

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I.

Nr. 10.

8. März.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Williams D. Harkins und Ernest D. Wilson, *Energiebeziehungen bei der Bildung komplexer Atome.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1367. 1396; C. 1915. II. 643. 644.) Nachzutragen ist: Vf. berechnen die Änderung der M. infolge der abgegebenen Energie beim Zerfall von 1 Mol Radium zu etwa 0,0307 g. In diesem Umfang vermag die Relativitätstheorie den Abweichungen von der PROUTSchen Regel Rechnung zu tragen. (Philos. Magazine [6] 30. 723—34. Nov. [29/5.] 1915. Univ. of Chicago.) BYK.

Gerhard C. Schmidt und Bernhard Hinteler, *Über Adsorption.* (5. Abhandlung.) (Vgl. SCHMIDT-WALTER, Kolloid-Zeitschrift 14. 242; C. 1914. II. 288.) Es wird die Adsorption der Dämpfe von *Bzl.*, *Hexan*, *CS₂*, *Chlf.*, *Aceton*, *A.*, *Methylalkohol* und *Wasser* an Kohle untersucht. Die Sättigung ist bei n. Fl. angenähert umgekehrt proportional dem Molekularvolumen im fl. Zustand. Bei assoziierten Fl. ist das Prod. aus Sättigung und Molekularvolumen teils größer, teils kleiner als bei den n. Die Exponentialformel:

$$c_1 = k c_2^\alpha \quad \text{oder:} \quad \pi = \left(\frac{c_2}{S}\right)^\alpha,$$

wo c_1 die Konzentration oder den dieser proportionalen Druck, c_2 die adsorbierte Menge, k und α zwei aus den Beobachtungen zu berechnende Konstanten, π die Dampftension und S die Sättigung bedeuten, gibt die Verss. größtenteils bis zur Sättigung gut wieder. — Die G. C. SCHMIDTSche Formel:

$$\frac{(a-x)}{v} S = K e^{\frac{A(s-x)}{S}} \cdot x,$$

wo $\frac{a-x}{v}$ die Konzentration oder den dieser proportionalen Druck, S die Sättigung, x die adsorbierte Menge, K u. A zwei Konstanten bedeuten, gibt die Verss. bei *Bzl.* wieder, versagt aber bei allen anderen Substanzen. Sie darf daher als Adsorptionstherme nicht benutzt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 91. 103—23. 11/1. 1916. [10/8. 1915.] Münster i. W. Physikal. Inst.) BYK.

Ch. de Rohden, *Bestimmung der Dissoziationskonstanten der schwachen Basen und ihre Titration nach der Leitfähigkeitsmethode.* Vf. fügt zur Lsg. der Base wachsende Mengen S. unter gleichzeitiger Best. der Leitfähigkeit. Er erhält so eine Kurve, die die Leitfähigkeit als Funktion des Säurezusatzes darstellt, und deren Form die Ermittlung der Dissoziationskonstante gestattet. Während bei früheren Bestst. dieser Art bei der Berechnung die absoluten Werte der Leitfähigkeit eine Rolle spielten, benutzt Vf. nur die relativen Werte. Infolgedessen ist die Anwesenheit leitender Verunreinigungen nicht gefährlich für die Genauigkeit

des Resultates. Der Dissoziationsgrad des Neutralsalzes muß bei der Berechnung als Korrektion berücksichtigt werden. Vf. wendet die Methode auf *Anilin*, *p-m*, *o-Chloranilin an*. (Journ. de Chim. physique 13. 261—301. 15/11. 1915. [Okt. 1913.] Lausanne. Univ.-Lab. f. physikal. Chemie.) BYK.

J. Chaudier, *Experimentelle Untersuchungen über das magnetische Rotationsvermögen verflüssigter Gase*. Die experimentelle Unters. des magnetischen Rotationsvermögens einer Anzahl verflüssigter Gase zeigt, daß dieses sich bei einigen dem Quadrat der Wellenlänge umgekehrt proportional verhält, so bei SO_2 , CH_3Cl , N_2 , N_2O , während andere, wie O_2 u. CO_2 , von dieser Regel abweichen u. größere (CO_2) oder kleinere (O_2) Rotationen ergeben. Mit Ausnahme von CO_2 folgen die Dämpfe dieser verflüssigten Gase einem Gesetz über magnetische Rotationsdispersion, das dem für die sie erzeugenden Fll. geltenden sehr ähnlich ist. Es scheint keine Beziehung zwischen dem Dispersionsgesetz u. der chemischen Konstitution der untersuchten Körper zu bestehen. Indes weisen CO_2 und CS_2 eine gleichartige magnetische Rotationsdispersion auf. O_2 unterscheidet sich sehr deutlich von den anderen beobachteten Substanzen durch seine schwache Dispersion sowohl im fl. als auch im gasförmigen Zustande. Berechnet man das magnetische Rotationsvermögen verdampfter Fll. unter der Voraussetzung, daß das molekulare magnetische Rotationsvermögen beim Übergang vom fl. in den gasförmigen Zustand unverändert bleibt, so ist der berechnete Wert größer oder ebensogroß wie der direkt beobachtete. Für die untersuchten Substanzen scheint eine Beziehung zwischen der Veränderung des magnetischen Rotationsvermögens und dem Gesetz der magnetischen Rotationsdispersion beim Übergang vom fl. in den gasförmigen Zustand zu existieren. Das molekulare magnetische Rotationsvermögen bleibt bei dem Übergang vom fl. in den festen Zustand unverändert bestehen. (Ann. Phys. [9] 2. 127—41. Aug. 1914.) BYK.

W. M. Hicks, *Bemerkung über die Berechnung von Spektrallinien*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 91. 451; C. 1915. II. 584.) Vf. zeigt an einem Beispiel, wie die numerische Berechnung einer Spektralserie mit Hilfe der von RYDBERG gegebenen Tabellen zu führen ist. (Philos. Magazine [6] 30. 734—37. Nov. 1915. The University Sheffield.) BYK.

L. Holborn, *Die Temperaturskala der physikalisch-technischen Reichsanstalt und die Vereinheitlichung der Temperaturmessung*. Im Anschluß an die thermodynamische Temp.-Skala hat die Reichsanstalt für verschiedene Temp.-Intervalle praktische Skalen ausgearbeitet. So läßt sich zwischen dem F. des Hg ($-38,89^\circ$) u. dem Kp. des S ($+444,55^\circ$) ein Pt-Widerstandsthermometer benutzen, das an den 3 Punkten 0, 100 und $444,55^\circ$ zu eichen und mittels einer quadratischen Gleichung zu interpolieren ist. Im Temp.-Bereich zwischen $444,55$ und 1100° werden als Fixpunkte die FF. von Sb (630°), Ag ($960,5^\circ$), Au (1063°), Cu (1083°) benutzt. Zur Interpolation dient in diesem Intervall ein Thermolement aus Pt u. Pt-Rh. Oberhalb 1100° dient als Grundlage die Messung der schwarzen Strahlung. Unterhalb 0° empfiehlt Vf. als Gebrauchsnormale wiederum das Pt-Thermometer, das in diesem Bereich allerdings keine quadratische Gleichung zuläßt, sondern eine größere Anzahl von Fixpunkten, etwa die Kpp. von CO_2 , O_2 und H_2 , erfordert. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 559—62. 1/12. 1915. Charlottenburg. Physikal.-techn. Reichsanstalt.) BYK.

Anorganische Chemie.

O. Hackl, *Bedeutung und Ziele der Mikrochemie*. Vf. verspricht sich mehr von der qualitativen als von der quantitativen Mikrochemie. Er teilt dann einige Verss. zur *Krystallisation von As_2O_3* mit, die sich auf den Einfluß des „Milieus“ beziehen. Bei Zusatz von $KNO_3 + HCl$ resultieren keine deutlichen Krystalle, bei Zusatz von $KNO_3 + HNO_3$ dagegen deutliche, ebenso bei Zusatz von $NaNO_3 + HCl$. Bei Zusatz von $NaCl + HNO_3$ erfolgt keine gute Krystallisation, obwohl nach der Ionentheorie diese Lsg. mit der vorher genannten identisch sein sollte. Solche Beobachtungen geben vielleicht künftig Aufschluß darüber, wie die verschiedenen Ionen in gemischten Salzlagg. miteinander zu Salzen verbunden sind, ein Problem, das für die Ionentheorie unlösbar erscheint u. für die Mineralwasserchemie wichtig ist. So mag vielleicht analog dem Obigen z. B. eine Lsg. von $2NaCl + MgSO_4$ einen anderen Einfluß auf manche Rkk. ausüben, als eine solche von $Na_2SO_4 + MgCl_2$. Wegen der Kleinheit der Krystalle ist für die Mikrochemie eine Steigerung der Vergrößerung wünschenswert, wobei aber Immersionsysteme meist ausscheiden. Durch Übereinanderschalten von zwei Mikroskopen gelangte Vf. zu Vergrößerungen von 1 : 10 000 linear, so daß er bei NH_4Cl -Überschuß in ammoniakalischer Lsg. die Formen der $AgCl$ -Sterne genauer studieren und deren Wachstum und Aneinanderlagerung verfolgen konnte. Hierbei genügte Auerlicht. Rein praktisch kann die Mikrochemie z. B. zur Prüfung auf Reinheit quantitativer Ndd. u. auf Vollständigkeit solcher Fällungen dienen. (Verh. geol. Reichsanstalt Wien 1914. 79—82; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 295—96. Ref. JOHNSEN.) ETZOLD.

P. P. Ewald, *Interferenzaufnahme eines Graphitkrystals und Ermittlung des Achsenverhältnisses von Graphit*. Bei der Unters. eines Graphitkrystals nach dem LAUE-FRIEDRICH-KNIPPINGSchen Verf. zeigt die Verteilung der Flecken hexagonale Symmetrie, das Achsenverhältnis ergab sich zu 1,63. (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1914. 325—27; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 298. Ref. JOHNSEN.) ETZOLD.

A. M. Tyndall, *Ionenbeweglichkeiten im Wasserstoff*. Ein Zusatz von 0,0002% O_2 zu reinem H_2 hat einen merklichen Einfluß auf die Beweglichkeit der negativen Ionen, der bei fortgesetzter Entladung bald verschwindet. (Philos. Magazine [6] 30. 743—44. Nov. [16/10.] 1915. Univ. Bristol.) BYK.

L. H. Borgström, *Angenäherte Bestimmung der Siedepunkte einiger Alkali-haloide*. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus um 10—20° differierenden Bestst. $LiCl$ 1360°. $NaCl$ 1490°. KCl 1500°. $NaBr$ 1455°. KBr 1435°. NaJ 1350°. KJ 1420°. (Tidskriften Teknikern Meddelanden från finska kemistsamfundet 24; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 298—99. Ref. GOLDSCHMIDT.) ETZOLD.

G. Spacu, *Komplexe Eisensalze. V.* (Vgl. Ann. scient. Univ. Jassy 9. 117; C. 1915. II. 349.) *Verb.* $[Fe(Py_3)(H_2O)](KSO_4)_2$, durch 45 Minuten langes Kochen von 5 g des äußerst fein pulverisierten Doppelsulfates $FeSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$ mit 30 g Pyridin am Rückflußkühler unter ständigem Rühren, krystallinisches, blaßgelbes Pulver, fast unl. in W., durch welches es allmählich unter Abscheidung von Ferrohydrat hydrolysiert wird, gleicht im übrigen den korrespondierenden NH_4 - u. Na -Salzen. — *Verb.* $(FePy_4)(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O = [Fe(Py_2)(H_2O)_2]_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$, durch 2-stdg. Schütteln von 10 g Eisenalaun, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$, mit 50 g Pyridin und Stehenlassen der M. während 8—10 Tagen unter zeitweiligem Umschütteln, amorphes, braunrotes Pulver, unl. in W., durch welches es allmählich unter Ab-

scheidung von Ferrihydrat hydrolysiert wird, unl. in A., Ä., Chlf., Pyridin und Aceton, ll. in verd. SS. — Verb. $[\text{Fe}_3(\text{Py})(\text{NH}_3)_7](\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{Py})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, durch $2\frac{1}{2}$ -stdg. Überleiten eines kräftigen, trocknen NH_3 -Stromes über die Verb. $(\text{Fe}_2\text{Py}_4)(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dunkelbraunes Pulver, welches durch W. sofort unter Abscheidung von Ferrihydrat hydrolysiert wird und sich an der Luft unter Entw. von NH_3 zers., daher nur in einer NH_3 -Atmosphäre aufzubewahren ist; unl. in fast allen Lösungsmitteln, l. in verd. SS. — Verb. $[\text{Fe}_3(\text{Py})(\text{NH}_3)_7](\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{Py})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Fe}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, erhalten wie die vorhergehende Verb., gleicht dieser in ihren Eigenschaften.

Verb. $[\text{Cu}(\text{Py}_3)\text{Cl}_4](\text{NH}_4)_2$, durch Schütteln des Doppelchlorids, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mit Pyridin, amorphes, grünlichblaues, wenig luftbeständiges Pulver, l. in k. W., wird durch h. W. unter Abscheidung von Cuprihydrat hydrolysiert, wl. in A., Chlf., Pyridin, unl. in Ä., Aceton, Toluol, l. in verd. SS. — Die Best. des Mol.-Gew. der schwarzvioletten Modifikation der Verb. $(\text{FePy}_4)(\text{SCN})_2$ (Ann. scient. Univ. Jassy 8. 175; C. 1914. II. 608) nach BECKMANN u. WAENTIG bei Temp. unterhalb -40° ergab in Chloroformlsg. Werte, die erkennen lassen, daß es sich um ein Stereoisomeres, um die cis-Modifikation der gelben trans-Modifikation von GROSSMANN und HÜNSELER handelt. (Ann. scient. Univ. Jassy 9. 337—50. 1915. Jassy. Lab. f. anorg. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Chappell, *Die Rückkrystallisation von deformiertem Eisen*. Plastisch beanspruchtes Eisen zeigt beim Ausglühen unterhalb 900° Rückkrystallisation, indem die deformierten Krystalle zunächst in kleinere Krystalle zerfallen, welche darauf zu größeren Krystallen wachsen. Das Maß der Kornverfeinerung wächst proportional dem Grade der plastischen Deformation. Plastisch deformiertes Eisen befindet sich bezüglich seiner krystallinen Struktur in einem metastabilen Gleichgewichtszustand. Die Deformation findet längs der Gleitebene statt. Die Rückkrystallisationstemp. sinkt mit steigendem Deformationsgrad. Bei genügend langer Zeit ist die Rückkrystallisation größtenteils bei $700-750^\circ$ beendet; sie beginnt bereits bei 350° bemerklich zu werden. Besonders grobe Krystalle bilden sich bei der Rückkrystallisation von praktisch kohlenstofffreiem Eisen. Ggw. von Kohlenstoff vermindert die Größe der groben Krystalle. Die Rückkrystallisation kann zur *Sichtbarmachung der Fließlinien in deformiertem Eisen* verwendet werden. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 13. 6—16. Oktober. 17—27. November 1915. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Ellen Gleditsch, *Die Lebensdauer des Radiums*. Vf. hat die Zunahme des Radiumgehaltes von Lsgg. von Ioniumpräparaten gemessen, die aus verschiedenen Uranmineralien (Uraninit, Cleveit, Bröggerit) erhalten worden waren. Aus den Resultaten, welche die am sorgfältigsten hergestellten Ioniumlsgg. ergaben, folgte für die Zerfallskonstante des Radiums ein Wert von 4,22 bzw. $4,14 \times 10^{-4}$ Jahren $^{-1}$. Dem entspricht eine Halbwertszeit des Ra von 1642 bzw. 1674 Jahren. Dies Ergebnis stimmt sehr genau mit dem von RUTHERFORD erhaltenen Wert überein. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 41. 112—24. Jan. 1916. [11/10. 1915.] YALE Univ. SLOANE Lab. u. Kristiania.) BUGGE.

J. C. McLennan und Raymond C. Dearle, *Über das infrarote Emissionsspektrum des Quecksilberbogens*. (Vgl. MC LENNAN und HENDERSON, Proc. Royal Soc. London. Serie A. 91. 485; C. 1915. II. 877.) Dreizehn Linien wurden im infraroten Spektrum des Hg-Bogens zwischen den Wellenlängen $1,00 \mu$ u. $3,02 \mu$ eingetragen. Das Vorhandensein der Linie bei $1,04 \mu$, die von COBLENTZ u. GEEB

angegeben, aber von späteren Forschern nicht wieder gefunden war, wurde durch die Entdeckung einer Linie bei $1,038 \mu$ bestätigt. Das Vorhandensein von wenigstens einer Linie mit einer größeren Wellenlänge als $1,70 \mu$ wurde durch die Entdeckung einer Linie bei $3,02 \mu$ bewiesen, was ebenfalls mit der Arbeit von COBLENTZ und GEER in Einklang steht. Drei neue Linien wurden im Infrarot bei $1,038 \mu$, $1,090 \mu$ und $1,270 \mu$ entdeckt. Vf. weisen darauf hin, daß die Frequenzunterschiede für die Linien $1,038 \mu$, $1,270 \mu$ und $3,02 \mu$ dieselben sind wie die die Triplets in den Nebenserien des Hg-Bogenspektrums charakterisierenden, nämlich $\nu = 2, p-m, d$ und $\nu = 2, p-m, s$. Es wird auch vermutet, daß vielleicht die Linien bei $1,09 \mu$ und $1,367 \mu$ die dritten u. zweiten Glieder eines ähnlichen Triplets bilden, dessen erstes Glied in der Nähe von $3,70 \mu$ liegt. (Philos. Magazine [6] 30. 683—95. Nov. [1/5.] 1915. Physical Lab. University of Toronto.) BYK.

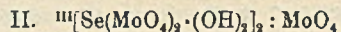
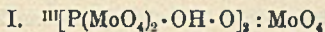
J. C. Mc Lennan und Evan Edwards, *Über die Absorptionsspektren von Quecksilber-, Cadmium- und Zinkdämpfen.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 30. 482; C. 1915. II. 1281.) Im Absorptionsspektrum des nicht leuchtenden Hg-Dampfes wird eine starke symm. Bande bei $\lambda = 1849,6$ Angströmeinheiten, eine diffus komplexe Bande bei $\lambda = 2338$ A.-E. und eine asymm. Bande bei $\lambda = 2536,72$ A.-E. nachgewiesen. Die komplexe Bande bei $\lambda = 2338$ A.-E. besteht aus einer Bande von $\lambda = 2313$ A.-E. bis $\lambda = 2320$ A.-E., einer bei $\lambda = 2322$ A.-E., einer bei $\lambda = 2326$ A.-E. und einer breiteren zwischen $\lambda = 2330$ A.-E. und $\lambda = 2338$ A.-E. Die Unterss. der Vf. bestätigen die Entdeckungen von WOOD und GUTHRIE, was das Absorptionsspektrum des nichtleuchtenden Cd-Dampfes betrifft. Eine starke symm. Absorptionsbande liegt bei $\lambda = 2288$ A.-E. und eine schmale scharf begrenzte bei $\lambda = 3260,17$ A.-E. In dem Absorptionsspektrum von nichtleuchtendem Zn ist eine starke symm. Absorptionsbande bei $\lambda = 2139,3$ A.-E. und eine sehr schmale scharf begrenzte bei $\lambda = 3075,99$ A.-E. Mit Ausnahme der Absorptionsbande bei $\lambda = 2338$ A.-E. sind alle für die Hg-, Cd- u. Zn-Dämpfe gefundenen Absorptionsbanden die ersten Glieder der Serie $\nu = 1,5, S-m, P$, oder der Serie $\nu = 2, p_2-m, S$. (Philos. Magazine [6] 30. 695—700. Nov. [1/5.] 1915. Physical Lab. University of Toronto.) BYK.

