Träger) in 50%ig. A. erforderte 75 Min., die des Na-Salzes (0,75 g Substanz, 3 g Ni) 130 Min. Die zu den Reduktionen verbrauchten H-Mengen waren etwas größer, als die ber.; die Hydrogenisation wurde in Schüttelenten ausgeführt. — In Eisessiglösung wird Zimtsäure in 15 Min., *Diphenyldiacetylen* in 25 Min. (zu α,δ -Diphenylbutan) reduziert. — Durch *Co*, welches durch Reduktion bei 340° erhalten wurde, wird Zimtsäure in 25, Chininchlorhydrat in 60 Minuten reduziert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 55–63. 8/1. 1916. [26/11. 1915.] Lab. KRÄMER & FLAMMER, Heilbronn.) SCHÖNFELD.

W. P. Jorissen und J. A. Vollgraff, *Elektrische Leitfähigkeit bei der Oxydation des Benzaldehyds und des Pinens*. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 553–56. — C. 1915. I. 1049.) BYK.

J. Emile Blomén, *Einige Betrachtungen über die Oxy-pinene*. Ein geschichtlicher Überblick über Ozon, Ozonträger, Ozonwrgk., Ozonide, deren B. und Zers. (Amer. Journ. Pharm. 87. 199–210. Mai. [30/3.] 1915. Brooklyn N. Y.) DÜSTERB.

Eyvind Boedtker, *Über einige Homologe des Menthols*. Die Darst. der Mentholhomologen erfolgte durch Reduktion der entsprechenden Menthone mittels Na in Ggw. von feuchtem Ä. — *Methylmenthol*, $C_{11}H_{22}O$, dickliche, campherartig riechende Fl., Kp.₃ 129–130°, D_4^{18} 0,9124, n_D^{20} = 1,4692, Mol.-Refr. 52,0, ber. 52,1, $[\alpha]_D^{21}$ = $-2^\circ 26'$ (in Bzl.). Acetat, $C_{13}H_{24}O_2$, aus Methylmenthol und Essigsäureanhydrid im Rohr bei 170°, farblose Fl. von strengem Geruch, Kp.₁₇ 125°, D_4^{18} 0,9313, n_D^{20} = 1,4578, Mol.-Refr. 62,1, ber. 61,7, $[\alpha]_D^{22}$ = $-18^\circ 7'$ (in Bzl.). — *Äthylmenthol*, $C_{13}H_{24}O$, sehr dickliche, campherartig riechende Fl., Kp.₁₃ 124°

D.¹⁸₄ 0,9246, n_D²⁰ = 1,4769, Mol.-Refr. 56,3, ber. 56,7, [α]_D²² = +4° 55' (in Bzl.). Acetat, C₁₄H₂₀O₂, farblose Fl. von strengem, aromatischem Geruch, Kp.₁₄ 131–132°, D.¹⁸₄ 0,9366, n_D²⁰ = 1,4636, Mol.-Refr. 66,6, ber. 66,4, [α]_D²¹ = –6° 6' (in Bzl.). — *n. Propylmenthol*, C₁₃H₂₀O, Fl., weniger dicklich, als die vorhergehenden niederen Homologen, Kp.₁₇ 141–145°, D.¹⁸₄ 0,9075, n_D²⁰ = 1,4675, Mol.-Refr. 60,7, ber. 61,6, [α]_D²² = +29° 7' (in Bzl.). Acetat, C₁₅H₂₂O₂, Fl. (nicht völlig rein), Kp.₂₀ 152°, D.¹⁸₄ 0,9515, n_D¹⁹ = 1,4741, Mol.-Refr. 71,0, ber. 70,7, [α]_D²² = –8° 58' (in Bzl.). — *Isoamylmenthol*, C₁₅H₂₆O, farblose, schwach nach Amylalkohol riechende Fl., Kp.₂₃ 150°, D.¹⁸₄ 0,8985, n_D²⁰ = 1,4661, Mol.-Refr. 69,8, ber. 70,5, [α]_D²³ = +33° 44' (in Bzl.). — *Benzylmenthol*, C₁₇H₂₆O, aus Benzalmenthon oder dessen Chlorderivat und Na in Ggw. von feuchtem Ä., sehr dickliche, gelbe Fl., Kp.₂₄ 203–205°, D.²⁰₄ 0,9819, n_D²⁰ = 1,5257, Mol.-Ref. 77,0, ber. 76,8, [α]_D²⁰ = –43° 19' (in Bzl.). — *Benzalmenthon*, C₁₇H₂₂O, D.¹⁹₄ 1,0207, n_D²⁰ = 1,5555, Mol.-Refr. 74,5, ber. 74,9, [α]_D^{21,5} = –116° 48'. — *Benzylmenthon*, C₁₇H₂₄O, aus Menthon und Benzylchlorid in Ggw. von Na-Amid, gelbliche Fl., Kp.₈ 177°, D.¹⁸₄ 0,9979, n_D¹⁸ = 1,5232, Mol.-Refr. 74,9, ber. 75,3, [α]_D²³ = +28° 4' (in Bzl.). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 360–67. 5–20/8. [Juli.] 1915. Christiania. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

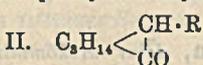
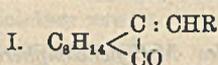
Hans Rupe und Martin Iselin, *Über Abkömmlinge des Methylenamphers*. Die Vf. haben den Methylenampher und seine Abkömmlinge benutzt, um die Unters. über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen fortzusetzen. Hierfür war die Lückenbindung zwischen dem Campherring und seinen asymmetrischen Kohlenstoffatomen und den mit dem Methylenreste verbundenen Gruppen, sowie die Konjugation dieser Doppelbindung mit derjenigen der Ketogruppe besonders erwünscht. In der Einw. von Magnesiumhalogenalkylen- oder -arylen auf das Chlorid des Methylenamphers fanden die Vf. ein Verf., welches erlaubte, beliebige Gruppen in den Methylenampher einzuführen. Das Chlorid selbst ließ sich aus Oxymethylenampher u. Thionylchlorid darstellen. Diese Umsetzung, welche gewöhnlich bei Halogenketonen nur als Nebenrk. (wenn überhaupt) verläuft, wird hier zur Hauptrk. Über den Verlauf dieser Rk. mit den verschiedenen Magnesiumhalogenalkylen wurden im allgemeinen die Angaben von SPÄTH (Monatshefte f. Chemie 34. 1965; C. 1914. I. 865) bestätigt gefunden. Substanzen, welche durch Einw. des Magnesiumhalogenalkyls auf die Ketogruppe entstanden wären, konnten in keinem Falle erhalten werden. Daß die entstandenen Verbb. wirklich Abkömmlinge des Methylenamphers sind, geht daraus hervor, daß die mit Phenyl- und Cyclohexylmagnesiumbromid dargestellten Körper mit den auf anderem Wege gewonnenen Benzal- und Hexahydrobenzalcampher identisch sind. Außerdem wurde bei zwei Ozonspaltungen das zu erwartende Campherchinon neben Camphersäure in reichlicher Menge erhalten. Die andere Komponente konnte in einem Falle als Isovaleriansäure aufgefunden werden, während die im anderen Falle entstandene Phenylelessigsäure, wie noch besonders nachgewiesen wurde, von Ozon fast vollkommen verbrannt wird. Die strenge Übereinstimmung der bei der optischen (polarimetrischen) Unters. ermittelten Zahlen und der mit ihrer Hilfe

Spezifische Exaltationen ΣE	α	D	β	γ	$\beta - \alpha$	$\gamma - \alpha$
Äthylmethylenampher	0,73	0,76	0,86	0,93	25,7%	23,4%
Propylmethylenampher	0,70	0,72	0,81	0,87	21,9 „	20,0 „
Isobutylmethylenampher	0,75	0,79	0,88	0,95	25,0 „	22,5 „
Benzylmethylenampher	0,77	0,81	0,95	—	23,2 „	—
Phenäthylmethylenampher	0,68	0,72	0,82	—	23,9 „	—
Phenylpropylmethylenampher	0,74	0,77	0,87	—	22,3 „	24,3 „

konstruierten Kurven zeigt, wie diese Körper unter sich zwei homologe Reihen bilden. Besonderer Wert wurde auf die Best. der Rotationsdispersion gelegt. Die Methode der Rotationsdispersionsbest. u. die daraus gezogenen theoretischen Schlüsse sind kürzlich (LIEBIGS Ann. 409. 327; C. 1915. II. 888) ausführlich besprochen worden (vgl. umstehende Tabelle).

Bei der refraktometrischen Unters. der flüssigen Substanzen aus der Reihe des Methylencamphers stellte sich zwar eine ziemlich große Differenz in den molekularen Exaltationen der aliphatischen u. aromatischen Verbb. heraus, dafür zeigen aber die spezifischen Exaltationen beider Reihen eine bemerkenswerte Übereinstimmung. Diese spezifischen Exaltationen können als charakteristisch für eine „gestörte Konjugation“ betrachtet werden. Die Störung, welche die Konjugation der beiden Doppelbindungen der Methylen- u. der Ketogruppe erleiden, wird durch den Campherring selbst hervorgerufen.

Experimenteller Teil. [In einer Fußnote berichtigen die Vff., daß der von RUPE u. TOMI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3075; C. 1915. I. 84) angeblich aus Carvon u. α -Methylbenzylmagnesiumbromid erhaltene *KW*-stoff $C_{15}H_{20}$ vom F. 127° sich als das schon bekannte Diphenyldimethyläthan erwiesen hat, das aus α -Methyl-



benzylmagnesium und Magnesium entsteht.] *Methylencampherchlorid* (I. R = Cl.) Aus Oxymethylen-

campher und Thionylchlorid. Farbloses, bald gelb werdendes Öl. Erstarrt bei Eiskühlung zu einer campherartigen M. Kp._{12,5} 113°. Riecht pfefferwurzartig. Liefert in der Kälte mit trockenem HBr ein kryst. Additionsprod. Die B. des Chlorids aus dem Oxymethylenampher verläuft endothermisch. — *Methylmethylencampher* (*Äthylidencampher*), $C_{12}H_{18}O$ (I. R = CH_3). Aus vorstehender Verb. mit Methylmagnesiumbromid. Kp.₁₂ 109–110°. Krystalle vom F. 28–29°, sll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Riecht campherartig aromatisch. $[\alpha]_D^{20} = 178,58^\circ$ (in Bzl. p = 9,99). — *Äthylmethylencampher* (*Propylidencampher*), $C_{13}H_{20}O$ (I. R = C_2H_5). Analog mit Äthylmagnesiumbromid. Farbloses, aromatisch riechendes Öl, Kp.₁₃ 121–122°, D.₄²⁰ 0,9448, $[\alpha]_D^{20} = 172,95^\circ$ (fl.) 171,26° (in A. p = 9,99) 157,44° (in Bzl. p = 10,05), $n_D = 1,49042$. $\sum E$ für $\alpha = 0,73$, für $\beta - \alpha = 25,7\%$, für $\gamma - \alpha = 23,4\%$. — *n-Propylmethylencampher* (*n-Butylidencampher*), $C_{14}H_{22}O$ (I. R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$). Analog mit n-Propylmagnesiumbromid. Farbloses, aromatisch riechendes Öl. Kp.₁₃ 131–132°, D.₄²⁰ 0,9380, $[\alpha]_D^{20} = 161,95^\circ$ (fl.) 149,32 (in Bzl. p = 9,38) $n_D = 1,48946$. $\sum E$ für $\alpha = 0,70$, für $\beta - \alpha = 21,9\%$, für $\gamma - \alpha = 20,0\%$. — *Isobutylmethylencampher* (*Isoamylidencampher*), $C_{15}H_{24}O$ [I. R = $CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$]. Analog mit Isobutylmagnesiumbromid. Aromatisch riechendes Öl, Kp.₁₃ 136–138° (F. i. D.), D.₄²⁰ 0,9275, $[\alpha]_D^{20} = 156,69^\circ$ (fl.) 145,04° (in Bzl. p = 9,98), $n_D = 1,48772$. $\sum E$ für $\alpha = 0,75$, für $\beta - \alpha = 25,0\%$, für $\gamma - \alpha = 22,5\%$. Liefert bei der Ozonspaltung Campherchinon, Camphersäure und Isovaleriansäure. Aus Methylencampherchlorid und Allylmagnesiumbromid wurde ein stark chlorhaltiges Öl erhalten, das mit alkoh. KOH einen *KW*-stoff $C_{10}H_{14}$ oder $C_{10}H_{12}$ bildet. Borneolartig riechendes, farbloses Öl, Kp.₁₃ 107–108°.

Phenylmethylencampher (*Benzalcampher*) (I. R = C_6H_5). Aus Methylencampherchlorid u. Phenylmagnesiumbromid. Farblose Krystalle aus A. oder PAe., F. 93,5°. $[\alpha]_D^{20} = 426,55^\circ$ (in Bzl. p = 10,01). — *Benzylmethylencampher* (*Phenäthylidencampher*), $C_{15}H_{22}O$ (I. R = $CH_2 \cdot C_6H_5$). Analog mit Benzylmagnesiumchlorid. Schwach grünlichgelbes, dickliches Öl. Kp.₁₃ 199–202° (F. i. D.), Kp._{0,1} 124–126° (F. i. D.), D.₄²⁰ 1,0250, $[\alpha]_D^{20} = 129,00^\circ$ (fl.) 115,72° (in Bzl. p = 9,97), 129,83° (in A. p = 9,93) $n_D = 1,54948$. $\sum E$ für $\alpha = 0,77$, für $\beta - \alpha = 28,2\%$. Als Nebenprod. entsteht ein halogenhaltiges Öl, das mit alkoh. KOH eine Verb. $C_{12}H_{14}O$ (?) liefert. Farbloses, leichtflüssiges, fast geruchloses Öl, Kp.₁₄ 143–144,5°. Benzylmethyl-

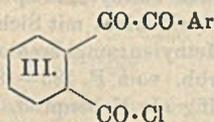
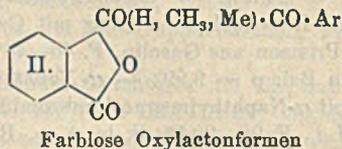
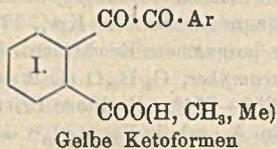
campher liefert bei der Ozonspaltung Campherchinon, Camphersäure, Benzoesäure und geringe Mengen Phenyllessigsäure. — *Phenäthylmethylenecampher* (*Phenylpropylidencampher*), $C_{19}H_{24}O$ (I. R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$). Aus Methylenecampherchlorid und Phenäthylmagnesiumbromid. Dickliches, schwach gelbliches, geruchloses Öl. $Kp_{15,5}$ 208—210° (F. i. D.), $Kp_{0,1}$ 152—154° (F. i. D.), D_{20}^4 1,0094, $[\alpha]_D^{20} = 127,99^\circ$ (fl.), 117,70° (in Bzl. $p = 9,97$), $n_D = 1,54035$. ΣE für $\alpha = 0,68$, für $\beta - \alpha = 23,9\%$. — *Phenylpropylmethylenecampher* (*Phenylbutylidencampher*), $C_{20}H_{26}O$ (I. R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$). Analog mit Phenylpropylmagnesiumbromid. Schwach gelbliches, dickes, geruchloses Öl. Kp_{15} 221—223°, D_{20}^4 0,9990, $[\alpha]_D^{20} = 113,33^\circ$ (fl.), 108,03 (in Bzl. $p = 10,0$), $n_D = 1,53735$. ΣE für $\alpha = 0,74$, für $\beta - \alpha = 22,3\%$, für $\gamma - \alpha = 24,3\%$. — *Cyclohexylmethylenecampher* (*Hexahydrobenzylidencampher*), $C_{17}H_{26}O$ (I. R = C_6H_{11}). Analog mit Cyclohexylmagnesiumbromid. Kp_{11} 171—173°. Farblose Prismen aus Gasolin, F. 46—48° bei sehr langsamem Erwärmen. $[\alpha]_D^{20} = 128,13^\circ$ (in Bzl. $p = 9,99$). — α -*Naphthylmethylenecampher*, $C_{21}H_{22}O$ (I. R = $C_{10}H_7$). Analog mit α -Naphthylmagnesiumbromid. $Kp_{12,5}$ 253—254°. Farblose Prismen aus A. oder Lg., F. 98—99,5°; ll. in Ä. u. Bzl., zwl. in A., wl. in Lg. $[\alpha]_D^{20} = 353,62^\circ$ (in Bzl. $p = 10,0$). Das entsprechende Diphenylderivat des Methylenecamphers konnte aus p-Joddiphenyl, Magnesium u. Methylenecampherchlorid nicht mit Sicherheit erhalten werden. Bei der Einw. von Magnesium auf Methylenecampherchlorid entsteht ein Gemenge zweier noch nicht untersuchter Verb. vom F. 183—184°, bezw. 280—281°, das auch bei den vorerwähnten Rkk. häufig als Nebenprod. beobachtet wurde.