E. Briner und R. Senglet, *Untersuchungen über die Carbide von Aluminium, Nickel und Kupfer.* (Vgl. BRINER u. KUENE, Journ. de Chim. physique 12. 432; C. 1914. II. 943.) Das im elektrischen Ofen erzeugte Aluminiumcarbid wird durch HCl zersetzt, und das gemäß der Gleichung: $Al_4C_3 + 12HCl = 3CH_4 + AlCl_3$, entstehende Methan gasanalytisch bestimmt. Die Zers. des Carbids bei Ggw. von Luft u. im Vakuum verläuft unregelmäßig. Die Rkk. wurden oberhalb 540° untersucht. Die Rk. $Al_4C_3 \rightleftharpoons 4Al + 3C$ ist reversibel. Die Analyse des Nickelcarbids wurde chemisch durch Zers. mit Säuren ausgeführt, wobei hier aber kein KW-stoff, sondern nur H_2 und C entsteht. Diese Unterss. wurden durch metallographische Unters. der Struktur von Dünnschliffen ergänzt. Die B. von Nickelcarbid nach der Gleichung: $3Ni + C \rightleftharpoons Ni_3C$ erfolgt optimal bei 2100° . Bei tieferer Temp. zerfällt das Carbid in die Komponenten; der Zerfall ist ein schneller bei 1600° , ein relativ langsamer bei 300° . Um also das Carbid im Dünnschliff zu erhalten, muß man schnell von 2000 auf 1000° abkühlen, um die Zers. hintanzuhalten. Bei Erhitzung von Cu u. C auf 1600° kann man bei schnellem Abkühlen eine Strukturänderung bekommen, die auf B. eines Carbids hindeutet, das durch die schnelle Abkühlung vor der Zers. bewahrt wird. (Journ. de Chim. physique 13. 351—75. 15/11. [Juli.] 1915. Genf. Univ. Lab. f. techn. u. theoret. Chem.) BYK.

Oechsner de Goninck und Gérard, *Atomgewicht des Cadmiums.* Zur Reinigung des Cd lösten Vf. das Metall in H_2SO_4 , behandelten die Lsg. stundenlang mit H_2S ,

wodurch das Cd mit dem Cu und etwas Zn gefällt wird, lösten den Nd. in konz. HCl, entfernten den Säureüberschuß durch Abdampfen u. setzten konz. Ammoniumcarbonatlg. in großem Überschuß zu, wodurch nur Cadmiumcarbonat gefällt wird. Der Prozeß wurde dreimal wiederholt. Eine gewogene Menge des reinen Cadmiumcarbonats wurde sodann im H-Strom zu Metall reduziert. Fünf derartige Bestst. führten im Mittel zum At.-Gew. 112,32 für Cd. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 676—77. [29/11.* 1915].) DÜSTERBEHN.

Arthur Rosenheim, *Die Konstitutionsbestimmung der Heteropolysäuren. (Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren. XII. Mitteilung: Entgegnung an W. Prandtl.)* (Forts. von ROSENHEIM und TRAUBE, Ztschr. f. anorg. Ch. 91. 75; C. 1915. I. 977; vgl. ferner PRANDTL, Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 45; C. 1915. II. 1282.) Vf. führt aus, daß die bloße analytische Unters. des Tatsachenmaterials nicht zur Aufklärung der Strukturmöglichkeiten führen kann; im besonderen ist es wegen der elektrolitischen und hydrolytischen Dissoziation vergebens, an die Erforschung der Analogie auf dem Gebiete der heteropolysauren Salze dieselben Erwartungen zu knüpfen wie an die Substitution bei organischen Verb. Nach der Theorie von WERNER, MIOLATI und ROSENHEIM sind weder die *Molybdänsäureselenite* $2R_2O \cdot 2SeO_3 \cdot 5MoO_3 \cdot xH_2O$ und $3R_2O \cdot 2SeO_3 \cdot 8MoO_3 \cdot xH_2O$ von PRANDTL, noch die analogen *Molybdänsäuresulfite*, noch die *Molybdänsäurephosphate* $2R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 5MoO_3 \cdot xH_2O$, $2\frac{1}{2}R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 5MoO_3 \cdot xH_2O$ und $3R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 5MoO_3 \cdot xH_2O$ substituierte Paramolybdate; denn die Paramolybdate haben wahrscheinlich nicht die Zus. $3R_2O \cdot 7MoO_3 \cdot xH_2O$, sondern $5R_2O \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O$. Da den Molybdänsäurephosphaten nach Vf. wahrscheinlich die Formel I. zukommt, wäre für die Selenite die Formel II.



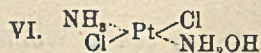
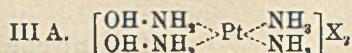
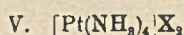
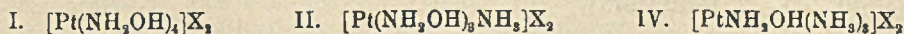
zu diskutieren; da PRANDTL nur die Darst., Analysen und kristallographischen Messungen und keine physikalisch-chemische Daten gibt, so fehlen zur Entscheidung noch die experimentellen Grundlagen.

Weiter zeigt Vf., daß die Unters. der hydrolytischen Vorgänge und die Best. des konstitutiv gebundenen W. für die Aufklärung der *Struktur der Heteropolysalze* außerordentlich wichtig ist. Als *Krystallwasser* ist die Wassermenge anzusehen, welche ein Salzhydrat abgibt, ohne seine chemischen und konstitutiven Eigenschaften zu ändern, als *Konstitutionswasser* diejenige, die dabei noch gebunden bleibt. — Die sogenannten Paramolybdänate und Parawolframate sind besonders auf Grund ihres Gehaltes an Konstitutionswasser als 6-Wolframsäureaquate, bezw. 6-Molybdänsäureaquate anzusehen. In Analogie hierzu würde sich für die Salze der *Hexavanadinsäure*, $H_4V_6O_{17}$, die Formel $R_4[H_2(VO_3)_6] \cdot xH_2O$ ergeben, und die bisher als *Wolframsäurevanadinate* betrachteten Salze sind als *Wolframsäurevanadinsäureaquate* aufzufassen. Ähnlich liegen die Verhältnisse wahrscheinlich auch bei einer größeren Anzahl anderer Salze sehr schwacher SS., z. B. bei den Telluraten. Andere stärker elektronegativ fungierende Metallsäuren bilden dagegen unzweifelhaft *Isopolyanionen*, z. B. die Polychromate. — Die gleiche Bedeutung wie die Best. des Konstitutionswassers hat auch die Unters. des elektrochemischen Verhaltens (äquivalentes elektrisches Leitvermögen, „Neutralisationskurven“, Wasserstoffkonzentration) der wss. Lsgg. Nach Verss. gemeinsam mit BRAUER an einer Reihe beständiger Heteropolysäuren sind diese, unbeeinflusst von der qualitativen Verschiedenheit der Zentralatome, praktisch gleich stark und etwas stärker als Phosphorsäure. (Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 273—86. 11/11. [1/10.] 1915. Berlin N. Wiss.-chem. Lab.) GROSCHUFF.

F. Krüger und E. Taege, *Über den Einfluß von Katalysatorgiften auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Platins.* Die Messungen der Vff. zeigen, daß die

lichtelektrische Empfindlichkeit des Pt durch Beladen mit den typischen Katalysatorgiften H_2S , HCN , CO , erheblich herabgesetzt wird. Am ausgesprochensten ist diese Herabsetzung nach der Einw. von H_2S . In diesem Falle geht sie auch durch wiederholtes Evakuieren u. Luftdurchleiten nicht völlig zurück; hier dürfte sich daher eine Oberflächenschicht von PtS_2 gebildet haben, wie man sie auch zur Erklärung der katalytischen Vergiftung angenommen hat. Ob etwas Ähnliches auch bei den beiden anderen untersuchten Giften, HCN und CO , vorliegt, ist mindestens ungewiß. Hier geht die Erniedrigung der Empfindlichkeit durch längeres Evakuieren und besonders durch Luftdurchleiten stark zurück; es tritt eine Art Erholung ein, wie sie auch bei der Vergiftung bekannt ist; damit hängt wohl auch die relative Kleinheit der beobachteten Effekte bei hohem Vakuum zusammen. Die Beladung des Pt mit N_2 ist unwirksam, entsprechend der katalytisch chemischen und elektrochemischen Indifferenz einer Stickstoffbeladung des Pt. Die Behandlung mit CO_2 gibt eine wenn auch nur geringe Steigerung der lichtelektrischen Empfindlichkeit; in katalytischer Hinsicht würde damit übereinstimmen, daß CO_2 nach J. W. DÖBEREINER die zündende Kraft des Pt im Feuerzeuge erhöht. Es erscheint hiernach wohl möglich, daß die leichtere Elektronenabgabe, wie sie einer höheren lichtelektrischen Empfindlichkeit entspricht, mit einer stärkeren katalytischen Wirksamkeit kausal verbunden ist; zu näheren Schlüssen bedürfte es jedoch erst einer Vertiefung unserer Kenntnisse vom Wesen der Katalyse. In praktischer Hinsicht bieten die obigen Verss. wohl insofern Interesse, als sie zeigen, daß lichtelektrische Messungen ein bequemes Mittel zum Nachweis etwaiger Vergiftungen metallischer Katalysatoren darstellen. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 562–69. 1/12. [14/10.] 1915. Danzig-Langfuhr. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

L. Tschugajew und I. Tschernjajew, *Über die Hydroxylamin Komplexe des zweiwertigen Platins*. Es gelang den Vff., sämtliche Glieder der Reihe $[Pt(NH_2OH)_n(NH_3)_{4-n}]X_2$ zu erhalten. Bekannt waren bisher nur die Glieder I. und V., sowie, weniger vollständig, die Verbb. der Gruppe III B. Zur Darst. der Komplexe II., III A. und IV. geht man von dem PEYRONESchen Chlorid aus; durch Behandlung mit Hydroxylamin in wss. Lsg. erhält man den Komplex III A., welcher seinerseits bei der Einw. von HCl bei Wasserbadtemp. den gemischten Komplex VI., gelbe, in k. W. wl. Krystalle liefert. Diese Verb. VI. fixiert ziemlich leicht 2 Mol. Hydroxylamin, bezw. NH_3 unter B. der Verbb. II., bezw. IV. Bei der Darst. der letzteren Verbb. bedient man sich am besten des fl. NH_3 -Gases im Rohr. Die Verbb. der Gruppe III B. entstehen durch Einw. von Hydroxylamin in wss. Lsg. auf das Chlorid der REISETschen Base II., oder aus der trans-Modifikation des Komplexes $[Pt_2(NH_2OH)Cl_2]$ und fl. NH_3 -Gas. Die Verb. III B. bildet mit HCl das Chlorid der REISETschen Base zurück.



Alle Verbb. des Typus $[Pt(NH_2OH)_n(NH_3)_{4-n}]Cl_2$ sind farblose, in W. mehr oder weniger ll. Körper, deren Chloratome ionisiert sind. Die Best. der mol. Leitfähigkeit lieferte Werte, welche auf Elektrolyte des Typus $[Pt 4A]X_2$ hinweisen. Charakterisiert wurden diese Chloride durch die Chloroplatinite, Chloropalladite u. Pikrate. Die Chloroplatinite der Gruppen I., II. und III A. sind violettrosa, diejenigen der Gruppen III B., IV. und V. grün gefärbt.

Das Chlorid IV., $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NH}_2\text{OH}]\text{Cl}_2$, bildet mit HCl in der Hitze das CLEVEsche Salz, $(\text{Pt}\cdot 3\text{NH}_3\cdot \text{Cl})\text{Cl}$, während das Chlorid II., $(\text{Pt}\cdot \text{NH}_3\cdot 3\text{NH}_2\text{OH}\cdot \text{Cl}_2)$ bei der gleichen Behandlung die COSSASche S., $(\text{Pt}\cdot \text{NH}_3\cdot \text{Cl}_2)\text{H}$, liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 637—39. [22/11.* 1915].) DÜSTERBEHN.

L. Tschugajew und W. Chlopin, *Über die Reihe der Hydroxopentaminoplatin-salze.* (Vgl. TSCHUGAJEW u. WLADIMIROW, C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 840; C. 1915. II. 781.) Zur Darst. des Carbonats der neuen Reihe der Hydroxopentaminoplatin-salze, $[\text{Pt}5\text{NH}_3(\text{OH})]\text{X}_3$, leitet man in ein Gemisch aus 1 g des PEYRONESchen Chlorids, 2 g Ammoniumcarbonat und überschüssigem NH_3 2—3 Stdn. lang unter gutem Rühren einen kräftigen Strom von Ozon ein. Das Carbonat ist fast unl. in W., ll. in verd. Essigsäure unter CO_2 -Entw. und B. des entsprechenden Acetats. Durch Umsetzung dieser Acetatlg. mit den betreffenden SS. erhält man die anderen Salze dieser Reihe, so das Chlorid, $[\text{Pt}5\text{NH}_3(\text{OH})]\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$, und das Nitrat, $[\text{Pt}5\text{NH}_3(\text{OH})](\text{NO}_3)_3$. Das Chlorid bildet rhombische Tafeln, das Nitrat wasserfreie Nadeln; beide Salze sind mäßig l. in k., leichter in h. W. Die 3 Chloratome, bezw. NO_3 -Gruppen dieser Salze befinden sich im ionisierten Zustande, während die OH-Gruppe völlig maskiert ist. In Übereinstimmung mit der angegebenen Konstitution dieser Salze stehen die Werte der mol. Leitfähigkeit. Außerdem wird die Dreiwertigkeit des Ions, $[\text{Pt}5\text{NH}_3(\text{OH})]$, durch die Methode von SCHULZ und FREUNDLICH bestätigt.

Die beiden Pentaminoplatin-salze, $[\text{Pt}5\text{NH}_3(\text{OH})]\text{X}_3$ u. $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{X}_3$, zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Carbonate und vor allem ihre Sulfate in W. fast völlig unl., in Ätzalkalien aber l. sind. Ferner liefern die Chloride, $[\text{Pt}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}5\text{NH}_3(\text{OH})]\text{Cl}_3$ und $[\text{Pt}6\text{NH}_3]\text{Cl}_4$, bei der Reduktion durch Zn in schwach salzsaurer Lsg. das Chlorid der REISETschen Base I, $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 699—700. [6/12.* 1915].) DÜSTERBEHN.

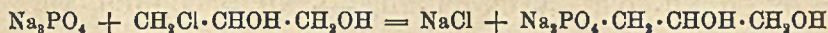
Ide Koifmann, *Über die Silber-Platin-Legierungen und ihre Analyse.* Zur Darst. von Silber-Platin-Legierungen werden abgewogene Mengen beider Metalle im Porzellantiegel (Bayeux) im HEMPELSchen Ofen unter einer Decke von vorher geschm. Natriumchlorid zusammengeschm. und etwa 20 Minuten im Schmelzfluß erhalten; nach dem Abkühlen wird die Schmelze in W. gebracht u. die Legierung von der NaCl-Lsg. getrennt. Borax bewährt sich weniger gut als Schutzdecke als NaCl; ohne Salzdecke treten Ag-Verluste ein. Vf. erhielt Legierungen mit einem Gehalt von 5—0,2% Pt. — Durch Einw. von konz. HNO_3 (22° Bé.) auf Ag-Pt-Legierungen läßt sich keine quantitative Trennung des Ag vom Pt bewirken; das ungel. bleibende Pt geht auf Zusatz von W. kolloidal in Lsg. Es lassen sich auf diese Weise geradezu *kolloidale wss. Lsgg.* von Pt darstellen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 40. 509—13. 15/12. 1915.) BUGGE.

Organische Chemie.

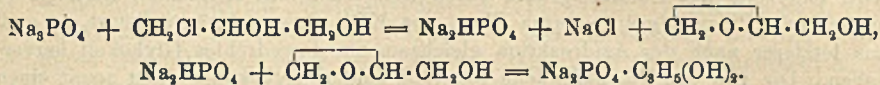
A. Loewy und B. Wolfenstein, *Über die pharmakodynamische Wirkung von Säureestern des tertiären Trichlorbutylalkohols.* Beschreibung der Tierverss., die zu den früher (vgl. S. 136) mitgeteilten Ergebnissen geführt hatten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 79. 318—36. 11/1. Berlin. Organ. Lab. der techn. Hochschule u. tierphysiol. Lab. der landwirtschaftl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

O. Bailly, *Über den Mechanismus der Einwirkung des dreibasischen Natriumphosphats auf Glycerin- α -monochlorhydrin.* KING und PYMAN (Journ. Chem. Soc.

London 105. 1238; C. 1914. II. 460) wollen durch Behandeln von Trinatriumphosphat mit Glycerin- α -monochlorhydrin in wss. Lsg. in der Kälte im Sinne der Gleichung:



α -Natriumglycerophosphat erhalten haben. Bei einer näheren Unters. des Reaktionsprod. stellte sich jedoch heraus, daß es Dinatriumphosphat enthält, u. daß die Rk. in der Hauptsache im Sinne der beiden folgenden Gleichungen verläuft:



Es konnte in der Tat festgestellt werden, daß Dinatriumphosphat langsam mit Glycid in dem obigen Sinne reagiert; im Laufe einer Woche gingen nahezu 80% des Glycids in α -Natriumglycerophosphat über. — Die obige Rk. beweist also keineswegs ohne weiteres die Konstitution des gebildeten Glycerophosphats und macht zugleich eine Synthese von β -Glycerophosphat aus Glycerin- β -monochlorhydrin und Trinatriumphosphat aussichtslos. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 677—80. [29/11.* 1915.])

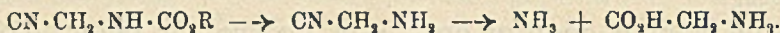
DÜSTERBEHN.

Alexander Killen Macbeth, *Die mit einigen organischen Nitroverbindungen entstehenden Färbungen unter besonderer Berücksichtigung des Tetranitromethans.* Teil II. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 107. 87; C. 1915. I. 879.) Ein Vers., die Restaffinität oder Reaktionsfähigkeit ähnlicher Stoffe nach der Stärke der mit Tetranitromethan erzeugten Farbe vergleichsweise festzustellen, ergab die folgende aufsteigende Reihe: *Tetrahydro-1,4-pyran, 1,4-Dioxan, 1,4-Thioxan, Tetrahydro-1,4-thiopyran, 1,4-Dithian, 1,4-Dimethylpiperazin.* Weniger roh wird das Verf., wenn man die Änderung der Absorption mit der Zeit beobachtet; hierbei wurde gefunden, daß sich bei 1,4-Dithian und Tetrahydro-1,4-thiopyran das Absorptionsband nach dem Mischen mit Tetranitromethan fast gleich schnell und stark entwickelt, und zwar viel schneller und stärker, als beim 1,4-Thioxan. Hieraus folgt eine Anordnung der drei Stoffe nach ihrer Reaktionsfähigkeit, die mit der von CLARKE (Journ. Chem. Soc. London 101. 1788; C. 1913. I. 163) gefundenen übereinstimmt. Durch negative Substituenten oder Konjugation in der ungesättigten Verb. wird das Auftreten der Färbung mit Tetranitromethan verhindert; Beispiele hierfür sind: *symm. Dichloräthylen, β -Chlorpropylen, Allylchlorid, PCl_3 , SCl_2 ; Fumar-, Malein-, Crotonsäure* und deren Ester, sowie *Amide.* Aromatische Verb. geben anormale Resultate; so gibt *Benzol*, das ein vollständig konjugiertes System ist, eine deutlich gelbe Färbung mit Tetranitromethan; ähnlich verhalten sich *Chlor- u. Brombenzol.* *Isosafrol* gibt eine stärkere Färbung als *Safrol*, obwohl in jenem die Doppelbindung der Seitenkette mit dem Kern konjugiert ist. PAe. und Chlf. scheinen die Nitritisomerisation des Tetranitromethans zu hemmen, W. fördert sie stark. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1824—27. Dezember [15/11.] 1915. Belfast. QUEEN'S UNIV. The Sir DONALD CURRIE Labb.)

FRANZ.

August Darapsky und Dietrich Hillers, *Über das Hydrazid der Cyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure und Nitrocyanessigsäure.* Es wurden die bisher unbekannteren *Hydrazide der Isonitrosocyanessigsäure und Nitrocyanessigsäure* dargestellt und das Verhalten dieser, sowie des Hydrazids der Cyanessigsäure gegen verschiedene Reagenzien untersucht. *Cyanacethydrasid* liefert durch Einw. salpeteriger S. das *Cyanessigsäureazid*, $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_3$, das das erste Nitrilsäureazid ist. Durch Einw. von Anilin entsteht *Cyanacetanilid*, beim Erhitzen mit A. *Cyan-*

methylurethan. Aus letzterem wird durch anhaltendes Kochen mit verd. HCl *Glykokoll* erhalten, wobei als Zwischenprod. Aminoacetonitril anzunehmen ist, nach dem Reaktionsschema:



Die Methode ist für die *Darst. von α -Aminosäuren* unter Anwendung der leicht zugänglichen alkylirten Cyanessigeste von Bedeutung. Die B. von *Glykokoll* aus Cyanessigsäure besitzt stereochemisches Interesse. Aminoessigsäure wird einerseits aus Chloressigsäure durch Umsetzung mit Ammoniak bereitet; da andererseits Chloressigsäure durch Einw. von KCN Cyanessigsäure liefert, so muß aus letzterer nach der Azidreaktion gleichsam ein umgedrehtes *Glykokoll* hervorgehen. Die von den Vff. gefundene Identität beider *Glykokolle* bildet somit einen direkten Beweis für die Gleichwertigkeit der beiden das Chloratom u. die Carboxylgruppe tragenden Valenzen des Methankohlenstoffatoms der Essigsäure.

Durch Einw. von *Hydrazinhydrat* auf *Isonitrosocyanessigsäuremethylester* in alkoh. Lsg. wurde das Diammoniumsalz des Esters, durch weitere Einw. von Hydrazin in der Wärme das Diammoniumsalz des *Isonitrosocyanacethydrizids* gewonnen, aus dem das freie Hydrazid mit der ber. Menge HCl erhalten wird. Dieses besitzt infolge der Anwesenheit der sauren Isonitrosogruppe u. des basischen Hydrazinrestes amphoteren Charakter. Mit Benzaldehyd wurde die Benzalverb., mit Aceton die Acetonverbindung erhalten. Durch Einw. von salpetriger S. auf das Diammoniumsalz entsteht *Isonitrosocyanessigsäureazid*, eine beim Erhitzen mit schwachem Knall explodierende Substanz; sie wird durch Einw. von Anilin in *Isonitrosocyanacetanilid* übergeführt, das mit dem Cyanoximidoacetanilid von DIMROTH u. DIENSTBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4070; C. 1909. I. 188) identisch ist. Durch Kochen mit A. entsteht aus dem Azid *Isonitrosocyanmethylurethan*, das bei der Hydrolyse Oxalsäure, Ammoniak und Hydroxylamin liefert.

Der nach dem Verf. von CONRAD und SCHULZE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 737; C. 1909. I. 1088) erhaltene *Nitrocyanessigsäuremethylester*, $\text{CN}\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{CH}_3$, liefert durch Einw. von Hydrazinhydrat das Diammoniumsalz des *Nitrocyanacethydrizids*, aus dem beim Schütteln mit Benzaldehyd neben Benzaldazin das freie Azid erhalten wird; dieses wird auch mit 1 Mol. Krystallwasser durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Kaliumnitrocyanessigeste und Zerlegung des entstandenen Kaliumsalzes mit verd. HCl erhalten. Beim Erhitzen auf 110–120° und beim Kochen mit W. bildet sich gelbes, wasserfreies Nitrocyanacethydrizid. Die Verb. besitzt ausgesprochen sauren Charakter; sie wird durch langes Kochen mit NaOH nicht zersetzt, bei anhaltendem Erhitzen mit konz. HCl tritt teilweise Zers. ein. Das wasserhaltige, weiße Hydrazid bildet ein weißes Diammoniumsalz, das wasserfreie, gelbe Hydrazid ein gelbrotes Salz, beide sind von der gleichen Zusammensetzung: $\text{CN}\cdot(\text{C}:\text{NO}\cdot\text{O}\cdot\text{N}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$; sie bilden mit verd. HCl die Hydrazide zurück, aus denen sie entstanden sind; beim Erhitzen auf 120° entsteht aus beiden Salzen das wasserfreie Hydrazid; das weiße Salz verwandelt sich dabei zunächst in das rote Salz. Das Ammoniumsalz krystallisiert gleichfalls in zwei isomeren Formen: aus dem wasserhaltigen Hydrazid entsteht ein beinahe farbloses Salz, aus dem wasserfreien ein rotgelbes Salz. Auch das Kaliumsalz scheint in zwei isomeren Formen vorzukommen. Nitrocyanacethydrizid vermag somit zwei isomere Reihen von Salzen zu bilden: farblose oder *leuko*-Salze und farbige oder *chromo*-Salze. Seine Isomerie steht in enger Beziehung zu der der Fulminursäure.

Das Benzalnitrocyanacethydrizid verhält sich wie eine starke S.; beim Erwärmen mit W. wird es quantitativ in Benzaldehyd u. wasserfreies Nitrocyanacethydrizid gespalten. Das mittels NaNO_2 erhaltene Nitrocyanessigsäureazid, das mit 1 Mol. H_2O krystallisiert, liefert mit Anilin das entsprechende Anilinsalz. Beim Kochen

des Nitrocyanessigsäureazids mit absol. A. trat lebhaft N-Entw. auf. Die Zers. des Azids mit W. lieferte reichliche Mengen Stickstoff, Kohlensäure u. Blausäure neben Kohlenoxyd. Über die Rkk., die die B. dieser Verbb. bedingen, vgl. das Original. — Die Hydrazide der Cyanessigsäure, Isonitrosocyanessigsäure u. Nitrocyanessigsäure bilden ihren basischen Eigenschaften nach eine absteigende, dem sauren Charakter nach eine aufsteigende Reihe.

Experimentelles. *Cyanacethydrasid*, $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, erhalten nach v. ROTHENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 687; C. 94. I. 767) aus dem Cyanessigsäuremethylester mit Hydrazinhydrat; F. 114,5—115°. Salzsaures Salz, feine, weiße Krystalle vom F. 145°; sl. in k. W. — *Cyanessigsäureazid*, $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_3$, B. durch Übersichten einer wss. Lsg. von salzsaurem Cyanacethydrasid mit Ä. und allmähliche Zugabe einer wss. NaNO_2 -Lsg. in der Kälte; schwach gelbliches, leicht explosives Öl von äußerst stechendem Geruch; gibt in äth. Lsg. mit überschüssigem Anilin *Cyanacetanilid*, weiße Blättchen vom F. 198,5—200°. — *Cyanmethy lurethan*, $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, B. durch 1-stünd. Kochen der absol.-alkoh. Lsg. des Cyanessigsäureazids auf dem Wasserbade unter Rückfluß; weiße, äußerst leichte, seidenglänzende Nadeln vom F. 145° aus viel sd. Lg.; sl. in k. A.; zwl. in w. Lg.; liefert bei 24-stünd. Kochen mit überschüssiger 20%ig. HCl unter Rückfluß ein Gemisch von Salmiak und *Glykokolläthylesterchlorhydrat*.

Diammoniumsalz des Isonitrosocyanessigsäuremethylesters, $\text{CN}\cdot\text{C}(\text{NON}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$, erhalten durch Zusatz der berechneten Menge Hydrazinhydrat zur alkoh. Lsg. des Esters; gelbe Krystalle; sl. in W., unl. in Ä., swl. in k. absol. A., leichter l. in w. A.; sintert bei 78° zusammen, zers. sich völlig bei 100°; liefert in absol. alkoh. Lsg. beim Erwärmen mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad das *Diammoniumsalz des Isonitrosocyanacethydrasids*, $\text{CN}\cdot\text{C}(\text{NON}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$; gelbe Nadeln aus verd. A.; zers. sich bei 135°; gibt in wss. Lsg. mit FeSO_4 tiefe Violettfärbung, die auf Zusatz von NaOH bestehen bleibt. Silber-salz, mit AgNO_3 als brauner Nd. erhalten, zers. sich mit W. bei gelindem Erwärmen unter Schwarzfärbung. Bleisalz, hellbraun, swl. in W. — *Isonitrosocyanacethydrasid*, $\text{CN}\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, erhalten durch Zers. des Diammoniumsalzes in konz. wss. Lsg. durch die berechnete Menge konz. HCl unter Eiskühlung; bräunliche, glänzende Blättchen aus h., absol. A.; schm. bei 166° unter lebhafter Zers.; bildet beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. das Diammoniumsalz zurück. Salzsaures Isonitrosocyanacethydrasid; hellgelbe Krystalle; färbt sich beim Erhitzen zunächst rot, dann allmählich dunkel und zers. sich plötzlich bei 204°; sl. in k. W. und A., fast unl. in Ä.

Benzalisonitrosocyanacethydrasid, $\text{CN}\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, erhalten durch tropfenweise Zugabe von Benzaldehyd zur wss. Lsg. des Diammoniumsalzes neben Benzaldazin oder durch Schütteln des Hydrazids mit Benzaldehyd; weißlich-gelbe Nadeln vom Zers.-Punkt 148°; sl. in Alkalien mit gelber Farbe; wird aus alkal. Lsg. durch SS. unverändert abgeschieden. — *Acetonisonitrosocyanacethydrasid*, $\text{CN}\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$, aus dem Diammoniumsalz mit überschüssigem Aceton, gelbe Krystalle vom F. 205° aus viel sd. A. oder Aceton. — *Isonitrosocyanessigsäureazid*, $\text{CN}\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_3$, erhalten durch Einw. von HCl und NaNO_2 auf die wss. Lsg. des Diammoniumsalzes unter Eiskühlung; schwach gelbe, strahlige krystallinische M.; ll. in Ä., A. und Aceton; explodiert beim Erhitzen auf dem Spatel mit schwachem Knall; spaltet beim Erwärmen mit NaOH Stickstoffnatrium ab; gibt in äth. Lsg. mit Anilin *Isonitrosocyanacetanilid*, das mit Cyanoximidoacetanilid identisch ist. — *Isonitrosocyanmethy lurethan*, $\text{CN}\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, aus dem Azid durch Kochen in alkoh. Lsg.; weiße Krystalle vom F. 96—97° aus w. Bzl.; sl. in A. und Ä.; ll. in w. Bzl., unl. in Lg.; wird beim Kochen mit konz. HCl bis

zum Aufhören der CO_2 -Entw. quantitativ in Ammoniak, Hydroxylamin und Oxalsäure gespalten.

Nitrocyanessigsäuremethylester, $\text{CN}\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, B. durch Zugabe der berechneten Menge Silbernitratlsg. zur wss. Lsg. des Kaliumsalzes, das nach CONRAD und SCHULZE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1805) durch Oxydation von Isonitrosocyanessigsäuremethylester mit Kaliumpermanganat gewonnen wurde, und Zerlegung des gebildeten weißen Silbersalzes mit H_2S ; weiße, seideglänzende Nadelchen vom F. 76° ; ll. in W. und Methylalkohol, schwerer l. in Ä.; verliert im Vakuum unter Verflüssigung sein Krystallwasser und nimmt es beim Stehen an der Luft wieder auf. Kaliumsalz. Weiße, glänzende Blättchen; schm. bei $264\text{--}266^\circ$ unter Zers.; bei Verwendung zur Herst. des freien Methylesters muß das Kaliumsalz so lange aus h. W. umkrystallisiert werden, bis es sich klar in k. W. löst; gibt, mit überschüssigem Hydrazinhydrat bis zur Lsg. erwärmt, *Kaliumnitrocyanacethydrasid*. Diammoniumsalz. B. durch Zugabe der berechneten Menge Hydrazinhydrat zur methylalkoh. Lsg. des Esters; F. 168° ; all. in W., schwerer l. in k. Methylalkohol; gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd sofort Benzaldazin; gibt, mit Hydrazinhydrat kurze Zeit auf dem Wasserbade bis zur Lsg. erwärmt, das *Diammoniumsalz des Nitrocyanacethydrasids*.

Nitrocyanacethydrasid, $\text{CN}\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$, wird mit 1 Mol. Krystallwasser erhalten bei Zers. der wss. Lsgg. des Diammonium- oder Kaliumsalzes mit verd. HCl ; mäßig l. in k. W., leichter beim Erwärmen; scheidet sich bei raschem Abkühlen der h. Lsg. unverändert in weißen Nadeln ab; verliert beim Kochen mit W. oder beim Erhitzen auf $110\text{--}120^\circ$ das Krystallwasser; bildet wasserfrei gelbe, kurze Prismen. Beim Erhitzen im Röhrchen färben sich beide Formen allmählich dunkel; schm. nicht bis 285° ; verpufft beim raschen Erhitzen auf dem Spatel ziemlich lebhaft. Löst sich in n. NaOH mit gelbroter Farbe; bei mehrstdg. Kochen färbt sich die Lsg. unter NH_3 -Entw. dunkelrot, die erkaltete Lsg. scheidet jedoch beim Ansäuern die Hauptmenge des Hydrasids unverändert aus. Bei 6-stdg. Erhitzen des Hydrasids mit konz. HCl im Rohr auf $120\text{--}130^\circ$ werden größere Mengen Hydrazin abgespalten. Das Diammoniumsalz des Nitrocyanacethydrasids tritt in 2 Formen von der gleichen Zus. $\text{CN}\cdot\text{O}:(\text{NO}\cdot\text{ONH}_2)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ auf. Weißes Diammoniumsalz; entsteht aus Nitrocyanessigester-Diammonium und Hydrazinhydrat oder durch Einw. von Hydrazinhydrat auf wasserhaltiges Nitrocyanacethydrasid, das beim Ansäuern der wss. Lsg. des weißen Diammoniumsalzes zurückgebildet wird; ll. in W., schwerer l. in A. und Ä.; färbt sich beim Erhitzen im Röhrchen zunächst rot; sintert gegen 140° und zers. sich gegen 200° unter Aufschäumen; auf dem Spatel rasch erhitzt, verpufft es nach vorübergehender Rotfärbung unter plötzlicher Zers.; geht beim Erhitzen auf 120° nach vorübergehender Rotfärbung langsam in wasserfreies Nitrocyanacethydrasid über. Rotes Diammoniumsalz; erhalten durch Erwärmen des wasserfreien Hydrasids mit Hydrazinhydrat bis zur Lsg. und Zusatz von absol. A. zur Lsg. in orangeroten, glänzenden Kryställchen; sl. in W.; färbt sich, auf dem Spatel rasch erhitzt, gelb und verpufft plötzlich; sintert im Röhrchen zwischen $185\text{--}195^\circ$ und dehnt sich gegen 200° unter Aufschäumen stark aus; gibt bei anhaltendem Erhitzen auf 120° wasserfreies Nitrocyanacethydrasid, das auch beim Ansäuern der roten wss. Lsg. des Salzes erhalten wird. Auch das Ammoniumsalz tritt in 2 Formen derselben Zus. $\text{CN}\cdot\text{C}:(\text{NO}\cdot\text{ONH}_2)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ auf. Weißes Ammoniumsalz, fast farblose Nadeln, wird aus dem wasserhaltigen Hydrazin mit Ammoniak erhalten. Rotes Ammoniumsalz. B. aus dem wasserfreien Hydrasid; glänzende, orangegelbe Nadeln. Beide Ammoniumsalze schmelzen, im Röhrchen erhitzt, nicht bis 275° . Das Kaliumsalz tritt in zwei Formen der gleichen Zus. $\text{CN}\cdot\text{C}:(\text{NO}\cdot\text{OK})_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ auf. Weißes Kaliumsalz; erhalten durch gelindes Erwärmen von Kaliumnitrocyanessigsäuremethylester mit

überschüssigem Hydrazinhydrat; sternförmig gruppierte Prismen durch Verdunsten der wss. Lsg.; ll. in k. W., sl. in w. W.; verpufft beim raschen Erhitzen auf dem Spatel ziemlich lebhaft; liefert beim Ansäuern der wss. Lsg. mit verd. HCl wasserhaltiges Nitrocyanaacethydrazid. Rotes Kaliumsalz, erhalten durch mehrstdg. Erhitzen von Kaliumnitrocyanessigsäuremethylester auf dem Wasserbade unter Rückfluß; rote Krystalle; gibt in wss. Lsg. beim Ansäuern das wasserfreie Hydrazid.

Benzalnitrocyanaacethydrazid, $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, B. durch Schütteln der filtrierten, mit HCl versetzten wss. Lsg. des wasserhaltigen Hydrazids mit Benzaldehyd; ohne F.; verkohlt beim Erhitzen auf dem Platinblech erst bei hoher Temp.; zeigt, mit W. befeuchtet, stark saure Rk.; sl. in k. Natronlauge; wird aus der gelben alkal. Lsg. durch Mineralsäure unverändert abgeschieden; wird durch kurzes Kochen mit W. quantitativ in Benzaldehyd und wasserfreies Hydrazid gespalten.

Nitrocyanessigsäureazid, $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$, erhalten durch allmähliche Zugabe verd. H_2SO_4 zu dem eiskalten, mit Ä. überschichteten Gemisch der wss. Lsgg. von Nitrocyanaacethydrazid und Natriumnitrit; schwach gelbe Krystalle, die an der Luft zu gelbem Öl zerfließen; wird durch w. NaOH rasch verseift; verpufft auf dem Spatel unter lebhaftem Zischen; ll. in W. u. A. in der Kälte ohne Zers.; bei gelindem Erwärmen erfolgt stürmische Gasentw., die beim Kochen quantitativ verläuft. Außer Stickstoff und CO_2 entweichen Ströme von HCN, daneben CO; der Rückstand enthält Ammoniumsalz; über die quantitative Best. des Zersetzungsprod. vgl. das Original. Natriumsalz, gelbliche Nadeln, die beim Erhitzen auf dem Spatel mit lautem Knall explodieren. Anilinsalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Schwach gelbliche, körnige Krystalle; sl. in k. W, ll. in A.; verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel ziemlich lebhaft; die wss. Lsg. färbt sich bei gelindem Erwärmen dunkel unter Abscheidung eines amorphen, schwarzbraunen Prod. u. Auftreten des Geruches nach Isonitril; NaOH spaltet in wss. Lsg. sofort Anilin ab. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 92. 297—341. 15/1. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

A. Clementi, *Einführung der Guanidingruppe in das Molekül der Polypeptide*. (II. Mitteilung.) (I. Mitteilung: Gazz. chim. ital. 45. I. 56; C. 1915. I. 1110.) Vor der Inangriffnahme neuer Synthesen in der Reihe der *Guanidopolypeptide* hat Vf. untersucht, wie sich das einfachste und einzige bisher bekannte Guanidopolypeptid, das *Guanidoglycylglycin*, gegen verdauende Fermente verhält. Es wurde untersucht, ob bei der Einw. von *Trypsin* und *Erepsin* auf die genannte Verb. eine hydrolytische Spaltung in Guanidoglykokoll und Glykokoll eintritt. Vf. hat hierfür nicht die FISCHERSche Esterifikationsmethode, sondern die Titration der freien Aminogruppen mit Formaldehyd verwendet. Es ergab sich, daß sowohl *Trypsin* (Pankreassaft), als auch *Erepsin* (wss. Extrakt aus Kälberdarmschleimhaut) unfähig sind, *Guanidoglycylglycin* zu spalten. Es ist dies der erste Fall, daß eine künstlich in das Molekül eines Polypeptids eingeführte Gruppe das Erepsin der Fähigkeit der Polypeptidspaltung beraubt. (Gazz. chim. ital. 45. II. 276—80. 18/10. 1915. Rom. Inst. f. physiolog. Chemie d. Univ.)

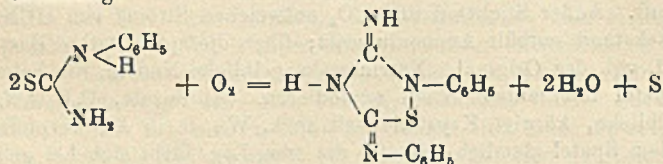
POSNER.