Die Vff. haben einige der vorstehend beschriebenen Körper reduziert, um die physikalischen Eigenschaften der Reduktionsprodd. kennen zu lernen. Bezüglich des Drehungsvermögens ist besonders zu beachten, daß durch die Reduktion ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht. Die Reduktionsprodd. leiten sich also, abgesehen davon, daß sie in zwei Formen auftreten können, von einer optisch ganz anders zu bewertenden Form ab, als die Methylenecampherabkömmlinge. Ein direkter Vergleich ist also nicht möglich. — *Isoamylcampher*, $C_{15}H_{26}O$. [II. R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$]. Aus Isobutylmethylenecampher im Methylkohol mit Natriumamalgam und Essigsäure. Farb- und geruchloses, ziemlich leichtflüssiges Öl, Kp_{14} 140° (F. i. D.). D_{20}^4 0,9197, $[\alpha]_D^{20} = 66,78^\circ$ (fl.), 42,34° (in Bzl. $p = 10,05$), $n_D = 1,47015$. ΣE für $\alpha = 0,15$, für $\beta - \alpha = 0,9\%$, für $\gamma - \alpha = -1,1\%$. — *Phenäthylcampher*, $C_{18}H_{24}O$ (II. R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$). Analog aus Benzylmethylenecampher. Kp_{15} 201—202°. Weiße, zugespitzte Prismen aus verd. A., F. 60—61°. $[\alpha]_D^{20} = 22,82^\circ$ (in Bzl. $p = 10,0$). — *Phenylpropylcampher*, $C_{19}H_{26}O$ (II. R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$). Analog aus Phenäthylmethylenecampher. Farbloses Öl, Kp_{15} 208 bis 210° (F. i. D.). D_{20}^4 1,0008. $[\alpha]_D^{20} = 52,37^\circ$ (in Bzl. $p = 9,97$), $n_D = 1,52883$. ΣE für $\alpha = 0,47$, für $\beta - \alpha = 14,2\%$. Auffallend ist beim Isoamylcampher der große Unterschied in der Polarisation zwischen ungel. Substanz u. benzolischer Lsg., sowie die niedrige Drehung des Phenäthylcamphers. Da er der einzige feste Körper unter den hier untersuchten Verb. ist, mag er vielleicht — infolge der Neubildung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms bei seiner Synthese — einer anderen optischen Reihe angehören, als die übrigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 25—50. 8/1. 1916. [4/11. 1915].)

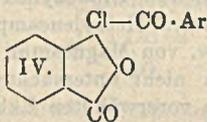
POSNER.

A. Hantzsch und A. Schwiete, *Über die Isomerie der Benzil-o-carbonsäuren und ihrer Derivate*. Vff. haben in den von GRAEBE nachgewiesenen farblosen und gelben Formen der *Benzil-o-carbonsäure* und ihren Derivaten *Chromoisomerie* nachgewiesen, die als *Keton-Oxylacton-Isomerie* erkannt wurde. Von GRAEBE sind die beiden Formen der Monocarbonsäure und teils farblose, teils gelbe Salze der *Diphthalylsäure* beschrieben; ferner neben den gelben Dialkylestern auch farblose

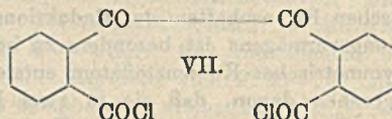
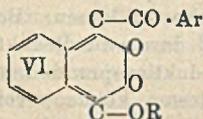
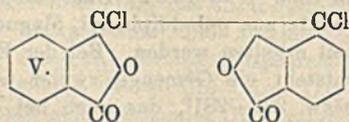
Ester, welche von HÖNIGSBERGER (LIEBIGS Ann. 311. 266) als Monoalkylester betrachtet, von Vff. aber als Dialkylester und als monomolar erwiesen werden konnten. Außer den Estern wurden zwei farblose Säurechloride von verschiedener Reaktionsfähigkeit und bisweilen auch farblose und gelbe Formen eines und desselben Salzes isoliert. Für die chromoisomeren SS., Salze und Ester ergeben sich die Formeln I. u. II., für die nicht chromoisomeren (farblosen) Säurechloride die Formeln III. und IV. — Von der Dicarbonsäure und ihren Derivaten sind drei isomere Reihen zu erwarten: diketoid, ketoid-lactoid und dilactoid Formen. Die untersuchten Verbb. waren aber nur diketoid oder dilactoid. So besitzt das stabile Chlorid der Dicarbonsäure die dilactoid Formel V.



Echte ketoide Säurechloride



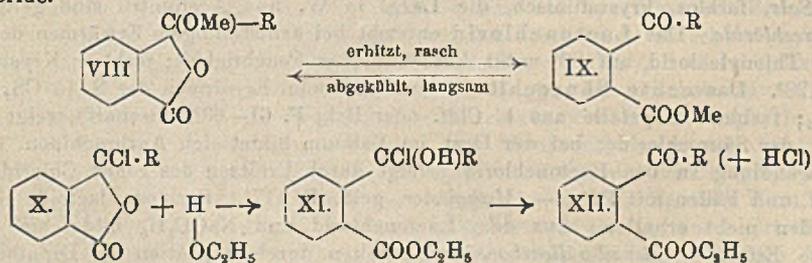
Oxy lactonchloride



Die Isomerie der Benzil-o-carbonsäuren und ihrer Derivate ist ein Spezialfall der von HANS MEYER nachgewiesenen Strukturisomerie von Estern und Chloriden der o-Benzoylbenzoesäure. Auch für die freien o-Benzoylbenzoesäuren und ihre Salze ist Strukturisomerie zu erwarten. Die Konstitution der beiden chromoisomeren Reihen wurde optisch und chemisch bestimmt. Es wurde zunächst das *Absorptionsspektrum der o-Benzoylbenzoesäureester* bestimmt. Ähnlich dem *Benzo-phenon* absorbieren die ketoiden Ester, die mit ihnen optisch identischen Salze und die freie S., die also optisch sämtlich der ketoiden Formel: $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COO$ (H, Na, CH_3) entsprechen, während der nach MAYER lactoiden Ester schwächer u. einfacher absorbiert. — Die gelbe Reihe der Benzil-o-monocarbonensäure und Dicarbonsäure ist infolge der optischen Ähnlichkeit mit Benzil als diketoid ($C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOR$ u. $COOR \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOR$) aufzufassen. Für die gelbe Reihe ist also die chinoide Formel VI. ausgeschlossen. Die farblosen Ester der Dicarbonsäure sind lactoid. Hiernach sind auch die gelben freien SS. und die gelben Salze ketoide Benzilderivate, die farblose Monocarbonensäure und die farblosen Salze Oxy lactonderivate. Die chromoisomeren Benzilcarbon-säurederivate sind im Gegensatz zu den Dioxyterephthalsäurederivaten (vergl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 797; C. 1915. II. 136) einander optisch ganz unähnlich. Diese *Oxy lacton-Keton-Isomeren* sind etwa in gleichem Grade verschieden, wie die Keto-Enol-Isomeren des Acetessigesters. Die beiden optisch ähnlichen und farblosen *Benzil-o-dicarbon-säurechloride* lassen sich chemisch scharf unterscheiden. Das eine (VII.) reagiert mit W. und Alkoholen, wie ein echtes Säurechlorid, das andere (V.) ist gegen A. indifferent und ist als ein Oxy lactonchlorid aufzufassen. Das indifferente Chlorid ist mit *Diphthalylchlorid* identisch. Die

Ketonatur der gelben Salze ergibt sich auch aus ihrer Beständigkeit in alkal. Lsg. Die Ketonatur der gelben Ester konnte chemisch nicht bewiesen werden, da sie mit Phenylhydrazin und NH_2OH unter normalen Bedingungen nicht reagieren. Die gelben Ester werden aber als echte Carbonsäureester durch Alkali viel rascher verseift, als die farblosen Oxylactonester. Die An- oder Abwesenheit der Körperfarbe genügt nicht, um die gelben Formen als Benzil-, die farblosen als Oxylactonderivate anzusehen; dies folgt aus der Farblosigkeit des echten Benzildicarbonsäurechlorids und aus dem Verhalten der Keton- und Lactonformen gegen konz. H_2SO_4 . Die farblosen Lactonester der Benzildicarbonsäure und die lactoide freie S. sind in H_2SO_4 mit gelber Farbe, die gelben ketoiden Ester dagegen farblos l. Die Lsg. des Lactonesters ist mit der der freien S. in H_2SO_4 optisch identisch. Daß die alkalistabilen Ketoformen in H_2SO_4 instabil sind, läßt sich dadurch zeigen, daß sich die farblose Lsg. der gelben Ketoester allmählich unter Verseifung in die gelbe Lsg. der lactoiden S. verwandelt. Die Isomeren der Säuren u. Salze sind auf den festen Zustand beschränkt und verschwinden in Lsg. — Es gelang den Vf. nicht, die farblose Diphthalylsäure in die echte gelbe Benzildicarbonsäure umzuwandeln, — Die Alkalisalze und das Ca-Salz der Monocarbonsäure sind gelb, das Ag-Salz aber farblos. Die Alkali-, Ba- und Ag-Salze der Dicarbonsäure sind farblos, das Ca-Salz ist gelb. Da Alkali- und Erdalkalisalze einer u. derselben S. optisch nicht verschieden sind, so bedeutet die Verschiedenfarbigkeit der Salze einen indirekten Nachweis von Chromoisomerie; letztere läßt sich aber auch direkt nachweisen: so werden z. B. die Alkalisalze der Dicarbonsäure bei 130° , ohne zu schm., gelb und werden dann erst sehr langsam (bei Zimmer-temp.) farblos.

Umlagerungen zwischen den beiden isomeren Reihen. Die isomeren Salze lagern sich um im Sinne der Formeln VIII, und IX. Ähnlich verhalten sich die beiden Benzilmonocarbonsäuren. Einseitig ist die Umlagerung der isomeren Chloride.



Nur das II. echte Säurechlorid der Benzilmonocarbonsäure ist in das schwerer l. umzuwandeln; das echte Dicarbonsäurechlorid ist überhaupt nur schwer zu erhalten. Die echten Säurechloride sind also hier die labilen, die Chloride der Oxylactone die stabilen Formen. Bei den Estern ist dagegen die Ketoform die stabilere. Lactoide Ester der Monocarbonsäure wurden überhaupt nicht erhalten. Aus den lactoiden Chloriden beider SS. bilden sich durch A. die ketoiden Ester (vgl. X. bis XII.). — Die isomeren Ester und Säurechloride werden durch Lösungsmittel unverändert gel. Die Elektrolyte gehen dagegen bei ihrer Lsg. ineinander über und bilden Lösungsgleichgewichte, die mit unmeßbarer Geschwindigkeit erreicht werden; sie liegen praktisch weitgehend auf der Seite der gelben echten Ketoformen. Alle farblosen Salze der Mono- und Dicarbonsäure, ebenso die farblose Monocarbonsäure geben gelbe Lsgg., die mit denen der gelben Salze identisch sind. Daß die Lsgg. die Salze in der Ketoform enthalten, zeigt sich am deutlichsten bei den stets farblosen Lsgg. der *o*-Benzoylbenzoesäure, da die Lsgg. ihrer Salze in W. u.

A. mit der alkoh. Lsg. des ketoiden Esters optisch identisch sind. Die wss. Salzlsgg. der Benzilmono- und Dicarbonsäure werden durch Alkaliüberschuß optisch nicht verändert. — Die Lsgg. der freien Benzoylbenzoesäure und der Benzilmonocarbonsäure in A. oder Eg. zeigen optisch zwar den Ketontypus. Jedoch deuten die Absorptionskurven darauf hin, daß die Lsgg. ein nach der Ketonseite verschobenes Gleichgewicht: Ketonsäure \rightleftharpoons Oxy lacton enthalten.

Übersicht über die Isomeren und ihre Übergänge (unbekannte Formen sind eingeklammert):

Ketoide Reihe, gelb		Lactoide Reihe, farblos
Ester der Dicarbonsäure	\leftarrow ca. 200° in A.	Ester der Dicarbonsäure
Ester der Monocarbonsäure		[Ester der Monocarbonsäure]
[Freie Dicarbonsäure]		Freie Dicarbonsäure
Freie Monocarbonsäure	\leftarrow erhitzt	Freie Monocarbonsäure
Alkali- und Erdalkalisalze der Monocarbonsäure		Ag-Salz der Monocarbonsäure
K, Na-, Ag-Salz der Dicarbonsäure	\leftarrow ca. 130° gew. Temp. \rightarrow	K-, Na-, Li-, NH ₄ -, Ag-Salz der Dicarbonsäure
Farblos		Farblos
Labile echte Säurechloride		Stabile Oxy lactonchloride
Farblos		Gelb
Lsgg. der Ketoformen in konz. H ₂ SO ₄	\rightarrow	Lsgg. der Lactonformen in konz. H ₂ SO ₄

Experimentelles. Der Molekularzustand der farblosen *Benzil-o-monocarbonsäure* kann nicht bestimmt werden, da alle Lsgg. sofort gelb und optisch identisch mit der gelben S. werden. Alle *Alkali-* und *Erdalkalisalze* sind gelb und mit Ausnahme des Ca-Salzes in sirupösen, glasartig erstarrenden Massen zu erhalten. *Ag-Salz*, farblos, krystallinisch, die Lsgg. in W. und Acetonitril sind gelb. — *Säurechloride*. Das Lactonchlorid entsteht bei achtstündigem Erwärmen der S. mit Thionylchlorid auf 80° unter Ausschluß von Feuchtigkeit; farblose Krystalle, F. 128°. Das echte Säurechlorid entsteht beim Erwärmen der S. in CS₂ mit PCl₅; farblose Krystalle aus k. Chlf. oder Bzl., F. 61—63° (unscharf); zeigt alle Ekk. der Säurechloride; bei der Dest. im Vakuum bildet sich Anthrachinon. Die Umwandlung in das Lactonchlorid erfolgt durch Erhitzen des rohen Chlorids in Chlf. und Fällern mit PAe. — *Methylester*, gelb, F. 117°. Farblose, lactoide Ester wurden nicht erhalten. Aus dem Lactonchlorid und NaOC₂H₅ bildet sich der gelbe Ester. — *Benzil-o-dicarbonsäure*, erhalten durch Oxydation der Diphthalyl-lactonsäure (vgl. REISSERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1484; C. 1913. II. 146) mit KMnO₄; F. 273° (aus h. Phenol); kaum l. in den üblichen Lösungsmitteln. Verss., die S. in die gelbe, wahre Dicarbonsäure umzuwandeln, sind fehlgeschlagen. Die *Alkali-* und *Erdalkalisalze* sind mit Ausnahme des gelben *Ca-Salzes* farblose Oxy lactonsalze; sie werden beim Erhitzen gelb und bei Zimmertemp. langsam wieder farblos; die Lsgg. sind gelb. — Die *isomeren Säurechloride* entstehen beim Erhitzen der S. mit Thionylchlorid auf 130°; das Lactonchlorid scheidet sich alsdann in farblosen Krystallen, F. 250—253°, aus; es ist identisch mit dem aus Diphthalyl und PCl₅ erhaltenen Chlorid (vgl. ADOR, LIEBIGs Ann. 168. 236); wird selbst bei längerem Kochen mit A. nicht in den Ester umgewandelt. Das echte Säurechlorid wird aus dem Bzl.-Extrakt des Rückstandes isoliert; F. 194—196° (aus Eg.); wird nur in geringer Menge erhalten; geht durch A. in den gelben Ketoester über. — Die gelben echten Ester entstehen aus dem echten Säurechlorid und aus dem Lactonchlorid. *Dimethylester*, B. aus dem Lactonchlorid und

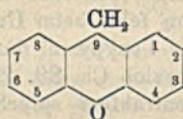
NaOCH_3 ; gelbe Krystalle, F. 192—193°. Die farblosen Lactonester entstehen beim Verestern der S. in Ggw. von HCl und sind mit den von GRAEBE (LIEBIGS Ann. 242. 229) dargestellten identisch; sie sind jedoch nicht Mono-, sondern Dialkylester (F. des *Dimethylesters* 275°, des *Diäthylesters* 174°). Sie gehen beim Erhitzen der alkoh. Lsgg. auf ca. 200°, zweckmäßig in Ggw. einer Spur HCl , in die ketoiden Ester über. — Die Mol.-Gew.-Bestat. ergaben, daß die gelben und farblosen Formen der Benzil-o-carbonsäuren echte Isomere sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 213—26. 8/1. 1916. [24/11. 1915].) SCHÖNFELD.