Ettore Cardoso, *Beitrag zur Untersuchung des kritischen Punktes einiger schwer zu verflüssigenden Gase: Stickstoff, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Methan*. (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 39. 400; C. 1915. II. 180.) Es wird ein genauer u. sicher funktionierender Kryostat angegeben. Ein für tiefe Temp. verwendbares, genaues u. zuverlässiges Thermometer für Fl. wird beschrieben. Ferner wird eine relativ einfache Methode zur Best. der kritischen Daten (t_c und p_c) der Gase, deren kritische Temp. zwischen -80 u. -160° liegen, mit einer Genauigkeit von $\pm 0,10^\circ$ und $\pm 0,10$ Atmosphären ausgearbeitet. Mit Hilfe dieser Methode werden die kri-

tischen Daten von vier permanenten Gasen bestimmt: N_2 , CO , O_2 , CH_4 . Dann wird eine Methode zur Best. der kritischen DD. der Gase, deren kritische Temp. zwischen -80° und -160° liegen, ausgearbeitet. Mit Hilfe dieser Methode werden die DD. von CO u. CH_4 bestimmt. (Journ. de Chim. physique 13. 312–50. 15/11. 1915. April 1913 bis Okt. 1914.] Genf. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

C. Stasescu, *Über die Dispersion von Kohlendioxyd im Ultrarot.* (Vgl. Bulletin de la Section scientifique de l'Académie roumaine 3. 211; C. 1915. I. 1105.) Die Messung der Dispersion zwischen $0,8\mu$ und 13μ läßt deutlich eine Absorptionsbande bei $4,270\mu$ und die Andeutung einer solchen bei $14,7$ erkennen. (Philos. Magazine [6] 30. 737–43. Nov. Tübingen. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

H. Freundlich und Alf Bjercke, *Über die Kinetik der durch Kohle beschleunigten Oxydation des Phenylthioharnstoffs.* Die Zers. des Phenylthioharnstoffs an Blutkohle besteht in einer Oxydation desselben durch O_2 , bei der sich einmal freier Schwefel bildet und ferner basische organische Stoffe; bei diesen handelt es sich möglicherweise vor allem um einen heterocyclischen, basischen Abkömmling des Thioharnstoffs, die sog. HECTORsche Base. Der Vorgang läßt sich wahrscheinlich durch die Gleichung:



wiedergeben. Der zeitliche Verlauf des Vorganges läßt sich weitgehend durch eine Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{m_0}{v_0} \frac{\sqrt{(O_2)_L}}{x + \xi}$$

integriert:

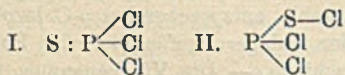
$$k = \frac{v_0}{2m_0 t} \frac{(x + \xi)^2}{\sqrt{(O_2)_L}}$$

darstellen; hier ist x die Abnahme der Phenylthioharnstoffkonz., t die Zeit, m_0 die ursprüngliche Kohlemenge, v_0 das ursprüngliche Volumen, $(O_2)_L$ die während des Vers. konstant in der Lsg. herrschende O_2 -Konz., bezw. der proportionale (O_2) -Druck, ξ die durch die Rk. bedingte Abnahme der Phenylthioharnstoffkonz. bis zur ersten Probenahme, d. h. diejenige, die sich während der Adsorption vollzieht, k eine Konstante. Die Geschwindigkeit des Vorganges ist also unabhängig von der Phenylthioharnstoffkonz., proportional der Wurzel aus der O_2 -Konz., proportional dem Verhältnis $\frac{m_0}{v_0}$ und umgekehrt proportional der auf die Gewichtseinheit Kohle gerechneten umgewandelten Menge Phenylthioharnstoff. Der Temp.-Koeffizient ist ziemlich groß, $\frac{k_{25^\circ}}{k_{20^\circ}} = 2,3$. Es gilt die ARRHENIUSsche Formel für die Temperaturabhängigkeit.

Der beschriebene, eigenartige kinetische Verlauf des Vorganges läßt sich zwanglos unter der Annahme erklären, daß es sich um einen Diffusionsvorgang handelt, bei dem der stark adsorbierbare Phenylthioharnstoff immer im Überschuß an der Kohle vorhanden ist, während O_2 hinzudiffundiert, und zwar ist er genötigt, durch

die Schicht der Reaktionsprodd. — Schwefel und ПECTORsche Base — hindurchzutreten, die die Kohle umhüllen. Daß der Temp.-Koeffizient groß ist, steht mit dieser Auffassung nicht in Widerspruch, da die Geschwindigkeitskonstante nicht einfach der Diffusionskonstanten proportional ist, und damit bloß deren Temp.-Abhängigkeit in Betracht käme, sondern sie ist auch abhängig von anderen temperaturempfindlichen Größen, z. B. der Löslichkeit des O_2 in der Diffusionsschicht. Der Phenylthioharnstoff wird von der Blutkohle stark gemäß der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme adsorbiert. Wie meist nimmt die Adsorption mit steigender Temp. ab. (Ztschr. f. physik. Ch. 91. 1—45. 11/1. 1916. [24/7. 1915.] Braunschweig. Phys.-chem. Inst. der Herzogl. Techn. Hochschule.) BYK.

Wilhelm Strecker und Charlotte Grossmann, *Über Phosphinsulfide und Phosphinselenide*. SAUVAGE (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 674; C. 1904. II. 1638) hat das Verhalten von Phosphoroxchlorid gegen Arylmagnesiumverbh. untersucht und dabei Verbh. R_3PO und $R_2PO \cdot Cl$ erhalten, von welchen die letzteren sich mit W. zu $R_3PO \cdot OH$ zersetzen. Im Anschluß an diese Verss. haben die Vff. das Verhalten von Organomagnesiumverbh. gegen Phosphorthiochlorid studiert in der Erwartung, daß an Stelle der von SAUVAGE erhaltenen Phosphinoxyde die entsprechenden Phosphinsulfide entstehen. Diese Annahme hat sich im wesentlichen als richtig erwiesen. Die Einw. von $PSCl_2$ auf Organomagnesiumhalogenide ist außerordentlich heftig. Phenylmagnesiumbromid liefert das *Triphenylphosphinsulfid* neben Sulfinen, die auch in allen anderen untersuchten Fällen entstehen, aber nicht isoliert werden konnten. α - und β -Naphthylmagnesiumbromid liefern keine einheitlichen Prodd. Bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf $PSCl_2$ entstehen *Tribenzylphosphinsulfid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3PS$, und *Dibenzylhydroxyphosphinsulfid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2PO \cdot OH$. Letztere Verb. verdankt ihre Entstehung voraussichtlich einem primär gebildeten Monochlorid, das bei der Zers. der Magnesiumverbh. durch W. in die freie S. übergeht. Die aliphatischen Magnesiumverbh. reagieren nicht so einfach wie die aromatischen. Molekulare Mengen von Methylmagnesiumjodid u. Äthylmagnesiumbromid geben mit $PSCl_2$ nicht erstarrende Öle ohne konstanten Siedepunkt. Erst bei der Anwendung eines dreifachen Überschusses der Organomagnesiumverbh. entsteht *Diäthylhydroxyphosphinsulfid*, $(C_2H_5)_2PS \cdot OH$. Daneben bildet sich wahrscheinlich ein Monoäthylderivat. Die aus $PSCl_2$ und den GRIGNARDschen Lsgg. entstehenden Phosphinsulfide werden auch durch Addition von Schwefel an Phosphine erhalten. Die Identität der auf den beiden Wegen gewonnenen Phosphinsulfide ist ein experimenteller Beweis dafür, daß dem Phosphorthiochlorid die von RAMSAY aufgestellte Formel I. u. nicht die von THORPE



abgeleitete Formel II. zukommt. Die von WASSILJEV (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 428; C. 1910. II. 56) gemachte Annahme, daß $PSCl_2$ ein eutektisches Gemisch von 1 Tl. P_2S_5 und 3 Tln. PCl_5 sei, ist durch die Verss. der Vff. widerlegt; denn weder PCl_5 , noch P_2S_5 geben die erhaltenen Prodd. — Verss., das bisher unbekannte Phosphorselenochlorid nach den für die Gewinnung des Phosphorthiochlorids ausgearbeiteten Verf. darzustellen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Weder läßt sich Selen an PCl_5 anlagern, noch läßt sich im $POCl_3$ der Sauerstoff oder im $PSCl_2$ der Schwefel durch Selen ersetzen. Die Rk. zwischen PCl_5 und P_2Se_5 gibt ein Gemisch von Selenchlorür und Phosphortrichlorid. Die Vff. versuchten in der Erwartung, daß sich Selen an Phosphorigsäureester anlagern, und sich die so erhaltenen Selenophosphorsäureester mit PCl_5 in das Chlorid überführen lassen würden, die gewünschte Verb. auf diesem Wege darzustellen. Indes nahmen Verss., die mit Phenoxydichlorphosphin angestellt wurden, einen anderen Verlauf.

Beim Erhitzen dieses Phosphins mit Se auf 250° erhält man nämlich PCl_3 , Diphenoxychlorphosphinselenid und Triphenoxyphosphinselenid, aber nicht das erwartete Phenoxydichlorphosphinselenid. Dieser Reaktionsverlauf erklärt sich durch die Beobachtung, daß das Phenoxydichlorphosphin bei einer Temp., bei der noch kein Selen angelagert wird, unter B. von PCl_3 teils in Diphenoxychlorphosphin, teils in Triphenoxyphosphin übergeht, die dann mit Selen in Rk. treten. Bei der Einw. von PCl_3 auf das Diphenoxychlorphosphinselenid tritt eine tiefgreifende Zerstörung des Ausgangsmaterials ein; das gesuchte Phosphorselenochlorid läßt sich auf diesem Wege nicht gewinnen. Die Anlagerung des Selens erfolgt bei dem Triphenoxyphosphin glatter als bei dem Diphenoxychlorphosphin, während das Phenoxydichlorphosphin kein Selen addiert. Von den entsprechenden Bromverb. lagert das Phenoxydibromphosphin kein Selen an, während bei dem Diphenoxybromphosphin die Addition leichter und bei niederer Temp. als bei der analogen Chlorverb. erfolgt. Treten indifferente organische Reste an die Stelle des Halogens, so erfolgt die Anlagerung des Selens sehr leicht (vgl. PISTSCHIMUKA, Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 755; C. 1912. I. 1362). Vers., die Halogenatome durch positive Reste zu ersetzen und dann die Selenanlagerung zu untersuchen, blieben erfolglos, da Ammoniak und Hydrazin die Ausgangskörper zerstören und organische Basen, wie Anilin und Piperidin, stickstoffhaltige Öle liefern, die sich bei der Dest. zersetzen. Nach diesen Beobachtungen hindert höchstwahrscheinlich das stark negative Chlor die Anlagerung des Selens; diese wird weniger durch das schwächer negative Brom beeinflußt, während sie nach Ersatz des Halogens durch indifferente organische Reste glatt eintritt. Der Schwefel verhält sich dem Selen ganz ähnlich. Auch hier bestehen mit steigendem Halogengehalt der Phosphorverb. graduelle Unterschiede bei der Addition, nur ist im allgemeinen die Neigung zur Anlagerung größer, als beim Selen. Daher wird Schwefel im Gegensatz zu Selen auch an das Phenoxydichlorphosphin angelagert. Die entsprechenden Bromverb. lagern Schwefel schon bei erheblich niedrigerer Temp. an. Additionsvers. mit Tellur verliefen in allen Fällen resultatlos. Die Bindekraft des Phosphors für die drei Elemente S, Se und Te nimmt mit steigendem Atomgewicht ab. Wird die Valenz des Phosphors durch andere Elemente schon stark in Anspruch genommen, wie man es bei zwei Chloratomen annehmen muß, so kann er zwar noch Schwefel, aber nicht mehr Selen anlagern. Die obige Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß in den Seleniden das Selen durch Schwefel verdrängt werden kann; so gibt das Triphenoxyphenylselenid beim Erhitzen mit S unter Abscheidung von Se Triphenoxyphosphinsulfid. Umgekehrt ist aber eine Verdrängung von S durch Se auch bei einem großen Überschuß des letzteren nicht möglich. Die den im vorhergehenden erwähnten Phenolverb. entsprechenden p-Chlorphenol-, o- und p-Kresolverb. zeigen bezüglich der Anlagerungsfähigkeit des Phosphors nur graduelle, keine prinzipiellen Unterschiede. — Die Vf. benennen, um eine konsequente und eindeutige Bezeichnung der von ihnen untersuchten Verb. zu ermöglichen, diese als Derivate des Phosphins, des Phosphinsulfids und des Phosphinselenids.

Triphenylphosphinsulfid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PS}$. Aus PSCl_3 und Phenylmagnesiumbromid in Ä. Nadeln aus A. oder Ä., F. 161° ; wl. in A. und Ä., l. in Bzl., CS_2 , Chlf. — *Tribenzylphosphinsulfid*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_3\text{PS}$. Aus Benzylmagnesiumchlorid in Ä. mittels PSCl_3 , neben Dibenzylhydroxyphosphinsulfid. Nadeln aus Chlf., F. 274° . — *Dibenzylhydroxyphosphinsulfid*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{PS} \cdot \text{OH}$. Blättchen aus Eg., F. 171° ; l. in Chlf., A., Eg., ll. in Bzl. und Ä., l. in NaOH und in sd. Sodalsg. — *Diäthylhydroxyphosphinsulfid*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS} \cdot \text{OH}$. Man setzt Äthylmagnesiumbromid in Ä. mit PSCl_3 um und zers. das Reaktionsprod. mit Eis und H_2SO_4 . Blättchen aus Lg., F. 74° ; ll. in A., Bzl., Eg.; l. in Lg.; wl. in W. — *Phenoxydichlorphosphinsulfid*,

Thiophosphorsäurephenylesterdichlorid (EPHRAIM, STEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3414; C. 1912. II. 114). Aus Phenoxydichlorphosphin und Schwefel im Rohr bei 220–230°. — *Diphenoxychlorphosphinsulfid*, *Thiophosphorsäurediphenylesterchlorid*. Beim Erhitzen von Diphenoxychlorphosphin mit Schwefel im offenen Gefäß auf 200°. Nadeln aus A., F. 68°. — *Hydrazid*, $(C_6H_5 \cdot O)_2PS \cdot NH \cdot NH_2$. Aus der eben beschriebenen Cl-Verb. mittels Hydrazinhydrat. Krystalle aus Lg., F. 62–63°. — Das *Triphenoxyphosphinsulfid* (*Thiophosphorsäuretriphenylester*) wird beim Erhitzen mit Hg nicht entschweifelt. — *Diphenoxychlorphosphinselenid*, $(C_6H_5 \cdot O)_2PSe \cdot Cl$. Neben Triphenoxyphosphinselenid beim Erhitzen von Diphenoxychlorphosphin mit Se auf etwa 260°. Nadeln aus Methylalkohol, F. 59–59,5°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., CCl_4 , l. in A., unl. in W.; färbt sich an Licht und Luft rosa; zerfällt beim Erhitzen auf 180° unter B. von PCl_5 , Se, P und Triphenoxyphosphinselenid. Wird durch PCl_5 tiefgreifend zers. — *Diphenoxyaminophosphinselenid*, $(C_6H_5 \cdot O)_2PSe \cdot NH_2$. Aus dem eben beschriebenen Chlorid in A. mittels konz. NH_3 . Krystalle aus CCl_4 , F. 78°. — *Diphenoxyhydrazinophosphinselenid*, $(C_6H_5 \cdot O)_2PSe \cdot NH \cdot NH_2$. Nadeln aus Lg., F. 68°; unl. in W., wl. in Lg. und PAe., ll. in A., Ä., CCl_4 . — *Triphenoxyphosphinselenid*, $(C_6H_5 \cdot O)_3PSe$. Aus Triphenoxyphosphin und Se bei etwa 240°. Nadeln aus Methylalkohol, F. 73–74°; unl. in W., l. in A., ll. in Ä., Bzl., Chlf. — *Phenoxydibromphosphin*, $C_6H_5 \cdot O \cdot PBr_2$. Neben Diphenoxybromphosphin aus PBr_3 und Phenol. Gelbliche Fl., Kp_{11} 130–132°, zers. sich beim Stehen an der Luft; geht beim Erwärmen in PBr_3 und Triphenoxyphosphin über. — *Diphenoxybromphosphin*, $(C_6H_5 \cdot O)_2PBr$. Schwach gelbliches Öl, Kp_{11} 189–192°; Zerfall wie bei dem Dibromid. — *Monophenoxydibromphosphinsulfid*, $C_6H_5 \cdot O \cdot PSBr_2$. Aus Phenoxydibromphosphin und Schwefel bei 150–160°. Schwach gelbliche Fl., die sich bald trübt, Kp_{11} 156–157°; l. in A. und Ä., zers. sich mit W. — *Diphenoxybromphosphinsulfid*, $(C_6H_5 \cdot O)_2PSBr$. Aus Diphenoxybromphosphin u. Schwefel bei 160°. Nadeln aus A., F. 72,5°; ll. in Bzl., Ä., weniger l. in A., unl. in W. — *Diphenoxybromphosphinselenid*, $(C_6H_5 \cdot O)_2PSeBr$. Beim Erwärmen von Diphenoxybromphosphin mit Se auf etwa 190°. Krystalle aus Lg., F. 64–65°; ll. in Bzl., Ä., A., wl. in Eg. und Lg.; ist ziemlich unbeständig. — *p-Kresoxydichlorphosphin*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PCl_2$. Neben Di-p-kresoxychlorphosphin und Tri-p-kresoxyphosphin aus p-Kresol und PCl_5 . Leicht bewegliche Fl., Kp_{11} 118°; raucht an der Luft, zers. sich mit W. — *Di-p-kresoxychlorphosphin*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PCl$. Öl. Kp_{11} 206 bis 208°. — *Tri-p-kresoxyphosphin*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3P$. Aus 1 Mol. PCl_5 und 3 Mol. p-Kresol bei höchstens 200°. Gelbliches, dickes Öl; Kp_{11} 285° unter Abscheidung von P. — *p-Kresoxydichlorphosphinsulfid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot PSCl_2$. Aus p-Kresoxydichlorphosphin und S bei 220°. Öl, Kp_{11} 135–136°; ll. in A. u. Ä., wird von W. und NaOH langsam angegriffen. — *Di-p-kresoxychlorphosphinsulfid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PSCl$. Aus Di-p-kresoxychlorphosphin und S bei 180°. Krystalle aus A., F. 54 bis 55°; ll.; gibt mit Hydrazinhydrat ein bei 141° schm. Hydrazid. Ist identisch mit dem *Diphenoxythiophosphorsäuremonochlorid* von AUTENRIETH und HILDEBRAND. — *Tri-p-kresoxyphosphinsulfid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PS$. Aus Trikresoxyphosphin und S bei 140–150°. Nadeln aus A., F. 93–94°, ll. in Bzl. und Chlf., weniger l. in A., Lg., Eg.; unl. in W. — *Di-p-kresoxychlorphosphinselenid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_2PSeCl$. Aus Dikresoxychlorphosphin und Se bei 200°. Nadeln aus A., F. 48–49°; ll.; gibt ein in Nadeln krystallisierendes Hydrazid von F. 106–108°. — *Tri-p-kresoxyphosphinselenid*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O)_3PSe$. Aus Trikresoxyphosphin und Se bei 170°. Nadeln aus A., F. 111–112°; sll. in Bzl. und Chlf., l. in A., Lg. — *o-Kresoxydichlorphosphin*, $C_7H_7 \cdot O \cdot PCl_2$. An der Luft rauchende Fl., Kp_{11} 116°. — *Di-o-kresoxychlorphosphin*, $(C_7H_7 \cdot O)_2PCl$. Kp_{11} 195–196°. — *Tri-o-kresoxyphosphin*, $(C_7H_7 \cdot O)_3P$. Aus 1 Mol. PCl_5 und o-Kresol bei 200°. Dickes, schwach gelbes Öl, Kp_{11} 248° unter geringer Zers.; gegen W., A. und wss. NaOH verhältnismäßig bestän-

dig. — *o*-Kresoxydichlorphosphinsulfid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{PSCl}_2$. Aus *o*-Kresoxydichlorphosphin und Schwefel bei 230°. Kp.₁₅ 130—131°. — *Di*-(*o*-kresoxy)-chlorphosphinsulfid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_2\text{PSCl}$. Aus molekularen Mengen der Komponenten bei 205°. Fast farbloses, dickes Öl, Kp. 212°; l. in A., Ä., Bzl.; zersetzt sich beim Kochen mit W. Das entsprechende Hydrazid krystallisiert aus A. in Nadeln vom F. 89 bis 91°. — *Tri*-(*o*-kresoxy)-phosphinsulfid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_3\text{PS}$. Aus *Tri*-(*o*-kresoxy)-phosphin und Schwefel bei 200—210°. Nadeln aus A., F. 45—46°. — *Di*-(*o*-kresoxy)-chlorphosphinselenid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_2\text{PSeCl}$. Aus *Di*-(*o*-kresoxy)-chlorphosphin und Se bei 220°. Nicht in reinem Zustande erhalten. Das rohe Selenid gibt mit Hydrazinhydrat das *Hydrazin*, $(\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{O})_2\text{PSe} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$; Krystalle aus A. + Bzl., F. 98—99°. — *Tri*-(*o*-kresoxy)-phosphinselenid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_3\text{PSe}$. Aus *Tri*-(*o*-kresoxy)-phosphin und Se bei 240°. Nadeln aus A., F. 50—51°; ll. in Bzl. und Chlf., l. in A., Lg., PAe., Eg.