Hans Fischer, *Über das Urinporphyrin*. I. Mitteilung. Das im pathologischen Harn auftretende Porphyrin, das Urinporphyrin, ist weder mit dem Hämatorporphyrin, $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_8$, noch mit dem Mesoporphyrin, $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4$, identisch. Vf. hat das Urinporphyrin, $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_{16}$, aus dem Harn eines an Hämatorporphyrin congenita leidenden Patienten (vgl. GÜNTHER, Dtsch. Arch. f. klin. Med. 105. 103) durch Fällen mit Essigsäure erhalten und über den *Methyl-*, resp. *Äthylester* rein darstellen können. Bezüglich der Konstitution des Urinporphyrins sprechen die Versuchsergebnisse gegen eine Annahme einer Paarung mit Glucuronsäure. Das Porphyrin zeigt keine Ablenkung des polarisierten Lichtes, läßt sich durch Erhitzen mit Eg.-HBr und konz. HCl auf 200° nicht spalten. Aus der Darst. der Ester (mit Alkohol und HCl) geht hervor, daß 7 Carboxylgruppen vorhanden sind; die beiden übrigen Atome O wahrscheinlich in Form von Hydroxylgruppen. Die totale Reduktion mit Eg.-HJ ergab in der Säurefraktion *Phonopyrrolocarbonsäure*, die als Pikrat (F. 158—159° unter Zers.) isoliert wurde. Die Ausbeute blieb weit hinter der beim Häm in erreichten zurück. Die Basenfraktion fehlt beim Urinporphyrin vollständig. Die Tatsache, daß 2-Methyl-3-carbäthoxy-4-oxypyrrrol durch Eisessigjodwasserstoff (vgl. FISCHER und RÖSE, Ztschr. f. physiol. Ch. 89. 255; C. 1914. I. 1435) zerstört wird, sowie das Fehlen der Basenfraktion sprechen dafür, daß im basischen Anteil dieses Porphyrins Oxygruppen an den Pyrrolkernen sich befinden. — Nach dem Fällen des Porphyrins aus dem Harn mit Essigsäure und darauffolgender Veresterung bleibt ein ungel. Rückstand, ein schwefelhaltiger Eiweißkörper (49,8% C, 7,19% H, 14,95% N, 4,03% Cl, 1,07% S und 1% Asche), in der CH_3OH -Cl-Lsg. zurück. Eine weitere Unters. des frischen Harnes muß zeigen, ob eine feste Verb. zwischen dem Eiweißkörper und dem Porphyrin vorliegt. — Lichtsensibilisierungsverss. mit dem Urinporphyrin zeigten in einem Falle beim Meerschweinchen positives Resultat. — *Methylester des Urinporphyrins*, $\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{O}_{16}$, erhalten durch Fällen des Urinporphyrins mit Eg. aus Harn, Behandeln mit HCl -Gas in CH_3OH und nach Alkalisierung der Lsg. durch Extraktion mit Chlf. ; Nadeln vom F. 290° unter Zers. aus Chlf. - CH_3OH -Lsg.; Mol.-Gew.-Best. nach der Siedepunkterhöhungsmethode in Chlf. ergab 940 (ber. 944,49). — *Äthylester des Urinporphyrins*, $\text{C}_{55}\text{H}_{77}\text{N}_4\text{O}_{16}$, Darst. analog dem Methylester, Nadeln vom F. 220°, ll. in h. Eg., l. in Chlf. , wl. in h. A. mit tieferer Fluorescenz; Mol.-Gew. 997 (ber. 1042,6), opt.-inakt. — *Urinporphyrin*, $\text{C}_{41}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_{16}$, gewonnen durch Verseifung des Methylesters mit Eg.-HBr oder NaOH , Nadeln; aus Pyridinalkohol krystallisiert das Urinporphyrin mit $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallpyridin, l. in Bicarbonat. — *Komplexes Cu-Salz des Urinporphyrinmethylesters*, $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Cu}$, hellrote Nadeln aus Pyridin-Eg.; *komplexes Fe-Salz des Urinporphyrinmethylesters*, $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{FeCl}$, Prismen, sintert bei 238° und zers. sich gegen 280°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 34—60. 12/8. [2/7.] 1915. Physiolog. Inst. d. Univ. München.) PFLÜCKE.

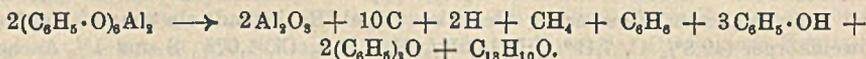
Edmund O. von Lippmann, *Ein Vorkommen von Indol und Skatol*. Die Dämpfe, welche die Melasse bei der Entzuckerung mit Baryt oder Strontian beim anhaltenden Kochen mit einem starken Überschuß der alkal. Erden entwickelt,

besitzen einen fäkalartigen Geruch; in noch erhöhtem Maße zeigen ihn gewisse Kondensate dieser Dämpfe. Wie eine Unters. dieser letzteren ergeben hat, sind die Träger des Geruches *Indol* und *Skatol*, von denen in einigen Fällen das erstere, in anderen aber das letztere sich sogleich in ziemlich reinem Zustande abscheiden ließ, während in anderen ein Gemisch beider Stoffe erhalten wurde. Wahrscheinlich sind die in der Melasse enthaltenen Reste von Eiweißstoffen oder deren Abbauprod. die Muttersubstanzen der genannten Körper. — Bei früheren Unters. des Saftes von bleichen Schößlingen in den Mieten auswachsender Rüben erhielt der Vf. neben anderen Prodd. *l-Phenylalanin*, *l-Tryptophan* u. eine Verb. $C_{14}H_{18}O_2N_2$. Letztere krystallisiert in Blättchen vom F. 256° , ist in W. ll., zeigt $\alpha_D^{20} = +96^\circ$, gibt mit Mineralsäuren gut krystallisierende Verbb. und entwickelt beim Kochen mit Alkalien u. a. Trimethylamin und Indol. Die gleiche Zus. und das gleiche Verhalten gegen Alkalien besitzt das Heptaphorin von VAN ROMBURGH (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 1250; C. 1911. I. 1548). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 106—7. 8/1. 1916. [4/12. 1915].) SCHMIDT.

Richard Möhlan, *Über die Produkte der Zersetzung von Aluminiumphenolaten durch Hitze*. GLADSTONE und TRIBE (Journ. Chem. Soc. London 29. 158; 39. 1; 41. 5; 49. 25; C. 76. 385; 81. 178; 82. 169; 86. 451; Proc. Royal Soc. London 30. 546) haben gezeigt, daß die Aluminiumsalze aliphatischer Alkohole beim Erhitzen neben Al_2O_3 einen Alkohol und ein Olefin oder einen Äther liefern, während die Aluminiumphenolate unter gleichen Bedingungen neben Al_2O_3 Benzolkohlenwasserstoffe, Phenole, Phenoläther und in kleinen Mengen Verbb. von der Zus.



$C_{18}H_{10}O$ u. von Homologen davon entstehen lassen. Letztere haben sich bei der näheren Unters. als *Xanthene* (siehe Formel) erwiesen. Die Zers. des Aluminiumphenolats z. B. ist nach Art und Menge der entstehenden Stoffe, die vorläufig noch durch Methan, Wasserstoff und Kohlenstoff zu vermehren sind, etwa durch folgendes Schema wiederzugeben:



Die von den genannten Autoren aus Aluminium-p-kresylat erhaltene Verb. $C_{15}H_{14}O$ vom F. 168° ist als *2,7-Dimethylxanthen*, die aus Aluminiumthymolat erhaltene Verb. $C_{15}H_{14}O$ vom F. 200° als *3,6-Dimethylxanthen* u. die aus Aluminium-o-kresylat dargestellte Verb. $C_{15}H_{14}O$ als *4,5-Dimethylxanthen* aufzufassen. Als Dimethylxanthen sind auch die drei als α -, β - und γ -Pyrokresol beschriebenen Verb. $C_{15}H_{14}O$ aufzufassen, die SCHWARZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2201; 16. 2141) unter den Destillationsprodd. roher Carbonsäure auffand. Das α -Pyrokresol, dessen Identität mit dem 3,6-Dimethylxanthen ZMERZLIKAR (Monatshefte f. Chemie 31. 897; C. 1910. II. 1822) feststellte, dürfte mit dem aus Aluminiumthymolat erhaltenen Dimethylxanthen vom F. 200° identisch sein. — Das durch Eintragen von Aluminiumspänen in sd. Phenol erhaltene Aluminiumphenolat wird in Retorten erhitzt. Die bis 200° übergehenden, meist aus Phenol bestehenden Anteile werden zur Darst. neuer Mengen Aluminiumphenolat benutzt. Das oberhalb 200° übergehende zähflüssige Öl wird gesondert aufgefangen. Der Rückstand besteht aus Al_2O_3 und Kohle. In einem Sondervers. wurde die Luft durch CO_2 ausgetrieben, und das bei der Zers. auftretende Gas analysiert. Es erwies sich als ein Gemisch von Wasserstoff und Methan. Das zähflüssige Öl wird fraktioniert destilliert. Die Fraktion 1 (bis 130° übergehend) besteht im wesentlichen aus Bzl. und Wasser. Fraktion 2 (bis 200° übergehend) enthält fast nur Phenol, und Fraktion 3 (bis 250° übergehend) neben diesem Phenyläther. Die höher sd. Fraktionen liefern nach der

Behandlung mit NaOH und nochmaliger Fraktionierung der in NaOH unl. Anteile *Xanthen*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 168—71. 8/1. 1916. [21/12. 1915.] Dresden. Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Ernst Schmidt, *Über den Abbau des Scopolins*. Die Mitteilung von HESS und SUCHIER (S. 158) veranlaßt den Vf., Prioritätsansprüche geltend zu machen. Der Vf. (Arch. der Pharm. 243. 559; 247. 80; Apoth.-Ztg. 28. 667; C. 1906. I. 141; 1909. I. 862; 1913. II. 1310) hat in seinen früheren Mitteilungen die Zugehörigkeit des Scopolins zur Piperidinreihe nachgewiesen und die bei der Oxydation des Hyoscyopolins entstehende Dicarbonsäure als N-Methyl- α, α' -piperidindicarbonsäure charakterisiert. Eine ausführliche Mitteilung über die Synthese dieser S. aus Methylamin und Dibrompimelinsäureester erfolgt an anderer Stelle. — N-Methyl- α, α' -piperidindicarbonsäure. Sechsstellige Tafeln mit 1 Mol. W, zers. sich bei 214—216°, opt.-inakt. — HCl-Salz, $C_8H_{15}O_4N, HCl$. Vielflächige Krystalle; zers. sich bei 224—225°. — Cu-Salz, $Cu \cdot C_8H_{11}O_4N + H_2O$. Blaue Nadeln; wird bei 150° wasserfrei. — AuCl₃-Salz, $C_8H_{11}O_4N, HCl, AuCl_3 + 2H_2O$. Tafelförmige Krystalle. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 164—68. 8/1. 1916. [17/12. 1915.] Marburg.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

D. R. Hoagland und L. L. Lieb, *Die komplexen Kohlenhydrate und die Formen des Schwefels in Seealgen von der Küste des Stillen Ozeans*. Durch Extraktion von *Macrocytis pyrifera* mit 2%,ig. Sodalg. und Behandlung des Extraktes mit HCl wurde *Alginsäure* erhalten; das Präparat zeigte $[\alpha]_D^{15,5} = -169,2^\circ$, ergab bei der Analyse 42% C und 4,5% H entsprechend der Formel $C_{31}H_{47}O_{30}$ und lieferte bei der Hydrolyse mittels HCl einen Zucker von den Eigenschaften der 1-Xylose. Durch Extraktion von *Macrocytis pyrifera* mit 2%,ig. HCl und Behandlung des Extraktes mit A. wurde ein Prod. erhalten, in welchem eine Methylpentose von den Eigenschaften der Fucose nachgewiesen wurde. *Iridaea laminarioides* ergab bei entsprechender Behandlung d-Galaktose. — *Ulva fasciata* enthielt 4,4% Gesamt-S, 2,8% S in Form löslicher Sulfate, 0,4% l. organischen S, 1,2% unl. S, 0,1% mit Dampf flüchtigen S. (Journ. of Biol. Chem. 23. 287—97. Nov. 1915. Berkeley, California. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Giulio Masoni, *Neuere Untersuchungen über die Einwirkung von Manganverbindungen auf das Wachstum*. Fortsetzung früherer Arbeiten (Staz. sperim. agrar. ital. 44. 85; C. 1911. II. 35). Düngung mit Mangansalzen (Sulfat u. Chlorid) bewirkte eine gewisse Wachstumsförderung, doch sind die gewonnenen Resultate noch zu gering zur Entscheidung, ob dem Mn eine spez. Wrkg. auf das Wachstum zukommt. (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 822—38. [Sept.] 1915. Pisa. Landwirtschaft.-chem. Lab. d. Univ.) GRIMME.

A. F. Sievers, *Einfluß der Auswahl auf die Alkaloidbildung in der Belladonna*. (Vgl. Journ. of Agric. Research 1. 129; C. 1914. I. 399.) Nachdem vom Vf. bereits früher die große Verschiedenheit des Alkaloidgehaltes der Belladonnapflanze nachgewiesen worden war, wurden nunmehr Verss. in der Richtung angestellt, Aufschluß darüber zu erlangen, ob der Charakter einer Belladonnapflanze hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Alkaloidbildung durch Fortpflanzung auf Samen oder Stecklinge übertragen werden kann. Es ergab sich, daß die aus den Samen der ausgewählten Stammpflanzen mit hohem, mittlerem und niedrigem Alkaloidgehalt, welche mit Hilfe der Insekten befruchtet worden waren, erhaltene erste Generation

die charakteristischen Eigenschaften der Stammpflanze in bezug auf Alkaloidbildung zeigte. Diese Übereinstimmung war in allen Abschnitten des Wachstums und im Zeitraum von mindestens zwei Jahren vorhanden. Die Selbstbefruchtung der Pflanzen hatte nur geringen Einfluß auf die Übertragung der Charaktereigenschaften.

Die zweite Generation aus durch Kreuzung befruchteten Samen wurde in Arlington, Madison und Timmons ville zur Entw. gebracht. An allen 3 Plätzen zeigten sie die gleichen Eigenschaften bezüglich der Alkaloidbildung wie die Stammpflanzen und die erste Generation. Andererseits zeigte aber die an den 3 Orten gebildete Alkaloidmenge erhebliche Unterschiede. — Beziehungen zwischen der Stärke der Regenfälle und der Sonnenbestrahlung einerseits und der Alkaloidbildung andererseits konnten nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Die durch Stecklinge vermehrten Pflanzen zeigten die gleichen charakteristischen Eigenschaften in bezug auf Alkaloidbildung wie die Pflanzen, von denen sie entnommen waren, und wie deren Stammpflanzen. (United States Dep. of Agric. Bulletin Nr. 306. 1—20. 15/10. 1915. Washington. Sep. vom Vf.) DÜSTERBEHN.

A. T. Cameron, *Beiträge zur Biochemie des Jods. II. Die Verteilung des Jods in pflanzlichen und tierischen Geweben.* Teil II. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 18. 335; C. 1914. II. 1165.) Die Arbeit bringt die Ergebnisse weiterer quantitativer Unterss. betreffend den Jodgehalt von Seesalgen und anderen niederen Tieren und von Schilddrüse und anderen Organen höherer Tiere. Die Befunde bestätigen die Resultate der früheren Unters. (Journ. of Biol. Chem. 23. 1—39. Nov. 1915. University of Manitoba.) HENLE.

B. Galli-Valerio, *Präcipitin und Trichotoxine für Albumine und Flimmer epithel von Anodonta anatina L.* Die genannte Molluske wurde zu den Verss. benutzt, da sie sehr schöne Flimmerepithelien auf den Kiemen trägt, mit denen die Gewinnung eines trichotoxischen Serums u. mkr. Beobachtung seiner Wrkg. möglich erschien. Durch das Serum eines Kaninchens, dem abgeschabte Epithelien und zerkleinerte Stücke des Molluskenkörpers, in physiologischer NaCl-Lsg. zerrieben, wiederholt unter die Haut gebracht waren, wurden Albuminlsgg. aus der gleichen Art, aber auch, allerdings schwächer, aus *Limnaea stagnalis*, präcipitiert. Die Flimmerbewegungen des Epithels, sonst bis nach 22 Stdn. zu beobachten, wurden durch das Serum rasch gehemmt u. nach einigen Minuten zum Stillstand gebracht. Nach 2 Tagen bei 0—1° hatte das Serum die trichotoxische Wrkg. eingebüßt; durch frisches Meerschweinchen serum konnte es dann reaktiviert werden, wobei der Einfluß des Mengenverhältnisses mit dem von METALNIKOFF (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 25. 579; vgl. Ann. Inst. Pasteur 14. 577; C. 1900. II. 1031) bei Spermotoxinen gefundenen übereinstimmte. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 24. 311—14. 23/11. [16/3.] 1915. Lausanne. Hygien.-parasitolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Leroy S. Palmer, *Xanthophyll, der wichtigste natürliche gelbe Farbstoff des Eigelbes, Körperfettes und Blutserums der Henne. Die physiologischen Beziehungen des Farbstoffs zum Xanthophyll der Pflanzen.* Hühner wurden in verschiedenartiger Weise gefüttert, und zwar erhielten sie teilweise eine xanthophyllreiche, teilweise eine carotinreiche, teilweise eine von Xanthophyll und Carotin freie Nahrung; das Blutserum und Körperfett der Tiere und das Eigelb der von ihnen gelegten Eier wurden auf ihren Gehalt an Xanthophyll und an Carotin untersucht. Die Verss. lehren, daß die gelben Farbstoffe des Eigelbes, Körperfettes und Blutserums der Henne physiologisch und chemisch mit den Xanthophyllen und Carotinen der Pflanzen identisch sind, und daß die Henne, im Gegensatz zur Kuh, hauptsächlich

Xanthophyll u. verhältnismäßig wenig Carotin zur Pigmentierung ihres Fettes (und ihrer Eier) (vgl. PALMER, ECKLES, Journ. of Biol. Chem. 17. 191; C. 1914. I. 1678. 1679) verwertet. (Journ. of Biol. Chem. 23. 261—79. Nov. 1915. Columbia. University of Missouri.) HENLE.