Das *Tri*-[*p*-chlorphenoxy]-phosphin ist von MICHAELIS und KAEHNE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1053; C. 98. I. 1286) durch Einw. molekularer Mengen PCl_2 auf *p*-Chlorphenol bei 150° erhalten worden. Daneben entstehen in sehr geringer Menge [*p*-Chlorphenoxy]-dichlorphosphin und *Di*-(*p*-chlorphenoxy)-chlorphosphin. Man erhält diese Verb. in reichlicherer Menge, wenn man einen großen Überschuss von PCl_2 anwendet und nur auf 100° erwärmt. — [*p*-Chlorphenoxy]-dichlorphosphin, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{PCl}_2$. Kp.₁₅ 128—130°. — *Di*-(*p*-chlorphenoxy)-chlorphosphin, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{O})_2\text{PCL}$. Kp.₁₁ 225—227°. — [*p*-Chlorphenoxy]-dichlorphosphinsulfid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{PSCl}_2$. Aus *p*-Chlorphenoxydichlorphosphin und Schwefel bei 230°. Kp. 143—145°. — *Di*-[*p*-chlorphenoxy]-chlorphosphinsulfid, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{O})_2\text{PSCl}$. Aus *Di*-*p*-chlorphenoxychlorphosphin und Schwefel bei 210—215°. Krystalle aus A., F. 43—44°. AUTENRIETH und HILDEBRAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1109; C. 98. II. 27) geben für die Verb., die sie als *Di*-*p*-chlorphenoxythiophosphorchlorid beschreiben, einen F. von 92° an. Vielleicht haben die genannten Autoren das *Di*-*p*-chlorphenoxychlorphosphinsulfid gar nicht in Händen gehabt. — *Tri*-[*p*-chlorphenoxy]-phosphinsulfid, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{O})_3\text{PS}$. Beim Zusammenschmelzen von berechneten Mengen *Tri*-(*p*-chlorphenoxy)-phosphin und S oder aus dem *Tri*-[*p*-chlorphenoxy]-phosphinselenid durch Einführung von Schwefel an Stelle von Se. Nadeln aus A., F. 85—86°; ll. in Bzl., l. in Methylalkohol, Lg., Chlf., Ä.; wird durch h. NaOH nicht verändert. Auch für diese Verb. besteht eine erhebliche Differenz gegen die Angaben von AUTENRIETH und HILDEBRAND, die ihn aus PCl_2 und alkal. *p*-Chlorphenollsg. erhalten haben wollen und ihn als *Tri*-*p*-chlorphenylthiophosphat beschreiben. — *Di*-[*p*-chlorphenoxy]-chlorphosphinselenid, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{O})_2\text{PSeCl}$. Aus *Di*-[*p*-chlorphenoxy]-chlorphosphin und Se bei 275°. Krystalle aus Lg., F. 59 bis 61°; ll. in A., Ä., Bzl., weniger l. in Lg. und PAe. — *Tri*-*p*-nitrophenoxyphosphin, $(\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O})_3\text{P}$. Aus 1 Mol. PCl_2 und 3 Mol. *p*-Nitrophenol bei 90°. Nadeln aus Eg., F. 170—171°, wl. in Bzl., Lg., A., Ä.; zers. sich beim Erhitzen wenig oberhalb seines F. (Ber. Dtsch. Chem.-Ges. 49. 63—87. 8/1. 1916. [29/11. 1915.] Marburg. Chem. Inst.) SCHMIDT.

Robert Reginald Baxter und Frederick Daniel Chattaway, *N*-Halogen-derivate der *p*-halogensubstituierten Benzolsulfoamide. Die stark antiseptisch wirkenden Na-Salze der Sulfomonochloramide erhält man durch Einw. von Alkalihydroxyd auf die aus Sulfoamiden und HOCl dargestellten Sulfodichloramide (vergl. Journ. Chem. Soc. London 87. 145; C. 1905. I. 1010). Zur Darst. der Sulfoamide trägt man die Halogenbenzole unterhalb 0° in rauchende H_2SO_4 mit 10% freiem SO_2 , verreibt die trocknen Na-Salze der Sulfosäuren mit PCl_5 u. trägt die Sulfochloride in k. wss. NH_3 ein. — *p*-Chlorbenzolsulfodichloramid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}_2\text{S} = \text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl}_2$, farblose Prismen, F. 83°. — *Kalium*-*p*-chlorbenzolsulfochloramid, K.

$C_6H_4O_2NCl_2S = Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2K : NCl$, farblose Prismen mit $1H_2O$, verliert beim Erhitzen $W.$ u. explodiert bei etwa 160° , ll. in $W.$; Na-Derivat, $Na \cdot C_6H_4O_2NCl_2S$; Prismen mit $1H_2O$, zers. sich heftig bei etwa 190° , sl. in $W.$ — *p*-Chlorbenzolsulfodibromamid, $C_6H_4O_2NClBr_2S = Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NBr_2$, gelbliche, sechsseitige Prismen, F. 102° . — *p*-Brombenzolsulfodichloramid, $C_6H_4O_2NCl_2BrS$, farblose Prismen aus Chlf. + Pae., F. 108° . — Kalium-*p*-brombenzolsulfochloramid, $K \cdot C_6H_4O_2NClBrS$, farbl. Nadeln mit $1H_2O$, explodiert bei 165° ; Na-Derivat, $Na \cdot C_6H_4O_2NClBrS$, farblose Nadeln mit $1H_2O$, explodiert bei 178° nach vorherigem Schmelzen. — *p*-Brombenzolsulfodibromamid, $C_6H_4O_2NBr_2S$, gelbliche Prismen, F. $132-133^\circ$ (Zers.). — Kalium-*p*-brombenzolsulfobromamid, $K \cdot C_6H_4O_2NBr_2S$, Nadeln mit $1H_2O$, explodiert bei 193° , ll. in $W.$; Na-Derivat, $Na \cdot C_6H_4O_2NBr_2S$, Nadeln mit $1H_2O$, explodiert bei 211° , ll. in $W.$ — *p*-Jodbenzolsulfodichloramid, $C_6H_4O_2NCl_2JS$, farblose Prismen aus Chlf. + Pae., F. 147° . — Kalium-*p*-jodbenzolsulfochloramid, $K \cdot C_6H_4O_2NClJS$, weiße Nadeln mit $1H_2O$, explodiert bei 150° , ll. in $W.$; Na-Derivat, $Na \cdot C_6H_4O_2NClJS$, farblose Tafeln mit $1H_2O$, explodiert bei 185° .

In äth. Lsg. setzen sich die *p*-Halogenbenzolsulfochloride in Ggw. von Pyridin mit primären Aminen zu *p*-Halogenbenzolsulfoalkylamiden um. — *p*-Chlorbenzolsulfomethylamid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_3$, weiße Tafeln aus $A.$, F. 59° . — *p*-Chlorbenzolsulfomethylchloramid, $C_7H_7O_2NCl_2S = Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot CH_3$, sechsseitige Prismen aus Chlf. + Pae., F. 66° . — *p*-Chlorbenzolsulfomethylbromamid, $C_7H_7O_2NClBr = Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NBr \cdot CH_3$, gelbliche Prismen, F. 99° . — *p*-Chlorbenzolsulfobenzylamid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, weiße Nadeln, F. $108-109^\circ$. — *p*-Chlorbenzolsulfobenzylchloramid, $C_{13}H_{11}O_2NCl_2S$, farblose Prismen, F. 124° . — *p*-Chlorbenzolsulfobenzylbromamid, $C_{13}H_{11}O_2NClBrS$, gelbliche Prismen, F. 112° .

Die entsprechenden dargestellten *p*-Halogensulfoanilide krystallisieren aus $A.$ und sind ll. in sd. Eg.; beim Schütteln ihrer Lsg. in Chlf. mit $wss. HOCl$ entstehen *N*-Chloranilide, die aus Chlf. + Pae. umkrystallisiert werden. — *p*-Chlorbenzolsulfophenylchloramid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_5$, sechsseitige Prismen, F. 100° . — *p*-Brombenzolsulfophenylchloramid, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_5$, farblose Prismen, F. 104° . — *p*-Jodbenzolsulfophenylchloramid, $J \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_5$, farblose Rhomben, F. $139-140^\circ$. — *p*-Chlorbenzolsulfo-*m*-chloranilid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$, farblose Rhomben, F. 106° . — *p*-Chlorbenzolsulfo-*m*-chlorphenylchloramid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4Cl$, sechsseitige Prismen, F. 90° . — *p*-Chlorbenzolsulfo-*p*-chloranilid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$, farblose Nadeln, F. 148° . — *p*-Chlorbenzolsulfo-*p*-chlorphenylchloramid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4Cl$, farblose Prismen, F. 127° . — *p*-Chlorbenzolsulfo-2,4-dichloranilid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$, farblose Tafeln, F. 108° . — *p*-Chlorbenzolsulfo-2,4-dichlorphenylchloramid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_3Cl_2$, farblose Prismen, F. 100° . — *p*-Chlorbenzolsulfo-*p*-bromanilid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$, farblose Prismen, F. 163° . — *p*-Chlorbenzolsulfo-*p*-bromphenylchloramid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4Br$, farblose Prismen, F. 127° . — *p*-Chlorbenzolsulfo-2,4-dibromanilid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2$, farblose Prismen, F. 116° . — *p*-Chlorbenzolsulfo-2,4-dibromphenylchloramid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_3Br_2$, farblose Prismen, F. 110° (Zers.). — *p*-Chlorbenzolsulfo-*p*-jodanilid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4J$, farblose Prismen, F. 173° . — *p*-Chlorbenzolsulfo-*p*-jodphenylchloramid, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4J$, farblose Krystalle, F. 70° (Zers.), scheidet schnell Jod ab.

p-Brombenzolsulfo-*p*-chloranilid, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$, farblose Prismen, F. 138° . — *p*-Brombenzolsulfo-*p*-chlorphenylchloramid, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4Cl$, farblose Prismen, F. 142° . — *p*-Brombenzolsulfo-2,4-dichloranilid, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$, Prismen, F. 134° . — *p*-Brombenzolsulfo-2,4-dichlorphenylchloramid, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_3Cl_2$, Prismen, F. 97° . — *p*-Brombenzolsulfo-*p*-bromanilid, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$, Prismen, F. 141° . — *p*-Brombenzolsulfo-*p*-bromphenylchloramid, $Br \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4Br$, Prismen, F. 141° . — *p*-Brombenzolsulfo-2,4-

diromanilid, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}_2$, Prismen, F. 147°. — *p-Brombenzolsulfo-2,4-dibromphenylchloramid*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Br}_2$, Prismen, F. 117°. — *p-Brombenzolsulfo-p-jodanilid*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}$, Prismen, F. 160° (Zers.). — *p-Brombenzolsulfo-p-jodphenylchloramid*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}$, Krystalle, zers. sich unterhalb 100°, sehr unbeständig. — *p-Jodbenzolsulfo-p-bromanilid*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$, Tafeln, F. 174°. — *p-Jodbenzolsulfo-p-bromphenylchloramid*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$, Prismen, F. 137° (Zers.). — *p-Jodbenzolsulfo-p-jodanilid*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}$, Tafeln, F. 167° (Zers.). — *p-Jodbenzolsulfo-p-jodphenylchloramid*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}$, Prismen, F. 142° (Zers.), sehr unbeständig.

p-Chlorbenzolsulfo-o-nitroanilid, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, gelbliche Prismen, F. 114° (Zers.). — *p-Chlorbenzolsulfo-o-nitrophenylchloramid*, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, gelbliche Prismen, F. 148° (Zers.). — *p-Chlorbenzolsulfo-m-nitroanilin*, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, gelbliche Nadeln, F. 124°. — *p-Chlorbenzolsulfo-m-nitrophenylchloramid*, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, schwach gelbe Prismen, F. 131° (Zers.). — *p-Chlorbenzolsulfo-p-nitroanilid*, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, gelbe Nadeln, F. 159° (Zers.). — *p-Chlorbenzolsulfo-p-nitrophenylchloramid*, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, gelbliche Prismen, F. 143° (Zers.). — *p-Brombenzolsulfo-o-nitroanilid*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, gelbe Nadeln, F. 130°. — *p-Brombenzolsulfo-o-nitrophenylchloramid*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, blaßgelbe Prismen, F. 160° (Zers.). — *p-Brombenzolsulfo-m-nitroanilid*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, gelbe Nadeln, F. 140°. — *p-Brombenzolsulfo-m-nitrophenylchloramid*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, gelbe Prismen, F. 140° (Zers.). — *p-Brombenzolsulfo-p-nitroanilid*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, gelbe Nadeln, F. 183°. — *p-Brombenzolsulfo-p-nitrophenylchloramid*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, gelbliche Prismen, F. 164°. — *p-Jodbenzolsulfo-o-nitroanilid*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, blaßgelbe Tafeln, F. 137°. — *p-Jodbenzolsulfo-o-nitrophenylchloramid*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, blaßgelbe Prismen, F. 167°. — *p-Jodbenzolsulfo-m-nitroanilid*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, gelbe Prismen, F. 157°. — *p-Jodbenzolsulfo-m-nitrophenylchloramid*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, gelbliche Prismen, F. 164°. — *p-Jodbenzolsulfo-p-nitroanilid*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, gelbliche Tafeln, F. 154°.

p-Chlorbenzolsulfo-o-toluidid, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, farblose Nadeln, F. 111°. — *p-Chlorbenzolsulfo-o-tolylchloramid*, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, sechsseitige Prismen, F. 127° (Zers.). — *p-Chlorbenzolsulfo-p-toluidid*, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, Prismen, F. 88°. — *p-Chlorbenzolsulfo-p-tolylchloramid*, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, Prismen, F. 110° (Zers.). — *p-Chlorbenzolsulfo-p-tolylbromamid*, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, gelbliche Prismen, F. 91°. — *p-Brombenzolsulfo-o-toluidid*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, farblose Prismen, F. 119°. — *p-Brombenzolsulfo-o-tolylchloramid*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, farblose Prismen, F. 129° (Zers.). — *p-Brombenzolsulfo-p-toluidid*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, Prismen, F. 99°. — *p-Brombenzolsulfo-p-tolylchloramid*, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, Prismen, F. 131°. — *p-Jodbenzolsulfo-o-toluidid*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, Tafeln, F. 161°. — *p-Jodbenzolsulfo-o-tolylchloramid*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, Prismen, F. 110°. — *p-Jodbenzolsulfo-p-toluidid*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, Prismen, F. 135°. — *p-Jodbenzolsulfo-p-tolylchloramid*, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, Prismen, F. 137° (Zers.). (Journ. Chem. Soc. London 107. 1814—23. Dezember [1/11.] 1915. Oxford. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Oscar Lisle Brady und Frederick Percy Dunn, *Die Isomerie der Oxime*. Teil VII. *5-Bromvanillinoxim, 5-Nitrovanillinoxim und 6-Nitropiperonaloxim*. (Teil VI.: Journ. Chem. Soc. London 105. 2872; C. 1915. I. 365.) Da negative Substituenten im Benzolkern die Existenz zweier isomeren Oxime zu begünstigen scheinen, wurden 5-Brom- und 5-Nitrovanillinoxim untersucht, doch konnten die cis-

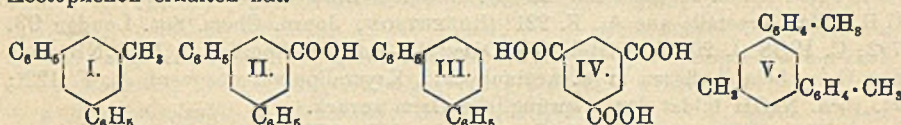
Formen derselben nicht erhalten werden, so daß Br und die Nitrogruppe die hemmende Wrkg. der Oxy- und Methoxygruppe nicht auszugleichen vermögen. Beim 6-Nitropiperonaloxim sind zwei Formen zu erwarten, da schon Piperonaloxim leicht in die cis-Form überzuführen ist; die cis-Form konnte aber nicht dargestellt werden, da 6-Nitropiperonaloxim als das bisher einzige aromatische Aldoxim kein Hydrochlorid bildet. — *5-Bromvanillin*, aus Vanillin in Eg. und Br in Ggw. von Natriumacetat, liefert bei 1-stünd. Kochen mit 1,25 Mol. Hydroxylaminhydrochlorid, 0,5 Mol. Na_2CO_3 u. A. *5-Bromvanillinoxim*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{NBr}$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 179°; $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{NBr}\cdot\text{HCl}$, krystallinischer Nd., aus Ä. durch HCl gefällt, F. 175° (Zers.), liefert mit wss. Na_2CO_3 das Oxim zurück. — Da 5-Bromvanillin durch CrO_3 in Eg. oder alkal. KMnO_4 nicht zur entsprechenden S. oxydiert werden kann, wurde zwecks Best. der Konstitution das Oxim durch 1-stünd. Kochen mit Acetanhydrid in *5-Brom-4-acetoxy-3-methoxybenzonitril*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{NBr}$, farblose Krystalle aus A., F. 110–111°, verwandelt, das bei kurzem Kochen mit verd. NaOH *5-Brom-4-oxy-3-methoxybenzonitril*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{NBr}$, Nadeln aus A., F. 144°, liefert, woraus bei 1-stünd. Kochen mit 20%ig. NaOH *5-Brom-4-oxy-3-methoxybenzoesäure*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$, Krystalle aus A., F. 221° (ROBERTSON, Journ. Chem. Soc. London 93. 792; C. 1908. I. 2035); entsteht. — *Diacetyl-5-bromvanillinoxim*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NBr}$, aus dem Oxim beim Auflösen in w. Acetanhydrid, Krystallpulver aus verd. A., F. 122°; sd. verd. NaOH bildet das ursprüngliche Oxim zurück.

5-Nitrovanillinoxim, aus 5-Nitrovanillin, $\text{NH}_2\cdot\text{OH}\cdot\text{HCl}$ und Na_2CO_3 , orange-gelbe Nadeln aus A., F. 216°, wl. in Eg., A.; $\text{Na}\cdot\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2$, rote Nadeln aus W.; Hydrochlorid, F. 204° (Zers.). — Beim Erwärmen mit Acetanhydrid entstehen das Mono- und Diacetylderivat, von denen das letztere in verd. NaOH unl. ist. — *Monoacetyl-5-nitrovanillinoxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$, orange Nadeln mit $1\text{H}_2\text{O}$, F. 147°, verliert bei 105° W., entsteht auch aus dem Oxim und etwas mehr als 1 Mol. Acetanhydrid in k. Pyridin. — *Diacetyl-5-nitrovanillinoxim*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_2$, gelbes Krystallpulver aus A., F. 112°; beide Acetylderivate geben bei alkal. Hydrolyse das Oxim zurück. — *Acetyl-6-nitropiperonaloxim*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$, aus dem Oxim in w. Acetanhydrid, gelbe Nadeln aus A., F. 142°. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1858 bis 1862. Dezember [10/11.] 1915. South Kensington. Imperial College of Science and Technol. Royal College of Science.) FRANZ.

C. Gastaldi und F. Cherchi, *Über die Kondensation von Acetophenon mit Hilfe von Natriumäthylat*. Die Kondensation des Acetophenons zum symm. Triphenylbenzol ist ihrem Verlauf nach noch nicht sicher aufgeklärt. Die Vf. haben daher das Studium dieser Vorgänge wieder aufgenommen. Anlaß dazu bot die Beobachtung, daß bei der Darst. von Dibenzoylmethan durch Einw. von trockenem Natriumäthylat auf ein Gemisch von Acetophenon und Benzoesäureäthylester als Nebenprod. ein *KW-stoff* $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ entsteht. Es zeigte sich dann, daß derselbe *KW-stoff* auch aus Acetophenon allein mit Natriumäthylat unter bestimmten Bedingungen entsteht, obwohl er von den bisherigen Bearbeitern dieser Rk. noch nicht beobachtet worden ist. Dieser *KW-stoff* bildet den Gegenstand der vorliegenden Unters. Neben ihm entstehen aber bei der genannten Rk. noch zwei andere Verbb. vom F. 182, bezw. 145°, über die demnächst berichtet werden soll. Dies zeigt zusammen mit den Arbeiten früherer Forscher, daß die Einw. von Natriumäthylat auf Acetophenon außerordentlich mannigfaltige Verbb. liefern kann, von denen bisher nur wenige sicher aufgeklärt sind.

Der hier untersuchte *KW-stoff* $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ ist in einer früheren Arbeit (Gazz. chim. ital. 44. I. 282; C. 1914. II. 825) irrtümlich als *symm. Diphenylcyclobutadien*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$, aufgefaßt worden. Wahrscheinlich ist er auch identisch mit dem angeblichen *KW-stoff* $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$, den STOBBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1955; C. 1901. II. 301)

bei der gleichen Rk. erhalten hat. Die im experimentellen Teil beschriebene Einw. von Oxydationsmitteln auf den KW-stoff $C_{16}H_{16}$ zeigt, daß derselbe *symm. Methyl-diphenylbenzol* (I.) ist. Er liefert bei der Oxydation mit HNO_3 *symm. Diphenylbenzoesäure* (II.), und diese ergibt bei weiterer Oxydation mit Chromsäuremischung *symm. Benzoltricarbonsäure* (IV.). Da letztere nicht durch direkte Oxydation des Methyl-diphenylbenzols erhalten werden konnte, halten es die Vf. für wahrscheinlich, daß die Benzoltricarbonsäure nicht ein direktes Oxydationsprod. der Diphenylbenzoesäure sei, sondern daß letztere durch die Oxydation gespalten wird, u. daß die hierbei resultierende Gruppierung $:CH \cdot C(COOH):$ synthetisch Benzoltricarbonsäure liefert. Das Methyl-diphenylbenzol entsteht bei der Einw. von Natriumäthylat auf Acetophenon wahrscheinlich nicht, wie die nächstliegende Erklärung wäre, dadurch, daß als Nebenprod. zunächst Aceton auftritt, das sich dann mit 2 Mol. Acetophenon kondensiert, sondern ist wahrscheinlich ein Spaltungsprod. einer komplexeren Verb. und steht wahrscheinlich in Zusammenhang mit den KW-stoffen $C_{25}H_{22}$ u. $C_{27}H_{24}$, die DELACRE (vgl. Ann. Chim. [9] 2. 63; C. 1914. II. 714) durch Kondensation von Acetophenon erhalten hat.



Experimenteller Teil. *Symm. Methyl-diphenylbenzol*, $C_{16}H_{16}$ (I.). (Früher irrtümlich als *Diphenylcyclobutadien* $C_{16}H_{12}$ beschrieben.) Aus Acetophenon u. ca. $\frac{2}{3}$ Mol. Natriumäthylat bei $130-140^\circ$ (7 Stdn.). Findet sich in der Fraktion vom Kp.₇₀ $185-310^\circ$. Prismatische Blättchen aus A., F. 130° , swl. in k. A., Eg. u. Lg., zll. in Ä., Bzl. u. Chlf. (Daneben entstehen und finden sich in der Fraktion vom Kp.₇₀ unter 185° Methylphenylcarbinol und in der Fraktion vom Kp.₇₀ über 310° *symm. Triphenylbenzol* und zwei noch nicht aufgeklärte Verbb. vom F. 182, bezw. 145° .) Methyl-diphenylbenzol liefert bei der Oxydation mit Chromsäure oder Chromsäuremischung Benzoesäure und CO_2 , mit Salpetersäure (D. 1,075) bei $140-150^\circ$ (8 Stdn.) *symm. Diphenylbenzoesäure*, $C_{16}H_{14}O_2$ (II.). Farblose, prismatische Nadeln aus Bzl. oder A., F. 260° ; l. in h. A., Eg. u. Bzl. — $NaC_{16}H_{13}O_2 + 4H_2O$. Farblose Nadeln aus W., l. in k. W. und h. A., unl. in Natronlauge. — $KC_{16}H_{13}O_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Farblose Blättchen oder Nadeln, l. in k. W., ll. in A. Die Lsg. der Salze gibt mit Ba-, Hg-, Pb-, Cd- u. Cu-Salzen unl. Ndd. Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Kalk bei ca. 400° *m-Diphenylbenzol*, $C_{16}H_{14}$ (III.). Nadeln aus A., F. 87° , sl. in h., wl. in k. A. — *Tetrabrom-m-diphenylbenzol*, $C_{16}H_{10}Br_4$. Farblose Nadeln aus Lg., F. 186° . Die Diphenylbenzoesäure liefert bei Oxydation mit Chromsäureanhydrid oder Kaliumpermanganat hauptsächlich Benzoesäure, bei der Oxydation mit Chromsäuremischung *symm. Benzoltricarbonsäure*, $C_6H_5O_6$ (IV.). Farblose, prismatische Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus W. F. gegen 360° . — $Ag_3C_6H_5O_6$.

Symm. Methyl-di-p-chlor-diphenylbenzol, $C_{16}H_{14}Cl_2 = (ClC_6H_4)_2C_6H_5 \cdot CH_3$. Aus p-Chloracetophenon u. Natriumäthylat bei $130-140^\circ$ (7 Stdn.). Findet sich in der Fraktion vom Kp.₆₀ $250-340^\circ$. Farblose, kommaförmige Nadeln aus Ä. oder Lg., F. 175° ; ll. in h. Bzl. und Lg., wl. in h. A., Ä., Eg. Daneben entstehen bei dieser Reaktion folgende beiden Verbb.: *symm. Tri-p-trichlor-triphenylbenzol*, $C_{24}H_{15}Cl_3 = (ClC_6H_4)_3C_6H_5$. Findet sich in der Fraktion vom Kp.₆₀ $340-360^\circ$; gelbe Nadeln aus Lg., F. 235° ; swl. in h. Aceton, A. und Eg, zll. in Bzl. und Lg. — *Methyl-p-chlorphenylcarbinol*, $C_8H_9OCl = CH_3 \cdot CHO \cdot C_6H_4Cl$. Findet sich in der Fraktion vom Kp.₆₀ $100-250^\circ$. Farblose, bewegliche Fl., Kp.₁₁ $140-142^\circ$. Liefert mit Phenylisocyanat das *Phenylurethan des Methyl-p-chlorphenylcarbinols*, $C_{15}H_{14}O_2NCl = (CH_3)(Cl \cdot C_6H_4)CH \cdot OCONHC_6H_5$. Farblose Würfelchen aus Lg., F. 93° ; l. in k. Ä.,

Bzl., wl. in k. A. u. Lg. Das oben beschriebene Di-p-dichlordiphenylmethylbenzol liefert bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid p-Chlorbenzoesäure. — *Symm. Methyl-di-p-tolylbenzol*, $C_{21}H_{20}$ (V). Aus p-Methylacetophenon und Natriumäthylat bei 130—140°. Findet sich in der Fraktion vom Kp.₇₀ 199—318°. Prismatische Blättchen aus A., F. 117°; wl. in k. A. und Eg., l. in k. Bzl., Ä., PAe. u. Aceton. Daneben entsteht *Methyl-p-tolylcarbinol*, $CH_3 \cdot CHOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Findet sich in der Fraktion vom Kp.₇₀ unter 199°. Kp. 219°. Das Methyl-di-p-tolylbenzol liefert bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid p-Tolylsäure. (Gazz. chim. ital. 45. II. 251—75. 18/10. [7/7.] 1915. Sassari. Inst. f. Pharmazent. Chemie d. Univ.) POSNER.

Emil Baur und R. Orthner, *Über die Dynamik der Kohlensäureabspaltung aus organischen Verbindungen*. Es wird die Zers. des basischen Ferrioxalats von EDER in Ferroxalat und CO₂ bei Temp. zwischen 160 u. 200° messend verfolgt und dargetan, daß sie zu einem Gleichgewicht führt. Verss. zur Kondensation von Ferroxalat mit CO₂ zu Ferrioxalat haben negativen Erfolg. Die Gleichgewichtskonstante der Zers. der *Salicylsäure* in Phenol und CO₂ wird bestimmt; es ergibt sich bei 203° der Wert $2,7 \cdot 10^{-4}$. Die Synthese der *Salicylsäure* aus Phenol und CO₂ gelingt nicht. Der Dissoziationsdruck der bei der Zers. von Natriumsalicylat bei den Temp. 230 u. 220° auftretenden CO₂ wird bestimmt; es ergeben sich die Werte 183,5 mm (als Mittel zweier Beobachtungen) und 143 mm. Als Umkehrung der obigen Rk. wird versucht, durch Einw. von CO₂ auf das durch Zers. von Natriumsalicylat entstehende Phenolnatrium eine Rückbildung von *Salicylsäure* zu erhalten. Auch dieser Vers. ergibt wie die übrigen Kondensationsverss. ein negatives Resultat. (Ztschr. f. physik. Ch. 91. 75—102. 11/1. 1916. [10/8. 1915.] Zürich. Phys.-chem. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochschule.) BYK.

Heinrich Goldschmidt, *Die Leitfähigkeit der Säuren in absolutem und wasserhaltigem Alkohol. II. (Nach Versuchen von Max E. Feigl, Carl Görlitz, Haakon Høngen, Kristian Pohle, Jens Schjerve u. Olaf Udby.)* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 89. 129; C. 1915. I. 1301.) Die Dissoziation schwacher, in A. gelöster SS. wird durch Wasserzusätze bei allen unten angeführten SS. in gleicher Weise geändert. Bei 25° sind die Leitfähigkeiten für unendlich große Verdünnung λ_{∞} u. die Affinitätskonstanten k_0 die folgenden: *Salicylsäure* $k_0 = 2,2 \cdot 10^{-8}$, $\lambda_{\infty} = 86$; *Dichloroessigsäure* $k_0 = 5,2 \cdot 10^{-8}$, $\lambda_{\infty} = 94$; *Trichlorbuttersäure* $k_0 = 1,04 \cdot 10^{-7}$, $\lambda_{\infty} = 87$; *Trinitrobenzoesäure* $k_0 = 7,0 \cdot 10^{-7}$, $\lambda_{\infty} = 86,5$; *Trichloressigsäure* $k_0 = 1,5 \cdot 10^{-6}$, $\lambda_{\infty} = 88$; *Pikrinsäure* $k_0 = 1,75 \cdot 10^{-4}$, $\lambda_{\infty} = 93$. (Ztschr. f. physik. Ch. 91. 46 bis 74. 11/1. 1916. [Juli 1915.] Kristiania. Chem. Lab. d. Univ.) BYK.

John Gunning Moore Dunlop, *3,3-Dimethylpiperidin. 3,3-Dimethylpiperidin*, aus α, α -Dimethylglutarimid, Na und sd. Amylalkohol, Kp. 137°, stark alkalisch; $C_7H_{15}N \cdot HJ$, Krystalle, F. 200°, etwas zerfließlich; $C_7H_{15}N \cdot HAuCl_4$, Nadeln, F. 182°, wl. in k. W.; *Benzoylderivat*, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, Nadeln, F. 68 bis 69°, Kp.₁₅ 204°. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1712—13. Dezember [19/10.] 1915. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Physiologische Chemie.

Richard Willstätter, *Über Anthocyane*. Vortrag über den gegenwärtigen Stand der Forschung auf diesem Gebiete, gehalten in der Festsitzung der Deutschen Pharm. Gesellschaft am 6/11. 1915. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 25. 438—49) DÜSTERBEHN.

Richard Schander und Wilhelm Fischer, *Zur Physiologie von Phoma betae*. Vff. untersuchten die Ernährungsphysiologie des Pilzes, den Einfluß von Beizgiften usw., um auf Grund der erhaltenen Ergebnisse an eine Betrachtung aller die Entw. der *Zuckerrübe* betreffenden Fragen eingehen zu können. Ohne organ. Nährquelle erfolgt nur eine minimale Keimung. C-Quellen. Die optimale Traubenzuckerkonzentration für das Wachstum von *Phoma betae* liegt bei ca. 17%. Aber selbst bei 100% (100 g Glucose in 100 g Nährlg.) ist noch ein Wachstum zu konstatieren. Mit Rohrzucker wurde nur eine geringe Pilzernte erzielt, obwohl eine vollständige Inversion des Rohrzuckers stattfindet. Lävulose hat hohen Nährwert für den Pilz; sie kann es also nicht sein, die in Rohrzuckerkulturen das Wachstum des Pilzes verhindert. Rübenpreßsäfte waren als Nährstoff sehr geeignet; trotz der auch hier stattfindenden Inversion des Rohrzuckers wird der gebildete Invertzucker von dem Pilze verarbeitet. In den Rohrzuckerkulturen muß also ein wachstumshemmender Stoff vorhanden sein, der in den Kulturen in Rübenpreßsäften entweder weiter verarbeitet oder auf andere Weise unschädlich gemacht wird. Cellulose ließ nur schwaches Wachstum auftreten. Auf Stärkelsg. war die Entw. sehr gut. Auch Dextrin ist eine vorzügliche C-Quelle für den Pilz; es wird ohne weitere Zers. verbraucht. Glycerin ist für *Phoma betae* nur von untergeordneter Bedeutung. Bernstein-, Milch-, Äpfel-, Citronensäure usw. sind nicht in nennenswerter Weise in der Lage, dem Pilze als Nährstoff zu dienen. — N-Ernährung. Die N-freien Kulturen gedeihen am besten. Ein deutlicher Unterschied wurde zwischen Kulturen mit Nitrat-N und denen mit $\text{NH}_4\text{-N}$ beobachtet. Asparagin ist ein sehr mangelhafter Nährstoff für den Pilz, Pepton ist ziemlich indifferent. *Phoma betae* verwertet den N zum Aufbau seines Körpereiwisses am besten in Form der HNO_3 . Dieses Verhalten stimmt mit der Ggw. relativ großer Mengen von Nitraten in der Rübenwurzel gut überein. Im allgemeinen benötigt der Pilz zu seinem Wachstum nur sehr wenig N, den er aus der Luft zu entnehmen in der Lage ist. Das Optimum für die B. der Pykniden und für das Wachstum liegt bei 27—29°. Auch stärkste Kältegrade sind nicht in der Lage, den Pilz abzutöten. — Um über die Zweckmäßigkeit u. Anwendbarkeit von Beizgiften bei der Behandlung des Rübensamens gegen *Phoma betae* Aufschluß zu bekommen, wurden mehrere Verss. angestellt. CuSO_4 ist nicht einmal in 10%/ig. Lsg. imstande, den Pilz sicher zu vernichten. Die Schädlichkeitsgrenze des CuSO_4 für Rübensamen liegt dagegen niedriger. Gegen *Formalin* ist der Pilz äußerst widerstandsfähig. *Sublimat* ist als fungizides Mittel von vorzüglicher Wirkung. *Phenol* eignet sich nicht zur Bekämpfung des Pilzes. Sehr wirksam war ferner *Chinosol* und *Uspulun*. MnSO_4 wird in der n. Konzentration vertragen. ZnSO_4 : bei $\frac{1}{4}$ -n., Hemmung; $\frac{1}{1}$ -n., ziemlich kräftiges Wachstum. CuSO_4 : bei $\frac{1}{50}$ -n. Hemmung, bei $\frac{1}{4}$ -n. kein Wachstum. — CoSO_4 : bei $\frac{1}{300}$ -n. Hemmung, bei $\frac{1}{10}$ -n. kein Wachstum. NiSO_4 : bei $\frac{1}{300}$ -n. Hemmung, bei $\frac{1}{50}$ -n. ganz schwaches Wachstum. HgCl_2 : bei $\frac{1}{350}$ -n. Hemmung, noch bei $\frac{1}{50}$ -n. Wachstum. Chinosol wirkt noch bei der Verd. von $\frac{1}{10000}$ % absolut wachstumshindernd; schwaches Wachstum bei $\frac{1}{35000}$ %. *Chlorphenolquecksilber* ist in annähernd gleichem Maße giftig. *Uspulun*: $\frac{1}{5000}$ % verhindert das Wachstum, bei $\frac{1}{10000}$ % ist es schwach, bei $\frac{1}{35000}$ % normal. (Landw. Jahrb. 48. 717—38. 21/12. 1915. Abt. f. Pflanzenkrankh. Kaiser WILHELM-Inst. f. Landw. Bromberg.)

SCHÖNFELD.

L. van Itallie und J. A. van Toorenburg, *Bildung der Alkaloide in Papaver somniferum L. var. nigrum und das aus der Pflanze erhaltene Opium*. Die Samen von *Papaver somniferum* var. nigr. sind nicht ganz frei von Alkaloiden (vgl. VAN ITALLIE, KERBOSCH, Pharmaceutisch Weekblad 47. 1186; C. 1910. II. 1940); sie enthalten geringe Mengen Kodein und Morphin. In den Pflanzen können nach

ungefähr 2 Monaten amorphe Alkaloide, Kodein u. Morphin nachgewiesen werden. Die unreifen Früchte enthalten Narcein, Kodein und Morphin. Das aus *Papaver somniferum* var. *nigrum* gewonnene Opium enthält kein Narkotin, wohl aber Thebain und Narcein, neben Morphin, Kodein u. Papaverin. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 1601—6. 6/11. 1915. Pharm. Lab. Univ. Leyden.) SCHÖNFELD.

Walther Löb, *Untersuchungen über Enzyme. X. Versuche zur enzymatischen Synthese von Disacchariden.* (IX. Biochem. Ztschr. 69. 1; C. 1915. I. 1128.) Die von verschiedenen Forschern geäußerte Annahme, daß Rohrzucker in der Rübenwurzel aus Invertzucker gebildet werde, veranlaßte zu Verss., eine solche Synthese durch die in der Wurzel vorhandene Invertase herbeizuführen. Unter verschiedenen Bedingungen, die geeignet schienen, das Gleichgewicht der Enzymwirkung nach der synthetischen Seite zu verschieben, blieb das Ergebnis stets negativ, ebenso auch bei Verwendung von Invertasen der Hefe, des Pankreas und der Kefirknollen. Die oben erwähnte Annahme ist danach sehr unwahrscheinlich. (Biochem. Ztschr. 72. 392—415. 20/1. 1916. [20/11. 1915.] Berlin. Biochem. Abt. des VIRCHOW-Krankenhauses.) SPIEGEL.

Max Grüter, *Über die Zerstörung von Morphin und Morphinderivaten bei der Entwicklung von Hühnerembryonen.* Die Zerstörung der Alkaloide im Organismus ist nach den Arbeiten CLOETTAS (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 50. 451; C. 1904. I. 393) im wesentlichen an Oxydationsvorgänge gebunden. Weiteren Aufschluß über die Art der Zerstörung suchte Vf. zu erlangen, indem er ähnlich wie FÉRE (vgl. C. r. Soc. biol. 1894—1899) Alkaloide — Morphin, Kodein, Heroin — in befruchtete und bebrütete Hühnereier injizierte. Während dieser aber die Wrkg. der Gifte auf den Embryo untersuchte, prüfte Vf. den Einfluß der Entw. des Embryos auf die Zerstörung der Alkaloide. Wenn die Dosis von ca. 0,02 g nicht überschritten wird, und wenn die Injektion erst nach dem 6. Tage nach der Bebrütung erfolgt, zeigten die nach 21—24 Tagen dem Brutschrank entnommenen Eier zum Teil völlige Entw., zum Teil war die Entw. nur bis zur Hälfte gelangt, und dann der Tod eingetreten. Ist der Embryo völlig entwickelt, so ist Heroin immer ganz zerstört, Morphin zwischen 50—100%, Kodein bleibt quantitativ erhalten. Die Embryonen verhalten sich also in bezug auf den Abbau der Alkaloide gleich wie erwachsene Individuen bei chemischer Vergiftung. Bei teilweisem oder ganzem O₂-Entzug (Lacküberzug) findet kein Abbau von Heroin oder Morphin statt. Bei vermehrter O₂-Zufuhr besteht in bezug auf Alkaloidzersetzung kein wesentlicher Unterschied gegenüber der Bebrütung bei normalen Verhältnissen, doch ist die Oxydation des Morphins vollständiger. Bei nur halber Entw. des Embryos finden sich sämtliche Alkaloide quantitativ wieder. Daraus folgt, daß es einer gewissen Entwicklungsstufe bedarf, um die beiden Alkaloide zu zerstören. Die große Resistenz des Kodeins und Dionins ist bedingt durch die Veresterung der Phenolhydroxyle. Beim Heroin werden die Acetylgruppen offenbar leicht abgespalten. Günstig für den oxydativen Abbau erweist sich beim Heroin auch die größere Löslichkeit in W. und Öl: 100 ccm W. lösen 0,0922—0,0923 g Heroin basicum.