T. B. Aldrich, *Über den Gesamt-N- und α -Amino-N-Gehalt von Pepsinen verschiedener Stärke.* 7 Pepsinmuster verschiedener Stärke wurden auf ihren Gehalt an Gesamt-N und an α -Amino-N untersucht. Je stärker das untersuchte Pepsinpräparat war, desto niedriger war sein Gehalt an α -Amino-N. (Journ. of Biol. Chem. 23. 339—43. Nov. 1915. Detroit. Lab. von PARKE, DAVIS & Co.) HENLE.

James W. Jobling und William F. Petersen, *Zur biologischen Bedeutung der ungesättigten Fettsäuren.* II. Mitteilung. (I. vgl. C. 1915. I. 904.) Durch Beseitigung des Antiferments des Antigens, z. B. durch Extraktion einer Serumalbuminlg. mit Chlf., wird dem Antigen größere Giftigkeit verliehen; Erhöhung des Antifermenttiters in sensibilisierten Tieren ist mit gesteigerter Widerstandskraft gegen den anaphylaktischen Shock verbunden. — Bakterienantifermente bestehen aus deren ungesättigten Lipoiden; die vollkommene Resistenz intakter Organismen beruht wahrscheinlich auf einer potentiellen Lipoidumhüllung. — Eine Zunahme des nichtausfällbaren Stoffes während der Bakteriolyse ist durch mikrochemische Analyse nach FOLIN nicht nachzuweisen. — Komplement u. Serumprotease sind nicht identisch. Jenes, u. zugleich die Serumesterase, wird durch Einw. von Chlf. auf Meerschweinchen Serum zerstört, während die proteolytische Wrkg. durch die damit verbundene Antifermentbeseitigung erst ermöglicht wird. — Die Protease kann im Meerschweinchen- u. Kaninchenserum beständig nachgewiesen werden. Sie ist in schwach saurer und alkal. Lsg. aktiv, bei 56° wird die Wrkg. stark beeinträchtigt, bei 70° vollkommen vernichtet, von ungesättigten Seifen wird sie gehemmt. Sie ist nicht spezifisch. Im Hundeserum läßt sich Protease nicht immer nachweisen; nur in pathologischen Fällen ist sie ständig vorhanden, und durch Eiweißbehandlung wird sie in nichtspezifischer Weise vermehrt. Auch im n. Menschenserum läßt sich keine oder nur minimale Wrkg. mit der Chlf.-Methode nachweisen.

Die ABDERHALDENSche Rk. wird von einer Adsorption des Serumantiferments begleitet, denn die Placenta ist nach der Serumbehandlung resistenter gegen proteolytische Fermente, und der Antifermenttiter des benutzten Serums ist vermindert. Es wird nicht das spezifische Gewebe abgebaut, sondern die Spaltprodd. haben ihren Ursprung in den Serumeiweißkörpern. Das Komplement ist an der Rk. nicht beteiligt, wie schon die häufigen positiven Rkk. mit inaktiviertem Serum zeigen. Es ist wenigstens wahrscheinlich, daß mehrere unspezifische Fermente an der Rk. beteiligt sind, worunter wahrscheinlich die Ereptase von Bedeutung ist; die Mitwrkg. spezifischer Elemente, sei es als spezifische Fermente oder als spezifische Adsorptionsprozesse, scheint noch nicht einwandfrei erwiesen.

Die therapeutische Jodwirkung beruht vielleicht auf Verminderung des Antifermentgehaltes. Eine solche ließ sich fortschreitend bei Behandlung von Patienten mit KJ feststellen u. verleiht den proteolytischen Fermenten des Körpers größere Aktivität. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 24. 292—310. 23/11. [30/1.] 1915. Nashville, Tenn., U. S. A. Patholog. Abteil. der VANDERBILT School of Medicine.) SPIEGEL.

Percy G. Stiles, *Salz und seine Beziehung zur Ernährung.* Erörterungen über die Rolle des Kochsalzes in der Ernährung mit dem Hinweis auf das geringe Salzbedürfnis der Fleischfresser und den starken Salzbedarf der Pflanzenfresser. Der

letztere Umstand wird durch das Überwiegen des Kaligehaltes der Pflanzennahrung zu erklären versucht. (Science Conspectus 5. Nr. 1; Amer. Journ. Pharm. 87. 220 bis 223. Mai 1915.)
DÜSTERBEHN.

James W. Jobling und William F. Petersen, *Serumantitrypsin während des Verhungerns. Studien über Fermentwirkung.* Das plötzliche Anschwellen der N-Ausscheidung bei hungernden Tieren kurz vor dem Tode ist von SCHULZ u. von HEILNER und POENSGEN auf das Auftreten eines neuen Fermentes zurückgeführt worden, kann aber auch durch Verringerung des Antiferments und daraus hervorgehende Entbindung der Proteasewirkung bedingt sein. Zur Klärung des Prozesses wurden Verss. an Kaninchen und Hunden angestellt. Es ergab sich in der Tat Abnahme des Antitrypsins während der Hungerperiode, begleitet von einer Zunahme des nichtausfällbaren N im Blute, die eine Eiweißerfallstoxikose andeutet. Auf solche Vergiftungsperioden folgt eine Erhöhung des antitryptischen Titors, durch die eine weitere proteolytische Wrkg. im Serum gehemmt werden kann. Die prämortale Erhöhung der N-Ausscheidung folgt kurz auf die Periode des niedrigsten antitryptischen Titors und der darauffolgenden Anhäufung von nichtfällbarem N im Serum. In Bestätigung der Angaben von SCHULZ wird festgestellt, daß der Tod durch Vergiftung mit Eiweißspaltprodd. verursacht wird, und daß auch während der Hungerperiode die metabolischen Prozesse wesentlich durch eine solche Vergiftung, nicht nur durch die Fettmenge, beeinflußt werden. Beim Hunde wird während solcher Vergiftungsvorgänge Leukocytose beobachtet. Verdünnung des Serums während der Intoxikation verhindert den Tod nicht, künstliche Erhöhung des antitryptischen Titors durch subcutane Zufuhr von Eierfett verlängert aber die Lebensdauer. Der Eiweißumsatz während der Hungerperiode scheint intim durch das Antitrypsin beeinflußt zu werden. Bei hohem Titer wird wenig, bei niedrigerem verhältnismäßig mehr N ausgeschieden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 24. 219—34. 23/11. 1915. [1/12. 1914.] New York. Department of Pathology of the College of Physicians and Surgeons. Columbia University.)
SPIEGEL.

W. Denis, *Die Einwirkung der Purinaufnahme auf den Harnsäuregehalt des Blutes.* Es wurde der Harnsäuregehalt des Blutes gesunder u. kranker Menschen bei purinarmer u. purinreicher Ernährung bestimmt. Während bei gesunden Personen die Aufnahme von purinreicher Nahrung ohne Einfluß auf den Harnsäuregehalt des Blutes blieb, war bei Kranken, insbesondere bei Nierenkranken, der Gehalt des Blutes an Harnsäure bei purinreicher Kost häufig beträchtlich höher als bei purinarmer Kost. (Journ. of Biol. Chem. 23. 147—55. Nov. 1915. Boston, Massachusetts.)
HENLE.

W. R. Bloor, *Studien über Blutfett. II. Fettresorption und die Lipoides des Blutes.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 19. 1; C. 1915. I. 750.) Hunde, welche 24 Stdn. gefastet hatten, erhielten Fett; kurz vor der Fettverfütterung u. in regelmäßigen Zeitabständen nach derselben wurde der Gehalt des Blutes an Gesamtfett, Cholesterin u. Lecithin ermittelt. Der Gehalt an Fettsäuren u. an Lecithin nahm unter der Einw. der Fettverfütterung regelmäßig zu, wogegen der Cholesteringehalt durch dieselbe kaum oder gar nicht beeinflußt wurde. (Journ. of Biol. Chem. 23. 317—26. Nov. 1915. Boston. HARVARD Medical School.)
HENLE.

Howard B. Lewis, *Das Verhalten einiger Hydantoinderivate beim Stoffwechsel. III. Parabansäure.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 14. 245; C. 1913. I. 2056.) Hunde und Kaninchen erhielten per os oder subcutan Parabansäure; der Harn

wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Harnstoff und NH_3 untersucht. Eine Umwandlung von Parabansäure in Harnstoff ließ sich nicht nachweisen. — Zwischen dem Harnstoffgehalt des Blutes von Hundelebern vor u. nach Durchströmung mit Hundeblut + Parabansäure bestand kein wesentlicher Unterschied. (Journ. of Biol. Chem. 23. 281—86. Nov. 1915. Philadelphia. University of Pennsylvania.)

HENLE.

N. W. Janney und N. B. Blatherwick, *Die Stoffwechselbeziehungen der Proteine zu Glucose. III. Bildung von Glucose aus menschlichen Proteinen.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. 22. 203; C. 1915. II. 964.) Phlorrhizinisierten Hunden wurde menschlicher Muskel verfüttert; der Harn der Tiere wurde auf seinen Gehalt an N und an Glucose untersucht. Die Verss. lehren, daß 100 g verfütterter menschlicher Muskelproteine im diabetischen Organismus 58 g Glucose liefern. Das Verhältnis Proteinglucose : N beträgt für menschliche Körperproteine 3,6 : 1; das Verhältnis Uringlucose : N berechnet sich daraus zu 3,4 : 1. (Journ. of Biol. Chem. 23. 77—80. Nov. 1915. New York. Montefiore Home.)

HENLE.

W. J. V. Osterhout, *Die Messung der Giftigkeit.* Zwei giftige Lsgg. können innerhalb derselben Zeit den Tod lebenden Gewebes verursachen und, von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, die gleiche Giftigkeit besitzen; ihre Giftigkeit kann aber gleichwohl insofern eine verschiedenartige sein, als die eine Lsg. früher als die andere Schädigungen des lebenden Gewebes bestimmter Natur verursacht. Um zwei Lsgg. hinsichtlich ihrer Giftigkeit miteinander zu vergleichen, empfiehlt es sich, die Wrkg. der Lsgg. auf die elektrische Leitfähigkeit lebenden Gewebes zu messen und die Gesamtkurven, welche die Änderungen des elektrischen Widerstandes unter Berücksichtigung der Zeit zum Ausdruck bringen, miteinander zu vergleichen. (Journ. of Biol. Chem. 23. 67—70. Nov. 1915. Cambridge. HARVARD University.)

HENLE.

Maurice H. Givens und Andrew Hunter, *Versuche über das Schicksal von nucleinsaurem Natrium im menschlichen Organismus.* Zwei gesunde Männer nahmen eine Zeitlang eine annähernd konstant zusammengesetzte, fast purinfreie Kost zu sich, welcher an einigen Tagen nucleinsaures Na zugesetzt war. Harn u. Faeces wurden auf ihren Gehalt an Gesamt-N, Harnsäure u. Purinbasen untersucht. Der Gehalt des Harns an Purinbasen wurde durch die Aufnahme von nucleinsaurem Na nicht beeinflußt; der Gehalt an Harnsäure war nach Aufnahme des nucleinsauren Na erhöht, doch wurden nur 14—30% des vereinnahmten Nucleinsäure-N als Harnsäure-N wieder ausgeschieden. (Journ. of Biol. Chem. 23. 299—309. Nov. 1915. Ithaca, New York. CORNELL University Medical College.)

HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Leo Lucius Sobel, *Praktische Nährböden zur Diagnose von Cholera, Typhus und Dysenterie.* An Stelle des Fleischwassers wird Pilsener Bier als Nährsubstrat angewendet. 500 ccm Bier werden so lange erhitzt, bis sämtlicher A. verdampft ist. Hierauf wird mit der gleichen Menge W. verdünnt, 15 g Agar zugesetzt und 2 Stdn. stehen gelassen. Darauf wird bis zur Lsg. gekocht und zu der noch kochenden Agarlsg. 5 g vorher trocken sterilisierter Milchzucker und 11 g trocken sterilisiertes Kongorot zugesetzt. Hierauf wird nochmals unter Ersatz des verdampften W. aufgeköcht. Die Vorschrift für Lackmus-Bieragar ist analog. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1573. 30/12. 1915. Basel.)

BORINSKI.

Wilhelm Stern, *Vergleichende Untersuchungen mit festen Choleraelektivnährböden. Ergänzung zur Aronsonschen Methode.* Der ARONSONSche Cholerafuchsinagar übertrifft die Anreicherungsfähigkeit der von DIEUDONNÉ und ESCH angegebenen alkalischen Nährböden. Als Ergänzung des ARONSONSchen Nährbodens, bei welchem die glykolytischen Fermente eine Fehlerquelle bilden können, wird ein flüssiger Nährboden angegeben, der zur Identifizierung der auf Platten gewachsenen Kolonien mit Vorteil verwendet werden kann. Zur Herstellung desselben werden je 2 g Pepton, Dextrin und Rohrzucker, sowie 0,5 g NaCl unter Erwärmen gelöst und die Lsg. filtriert. Dem Filtrat werden 2,5 ccm einer 10%igen Na_2CO_3 -Lsg. zugesetzt; das Ganze wird gekocht, wieder filtriert u. zu je 200 ccm 0,2 ccm 10%ig. Fuchsinlg. und 2,5 ccm frisch hergestellter Natriumsulfitlg. hinzugefügt. (Wien. klin. Wchschr. 28. 1383—84. 16/12. 1915. Nagyszeben. K. u. K. Garnisonspital Nr. 22.) BORINSKI.

G. Seiffert, *Die Mitagglutination der Gärtnerbacillen, ein Hilfsmittel zur Typhusdiagnose.* Die Agglutination von Gärtnerbacillen allein tritt nur sehr selten ein. Sie findet sich als Mitagglutination bei Paratyphus B und Typhuserkrankungen. Für letztere darf sie als charakteristisches Merkmal angesehen werden. Bei Typhuskranken mit Bacillenbefund war die Agglutinationsprobe in 33,3% negativ, in 66,7% für Typhus oder Gärtner positiv. Von den positiven Resultaten agglutinierten 25% nur mit Typhusbacillen und 75% mit Typhus- und Gärtnerbacillen positiv. Diese Ergebnisse erstrecken sich auf 366 Sera von Leuten, die alle gegen Typhus schutzgeimpft waren. (Münch. med. Wchschr. 62. 1753—54. 21/12. 1915. Lager Lechfeld. Hyg. bakteriol. Lab.) BORINSKI.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

D. Wessow und M. Nikolow, *Über die Zusammensetzung einiger aus Bulgarien stammenden Lebensmittel.* Tabellarische Zusammenstellung der Analysen selbstgewonnener Schweinefette, von Butter, Honig, Bienenwachs, sowie zahlreicher Weiß- und Rotweine. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs- u. Genußmittel 30. 362—74. 15/11. [24/9.] 1915. Sofia. Chem. Staatsinst. b. d. Direktion f. Volksgesundheit.) RÜHLE.

H. Weigmann, *Versuche zur Bereitung von Dauerbutter.* Vf. beschreibt eingehend die schon seit Jahren von Fachkreisen angestellten Verss. zur Bereitung von Dauerbutter, die Bedingungen, unter denen jene Erfolg versprechen, und gibt ein in der Lehrmeierei der Versuchsstation ausprobiertes Verf., das sich bewährt hat. Das Verf. besteht in der Verwendung pasteurisierten Rahms, der Reinsäuerung und einer Reihe technischer Maßnahmen, deren Endzweck die möglichste Vermeidung einer Neuinfizierung des Butterungsgutes im Laufe der Butterbereitung ist. Verss. ergeben, daß es technisch keine sehr großen Schwierigkeiten bietet, eine Butter herzustellen, die selbst bei nicht günstigen Lagerungsbedingungen eine Haltbarkeit von 1—1½ Jahren besitzt. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 44. 353—68. 1/12. 369—84. 15/12. 1915. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

Otto Rammstedt, *Untersuchungsergebnisse verschiedener Weizenarten verglichen mit der Gebäckgröße.* Mit den Unterss. wurde bezweckt, aus den Ergebnissen Anhaltspunkte für die zu erwartende Gebäckgröße zu gewinnen. Nach Berücksichtigung der vorliegenden Literatur bespricht Vf. seine Verss., deren Ergebnisse er dahin zusammenfaßt: Ein gewisser Gehalt an in W. l. Eiweiß (Albumin) und an in 10%ig. NaCl-Lsg. l. Eiweiß (Globulin) scheint günstig für die Backfähigkeit

zu sein; höhere oder geringere Gehalte daran wirken ungünstig. Der absol. Gehalt an Gliadin, dem in 70- oder 50%ig. A. l. Eiweiß, scheint Einw. auf die Backfähigkeit zu haben; Regelmäßigkeiten zwischen dem Verhältnisse Gliadin : Glutenin und der Gebäckgröße waren nicht feststellbar. Der Extraktgehalt, das in W. Gesamtlösliche, scheint Einw. auf die Backfähigkeit zu haben, nicht dagegen der Gehalt an Gesamtasche; es scheint aber dem höheren Gehalte an Gesamt-P₂O₅ das größere Gebäck zu entsprechen. Zwischen den in W. l. Kohlenhydraten und der Gebäckgröße scheint ein Zusammenhang zu bestehen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 306—12. 30/10. 321—29. 15/11. 337—45. 30/11. [2/10.] 1915. Köstritz.) RÜHLE.