Zum Nachweis der unzerstörten Alkaloide in den bebrüteten Eiern wurden diese samt Embryo mit Quarzsand fein zerrieben, der Brei mit W. auf ca. 2 l verdünnt, mit (NH₄)₂SO₄ + Eg. koaguliert, filtriert u. ausgewaschen, die Filtrate auf ca. 50° konz., mit NH₃ neutralisiert und mit basischem Pb-Acetat gefällt, der Pb-Nd. abgetrennt, das Filtrat von Pb mit H₂S befreit, bis zum Sirup konz. u. dieser mit A. erschöpft. Die alkoh. Auszüge wurden bis ca. 30 ccm eingeeengt und mit P.Ae. von einigen flockigen Verunreinigungen befreit. Schließlich wurden die

Alkaloide mit einem Gemisch aus 2 Tln. Isobutylalkohol und 3 Tln. Chlf. ausgeschüttelt und aus dieser Lsg. mit HCl oder H_3PO_4 -saurem W. extrahiert. Zur genauen Best. wurden die wss., alkaloidhaltigen Lsgg. in kleinen Schälchen eingedunstet und mit FRÖHDES oder MARQUIS Reagens versetzt. Letzteres gibt mit $\frac{1}{100}$ mg Kodein noch eine deutliche Blauviolettffärbung, ersteres mit $\frac{1}{100}$ mg Morphin oder Heroin eine deutliche Violettffärbung, während $\frac{1}{200}$ mg nur noch eine eben wahrnehmbare Farbtönung geben. Wurden die zu analysierenden Lsgg. so lange verdünnt bis 1 ccm $\frac{1}{100}$ mg entspricht, so ließ sich der Gehalt annähernd berechnen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 79. 337—60. 11/1. Zürich. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. V. Mc Collum und Marguerite Davis, *Die Natur der diätetischen Unzulänglichkeit des Reises.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 21. 179. 615; C. 1915. II. 668. 846.) Es wurde das Wachstum von Ratten beobachtet, denen Nährmischungen verfüttert wurden, die als Hauptbestandteil polierten Reis enthielten; Kontrolltiere erhielten Nährmischungen, in denen der polierte Reis durch unpolierten Reis, die beim Polieren des Reises sich ergebenden Abfälle oder andere Nährsubstanzen ersetzt war. Die Verss. lehren, daß ein Gemisch aus poliertem Reis, gereinigten Proteinen, wachstumsfördernden Fetten u. Salzmischungen zweckmäßiger Zus. noch keine das Wachstum ermöglichende Nahrung bildet. Zu normaler Ernährung während des Wachstums sind allem Anschein nach zwei Arten unbekannter akzessorischer Substanzen erforderlich, nämlich fettlösliche Substanzen, welche die Fette bei deren Isolierung aus gewissen Nährstoffen begleiten, und außerdem noch eine Klasse von Substanzen, die in Fetten unl., aber wasser- und alkohollöslich sind. (Journ. of Biol. Chem. 23. 181—230. Nov. 1915. Madison. University of Wisconsin.) HENLE.

E. V. Mc Collum und Marguerite Davis, *Die wesentlichen Faktoren in der Nahrung während des Wachstums.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 20. 641; C. 1915. II. 667.) Es werden Fütterungsverss. an Ratten beschrieben, denen Nährmischungen verabreicht wurden, die außerordentlich sorgfältig gereinigtes Casein enthielten. Die Verss. bestätigen die im vorsteh. Ref. angegebenen Ergebnisse. (Journ. of Biol. Chem. 23. 231—46. Nov. 1915. Madison. University of Wisconsin.) HENLE.

E. V. Mc Collum und Marguerite Davis, *Die Ursache der verminderten Nährkraft von erhitzter Milch.* Fütterungsverss. an Ratten, denen Nährmischungen verabreicht wurden, welche erhitzte u. nicht erhitzte Milchpräparate enthielten, haben ergeben, daß Milchpulver durch Erhitzen seiner wachstumsfördernden Eigenschaften beraubt wird, und daß der Bestandteil der Milch, welcher durch das Erhitzen in seiner Nährkraft beeinträchtigt wird, das Casein ist. (Journ. of Biol. Chem. 23. 247—54. Nov. 1915. Madison. University of Wisconsin.) HENLE.

Boruttau, *Über Vitamine und Ergänzungsnährstoffe.* Vf. zeigt insbesondere an der Beri-Beri-Krankheit den hohen Wert der Ergänzungsnährstoffe (Vitamine) für den Aufbau u. die Unterhaltung des tierischen Organismus. Er warnt davor, bei Nährmitteln, die besonderen Zwecken dienen sollen, die bei Nervenkrankheiten, gegen besondere Nährschäden der Säuglinge, zur Verproviantierung von Expeditionen in ferne Länder verwendet werden sollen, den Begriff Ergänzungsnährstoffe als Schlagwort zu wählen, empfiehlt vielmehr, durch die chemische Forschung, das Tierexperiment und die klinische Erfahrung darauf hinzuwirken, daß immer das gerade Fehlende ergänzt werden kann. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 25. 468—86. [9/12.* 1915.] Berlin-Grunewald.) DÜSTERBEHN.

Julius Stoklasa, *Entspricht die jetzige Broterzeugung den modernen biochemischen Forschungen der menschlichen Ernährung?* Die aufgeworfene Frage wird unter ausführlicher Begründung verneint. Es ist zu erstreben, daß für die Herst. des Brotes stark ausgemahlene, d. h. kleiehaltige Mehle verwandt werden. Einen großen Fortschritt in der Reform unserer Getreideverwertung, bezw. Broterzeugung, stellt das nach dem FINKLERSchen Verf. hergestellte *Finalmehl* dar. Dasselbe enthält in der Trockensubstanz 16—17% Rohproteinstoffe, in welchen 15,72—16,1% Reinprotein vorhanden sind. An verdaulicher Stickstoffsubstanz wurden 15,75% gefunden. Außerdem enthält es 50,28% Stärke; 1,22% Glucose; 5,06% Fett; 1,28% Phytin, etwas Lecithin und 9—10% Reinasche. Von der Gesamtphosphorsäure waren 16,9% in mineralischer Form vorhanden; 1,52% als Lecithin; 18,3% als Phytin u. 63,7% in Form von Nucleoalbuminen. Ferner wurden folgende Enzyme festgestellt: Polysaccharide spaltende Enzyme, glucolytische Enzyme, fettspaltende Enzyme, eiweißspaltende Enzyme, Peroxydasen und Katalase. Schließlich werden die Ergebnisse von vergleichenden Unterss. mitgeteilt, die sich auf reines Roggenbrot, auf Brot aus 80% Roggenmehl und 20% Finalmehl und auf Brot aus 70% Roggenmehl und 30% Finalmehl erstreckten (vgl. Chem.-Ztg. 39. 274; C. 1915. II. 1304). (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 75—77. 20/1. Prag. Chem.-physiol. Versuchstation an d. K. K. Böhm. Techn. Hochschule.)

BORINSKI.

Walther Hausmann und Ernst Mayerhofer, *Über den hemmenden Einfluß des Quarzlampeulichtes auf die Blutgerinnung.* Durch Zusatz von konz. NaCl-Lsg. oder Oxalat ungerinnbar gemachtes Blut gerann nach Bestrahlung mit Quarzquecksilberlampeulicht auch auf Zusatz von W. nicht, bezw. auf den von CaCl₂ erheblich langsamer als sonst. Bei dem Kochsalzplasma konnte ferner durch Zusatz von W. bereits eingeleitete Gerinnung durch die Bestrahlung merklich verzögert werden. (Biochem. Ztschr. 72. 379—82. 20/1. 1916. [1/11. 1915.] Wien. Prosektur u. int. Abt. des K. K. Wilhelminenspitals.)

SPIEGEL.

E. Feer, *Grünfärbung von Frauenmilch nach Genuß von Tierleber.* Regelmäßig nach Genuß von gebratener Kalbs- und Rindsleber beobachtete grünliche Färbung der Milch, schon nach wenigen Stunden sind sich einstellend, nach ca. 16 Stdn. verschwunden, dürfte durch ein Derivat des Gallenfarbstoffs bedingt sein, bei dem aber die gewöhnlichen Mittel zum Nachweis von solchem versagen. (Biochem. Ztschr. 72. 378. 20/1. 1916. [23/10. 1915.] Univ.-Kinderklinik.)

SPIEGEL.

E. Anderes und M. Cloetta, *Eine weitere Methode zur Prüfung der Lungenzirkulation.* Die früher (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 407) beschriebene Methode, mit welcher durch Druckmessungen in der Carotis und Pulmonalis und gleichzeitige plethysmographische Messungen Aufschluß über die Lungenzirkulation erhalten wurde, wird ergänzt und kontrolliert durch eine Vorrichtung, welche gestattet, mit diesen Messungen Änderungen in der O₂-Resorption der Lunge festzustellen. Die O₂-Resorption ist von der Zirkulationsgröße in der Lunge abhängig und stellt somit neben den Druckmessungen einen weiteren Indicator für die Durchblutung der Lunge dar. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 79. 291—300. 11/1. Zürich. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

E. Anderes und M. Cloetta, *Der Beweis für die Kontraktilität der Lungengefäße und die Beziehung zwischen Lungendurchblutung und O₂-Resorption.* Mit der im vorst. Ref. beschriebenen Methode wird festgestellt, daß β -Imidazolyl- α -thylamin die Lungengefäße, im Gegensatz zu den Gefäßen des großen Kreislaufs, stark kontrahiert. Infolge dieser geringen Durchblutung nimmt die O₂-Resorption

in den Alveolen rapide ab. Eine Verkleinerung des Lungenvolumens durch Kontraktion der Bronchialmuskeln ist weder bei dieser Substanz, noch bei Pilocarpin oder Muscarin festzustellen. Die beiden letzteren verringern ebenfalls die O_2 -Resorption der Lunge, aber nur infolge der Verschlechterung der Zirkulation dasselbst durch Verlangsamung des Herzschlags ohne Einw. auf die Gefäße. — Bei *Adrenalin* läßt sich keine Verengerung der Lungengefäße nachweisen; sie scheinen also auch hier, wie bei Imido, in umgekehrter Weise zu reagieren gegenüber den Gefäßen des großen Kreislaufs. Dagegen wird durch die bessere Durchblutung der Lunge die O_2 -Resorption bedeutend gefördert. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 79. 301—17. 11/1. Zürich. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

W. Kerp, Franz Schröder und B. Pfyl, *Chemische Untersuchungen zur Beurteilung des Strohmehl als Futter- und Nahrungsmittel*. Eine experimentelle Nachprüfung der FRIEDENTHALSchen (Die Nährwerterschließung in Heu u. Stroh und Pflanzenteilen aller Art, Leipzig 1915, REICHENBACHsche Verlagsbuchhandlung) Angaben über das Strohmehl und seine Verwendbarkeit als Nahrungs- u. Futtermittel. Es wurden vergleichende Verss. ausgeführt, die zur Ermittlung der ll. Anteile von grob zerkleinertem Stroh einerseits und von Strohmehl andererseits dienen sollten. Die untersuchten Strohart, Hafer-, Roggen-, Weizen- u. Gerstestroh, zeigten nur geringe Unterschiede im Gehalt an ll. Stoffen. Die besten Ergebnisse wurden mit Haferstroh erhalten. Der Grad der Zerkleinerung war ohne jeden praktischen Einfluß auf die Menge der Stoffe, welche unter Bedingungen, wie sie bei der Verdauung anzunehmen sind, in Lsg. gehen. Die Menge der gelösten Stoffe betrug im Höchstfalle 10% der angewendeten Strohmenge; mindestens ein Drittel davon bestand aus Mineralstoffen. Als Lösungsmittel wurden W., verd. HCl, verd. Natriumbicarbonatlsg. u. Malzauszug angewandt. Stärke oder sonstige Kohlenhydrate, welche durch Diastase in Zucker übergeführt werden, waren in den Strohmehlen nicht vorhanden. Die Menge der N-Verbb. und der in Ä. ll. Stoffe des Strohes war gering u. bestand nur zum Teil aus Eiweiß u. Fett. Die Menge der in W. l. Stickstoffverbb. betrug höchstens 1%. Die Menge der Rohfaser betrug $\frac{1}{3}$ bis die Hälfte des Strohes. Die Menge der stickstofffreien Extraktstoffe schwankte zwischen 30 und 40%. Sie bestanden etwa zur Hälfte aus unl. und unverdaulichen Pentosanen. Von wertvollen Kohlenhydraten waren Dextrin u. Stärke nicht, Zucker höchstens 1% vorhanden. Der Rest der N-freien Extraktstoffe bestand aus organischenSS. u. deren Salzen, nicht näher charakterisierten Stoffen, die jedoch mit Malzauszug nicht in Zucker übergeführt werden konnten, Farb- und Bitterstoffen. — Auf Grund der Untersuchungsergebnisse ist das Stroh nur als ein für Widerkäufer brauchbares Nahrungsmittel anzusehen, für die Ernährung der übrigen Nutztiere und der Menschen ist es wertlos. Dasselbe gilt für Strohmehl. Für die Ernährung der Wiederkäufer ist die Herst. von Strohmehl zwecklos, weil sie Strohhäcksel in demselben Maße ausnutzen wie Strohmehl. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 50. 232—62. [Juli.] Dezember 1915. Berlin.) BORINSKI.

Luciano Pignorini, *Über den Mechanismus der Bildung und über die biologische Bedeutung der Kokons. Beobachtungen und Versuche*. Die Verss. bestätigen die früher (S. 169) geäußerte Hypothese, daß die B. der Seide nicht die Sekretion eines zum Schutz der Raupe notwendigen Materials bedeutet, sondern vielmehr die Exkretion toxogener Prodd. erstrebt. Wenn man die Seidenraupen etwa 10 Tage vor dem Ausschlüpfen aus den Kokons entfernt, so findet trotzdem eine normale Entw. der Schmetterlinge statt. Selbst wenn man durch Züchtung der Raupen in geeigneten Glasgefäßen eine Verpuppung von vornherein unmöglich macht, so daß die Raupen frei u. unbedeckt bleiben, wird deren Metamorphose nicht beeinflusst.

Die B. von Kokons ist danach keine notwendige Bedingung für die Entw. der Raupe zum Schmetterling. (Arch. d. Farmacol. sperim. 20. 303—36. 1/10. 1915. Padua. Kgl. Station f. exper. Seidenbau.) GUGGENHEIM.

Julius Schütz, *Zur Kenntnis der Wirkung des Magnesiums auf die Körpertemperatur.* Während der durch Magnesiumsalze bewirkten Narkose erfährt die Körpertemp. eine tiefe Senkung. Diese Temperatursenkung ist keine Folge der Allgemeinarkose, sondern primärer Natur. Sie tritt bei schlafmachenden Dosen ein, bevor das Tier völlig narkotisiert ist, sie überdauert die Narkose- und Lähmungssymptome u. erfolgt auch schon bei Mengen, die keine erkennbaren Narkose-symptome hervorrufen. Ca-Salze, welche die narkotische Wrkg. der Mg-Salze aufheben, verhindern die temperatursenkende Wrkg. nicht, sie verstärken diese im Gegenteil in manchen Fällen. Die erregende Wrkg. des Tetrahydronaphthylamins auf das Wärmezentrum wird durch die lähmende Mg-Wrkg. aufgehoben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 79. 285—90. 11/1. Wien. Pharmakol. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Franklin Kidd, *Der kontrollierende Einfluß von Kohlenstoffdioxyd.* III. Teil: *Der verzögernde Einfluß von Kohlenstoffdioxyd auf die Atmung.* In den beiden ersten Teilen (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 87. 408. 609) wurde dargelegt, daß der in der Natur häufige Ruhezustand feuchter Samen primär eine Phase von Autonarkose unter Wrkg. des selbsterzeugten CO_2 ist, daß dieses im Pflanzenprotoplasma Verzögerung und Aufhebung der n. Tätigkeit unter Bedingungen erzeugt, die sonst dem Wachstum durchaus günstig sind, u. daß hierin Analogie mit dem Schlafzustand des unbefruchteten Eis besteht. Der hindernde Einfluß des CO_2 könnte das indirekte Ergebnis einer Einw. auf den physikalischen Zustand des Protoplasmas oder das einer direkten chemischen Einw. unter Änderung irgend einer Phase des Stoffwechsels sein. Daß ein Effekt der zweiten Art zum mindesten beteiligt ist, zeigen Verss., die einen verzögernden Einfluß des CO_2 auf die Atmung erkennen lassen. Diese Verss., an Samen und Blättern ausgeführt, ergaben eine Verminderung der anaeroben B. von CO_2 durch CO_2 -Gehalt der umgebenden Atmosphäre, die bei den benutzten Temp. ($12,5$ — $25,5^\circ$) und Atmosphärendruck bis zu einem Gehalt von 50% CO_2 der Quadratwurzel dieses Gehaltes proportional ist, bei größerem Gehalt nicht mehr so ausgesprochen zunimmt. Eine dauernde Veränderung ist damit nicht verbunden, denn alsbald nach Beseitigung der hindernden CO_2 -Konzentration ist die B. wieder normal. Die Hinderung macht sich auch bei aerober Atmung in Ggw. von O_2 geltend; wird der Zutritt von O_2 behindert, so daß ein gewisser Grad von anaerober CO_2 -B. eintritt, dann hindert CO_2 die Oxydation nicht, während sonst die Herabsetzung der Atmung sowohl an der B. von CO_2 als an dem Verbrauch von O_2 gemessen werden kann. Das Verhältnis zwischen CO_2 -Konzentration u. Herabsetzung der aeroben Atmung ist das gleiche, wie für die anaerobe. Es müssen anaerobe u. aerobe B. von CO_2 bei n. Atmung genetisch verbunden sein, wobei der Umfang des anaeroben Prozesses als begrenzender Faktor wirkt. Von den BLACHMANSchen Atmungstypen ist es nur der fluktuierende, der dem verzögernden Einfluß von CO_2 unterliegt. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 89. 136—56. 1/1. 1916. [26/8. 1915]. Cambridge. ST. JOHNS College.) SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Joel Conn, *Nährböden zum Gebrauch bei dem Plattenverfahren zur Zählung von Bodenbakterien.* Ein völlig befriedigender Nährboden müßte 1. der größtmöglichen Zahl von Bodenbakterien das Wachstum gestatten, 2. die Kolonien ver-

schiedener Bakterientypen möglichst scharf unterscheiden lassen (nicht nötig, wenn nur die Zählung beabsichtigt ist), 3. bestimmte chemische Zus. haben. Da kein Nährboden allen Ansprüchen genügt, gibt Vf. zwei solche an, die sich ergänzen: A. Bodenextraktgelatine; 100 g Bodenextrakt, gewonnen durch $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen von Boden mit dem gleichen Gewicht dest. W., 900 g dest. W., 120 g Gelatine, 1 g Dextrose. — B. Asparaginatagar; 1000 g dest. W., 12 g Agar, 1 g asparaginsäures Na, 1 g Dextrose, 0,2 g $MgSO_4$, 1,5 g $(NH_4)_2H_2PO_4$, 0,1 g $CaCl_2$, 0,1 g KCl, Spur $FeCl_3$. — Beide werden in ihrer Leistungsfähigkeit bei einer Anzahl Böden verschiedener Typen verglichen mit FISCHERS Bodenextraktagar, LIPMAN u. BROWNS „synthetischem Agar“, BROWNS Albuminagar, TEMPLES Peptonagar, deren Zus. gleichfalls angegeben wird.

Der Nährboden A ist vornehmlich zu empfehlen, wenn die Plattenmethode als Vorstudium für qualitative Prüfung der Bodenbakterien dienen soll, da die von verschiedenen Typen darauf gebildeten Kolonien im Aussehen gut unterscheidbar sind, auch reichlich mehr Kolonien angehen, als auf den anderen Nährböden. Er entspricht nur nicht der Forderung 3 und ist daher für quantitative vergleichende Unterss. weniger geeignet. Übrigens ist der Bodenextrakt dabei nicht unbedingt erforderlich; es wurden praktisch ebenso gute Ergebnisse bei Ersatz durch Leitungswasser und nur unwesentlich schlechtere bei Ersatz durch dest. W. erhalten.