Otto Rammstedt, *Folia Ilicis paraguayensis, Matteteo, ein vollwertiger Ersatz für Kaffee und Tee.* (Vgl. Pharm. Zentralhalle 56. 29; C. 1915. I. 493.) Die Eigenschaften und Bestandteile des Mattetees werden beschrieben. Die Unters. einer Ladung Matte hatte folgendes Ergebnis:

Bezeichnung	Kaffein nach KATZ %	Extraktgehalt %
1. Tee aus guten Fässern	1,3	37,27
2. Tee aus beanstandeten Fässern	0,89	36,32
2a. Aus dem beanstandeten Tee abgeseibter guter Tee, von Staub und Stengeln frei	0,81	39,26
2b. Aus dem beanstandeten Tee abgeseibter Staub u. Grus	0,96	37,58
2c. Aus dem beanstandeten Tee abgeseibte Stengel	0,49	28,12

(Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1573. 30/12. 1915. Köstritz.)

BORINSKI.

C. H. Bailey und M. J. Blish, *Über die Identität der aus dem Weizenmehl durch die gebräuchlichen Lösungsmittel extrahierten Proteine.* Weizenmehl wurde mit 1%ig. NaCl-Lsg., 10%ig. NaCl-Lsg., 5%ig. K₂SO₄-Lsg. u. mit A. verschiedener Konzentration und verschiedener Temp. extrahiert; die Extrakte wurden auf ihren Gehalt an Gesamt-N, Albumin, Globulin, Gliadin und Glutenin untersucht, die extrahierten Proteine hydrolysiert und der NH₃-Gehalt des Hydrolysats bestimmt. Die Verss. lehren, daß 5%ig. K₂SO₄-Lsg. sich am meisten zur Extraktion des Albumins und Globulins und 50%ig. A. von 83—84° zur Extraktion des Gliadins eignet. (Journ. of Biol. Chem. 23. 345—57. November 1915. St. Paul. Minnesota Agricultural Experiment Station.) HENLE.

Medizinische Chemie.

Otto Löwy, *Zur Tetanusimmunität des Menschen.* Um das V. von spezifischen Immunkörpern nach überstandendem Tetanus festzustellen, wurde eine größere Anzahl von Rekonvaleszentensera auf ihren Antitoxingehalt geprüft. Die Unterss. erstreckten sich auf Agglutination, Präcipitation, Antihämotoxine, komplementbindende Antikörper, Antitoxine. Es wurde gefunden, daß manche Tetanusranke spezifische Immunkörper bilden. Die Antikörperproduktion ist unabhängig von Schwere, Verlauf, Sitz der Verletzung und Dauer der Erkrankung. Manchmal scheint die Immunkörperproduktion auszubleiben, oder es werden die gebildeten Antikörper (speziell Antitoxine) wieder rasch ausgeschieden. Es besteht keine Parallelität zwischen den Mengen einzelner Immunkörper. (Wien. klin. Wchschr. 28. 1288—90. 25/11. 1915. Wien. K. u. K. serotherapeut. Inst.) BORINSKI.

Mathilde Gröbl und Karl Hever, *Über die Immunkörperbildung bei Impfungen mit verschiedenen Typhusimpfstoffen*. Eine Nachprüfung der Unterss. von v. LIEBERMANN und D. ACÉL (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 965; C. 1915. II. 856), sowie der Verss. von OTTO LÖWY (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1277; C. 1915. II. 1260). Die Untersuchungsergebnisse der genannten Autoren werden bestätigt. Aus dem verschiedenen Ausfall der Komplementablenkungsverss. bei Anwendung sensibilisierter und nicht sensibilisierter Bakterien geht hervor, daß es nicht gleichgültig ist, welchen Impfstoff man anwendet. Es wird der Vorschlag gemacht, die Schutzimpfung mit einem Gemisch verschiedener Impfstoffe vornehmen zu lassen, damit auf diese Weise möglichst alle für den Impfschutz in Betracht kommenden Schutzkörper in gleicher Weise zur Ausbildung gelangen. (Wien. klin. Wochschr. 28. 1382—83. 16/12. 1915. Teschen. K. u. K. Kriegsprosektur.)
BORINSKI.

J. Pal, *Über die Wirkung des Hypophysenextraktes bei Thyreosen (Morbus Basedowii und Hyperthyreoidismus)*. Der Extrakt aus dem infundibulären Teil des Hirnanhanges (Pituitrin, Pituglandol u. a.) übt bei subcutaner Zufuhr auf die normale Schilddrüse, sowie gewisse Strumen keinen merklichen Einfluß aus. Dagegen besitzt er bei Basedowkranken und Hyperthyreoidismus eine günstige Wrkg. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1537—39. 23/12. 1915. Wien. I. med. Abt. des K. u. K. Allgemeinen Krankenhauses.)
BORINSKI.

L. Hirschfeld und R. Klinger, *Über die physiologischen Grundlagen der Blutstillung und über ein neues Blutstillungsmittel (Thrombosin)*. Die Gerinnung des Blutes erfolgt durch Ausfällung des Fibrinogens. Der für das Zustandekommen dieses Vorganges wesentliche Faktor ist das im Blutplasma vorhandene Serozym (Prothrombin, Thrombogen). Bei Austritt des Blutes aus den Gefäßen entsteht aus dem Serozym unter Mitwirkung von Ca-Ionen das Thrombin, welches das Fibrinogen fällt. Vff. geben ein Verf. zur Blutstillung an, welches darauf beruht, daß die B. des Thrombins durch gewisse Substanzen (Zytozyme) beschleunigt und verstärkt wird. Sie benutzen als Zytzym eine Verb. von Lipoiden mit gerinnungsaktiven Eiweißabbauprod. Das Präparat kommt unter dem Namen „Thrombosin“ in den Handel und wird als sterile Lsg. in 5 ccm-Ampullen abgegeben. Die bisherigen Ergebnisse waren sehr befriedigend. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1542—43. 23/12. 1915. Zürich. Hygiene-Inst. d. Univ.)
BORINSKI.

S. v. Dziembowski, *Über Optochin*. Es werden günstige Erfahrungen bei der Behandlung der Pneumonie mittels Optochin mitgeteilt. Auch bei Erkrankungen, die nicht durch Pneumokokken, sondern ähnliche Mikroorganismen hervorgerufen werden, z. B. durch den Mikrocooccus catarrhalis, hat es sich bewährt. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1571—73. 30/12. 1915. Posen. Haupt-Festungs-Lazarett.)
BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

Hans Schmidt, *Über Enesol*. Das von der Firma CLIN in Paris vertriebene Präparat soll angeblich ein aus gleichen Mol. Methylarsinsäure und basischem Quecksilbersalicylat entstandener saurer Salicylsäureester der Arsensäure sein, in welchem die dritte Hydroxylgruppe durch Hg ersetzt ist. Die Zus soll folgender Formel: $(\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO})_2\text{As} \cdot \text{Hg}$ entsprechen, der Gehalt an Hg 38,46%, derjenige an As 14,4% betragen. 100 ccm Enesollsg. sollen 3 g des festen Präparates enthalten. Die Unters. dieses Mittels ergab, daß ein mechanisches Gemisch von Hydrargyrum salicylicum u. Arrhénal vorliegt, u. daß der Hg-Gehalt nicht einmal

die Hälfte des angeblich vorhandenen beträgt. Gefunden wurden in 100 cem Enesollsg. 0,49 g Hg, während 1,154 g vorhanden sein sollten. (Pharmaz. Ztg. 60. 724. 6/11. 1915. Wissenschaftl. Lab. d. Chem. Fabr. v. HEYDEN A.-G.) DÜSTERB.

Aufrecht, *Untersuchung neuerer Arzneimittel, Desinfektionemittel und Mittel zur Krankenpflege. Fluorglutin*, erhalten durch Behandeln wss. Leimlsg. mit HF in alkoh. Lsg. bei einer 40° nicht übersteigenden Temp. und Fällen des Reaktionsprod. mit absol. A., bildet ein amorphes, gelbliches, fast geruch- und geschmackloses Pulver, unl. in Ä., A., Chlf., nahezu völlig l. in w. Wasser. Die wss. Lsg. reagiert schwach sauer und gibt im allgemeinen die Rkk. des Glutins. Gefunden wurden 5,82% W., 92,43% organische Substanz, 1,75% Mineralstoffe, 15,60% N, 0,78% F. Der überwiegend größere Teil des F ist organisch gebunden. — *Comprimés de Lactobacilline* der Société Le Ferment in Paris, ein Mittel gegen Durchfall, Typhus, Gallenstein, Diabetes, Gicht etc., besteht in der Hauptsache aus Milchezucker und Casein neben geringen Mengen von Stärke und NaCl. Die bakteriologische Aussaat auf Milchezuckeragar ergab 2 verschiedene Bakterienformen, in der Hauptsache den Erreger des Stärkegärungsbacillus und offenbar als verunreinigende Beimengung einen Diplococcus. — *Virifortan*, ein von der „Chemischen und pharmazeutischen Gesellschaft in Charlottenburg“ in den Handel gebrachtes Tonicum, besteht angeblich aus Portwein, Fleischextrakt, Nährsalzen und Chinaextrakt. Die Unters. ergab, daß zur Herst. des Präparates Fleischextrakt u. Wein nicht in nennenswerter Menge verwendet worden sind, auch kann der Zusatz von Nährsalzen nur ein sehr geringer sein, da der Gesamtgehalt an Mineralstoffen noch nicht 1% erreicht.

Reaktol, ein Mittel zur Förderung des Stoffwechsels, besteht zu etwa 70% aus NaCl. Außerdem enthält das Mittel CaCO₃ und MgCO₃, neben geringen Mengen von Li₂CO₃ und Na₂SO₄, sowie Spuren von Bromalkalien. — *Wiesbadener Quellsalzbombons* bestehen zu 98% aus Bonbonmasse und zu 2% aus Salzen, deren Hauptbestandteil NaCl ist. — *Trilby*, eine Gesichtsereme der Firma BERGHOF, Berlin, besteht im wesentlichen aus einem parfümierten Gemisch von Schmalz, Wallrat, Pflanzenöl, W. und einem Bindemittel, wahrscheinlich Casein. Borsäure und Salicylsäure waren nicht zugegen. — *Iskapulver*, angeblich ein sicher wirkendes Abwehrmittel gegen Kopf- und Kleiderläuse, besteht aus einem Gemisch von Naphthalin u. Talkum oder einem ähnlich zusammengesetzten Silicat. — *Ludwig Sells Ungezieferstift* ist eine bräunliche, paraffinartige M., welche als wirksame Substanz Anisol enthält. — *Krügerolkolabombons* erwiesen sich, ebenso wie die unter der Bezeichnung „Kolavaluci“ im Handel befindlichen Bombons als frei von Kolabestandteilen. (Pharmaz. Ztg. 60. 748—49. 17/11. 1915. Berlin.) DÜSTERBEHN.

F. Loewenthal, *Klinische Erfahrungen über ein neues Darmadstringens „Etelon“*. Etelon ist der Triacetyläthylester der Gallussäure, ein weißes, geschmackloses Pulver, welches in Tabletten von FR. BAYER & Co. in den Handel gebracht wird. Es hat sich in zahlreichen Fällen von Dysenterie bewährt. (Münch. med. Wehschr. 62. 1748—50. 21/12. 1915. Nürnberg. Direktorialabt. des Allgemeinen städt. Krankenhauses.) BORINSKI.

Otto Seifert, *Über Etelen*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Etelen ist in W. fast unl., in Ä. und A. wl., in h. A. zl. Die Erfahrungen LÖWENTHALS werden bestätigt. (Münch. med. Wehschr. 62. 1750—52. 21/12. 1915. Würzburg.) BORINSKI.

Rahel Hirsch, *Laudanon bei inneren Krankheiten*. Die Firma C. H. BOEHRINGER Sohn, Niederingelheim a/Rb., stellt ein Präparat dar, das ein Gemisch von

sechs salzsauren Opiumalkaloiden in bestimmten Verhältnissen enthält. 1 cem dieses Laudanon I genannten Gemisches enthält: Morphin 10 mg, Narkotin 6 mg, Kodein 1 mg, Papaverin 2 mg, Thebain 0,5 mg und Narcein 0,5 mg. Laudanon II, für Empfindlichere, enthält außer den übrigen Alkaloiden nur 2 mg Narkotin, 0,1 mg Papaverin u. 0,1 mg Narcein. Das Präparat ist bei Asthma, Darmkoliken, Magenbeschwerden usw. mit gutem Erfolg verwendet worden. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1569—70. 30/12. 1915. Berlin. II. med. Univ.-Klinik.) BORINSKI.

Agrikulturchemie.

A. Morettini, *Die Anwendung von Schwefelsäure zur Unkrautbekämpfung in Getreide*. Die Anwendung von H_2SO_4 (66° Bé.) in 10%ig. Lsg. und einer Menge von 1000 l auf 1 ha bewirkt in den meisten Fällen eine Ausrottung des Unkrautes, sogar in vielen Fällen eine solche Steigerung des Körnerertrages, daß die Kosten der Säurebehandlung aufgewogen werden. Bei Reihensaat empfiehlt Vf. zur Unkrautbekämpfung die mechanische Bearbeitung mit der Hacke, bei Breitsaat das Verf. mit H_2SO_4 . Unwirksam ist das Verf., wenn es sich um Unkräuter aus der Familie der Gramineen oder Liliaceen handelt. Auf die Krankheit der sogen. Schwarzbeinigkeit des Getreides hat die Behandlung keinen Einfluß. (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 693—716. [Aug.] 1915. Perugia. Landw. Hochschule.) GRIMME.

O. Munerati, G. Mezzadrolì und T. V. Zapparoli, *Der Einfluß der Entblätterung auf den Zuckergehalt einzeln beobachteter Zuckerrüben*. In einer früheren Arbeit (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 85; C. 1915. I. 1081) hatten die Vff. die Behauptung aufgestellt, daß die öftere Entblätterung den Zuckergehalt der Zuckerrüben merklich drückt. Exakte neuere Verss. bestätigen diese Behauptung. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 743—71. 1915. Rovigo. Rübenbauversuchsstation.) GRIMME.

K. Andrlik und J. Urban, *Über die Beziehungen zwischen dem Zuckergehalte und den chemischen Merkmalen der Nachkommenschaft einer und derselben Mutterrübe in der ersten Generation*. Vff. haben das reichliche Material ihrer früheren Studien (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 38. 339; C. 1914. II. 50) verwendet, um die fraglichen Beziehungen aufzufinden, die eingehend besprochen werden und im einzelnen eine kurze Wiedergabe nicht finden können. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 40. 107—13. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

Johannes Rolle, *Nachteilige Wirkung der Rübenfütterung auf die Milch*. Sie besteht in einem Übergange von *Betain* aus der Rübe in die Milch, wodurch die Milch unangenehmen Geschmack und Geruch annimmt, und eine Verzögerung der Gerinnung der Milch bewirkt wird infolge der Bindung der entstehenden Milchsäure durch das *Betain*. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 30. 361 bis 362. 15/11. [6/10.] 1915. Bautzen.) RÜHLE.

Analytische Chemie.

G. Incze, *Kaliumhydrocarbonat als acidi- und alkalimetrische Grundsubstanz*. $KHCO_3$, welches in ungarischen Laboratorien auf Veranlassung von v. THAN seit langer Zeit als *titrimetrisches Urmaß* verwendet wird, wurde eingehend untersucht. Es hat zunächst den Vorzug des größeren Äquivalentgewichts. Am leichtesten

und am reinsten wird es aus alkoh. KOH mittels CO_2 erhalten; die Krystallisation erfolgt durch Verdrängung mit A. aus der wss. Lsg. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des KHCO_3 wurden auf Grund der Literaturangaben zusammengestellt. Das Salz ist an der Luft weder hygroskopisch, noch der Verwitterung ausgesetzt. Es ist als Grundsubstanz in der Maßanalyse vorzüglich geeignet. (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 585—602. 1915. Lab. der Chem. Reichsanstalt. Budapest.) SCHÖNFELD.

O. Zoth, *Herstellung mikroskopischer Dauerpräparate von Hämoglobinkrystallen.* Es wird die Krystallisation dadurch herbeigeführt, daß man Lsg. von durch mechanische Auslese gereinigtem Damarharz in wasserhellem Xylol zu einem Tropfen Blut treten läßt, das zweckmäßig vorher mit CO oder Leuchtgas behandelt wurde. Dazu dient eine Blutkammer, hergestellt, indem zwei runde Deckgläschen von 10 mm Durchmesser unter Zwischenlage eines Streifchens Schreibpapier an zwei gegenüberliegenden Rändern mit möglichst wenig Paraffin aneinander gekittet werden, dann der Papierstreifen herausgezogen wird, und auf einen Objektträger mittels eines Tropfens Harzlösung gekittet. Der Blutropfen wird an den offenen Rand der Kammer gesetzt, so daß er sofort eindringt, und soll die Kammer ganz ausfüllen. Dann kommt ein großer Tropfen Harzlösung auf das obere Deckglas, der mit einem größeren runden Deckglas so bedeckt wird, daß er die Blutkammer von allen Seiten gleichmäßig umfließt. Die Krystallisation, nach 1—2 Tagen beginnend, ist nach 8 Tagen meist so weit, daß die Krystalle schon mit freiem Auge sichtbar sind. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 32. 139—41. 5/1. 1916. [27/9. 1915.] Graz. Physiolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

O. Zoth, *Herstellung mikroskopischer Präparate von „krystallisiertem“ Chlorophyll (Willstätter).* Es handelt sich um das Äthylchlorophyllid. Von einer halbgesättigten äth. Lsg. werden mit fein ausgezogenem Glasröhrchen drei Tropfen nacheinander auf die Mitte eines Objektträgers gebracht, so daß einer nach dem anderen verdunstet, u. die Hauptmasse des Rückstandes einen Ring von 8—10 mm Durchmesser bildet. Das Präparat wird leicht angehaucht und sogleich, Schichtseite nach unten, für 3 Stdn. auf die Mündung einer Flasche mit A. gelegt, dann noch 3 Stdn. offen an Luft belassen, schließlich, am besten mit Zwischenlage eines Papierklebringes, mit einem Deckglas bedeckt. Man sieht namentlich an den Rändern schöne, im allgemeinen kleine, drei- u. sechseckige Formen, an günstigen Stellen auch größere, Tetraeder, Kombinationen und Durchwachsungen solcher. — Aus einer mehrere Jahre alten, schon etwas olivgrün verfärbten Lsg. wurden neben sehr schönen, großen Tetraedern auch Büschel von grünen, spießigen Nadeln und mannigfache andere Formen, wie für die Krystallisation des Chlorophyllans beschrieben, gewonnen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 32. 142—43. 5/1. 1916. [27/9. 1915.] Graz. Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Donald C. Cochrane, *Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs im Stierharn.* Stierharn wurde teils ohne Zusatz, teils nach Zusatz von Chlf. , Toluol oder H_2SO_4 einige Tage aufbewahrt und täglich auf seinen Gehalt an Ammoniak-N untersucht. Die Verss. lehren, daß Chlf. und Toluol die ammoniakalische Zers. des Stierharns nicht hindern, daß aber ein Zusatz von H_2SO_4 bis zum Eintritt schwach saurer Rk. die Zers. hinlänglich lange hintanhält, um eine Best. des NH_3 -Gehaltes zu ermöglichen. (Journ. of Biol. Chem. 23. 311—16. November 1915.) HENLE.

A. Gawalowski, *Nachweis des Eisengehaltes in mit Flußsäure gereinigtem Filtrierpapier.* Da in den meisten vom Vf. beobachteten Fällen das Fe als Ferro-
XX. 1.

cellulosat enthalten ist, so versagt das Rhodankaliumreagens, selbst wenn das Papier mit HCl oder H_2SO_4 angesäuert wurde. Es ist daher erforderlich, das angesäuerte Papier der Luft auszusetzen (zwecks Umwandlung des Ferro- in das Ferrisalz) u. erst nach einiger Zeit colorimetrisch zu prüfen. Die Rotfärbung geht mit der Zeit aus Granatroth in Ziegelrot und zuletzt in Gelb über; die Gelbfärbung rührt von der gebildeten Persulfoeyansäure her. Mit verd. HNO_3 angesäuertes Papier gibt sofort die Rotfärbung mit KCNS, eine bleibende Gelbfärbung erfolgt aber nicht. Zwecks Prüfung von Fe in Papier soll man daher für den sofortigen nicht bleibenden Nachweis HNO_3 , für einen bleibenden Nachweis HCl oder H_2SO_4 verwenden. (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 547—48. 1915. Handelslab. des Vfs. Raitz bei Brünn.)

SCHÖNFELD.

Henrik Enell, *Titrimetrische Bestimmung von Cadmium und Zink*. Vf. hat die Vers. von v. BERG zur *jodometrischen Best. von CdS* (vgl. Jahresbericht der Chemie 1887) nachgeprüft. Die besten Resultate wurden bei folgendem Verf. erhalten: Fälln des CdS mittels $(NH_4)_2S$ in der Wärme, Zugabe (nach Abkühlen) von verd. HCl bis zur vollständigen Fällung des CdS, Waschen mit lauwarmem W., 36-stdg. Stehenlassen mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. Dem Verf. haftet aber ein gewisser Grad von Unsicherheit an. — *Titrieren von Cd mit $AgNO_3$* . Die $CdSO_4$ -Lsg. (50 ccm) wird mit H_2S gefällt. Nach 15—20-minutenlangem Stehen im sd. Wasserbade wird (bei 40—50°) 1 g $(NH_4)_2SO_4$ darin gel.; Filtrieren, Waschen mit 2%ig. $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg., die auf 250—300 ccm 20 Tropfen verd. H_2SO_4 enthält. Das Filter mit dem Nd. wird in ein Gefäß mit Glasstöpsel übergeführt, mit 50 ccm W. gemischt und geschüttelt. Zugabe von 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$, Schütteln, Zusatz von 5 cem 25%ig. HNO_3 , Filtrieren durch etwas Watte, Nachwaschen mit W. Das Filtrat wird mit NH_4CNS u. Eisenalaun titriert. — *Titrierung von Zn mit $AgNO_3$* . 100 ccm der $ZnSO_4$ -Lsg. werden mit 10 Tropfen NH_3 , darauf mit 2 cem Essigsäure u. einem Überschuß von H_2S versetzt. Nach Verdunsten des H_2S auf dem Wasserbade (15 Min.) gibt man 1 g NH_4NO_3 hinzu, filtriert die Fl. durch ein Filter und wäscht mit einer essigsäurehaltigen, warmen 2%ig. NH_4NO_3 -Lsg. Die Ausführung der Best. erfolgt dann genau wie bei der Best. des Cd. (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 537—46. 1915. Stockholm.)

SCHÖNFELD.

Donald D. van Slyke, *Analyse von Proteinen durch Bestimmung der für die verschiedenen Aminosäuren charakteristischen Gruppen*. Verbesserung einer in einer früheren Abhandlung (Journ. of Biol. Chem. 10. 15; C. 1911. II. 1269) angegebenen Formel. (Journ. of Biol. Chem. 23. 411. November 1915.)

HENLE.

F. M. Scales, *Die Bestimmung reduzierender Zucker. Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Kupferoxydul ohne dessen Entfernung aus der Fehlingschen Lösung*. Zur Ermittlung der Menge des in FEHLINGScher Lsg. ausgefällten Cu_2O ist es nicht erforderlich, letzteres aus der Lsg. zu entfernen. Man kann vielmehr Nd. samt Lsg. mit HCl behandeln, wodurch das Cu_2O in $CuCl$ verwandelt wird; alsdann vermischt man einen aliquoten Teil der Lsg. mit einer abgemessenen Menge $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. und titriert das überschüssige Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Na-Thiosulfat. (Journ. of Biol. Chem. 23. 81—87. November 1915. Washington, Columbia. United States Department of Agriculture.)

HENLE.

von Lühmann, *Bemerkungen zur Untersuchung von Kakao*. (Vgl. KELLER, S. 119.) Weit einfacher als die KELLERSche Farbenrk. des äth. Kakaoöl-, bezw. Schalenölauszuges ist nach Ansicht des Vfs. die mkr. Prüfung nach HANAUSEK, wenn man von den Sklereiden u. Spiralzellen absieht u. sich an die wegen ihrer

Weichheit u. Elastizität von der Maschine nicht so fein wie die übrige härtere M. gemahlene, meist hellen Schleimzellen hält, welche nicht übersehen werden können. Ein Kakaopulver, in dem diese Partikel reichlich zu erkennen sind, ist als verfälscht zu betrachten. (Apoth.-Ztg. 30. 642. 17/11. 1915.) DÜSTERBEHN.

Arnold Versell, *Über das serologische Verhalten von Milch und Milcheiweißkörpern in frischem und gekochtem Zustande*. Die Verss. wurden nach der Komplementbindungsmethode angestellt. Als Antigene zur Gewinnung von Antiseren dienten frische, durch Zentrifugieren entrahmte Kuhmilch, dieselbe auf das 10fache verdünnt und 40 Minuten im Wasserbade gekocht, Kuhmolke und Kuhcasein, durch schwaches Ansäuern der frischen Milch mit Essigsäure und Einleiten von CO₂ hergestellt, frische, entrahmte Frauenmilch, sowie 30 Minuten lang bei 57° inaktiviertes Rinder- und Menschenserum. Als Antigene für die Rkk. mit den gewonnenen Antiseren wurden, je in frischem und gekochtem Zustande, benutzt entrahmte Kuh-, Ziegen- und Frauenmilch, Molken und Caseine aus diesen Milcharten, inaktivierte Seren von Rind, Ziege und Mensch. Das Ziegencasein wurde ähnlich wie das aus Kuhmilch, das Frauencasein nach einem Verf. von ENGEL gewonnen. Die Ergebnisse werden wie folgt zusammengefaßt:

1. Frauenmilchantisera sind auch imstande, mit Kuhmilch und in geringerem Grade mit Ziegenmilch zu reagieren, ebenso Kuhmilchantisera mit Frauenmilch. In ähnlicher Weise reagieren Kuhcaseinantisera und Kuhkoctolactosera auch mit Frauencasein, bezw. gekochter Frauenmilch. Dagegen tritt weder zwischen Antiserum, das durch Injektion von Menschenserum gewonnen war, und Rinder- oder Ziegenserum, noch zwischen Rinderserum-Antiserum und Menschenserum eine Rk. auf. Ebenso verhalten sich auch die Molkenantisera.

2. Mit Molke und mit Casein gewonnene Antisera reagieren mit Vollmilch stärker als mit dem zur Immunisierung verwendeten Bestandteil der Milch. — Vollmilch- und Molkenantisera bedingen, wenn auch in geringem Grade, eine Komplementablenkung mit dem Blutsrum der betreffenden Tierart, Caseinantisera und Koctolactosera nicht. Diese Sonderstellung des Caseins ist möglicherweise durch die schweren Eingriffe bei seiner Herst. mitbedingt.

3. Koctolactosera erwiesen sich als viel weniger wirksam als die mit frischer Milch erhaltenen. Ebenso zeichnen sich gekochte Milch und die gekochten Milchbestandteile vor allem dadurch aus, daß sie mit allen Antiseren (auch mit Koctolactoseren) weniger stark reagieren als in ungekochtem Zustande. Immerhin trat gekochtes Casein mit zahlreichen Antiseren noch in deutliche Rk., gekochte Molke dagegen niemals. — Koctolactoserum reagiert stärker mit Casein als mit Molke, Milchantiserum umgekehrt. Gekochte Milch tritt mit Caseinantiserum in Rk., nicht aber mit Molkenantiserum. Es geht also auch aus diesen Verss. eine gewisse Übereinstimmung der Rkk. der gekochten Milch mit denen des Caseins hervor.

4. Von den einzelnen Milchbestandteilen zeigt die Molke ähnliche spezifische Eigenschaften wie das Blutsrum, während die Tierspezifität des Caseins nicht in gleichem Grade vorhanden ist. Man kann von einer, wenn auch wenig ausgesprochenen, Spezifität der Milch (im Sinne der Organspezifität der Linse) sprechen, die hauptsächlich auf den Caseingehalt zurückzuführen ist.

5. Die Rk. mit den verschiedenen Antiseren nimmt an Stärke um so mehr ab, je länger das Milch- oder Caseinantigen gekocht, und je höher es erhitzt worden war. Es wird deshalb vorgeschlagen, an Stelle des Ausdruckes „Koctostabilität“ den zutreffenderen der „relativen Thermoresistenz“ des Milch- und Caseinantigens zu gebrauchen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 24. 267—91. 23/11. [21/1.] 1915. Zürich. Hygiene-Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

J. Prescher, *Über die Feststellung der Herkunft gehärteter Fette und die Farbenreaktion nach Tortelli und Jaffe*. Aus den bis jetzt hierüber vorliegenden Veröffentlichungen und aus Beobachtungen des Vfs. folgt: Bei deutlich positivem Ausfalle der TORTELLI-JAFFESCHEN Rk. (Chem.-Ztg. 39. 14; C. 1915. I. 336) liegen gehärtete Tranfette vor, wenn zugleich entweder die KREIS-ROTHSCHE Probe auf Arachinsäure oder die Cholesterinacetatprobe positiv ausfällt. — Bei gleichzeitig positivem Ausfalle der KREIS-ROTHSCHEN Rk. und der Phytosterinacetatprobe kann neben Erdnußöl auch Rüböl zugegen sein. — Für Sesamöl ist die Rk. nach SOLTSIEN u. BAUDOUVIN beweisend; eine auffallend niedrige VZ. spricht für Rüböl. — Gehärtete Cocos- und Palmkernfette werden durch hohe, über 230 liegende VZZ. und die den Rohfetten eigenen REICHERT-MEISZLSCHEN und POLENSKESCHEN Zahlen erkannt. — Für den Nachweis gehärteten Ricinusöles ist die Hydroxylzahl, für den Nachweis gehärteten Baumwollsamensöles sind die Rkk. nach BECCHI und HAUCHECORNE von Bedeutung. — Weiterhin sind noch die Jodzahl u. Brechungs- zahl, sowie das Verhältnis beider Kennzahlen zueinander brauchbar. Der BELLIER- schen Rk., sowie dem Nachweise des Ni kommt nur ein beschränkter Wert zu. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 30. 357—61. 15/11. [25/10.] 1915. Cleve. Staatl. chem. Unters.-Amt f. d. Auslandsfleischschau. [Vorsteher: M. FRITZSCHE].)

RÜHLE.

Arturo Borotraeger, *Einfluß der Neutralisation des Weines auf das spezifische Gewicht des Destillates*. Bei gesunden Weinen ist der Gehalt an flüchtigen SS. so gering, daß die Differenzen bei vergleichenden Alkoholbest. (D. des Destillates) mit u. ohne vorherige Neutralisation zu vernachlässigen sind. Bei kranken Weinen oder Schiedsanalysen empfiehlt sich die vorherige Neutralisation. (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 739—42. [28/9.] 1915. Portici.)

GRIMME.

G. D. Elsdon und Herbert Hawley, *Die Prüfung von Pulvis Rhei compositus (Gregorys Pulver)*. Die Prüfung erst eckt sich auf die Best. des W., der Asche, der Alkalinität der letzteren, des Mg, der CO₂ und des Rhabarbers und Ingwers. Die Gesamtmenge der beiden Drogen wird aus der Differenz bestimmt und aus dem wss. u. alkoh. Extrakt berechnet, wobei für wss. u. alkoh. Rhabarberextrakt die Mittelwerte 38, bzw. 33, für wss. und alkoh. Ingwerextrakt die Mittelwerte 13 und 6% zugrunde gelegt werden. Das Präparat sollte nicht mehr als 4% W. und nicht mehr als 3% CO₂ enthalten; ein Pulver mit 5% CO₂ hat als minderwertig zu gelten. (Pharmaceutical Journ. [4] 41. 100—1. 24/7. 1915.) DÜSTERR.

Adolf Jolles, *Über neue Indicanreaktionen*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 79; C. 1915. II. 468 u. 1220.) Verss., ob gemeinsame Oxydation von Indoxyl mit anderen aromatischen Hydroxylderivaten als Thymol charakteristische Farbstoffe zur Folge hat, ergaben, daß auch 1,4,5-Xylenol, 1,3,4-Xylenol, 1,2,4-Xylenol, p-Bromthymol und α -Naphthol zum Nachweis von Indican im Harn sich eignen. Eingehender wurde die Rk. mit α -Naphthol untersucht. Zur Aufklärung der Rk. wurden die schon von BEZDRIK und FRIEDLÄNDER (vgl. Monatshefte f. Chemie 29. 375; C. 1908. II. 515) beschriebenen, aus Isatinechlorid und α -Naphthol dargestellten isomeren Verbb., das 2-Naphthalin-2-indolindigo und das 4-Naphthalin-2-indolindolignon, aus Indoxylsäure und α -Naphthol hergestellt. — Die α -Naphtholprobe gestattet, noch 0,003 mg Indican in 10 cem Fl. nachzuweisen. Zum Nachweis von Indican im Harn verfährt man so: 10 cem Harn versetzt man mit 1 cem einer 5%ig. alkoh. α -Naphthollsg. u. schüttelt um. Nach Zugeben von 10 cem rauchender HCl (spezifisches Gewicht 1,19), welche 5 g FeCl₃ pro Liter enthält, schüttelt man wiederholt um und läßt ca. $\frac{1}{4}$ Stde. stehen. Fügt man dann 5 cem Chlf. hinzu, so wird der Farbstoff extrahiert, und das Chlf. färbt sich je nach dem

Indicangehalte violett bis tiefblau. Zur quantitativen Best. des Indicans im Harn erscheint diese Rk. ungeeignet, da sie zur B. von zwei isomeren Körpern führt, deren Mengenverhältnis von den äußeren Reaktionsbedingungen abhängig ist. Dies würde bei *1,4- α -Naphtholsulfosäure* vermieden, da hier nur ein Reaktionsprod. infolge Substitution des zur OH-Gruppe o- oder p-ständigen H-Atoms entstehen könnte. Es wurde aber von dieser Rk. Abstand genommen, da der entstandene Farbstoff als Sulfosäure in stärkerem Grade l. in W. ist, in Chlf. hingegen nur eine unzulängliche Löslichkeit besitzt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 29—33. 12/8. [3/7.] 1915. Wien.) PFLÜCKE.

Reginald Miller, *Rasche Bestimmung kleiner Mengen von Heroin*. Die folgende Methode liefert bei Abwesenheit von Morphin und anderen störenden Beimengungen brauchbare Werte. Man bringt eine $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{30}$ grain Heroin enthaltende Probe der Substanz in ein NESZLERSCHES Reagensglas, gibt 1 ccm einer 1% ig. H_2SO_4 -Lsg. und 3 ccm eines Reagens aus 600 ccm konz. H_2SO_4 , 300 ccm W. und 25 ccm 40% ig. Formaldehydlsg. hinzu u. vergleicht nach 10—15 Minuten die entstandene Färbung mit derjenigen von Typlösungen. Die Färbung schwankt bei Heroinmengen von $\frac{1}{150}$ — $\frac{1}{6}$ grain von Strohgelb bis tief Kirschrot. Liegt ein Gemisch von Heroin und Cocain vor, so extrahiert man beide Verbb. durch ein geeignetes Lösungsmittel, bringt die Gesamtmenge von Heroin und Cocain zur Wägung, ermittelt die Heroinmenge in der oben angegebenen Weise u. berechnet den Cocaingehalt aus der Differenz. (Amer. Journ. Pharm. 87. 248—50. Juni 1915. New York. Chem. Lab. d. Gesundheitsamtes.) DÜSTERBEHN.

G. Romijn, *Die Bestimmung von freier Säure und Oxychloridlösung*. (Amer. Journ. Pharm. 87. 245—48. Juni 1915. — C. 1915. II. 52) DÜSTERBEHN.

O. Tunmann, *Beiträge zur mikrochemischen Toxikologie*. In einer Reihe von Einzelaufsätzen will Vf. ganz allgemein zeigen, welche Dienste die Mikrochemie der toxikologischen Analyse zu leisten vermag. — Über den Nachweis der Alkaloide. Sublimation der Alkaloide auf der Asbestplatte u. Umkrystallisieren amorpher Ndd. bieten nebst der Fällung krystallisierter Verbb. aus Lsgg. große Vorteile vor den Farbenrkk. Letztere lassen sich übrigens auch am Objektträger ausführen. — Aconitin. Mit MECKES Reagens entsteht nach einigen Minuten vom Rande des Tropfens aus eine schwache violettrote Färbung, die nach einer Stunde in Ziegelrot übergeht u. 24 Stdn. beständig ist. Am Objektträger krystallisiert das *Aconitin* am besten aus Bzl., Toluol und Amylalkohol. Die aus Toluol sehr schnell ausfallenden flachen Täfelchen gehen bald in Drusen über. Amylalkohol liefert fast nur rhombische Tafeln von sechseitigem Umriß oder Rauten, Bzl. außer diesen noch zahlreiche, prächtige, derbe, prismatische Krystalle. — Die Mikrosublimation ist für praktische Zwecke hier wertlos.

Die besten Rkk. zum mikrochemischen Nachweis des Aconitins sind diejenigen mit HJ und Jodjodkalium, die durch die Rk. mit Brombromkalium vorteilhaft ergänzt werden. Die Rk. mit Jodjodkalium liefert, in folgender Weise ausgeführt, in wenigen Minuten diagnostisch einwandfreie Krystalle. Der Alkaloidtropfen wird mit einem Tropfen Jodjodkalium versetzt. Man erwärmt über sehr kleiner Flamme, bis eine Randschicht gerade sichtbar wird, und legt das Deckglas auf. Jetzt füllt man den Raum unter dem Deckglas, der nur zu $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ von der Fl. eingenommen wird, von der Seite her mit etwas A. auf u. bewirkt durch einmaliges Heben des Deckglases Mischung der Fl. Der Nd. löst sich, und in der klaren, fahlgelben, alkoh.-wss. Lsg., in der nur vereinzelte braune Tropfen auftreten, scheiden sich sofort chromgelbe, prismatische Krystalle ab. Auch die Tropfen gehen in kurzer

Zeit restlos in Krystalle über. Die Rk. mit HJ liefert, in der gleichen Weise ausgeführt, nach dem Alkoholzusatz sogleich flache, an einem Ende schwach abgerundete, rhombische, chromgelbe, 40—70 μ lange und 10—20 μ breite Krystalle. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Mit dem Pulver der Droge gelang es bei Mengen bis zu 0,1 g nicht, am Objektträger brauchbare mikrochemische Ergebnisse zu erhalten. — Bei Vergiftungsfällen durch die Droge selbst ist das Alkaloid nach STAS-OTTO möglichst rein zu isolieren, denn die anatomischen Behelfe sind sehr gering. (Apoth.-Ztg. 30. 678—79. 11/12. 686—88. 15/12. 1915)

DÜSTERBEHN.

H. C. Hall, *Untersuchungen über die Bedeutung des Petroläthers für den Nachweis von Typhus- und Paratyphusbakterien im Stuhl*. Eine Nachprüfung der von BIEBAST (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. 74. 348; C. 1915. I. 385) angegebenen Methode zum Nachweis von Typhus- und Paratyphusbakterien neben Colibakterien mittels PÄe. Die von BIEBAST festgestellte Wrkg. des PÄe., als spezifisch vernichtend für Colibakterien, konnte sowohl durch Kultur- wie Faecesuntersuchungen bestätigt werden. Die ursprüngliche Methode wurde derart modifiziert, daß die Diagnose noch schneller als bei direkter Aussaat gestellt werden kann. Aus weiteren Verss. ging hervor, daß die niedrigen Glieder der Paraffinkohlenwasserstoffe eine spezifisch colitötende Wrkg. besitzen, die parallel dem steigenden Kochpunkt der KW-stoffe allmählich verloren geht. Bzl. und einige seiner Derivate besaßen diese elektive Wrkg. nicht, sondern töteten Coli- wie Typhusbakterien gleich schnell ab. (Berl. klin. Wchschr. 52. 1326—30. 27/12. 1915. Kopenhagen. Seruminstitut des Staates.)

BORINSKI

O. Tunmann, *Zur Wertbestimmung der Rhamnusrinden*. Vf. hebt im Anschluß an die Mitteilungen von L. KROEBER (S. 182) hervor, daß sich seine Verss. zur Best. der Anthrachinonderivate in den Rhamnusrinden (Apoth.-Ztg. 30. 493; C. 1915. II. 1219) nur auf die Drogen und nicht auf ihre Präparate bezogen, weshalb auch das Schrifttum über Fluidextrakte unberücksichtigt blieb. — Vf. ist geneigt, die Rotfärbung des Schaumes beim Schütteln der Anthrachinondrogen mit Natronlauge auf die Ggw. von Chrysophanol zu setzen. Dann müßte aber Rhamnus carniolicus ebenfalls Chrysophanol führen. Das letztere gilt bekanntlich auch von Rhamnus catharticus, so daß die erwähnte Schaumreaktion nur eine Unterscheidung der amerikanischen Rhamnus von den übrigen ermöglicht. — Der Anthrachinongehalt von Rhamnus frangulus stellt sich zu demjenigen von Rhamnus Purshianus bei der Best. durch Farbenvergleich nach TSCHIRCH wie 4:1, bei der Wägung nach dem Verfahren des Vfs. wie 3 oder 2,5:1. Die Frage, ob unsere Faulbaumrinde der amerikanischen Rinde zwei- bis dreimal überlegen ist, wäre zunächst am Krankenbette zu studieren. Falls sich hierbei kein derartiges Verhältnis in der Wrkg. dieser beiden Rinden ergibt, müßten die Körper, welche in der Purshianarinde die Anthrachinonderivate begleiten und die Wrkg. der amerikanischen Rinde unterstützen, ermittelt werden. Es könnte sich um Tannoglucoside, aber auch um „indifferente“ Stoffe, wie Schleim, handeln. — Zur Prüfung des Rindenpulvers auf Reinheit ist das Mikroskop neben der chemischen Unters. unentbehrlich. (Apoth.-Ztg. 30. 642. 17/11. 1915.)

DÜSTERBEHN.

Hugo Hecht, *Wassermannsche Reaktion und Präcipitation*. Mit der Auffassung des Komplexes als einer chemisch-physikalischen Funktion der Serumstoffe steht am besten die Annahme in Einklang, daß Komplexentbindung oder -inaktivierung Folge einer Präcipitation sei. Eine solche ließ sich nachweisen, wenn alkoh. Organextrakt mit etwas NaCl längere Zeit im Thermostaten digeriert wurde,

bis der A. abgedunstet war, dann nach Zusatz von (aktivem oder inaktivem) Menschenserum weiter im Thermostaten erwärmt wurde. In dem Präcipitat war der komplementbindende Komplex aus Antigen-Luesserum enthalten. Beim vorherigen Digerieren nur zweier Komponenten der für die WASSERMANNsche Rk. erforderlichen Faktoren und späterem Zusatz der dritten ergaben sich die besten Bedingungen durch vorherige Vereinigung von Luesserum und Komplement. In entsprechender Weise gelingt der Vers. auch, wenn man aktives Serum allein verwendet, dann Komplement + Antigen hinzufügt. Hieraus wird geschlossen, daß nicht nur das Komplement als solches, sondern die Eigenart des physikalischen Zustandes im aktiven Serum für die Verstärkung der Empfindlichkeit beim vorherigen Digerieren von inaktivem Serum und Komplement verantwortlich ist, entsprechend der bekannten stärkeren Reaktionsfähigkeit aktiver Sera. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I 24. 258—66. 23/11. [21/1.] 1915. Prag. Dr. HECHTS Serolog. Inst.) SPIEGEL.

Technische Chemie.

Leslie Aitchison, *Versuche über die Korrosion des Molybdänstahls*. Ein reiner Stahl und fünf Molybdänstahle mit etwa dem gleichen C-Gehalt und 2,43—20,70% Molybdän wurden der ätzenden Wrkg. von 3% ig. NaCl-Lsg., 1- u. 10% ig. H₂SO₄ und Leitungswasser ausgesetzt. Unterhalb 15% Mo bewirkt der Mo-Zusatz eine Erhöhung der Korrosion. In der Ätzfl. erscheint das Mo erst bei einem Gehalt von etwa 20%; bei kleinerem Mo-Gehalt befindet sich alles Mo in einem weißen Fe-Mo-Carbid, das beim Ätzen nicht angegriffen wird; das letztere Ergebnis wird durch die mkr. Unters. bestätigt. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1531—38. Nov. [25/9.] 1915. Sheffield. Univ. Metallurg. Abt.) FRANZ.

R. Gans, *Die Koerzitivkraft in Stahl und Eisen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 14. 831; C. 1913. II. 1555.) Da der Ferromagnetismus von Stahl u. Fe bis 800° reicht, so wurden statt der früher benutzten Glasrohrkonstantanöfen Pt-Drahtöfen gebraucht. Die Koerzitivkraft des Stahls und Fe ergibt sich wie die von Ni als eine eindeutige, von der Vorgeschichte unabhängige Funktion der Temp., wenigstens, wenn das Material durch vorherige Erwärmung auf 800° einmal geglüht war. Zwischen 400 u. 500° existiert bei Stahl u. Fe ein Haltepunkt der Koerzitivkraft. Bei tiefen Temp. verhalten sich Ni und weiches Fe sehr ähnlich, während Magnetstahl, offenbar infolge der Beimengungen zum Fe, noch keine Tendenz des Konstantwerdens der Koerzitivkraft erkennen läßt. Nach der Beobachtung des Vfs. stellt sich das Fe als ein Körper dar, der unterhalb 400° eine CURIEsche Temp. 925° hat, über 500° eine solche von 1063° absol. und zwischen 400 u. 500° sich aus dem einen Zustand in den anderen verwandelt. Theoretisch ist der Haltepunkt durch die Umwandlung der 11 Magnetonen enthaltenden Elementarmagnete in solche von 12 Magnetonen charakterisiert. (Ann. der Physik [4] 48. 514—20. 9/11. [17/6.] 1915. La Plata. Instituto de física.) BYK.

K. Neukam, *Fortschritte auf dem Gebiet der Galvanotechnik im Jahre 1914*, Zusammenfassende Besprechung neuer Arbeiten und Erfahrungen auf diesem Gebiete. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 452—55. 16/11. 463—67. 23/11. [2/10.] 1915.) ECHLE.

George W. Rolfe, *Technische Glucose und ihre Verwendung*. Betrachtungen über die technische Darst. der Glucose, ihre Eigenschaften und Verwendung im Haushalt und Gewerbe. (Science Conspetus 5. Nr. 1; Amer. Journ. Pharm. 87. 269—77. Juni 1915.) DÜSTERBEHN.

W. Kiby, *Verwendung von Basen zur Reinigung des Alkohols aus Sulfitablaugen. Über das schwedische Patent 37266 der Aktiengesellschaft Ethyl in Falun, Schweden.* Der Vf. weist darauf hin, daß der Grundgedanke des schwedischen Patentes 37266, Basen zur Reinigung des Alkohols aus Sulfitablaugen zu verwenden, längst bekannt ist, daß bei seiner Anwendung die Gefahr der Verschlechterung des Erzeugnisses besteht, und daß die Vervollkommnung der Rektifizierapparate seine Verwendung überflüssig macht. (Chem.-Ztg. **39**. 966—67. 18/12. 1915.)
JUNG.

E. Pantanelli, *Selbstgärung von Trauben.* Bei reifen, abgeschnittenen, ganz konservierten Trauben ist auf die Dauer ein Rückgang der Albumine u. des Zuckers und der SS. infolge von Veratmung zu bemerken, und zwar in W. stärker als an der Luft. Unter Luftabschluß konserviert, entsteht in der reifen Traube aus Zucker Alkohol infolge intracellulärer Atmung. (Staz. sperim. agrar. ital. **48**. 783—821. 1915.)

GRIMME.

W. Herbig, *Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Öle und Wachsarten.* Fortschrittsbericht für das Jahr 1914. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **22** 17—19. März; 28—30. April; 38—40. Mai; 47—49. Juni; 57—60. Juli; 67—69. Aug.; 80—81. Sept.; 90—92. Okt.; 99—101. Nov.; 108—10. Dez. 1915. Chemnitz.) SCHÖNFELD.

A. Löb, *Die Gewinnung und Reinigung von Abfallfetten und Abfallölen.* Angaben über Gewinnung u. Reinigung des im Abwasser enthaltenen Fettes u. über die Reinigung der Abfallmaschinenöle. (Seifensieder-Ztg. **42**. 907—9. 27/10. [4/10.] 1915. Pflirschinger Mineralwerke, Kitzingen a. M.)
SCHÖNFELD.

Béla Lach, *Die Fabrikation von Lanolin.* Vf. schildert die fabrikmäßige Gewinnung des Wollfettes. (Seifensieder-Ztg. **42**. 929—31. 3/11.; 950—51. 10/11. 1915.)

SCHÖNFELD.

W. Meigen, *Die katalytische Fetthärtung mittels Nickeloxiden.* (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 290; C. 1914. I. 2074.) Vf. beschäftigte sich nochmals mit der Frage, ob bei der Fetthärtung mittels Nickeloxiden diese zu Metall reduziert werden, oder ob die Reduktion bei einem Suboxyd stehen bleibt. Die von ERDMANN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **91**. 480; C. 1915. II. 444) erhobenen Einwände gegen die Verss. des Vfs. werden auf Grund neuer Verss. als hinfällig erklärt. Durch Härtungsverss., welche im Bodenrohrkolben nach ERDMANN und in einem Emaillebecher mit Glasrührer ausgeführt wurden, beweist Vf., daß auch bei Anwendung reiner Öle sich nach der Härtung im Katalysator freies Ni nachweisen läßt. Die verwendeten Ni-Oxyde waren vor der Härtung völlig unmagnetisch. Nach der Härtung wurde der Katalysator mit einem Elektromagnet aus dem fl. Fett, bezw. aus der Bzl.-Lsg. ausgezogen. Er zeigte umso deutlichere Leitfähigkeit, je weitgehender das Fett gehärtet war. Aus dem Fehlen der elektrischen Leitfähigkeit im gebrauchten Oxydkatalysator kann nicht auf Abwesenheit von Ni geschlossen werden; bei Ggw. der Leitfähigkeit ist aber immer Ni vorhanden. — Den Bestst. der DD. in den gebrauchten Katalysatoren (vgl. SIEGMUND, SUIDA, Journ. f. prakt. Ch. [2] **91**. 442; C. 1915. II. 247) ist kein großer Wert beizumessen; sie beweisen nichts für die Ggw. von Suboxyden; die DD. sind im wesentlichen vom Gehalt an organischen Verunreinigungen abhängig. Es wird gezeigt, daß im Öl verteiltes NiO oder Ni₂O₃ durch CO bei 95° nicht reduziert wird, so daß der positive Ausfall der Carbonylreaktion stets beweisend ist für das Vorhandensein von freiem Ni; Nichteintreten der Rk. ist aber nicht beweisend für die Abwesenheit von Ni. Aus den durch die gebrauchten Ni-Katalysatoren bei Einw. von S. entwickelte H-Menge ber. Vf., daß sie selbst bei Annahme von Ni₂O freies Ni enthalten müssen. Vergleichende Härtungsverss. mit 3 verschiedenen Oxyden

(Härtungstemp. 250—260°) u. mit den daraus durch Reduktion bei 280° erhaltenen Ni-Katalysatoren (Härtungstemp. 180°) ergaben, daß es sehr auf die Natur des Oxyds ankommt, ob es als solches oder als Ni besser wirkt. Chemisch reine Oxyde härten im allgemeinen besser, als die daraus gewonnenen Metalle, bei technischen ist es meist umgekehrt. Die Beobachtung ERDMANN'S, daß der nach Beendigung der Härtung (mit Oxyden) ausgeflockte Ni-haltige Katalysator völlig unwirksam sei, ist nicht richtig; er zeigt sogar manchmal eine noch bessere katalytische Wrkg., als das ursprüngliche Oxyd. Vf. wendet sich ferner gegen die Annahme der B. von *Nickeloxxydhydrüren*, welche als H-Überträger wirken sollen. Die Existenzfähigkeit eines Nickelsuboxyds wird vom Vf. nicht bestritten, die Annahme der Ggw. des Suboxyds wird aber als unbegründet betrachtet. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 92. 300—411. 6/12. 1915. Freiburg i. Br.) SCHÖNFELD.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 289909 vom 17/4. 1914. [25/1. 1916.]

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Verfahren zum Aufschließen von Doppelsilicaten, Feldspat usw., bei hoher Temperatur durch Rösten in einer Chloratmosphäre mittels reduzierender Substanzen*, dadurch gekennzeichnet, daß, um nur die basischen Bestandteile in Chloride überzuführen, der Zusatz von Reduktionsmitteln (Kohle) und Chlor dementsprechend beschränkt wird.

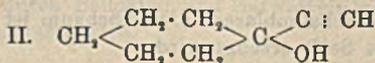
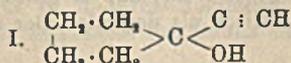
Kl. 12i. Nr. 289944 vom 2/2. 1915. [26/1. 1916.]

Max Issleib, Magdeburg, *Verfahren zur Denaturierung von Kalium- und anderen Salzen*, dadurch gekennzeichnet, daß den Salzen ein Zusatz von Zucker u. Stärkemehl gegeben wird. Dieser Zusatz macht die Salze für chemische Prozesse unbrauchbar, ohne die Düngewirkung zu beeinträchtigen.

Kl. 12o. Nr. 289800 vom 30/11. 1913 [19/1. 1916.]

(Zus.-Pat. zu Nr 280226; frühere Zus.-Patt. 284764 u. 236920; C. 1915. II. 932)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der Oxyalkylderivate von Kohlenwasserstoffen*. Es werden zwecks Einführung homologer Gruppen an Stelle der Oxyisopropylgruppe in Kohlenwasserstoffe die Homologen des Acetons in Form ihrer ätherlöslichen Alkaliverbindungen oder die Homologen des Acetons selbst in Gegenwart von Alkalimetall oder Alkaliamiden auf Kohlenwasserstoffe zur Einwirkung gebracht. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *3-Methylpentinol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{C} : \text{CH}$, aus *Methyläthylketonnatrium* und *Acetylen*. 3 Methylpentinol ist ein farbloses, leicht bewegliches wasserlös Öl von eigentümlichem Geruch, Kp. 121°; es bildet ein farbloses, explosives Silbersalz und ein gelbes Kupferoxydulsalz. — Aus Diäthylketonnatrium und Acetylen entsteht *3-Äthylpentinol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH}) \cdot \text{C} : \text{CH}$, ein farbloses, leicht bewegliches Öl, Kp. 135—137°; bildet ein farbloses Silber- und ein gelbes Kupferoxydulsalz. — *Cyclopentanon* liefert nach Überführung in die Natriumverb. durch Natriumamid mit *Acetylen* ein *Acetylen-carbinol* von der Formel I., ein farbloses Öl, Kp. 155—160°; in W. wl.; es



bildet ein farbloses Silbersalz u. ein gelbes Kupferoxydulsalz. — Aus *Cyclohexanon*-natrium und *Acetylen* erhält man das *Acetylen-carbinol* (II.), farblose Krystalle, Kp. 61—62°.

Kl. 12o. Nr. 289910 vom 15/1. 1914. [25/1. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 289342; C. 1916. I. 194.)

Bauer & Co., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Präparaten aus Zuckerarten und Formaldehyd*. Das Verf. besteht darin, daß, an Stelle gasförmigen Formaldehyd einzuleiten, die Schmelze aus *Milchzucker* und *Glucose* mit Formaldehyd abgebenden Körpern, wie *Trioxymethylen*, *Paraformaldehyd* o. dgl., behandelt wird.

Kl. 12o. Nr. 289945 vom 15/5. 1915. [26/1. 1916].

Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich, *Verfahren zum Reinigen von Rohnaphthalin*. Das Rohnaphthalin wird bei Temp., die innerhalb weiter Grenzen schwanken, zweckmäßig bei 190—200°, mit Luft behandelt, die unter möglichst feiner Verteilung in das Naphthalin eingeblasen wird. Hierbei gehen die das *Naphthalin* begleitenden, verharzbaren Verunreinigungen in dunkle, in Naphthalin gel. bleibende Einwirkungsprodd. unbekannter Zus. über, welche bei einer nachfolgenden Dest. im Blasenrückstand verbleiben.

Kl. 21h. Nr. 289864 vom 29/5. 1913. [22/1. 1916].

(Die Priorität der amerikan. Anmeldung vom 28/5. 1912 ist beansprucht.)

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung zusammenhängender homogener Körper aus körnigem oder pulverförmigem Bor oder anderen schwerschmelzbaren Stoffen durch Sintern mittels des elektrischen Stromes*. Es wird die zu sinternde M. in eine elektrisch und thermisch isolierende M. eingebettet und während der Sinterung auf sie und gegebenenfalls auch auf die Einbettungsmasse ein Druck ausgeübt.

Kl. 22h. Nr. 289968 vom 5/6. 1914. [28/1. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 281939; C. 1915. I. 410.)

Chemische Fabriken Kurt Albert und Ludwig Berend, Amöneburg b. Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Herstellung öllöslicher Phenolaldehydharze*, dadurch gekennzeichnet, daß man die *Phenolharze* zunächst mit gewissen anderen künstlichen oder mit natürlichen Harzen, mit fetten Ölen oder Ölsäuren, bezw. Gemischen derselben bei höherer Temp. bis zur B. einer in der Kälte klar bleibenden Harzmasse verschmilzt und dann mit dem betreffenden fetten Öl bis zur dauernd klar bleibenden, mit Terpentinöl und anderen ähnlichen Lösungsmitteln ohne Trübung mischbaren Lsg. verkocht.

Kl. 29b. Nr. 289455 vom 23/1. 1915. [21/12. 1915].

Gebrüder Schmid, Basel, Schweiz, *Verfahren zum Entbasten von Seide und Seidenabfällen*, dadurch gekennzeichnet, daß die bisher zur B. des Seifenbades gebrauchte Seife teilweise, und zwar bis zu $\frac{4}{10}$ — $\frac{5}{10}$, durch Gallettami (Spinnrestkokons) oder Seidenraupenpuppen ersetzt wird. Bei Seidenabfällen, welche viel Puppen oder Puppenteile enthalten, wird die zum Entbasten erforderliche Seife auf Kosten des in den Puppen enthaltenen Fettes erzeugt, und zwar dadurch, daß das für das Schaumbad nötige W. aufgekocht und ihm Soda zugeführt wird. Sobald der durch das Erhitzen der Fl. sich bildende großblasige Schaum die Ware berührt, verseift die Soda mehr und mehr die Ölteile der Ware, und es gibt immer feinere Schaumblasen; dieser Schaum ist weniger alkalisch als derjenige, der allein mittels Seife erzeugt wird.

Kl. 40a. Nr. 289782 vom 14/10. 1913. [19/1. 1916].

Metallbank und metallurgische Gesellschaft, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zum metallurgischen Behandeln von Erzen u. dgl., be-*

sonders Rösten, durch Zuführung der erforderlichen Zusatzwärme durch elektrische Heizung, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Ofen, bei dem zwei oder mehr Arbeitsräume hintereinander geschaltet sind, die von einem in den anderen Arbeitsraum übergelassenen Reaktionsgase (z. B. Röstgase) elektrisch erhitzt werden, um auf diese Weise den in den einzelnen Arbeitsräumen stattfindenden Prozessen die erforderliche Zusatzwärme zuzuführen.

Kl. 421. Nr. 290 014 vom 27/6. 1914. [29/1. 1916].

(Die Priorität der dänischen Anm. vom 18/8. 1913 ist beansprucht.)

Niels August Johannes Lilliendahl-Petersen, Kopenhagen, *Blutfarbentafel zur colorimetrischen Bestimmung der Hämoglobinmenge des Blutes* durch Vergleich der auf eine Unterlage aufgetragenen Blutprobe mit einer Farbe der Tafel. Die Vergleichsfarben sind aus Blutproben von verschiedenem Hämoglobingehalt gebildet, welche in Filtrierpapier oder anderer geeigneter Unterlage in Hämatin umgebildet worden sind. Mit diesen Standardfarben wird eine Blutprobe verglichen, die in einer Unterlage von ganz derselben Beschaffenheit denselben Prozeß wie bei Herstellung der Standardfarben durchmacht, also ebenfalls z. B. durch Einw. von S. in Hämatin umgebildet ist.

Kl. 47f. Nr. 289 599 vom 15/10. 1913. [10/1. 1916].

Georg Kessler, Hattersheim a. M., *Verfahren zur Herstellung von säure- und alkalibeständigen Gegenständen (Röhren, Hähnen o. dgl.)*, die an den mit den SS. oder Alkalien in Berührung kommenden Flächen mit einem Überzug versehen werden. Der Überzug wird aus durch ein säure- u. alkaliwiderstandsfähiges Bindemittel zusammengehaltenen Marienglasteilen hergestellt.

Kl. 48b. Nr. 289 701 vom 6/11. 1913. [14/1. 1916].

Arthur Geserick, Beendorf b. Helmstedt, *Verfahren zur Erzeugung von Silberüberzügen auf Metallen oder Metallegierungen durch Eintauchen oder Anreiben*. Es wird eine angefeuchtete Mischung, eine Paste, bezw. eine teilweise Lösung angewendet, welche neben den bekannten wirksamen Bestandteilen, Chlorsilber oder dessen Ausgangsmaterial, Silbernitrat, Alkalisalzen und organischen SS. oder organischen sauren Salzen noch Antimon- oder Wismutsalz enthält.

Kl. 55b. Nr. 289 601 vom 8/11. 1913. [11/1. 1916].

Hugh Kelsea Moore, Berlin. V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung der mineralischen Bestandteile der Abfallaugen der Cellulosefabrikation und anderer organischer, insbesondere flüssiger oder halbflüssiger Rückstände*. Die Rückstände werden durch strahlende Wärme verbrannt und darüber hinaus gegebenenfalls bis zum Schmelzen etwaiger Alkalibestandteile erhitzt.

Kl. 57a. Nr. 289 629 vom 5/11. 1913. [8/1. 1916].

Jens Herman Christensen, Sölleröd b. Holte, Dänemark, *Verfahren zur Herstellung von Bildern auf photographischem Wege*, dadurch gekennzeichnet, daß ein Bild, welches in einer lichtempfindlichen Metallverbindungen enthaltenden Schicht aus für W. undurchdringlichen Kolloiden durch Belichten und Entwickeln erzeugt ist, als Schablone für diffundierende Fll. benutzt wird.

Kl. 80b. Nr. 289 061 vom 4/2. 1914. [2/12. 1915].

Wilhelm Schuler, Isny, Württ., *Verfahren der Herstellung von Filtersteinen für Trinkwasser*, dadurch gekennzeichnet, daß Kokssand mit oder ohne Zusatz von Kohlenpulver (Steinkohle, Holzkohle, Knochenkohle, Blutkohle) gemengt wird mit

gepulverten Magnesiumsilicaten, wie Talk, erdigem Asbest, und mit Teer oder einer Mischung von Teer und Petroleum oder allein mit Petroleum oder ähnlichen KW-stoffen, worauf das Gemenge geformt und unter Luftabschluß gebrannt wird.

Kl. 80b. Nr. 289709 vom 30/6. 1914. [13/1. 1916].

Julius Gresly, Kilchberg b. Zürich, Schweiz, *Verfahren der Herstellung von tonerde- und eisenoxydfreien oder tonerde- und eisenoxydarmen, langsam bindenden Zementen*. Es wird ein Rohsatz aus Kieselsäure, Kalk und Calciumsulfat sintergebrannt und gemahlen.

Kl. 80b. Nr. 289710 vom 2/2. 1915. [13/1. 1916].

Harburger Chemische Werke Schön & Co., Harburg a. Elbe, *Verfahren der Gewinnung magnesiareicher Erzeugnisse aus Gemischen von Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat*, dadurch gekennzeichnet, daß in dem durch Brennen bis zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure erhaltenen Gemisch von Magnesiumoxyd und Calciumoxyd tunlichst nur das Calciumoxyd zu Hydroxyd abgelöset und dieses durch Sichtvorrichtungen abgetrennt wird.

Kl. 85b. Nr. 289814 vom 1/6. 1913. [20/1. 1916].

August Koch, Hannover-List, *Verfahren zur Reinigung von Kesselspeisewasser*. Das W. wird durch Hohlkörper hindurchgepreßt und dabei mit dem elektrischen Strom behandelt. Die Anordnung der Hohlkörper geschieht zweckmäßig in der Weise, daß sie ineinandergeschoben werden, so daß immer die innere u. auch die äußere Mantelfläche jedes einzelnen Hohlkörpers als Reibungsfläche ausgenutzt wird. Auch die Anwendung eines Zerstäubers am Austrittsende der Hohlkörper wirkt durch die gleichzeitig erfolgende Entlüftung des W. günstig, ebenso die Hindurchführung des W. durch die Hohlkörper in stark drehender, beispielsweise tangential zum Querschnitt oder schraubenförmig verlaufender Bewegung. Die stark reibende und drehende Bewegung des W. an den Röhrenwandungen beschleunigt den Arbeitsvorgang; sie verhindert gleichzeitig die B. von Ansätzen an den Elektroden, so daß ihre Polfähigkeit nicht verloren geht.

Kl. 89c. Nr. 289644 vom 29/3. 1914. [12/1. 1916].

Reinhold Kuhl, Bedburg, *Verfahren und Vorrichtung zum stetigen Saturieren von Zuckersäften*, wobei die Aufwärtsbewegung des Saftes in einem aufrechtstehenden Rohr durch die Einw. des Saturationsgases erfolgt. Das Gas wird unter feiner Verteilung unter einem höheren Kompressionsdruck, als zur Beförderung des Saftes in dem Rohr erforderlich ist, in den Saft eingeführt, um eine hohe Saftsäule zu erhalten und das Gas durch den Saft während dessen Aufwärtsbewegung hindurchzuleiten. Die Regelung der Saturation erfolgt entsprechend der Kalkzugabe einerseits u. des verlangten Saturationsgrades andererseits durch die Einstellung des Kompressionsdruckes, mit welchem das Gas in den Saft eingeführt wird.

Kl. 89c. Nr. 289670 vom 11/5. 1912. [28/1. 1916].

Karl Philipp, Magdeburg, *Verfahren zur stetigen Auslaugung von Pflanzenschnitten, insbesondere Rübenschnitten*. Die Fördervorrichtungen bewegen sich in der Längsachse des gegebenenfalls rechteckigen Troges drehend, schwingend oder auf- und niedergehend, so daß das Fördergut in Richtung der Längsachse und in zu dieser Achse parallelen Vertikalebene derart fortbewegt wird, daß der Weg eines Schnitzteilchens ein wellenförmig auf- und absteigender ist.