Hauptvorteil von B ist, daß er außer dem Agar selbst keine Substanz von unbestimmter Zus. enthält, daher für vergleichende Unterss. von verschiedenen Forschern und an verschiedenen Orten sich eignet. Dieser Vorteil fehlt bei den anderen zum Vergleich herangezogenen Nährböden, von denen auch keiner für qualitative Unterss. so gut ist wie A; doch gestatten alle, mit Ausnahme des FISCHERSchen, wenigstens einige Unterschiede im Aussehen verschiedener Bakterienarten. Übrigens geben alle Agarnährböden bei gleicher Technik der Incubation quantitativ sehr naheliegende Ergebnisse. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 44. 719—34. 12/1. Geneva, N. Y., U. S. A. New York Agricultural Experiment Station.) SPIEGEL.

Arminius Ban, *Zur Kenntnis der Carboxylase*. (Vgl. Wechschr. f. Brauerei 32. 189; C. 1915. II. 424.) Neuere Verss. ergaben, daß Bier Carboxylase nicht enthält. Aus der lebenden unverletzten Hefezelle diffundiert die Carboxylase nicht in die umgebende Fl. (Wechschr. f. Brauerei 32. 405—6. 4/12. 1915.) SCHÖNFELD.

Carl Neuberg und Erwin Schwenk, *Über das Verhalten des einfachsten Zuckers zu Hefe*. Der Glykolaldehyd wird durch Hefe zu Äthylenglykol reduziert; es gelang, dieses zu etwa 30% der Theorie durch Dest. im Vakuum rein darzustellen und durch Rückoxydation zu Glykolaldehyd zu identifizieren (vgl. Vf., Biochem. Ztschr. 71. 114; C. 1915. II. 910). Es wurden 10,1 g nach PAENAS und BAER (Biochem. Ztschr. 41. 386; C. 1912. II. 623) hergestellter Glykolaldehyd zu einem lebhaft gärenden Ansatz von 250 g Rohrzucker, 250 g Oberhefe Rasse XII und 2500 ccm Leitungswasser zugesetzt; durch Ergänzung des Zuckers, der Hefe und des W. wurde die Gärung 72 Stdn. in Gang gehalten (tagsüber bei 37°). Dann wurde filtriert, am 8-Kugelbirektificator eingeengt und der Rückstand nach wiederholter Behandlung mit A. im Vakuum von 10—11 mm destilliert. Der zwischen 90 und 100° (der Hauptteil ging bei 94,5° über) übergehende Anteil betrug 3 g. 1 g davon wurde mit im ganzen 6 ccm 15%ig. H_2O_2 unter Zusatz eines Körnchens Ferrosulfat u. einiger Tropfen verd. H_2SO_4 oxydiert u. der gebildete Glykolaldehyd als p-Nitrophenylosazon (vgl. WOHL u. NEUBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3107; C. 1900. II. 1197) nachgewiesen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1916. 1—4. Jan. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.) RÜHLE.

F. Boas, *Mykologische Notizen*. I. Zur Morphologie und Physiologie des *Penicillium Schneggii*. In mehrere Monate alten Kulturen in Würze und Dextrose bildeten sich sekundäre Coremien in abenteuerlichsten Formen, schließlich zu baumartigen Verzweigungen von 2 cm Höhe auswachsend, größtenteils steril, aber bei Überimpfung auf Dextroselsg. bis zur zweiten Generation vererbbar. Auf Holz findet sich sehr reiche, auf Gipsblöcken mit verschiedenen günstigen Nährsgg. viel geringere Coremienbildung, die auf Hefewassergelatine, also bei einseitiger N-Nahrung, fast völlig unterdrückt wird. — Bei Züchtung der vorliegenden Art auf Würze mit $\frac{1}{40}$ -n. H_2SO_4 bildete sich nach ca. 14 Tagen ein intensiver, sehr angenehmer Estergeruch aus, nie bei anderen *Penicillium*arten.

II. Die Coremien von *Penicillium expansum* (Link) Thom, die eingehend beschrieben werden, werden durch stärkere Gaben von NaCl sehr geschädigt und treten gleichfalls auf Hefewassergelatine nicht auf.

III. Brenztraubensäure als C-Quelle für Pilze und Hefen. Es wurden Lsgg. mit je 0,1 g Brenztraubensäure, etwa zur Hälfte mit K_2CO_3 abgestumpft, oder mit der gleichen Menge ihres K-Salzes verwendet, denen an Nährsalzen KNO_3 , KH_2PO_4 und $MgSO_4$ zugegeben wurden. Die Verss. wurden bei 25° angestellt. In den alkal. Lsgg. des K-Salzes kamen nur *Willia anomala* und 6 Stämme von *Cladosporium* zu guter Entw., namentlich wuchs die erste rasch, aber ohne Ausbildung des charakteristischen Estergeruches. Sporen bildeten sich in den älteren Kulturen nur spärlich. In den sauren Lsgg. kamen dagegen fast alle geprüften Organismen, wenn auch teilweise langsam, zu völliger Entw. Prüfung auf Aldehyd mit fuchsinachweifiger S. gab vielfach positives Ergebnis.

IV. Phlorrhizin als C-Quelle für Pilze und Hefen. Das Glucosid zeigte sich in Aufschwemmung, bezw. Lsg. von 1% mit KNO_3 und den üblichen Nährsalzen für eine ganze Anzahl von Organismen als ziemlich gute C-Quelle. Von Spaltprodd. konnten in den Kulturen Dextrose und Phloroglucin nachgewiesen werden, in denen von *Willia anomala* eine als schwach rötlicher, drusiger, sphärokrystallinischer Nd. sich abscheidende S. (nicht Phloretinsäure). *Mucor* wächst schlecht. Eine zur Gruppe *Acaulium* gehörige besondere Art *Penicillium* färbt die Fl. intensiv gelb, während sie durch andere Arten allmählich gelblich-braunrot bis ziegelrot wird. Vf. ist der Meinung, daß diese Gruppe tatsächlich mit *Penicillium* nichts zu tun hat. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 44. 695 bis 701. 12/1. Gärungsphysiolog. Lab. d. Akademie Weihenstephan.) SPIEGEL.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

S. Henry Ayers und W. T. Johnson jr., *Das Pasteurisieren von Milch in Flaschen und das Einfüllen in Flaschen heißer, im ganzen pasteurisierter Milch*. Diese beiden Verff. sollten durch Laboratoriumsversuche miteinander verglichen werden; insbesondere sollten die Verminderung der Keimzahl bei beiden Verss. festgestellt, beide Verff. technisch durchgearbeitet u. vorläufige Angaben über das Kühlen der in Flaschen abgefaßten Milch durch Luft geboten werden. Die umfassenden Verss. werden hinsichtlich Ausführung und Ergebnissen eingehend erörtert und durch Abbildungen, Tabellen und graphische Darst. der Ergebnisse veranschaulicht. Es ergibt sich, daß nach beiderlei Verff. eine befriedigende Verminderung der Keimzahl erreicht werden kann; es ist erforderlich, daß die Flaschen vor dem Einfüllen der Milch während 2 Minuten mit Dampf behandelt werden. Das Pasteurisieren geschah während $\frac{1}{2}$ Stde. bei 65°. Die Abnahme der Zahl der Bakterien in 1 ccm betrug im Mittel mehrerer Verss. bei dem erstgenannten Verf. 95,48%, beim zweiten 97,46%. Geschieht das Abkühlen der Milch von 65 auf

10° innerhalb 5 Stdn., so findet wahrscheinlich keine größere Entw. der Bakterien statt, als wenn das Abkühlen schnell geschieht. Das Abkühlen kann auch in einem Strome k. Luft erfolgen, erfordert aber mehrere Stunden. (U. S. Dep. of Agriculture. Bulletin Nr. 240. 1—27. 13/7. 1915. Bureau of Animal Industry. Sep. von AYERS. 6/12. 1915.) RÜHLE.

E. Hinks, *Die Beständigkeit von Wasserstoffsperoxyd in Milch*. Die Bestimmung des H_2O_2 geschah nach dem jodometrischen Verfahren von KONIG (vergl. REVIS, *The Analyst* 35. 359). Es zeigte sich, daß H_2O_2 anfänglich schnell zersetzt wurde, daß sich die Zersetzungsgeschwindigkeit allmählich verlangsamte, und daß sich das unzersetzt gebliebene H_2O_2 sehr lange hielt, wenn genügend davon vorhanden war, um der ersten schnellen Zers. zu widerstehen. Die Einw. der katalytischen Aktivität der Milch auf H_2O_2 wurde an drei Proben derselben Milch gezeigt, von denen die erste Probe (A.) unmittelbar nach dem Melken und Köhlen, die zweite (B.) nach 24 Stdn. und die dritte (C.) 3 Tage danach mit H_2O_2 versetzt worden war. In der dritten Probe war nach 1 Stde. kein H_2O_2 mehr vorhanden. Bei den beiden anderen wurde gefunden (im Auszuge) in % H_2O_2 :

	A.	B.
Zugesetzte Menge	0,200 *)	0,197 *)
Vorhanden nach 1 Stunde	0,158	0,146
„ „ 1 Tag	0,100	0,100
„ „ 3 Wochen	0,087	0,099
„ „ 15 „	0,088	0,098
„ „ 39 „	0,079	0,084
„ „ 87 „	0,070	0,087

*) Die dritten Dezimalstellen aller Werte sind nicht mehr als genau anzusehen.

Wie zu erwarten war, ist also das Alter der Milch von wesentlicher Einw. auf das Verhalten der Milch gegen H_2O_2 . Weitere Verss., die bei 17, 27 und 37° angestellt wurden, ergaben, daß höhere Temp. die Beständigkeit des H_2O_2 steigert. — Die Peroxydasereaktionen. Zum Nachweise von H_2O_2 in Milch wurden die Rkk. mit *o*-Methylaminophenylsulfat („Ortol“), *Benzidin* und *p*-Phenylendiamin verwendet. Sie beruhen auf der gleichzeitigen Ggw. von H_2O_2 und einer Peroxydase in der Milch. Da H_2O_2 z. B. Katalase zerstört, so kann eine negative Rk. nicht allein auf die Abwesenheit von H_2O_2 zurückgeführt werden, sondern auch auf die Abwesenheit einer Peroxydase, die entweder durch vorheriges Erhitzen der Milch oder durch die Wrkg. des H_2O_2 zers. worden ist. Deshalb ist es nötig, wenn auf H_2O_2 geprüft werden soll, der zu prüfenden Milch etwas frische Milch zuzusetzen. Andererseits muß, wenn die genannten Rkk. zur Prüfung einer Erhitzung der Milch verwendet werden sollen, mit der Möglichkeit eines Zusatzes von H_2O_2 gerechnet werden, da unter gewissen Umständen mit H_2O_2 versetzte Milch u. erhitzte Milch in gleicher Weise reagieren. Die Annahme LA WALLS (*The Analyst* 34. 160; *Amer. Journ. Pharm.* 81. 57; C. 1909. I. 1355), daß die drei Rkk. an das V. verschiedener Enzyme gebunden seien, konnte nicht bestätigt werden. (*The Analyst* 40. 482—91. Dezember. [3/11.*] 1915.) RÜHLE.

E. Richards Bolton und Cecil Revis, *Neue Fortschritte in der Erkenntnis der Zusammensetzung und in der Untersuchung von Speisefetten und -ölen*. Zusammenfassender Bericht über neue Arbeiten aus den letzten Jahren 1912—1915 auf genanntem Gebiete. (*The Analyst* 40. 494—503. Dezember 1915.) RÜHLE.

Theodor Paul, *Physikalische Chemie der Lebensmittel. II. Die Entsäuerung des Weines mit kohlen-saurem Kalk (Chaptalisieren). Ein Beitrag zur Kenntnis der Weinsäure und ihrer Salze.* (I. Abh. vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 21. 80; C. 1915. I. 1334.) Da der Säuregrad eines Weines identisch mit seinem Gehalt an Wasserstoffionen ist, so bezweckt die Entsäuerung mit CaCO_3 eine Verminderung der

H^+ -Ionen. Dabei spielt das chemische Gleichgewicht zwischen neutralem Calciumtartrat und Weinsäure, sowie zwischen CaCO_3 und Weinsäure eine wesentliche Rolle. Die Gültigkeit der für diese Gleichgewichte aufgestellten Gesetzmäßigkeiten und Gleichungen wurde, soweit der Säuregrad in Frage kommt, durch das Experiment bestätigt. In 1 kg (Liter) CO_2 -freiem W. von $+18^\circ$ lösen sich $0,3802 \text{ g} = 0,001462 \text{ g-Mol}$ neutrales Calciumtartrat ($\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$). In CO_2 -haltigem W. ist das Salz erheblich löslicher. Schon der geringe CO_2 -Gehalt des gewöhnlichen destillierten W. erhöht die Löslichkeit merklich. Die äquivalente Leitfähigkeit des neutralen Calciumtartrats, sowie des Dinatrium- und Dikaliumtartrats läßt sich bis zu sehr hohen Verdünnungen ($v = 40000 \text{ l/g Äq.}$) befriedigend durch die

Formel: $\Lambda_0 - \Lambda = P \cdot \sqrt[3]{1000 \eta}$ darstellen. Für die Vermutung, daß bei den Tartraten der Erdalkalimetalle die Berechnung des chemischen Gleichgewichts durch das Auftreten komplexer Stoffe gestört werden könnte, haben sich keine Anhaltspunkte ergeben. Die Wanderungsgeschwindigkeit des sekundären Weinsäureions ($\frac{1}{2} \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6''$) beträgt bei $+18^\circ$ 55,6. Der aus der Löslichkeitsverminderung des neutralen Calciumtartrats in wss. CaCl_2 - und Dikaliumtartratlgg. gegenüber reinem W. berechnete Dissoziationsgrad jenes Salzes stimmt mit den aus der elektrischen Leitfähigkeit ermittelten Werten befriedigend überein. Das Löslichkeitsprod. des neutralen Calciumtartrats in wss. Lsg. beträgt bei $+18^\circ$ $0,77 \cdot 10^{-6}$.

Der mittels Zuckerinversion experimentell ermittelte Säuregrad von $1-16\%$ wss. Weinsäurelgg. stimmt befriedigend mit den aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Werten überein. Eine etwa vorhandene störende Beeinflussung der Inversionskonstanten des H^+ -Ions durch die inversionsbeschleunigende Wrkg. nicht dissoziierter Molekeln kann im wesentlichen nur innerhalb der Versuchsfehler liegen. Die Zuckerinversionsmethode ist daher zur Best. des Säuregrades der hier in Frage kommenden Gemische von Weinsäure und weinsäuren Salzen brauchbar. Auch kann man die aus der Zuckerinversionskonstanten und aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeleiteten Werte nebeneinander benutzen. Ein Zusatz von A., der dem Durchschnittsgehalt der deutschen Weißweine entspricht (80 g A. in 1 l), übt auf die hier in Frage kommenden chemischen Gleichgewichte einen erheblichen Einfluß aus. Diesem muß bei der Entsäuerung des Weines mit CaCO_3 Rechnung getragen werden. Bei der stufenweisen Entsäuerung von wss. Weinsäurelgg. durch CaCO_3 ist der Rückgang des Säuregrades im Anfang erheblich größer als später. Der Gehalt an titrierbarer S. nimmt dagegen stetig und proportional der zugesetzten CaCO_3 -Menge ab. Dieses Verhalten läßt sich theoretisch voraussehen und rechnerisch verfolgen. Die bei der stufenweisen Entsäuerung von naturreinen Weinen auftretenden Erscheinungen stimmen mit den an Weinsäure gemachten Beobachtungen im wesentlichen überein. Die Abnahme des Säuregrades ist jedoch im Anfang nicht so stark als bei den wss. Weinsäurelgg. Dies beruht auf der früher beginnenden Abscheidung von neutralem Calciumtartrat, da der Wein in der Regel bereits Calciumtartrat gelöst enthält, und der Alkoholgehalt des Weines dessen Löslichkeit herabsetzt. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß der Wein außer der Weinsäure noch andere, erheblich schwächere SS. in wesentlicher Menge enthält. Die Entsäuerung des Weines mit CaCO_3 ist kein einfacher Neutralisationsvorgang. Der Zusatz von CaCO_3 hat vielmehr eine weitgehende Ver-

änderung der Konstitution und eine erhebliche Verschiebung der chemischen Gleichgewichte zur Folge. Die vorliegenden Unterss. haben ergeben, daß auch auf den Wein die Gesetzmäßigkeiten anwendbar sind, nach denen sich der Säuregrad von Säurelsgg. bei Ggw. von Salzen regelt, und daß auf diese Weise alte praktische Erfahrungen bei der Weinverbesserung ihre Erklärung finden. Ein Fortschritt der Weinchemie auf dem vorliegenden Gebiete ist zurzeit nur durch Anwendung der physikalisch-chemischen Lehren möglich. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 542—58. 1/12. 1915. Lab. f. angewandte Chemie d. Univ. München.) BYK.

Medizinische Chemie.

A. Renault, L. Fournier und L. Guénot, Fünfhundertundfünfzig Fälle von Syphilis, behandelt mit einer organischen Arsensilberbromidantimonylverbindung. (Vgl. DANYSZ, C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 452; Ann. Inst. Pasteur 28. 238; C. 1915. I. 1078. 1079.) Vff. berichten über günstige Heilerfolge mit dem DANYSZschen Prod. 102. Das Mittel wirkt wie das Arsenobenzol, aber in geringeren Dosen und mit weniger heftigen und schmerzhaften Erscheinungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 685—87. [29/11.* 1915.]) DÜSTERBEHN.

Hugo Bauer. Farbstoffe und biologische Forschung. Bericht über die Arbeiten von PAUL EHRLICH. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 1—7. 4/1. 1916. [10/11. 1915]. GEORG SPEYER-Haus. Frankfurt a. M.) SCHÖNFELD.

Max Rosenberg, Experimentelle Studien über die Beziehung der urämischen Azotämie zur Indicanämie und Indicanurie. Experimentelle Nierenschädigung bei Kaninchen (Oxalsäure-, Uran-, Sublimat-, Chrom-, Cantharidinvergiftung) bewirkt ein Ansteigen der Indicanausscheidung im Harn derart, daß eine bei normalen Tieren geringe, mit der OBERMEYERSchen Probe nicht nachweisbare Indicanurie so stark ansteigt, daß sie mit dieser Probe nachweisbar wird. Die vermehrte Indicanbildung tritt gleichzeitig mit der Erhöhung des Blutharnstoffs ein, fast ausnahmslos, sobald dieser auf 1⁰/₁₀₀ steigt. Der Indicangehalt des Blutes ist zu Anfang nur wenig erhöht und steigt erst bei weiter zunehmender Niereninsuffizienz. Danach handelt es sich bei dieser Indicanämie primär nicht um vermehrte Indicanretention, sondern um vermehrte Indicanbildung. Die Quelle der Indicanurie und Indicanämie kann enteralen oder parenteralen Ursprungs sein. Erstere Möglichkeit erscheint unwahrscheinlich, 1. weil die stark baktericiden Nierengifte eher eine Hemmung bakterieller Prozesse bedingen, 2. weil die durch orale Verabreichung der Gifte hervorgerufene starke Darmreizung so lange von keiner Hyperindicanurie begleitet war, als die Azotämie ausblieb. Da auch künstliche Azotämie durch Harnstoffzufuhr bei gesunden Kaninchen meist zu einer Hyperindicanurie führt (eine stärkere Indicanämie bleibt hier wegen fehlender Retention aus), ist es wahrscheinlich, daß die Azotämie mit der Hyperindicanämie in ursächlichem Zusammenhang steht, und daß beide von dem durch die Vergiftung hervorgerufenen Zerfall des Körperweißes herrühren. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 79. 265—84. 11/1. Charlottenburg-Westend. 1. Innere Abteil. des städtischen Krankenhauses.)

GUGGENHEIM.

A. Brandweiner, Über Salvarsannatrium nebst einigen allgemeinen Bemerkungen zur Salvarsantherapie. Es wurde beobachtet, daß die Heftigkeit der Rk. einerseits mit der Verringerung der Menge des Lösungsmittels, andererseits mit der Größe der Dose zunimmt. Vor Anwendung größerer Dosen als 0,6 g wird gewarnt. Das Salvarsannatrium scheint etwas giftiger zu wirken als das Neosalvarsan. Der

therapeutische Effekt war ebensogut wie bei Alt- und Neosalvarsan. (Wien. klin. Wechschr. 29. 10—14. 6/1. Wien. K. u. K. Reservespital Nr. 2.) BORINSKI.

F. Hamburger, *Theoretisches zur Antitoxinbehandlung des Tetanus*. Bei der Behandlung des Tetanus mit Antitoxin sieht man gelegentlich, daß die verhältnismäßig großen Dosen, welche bei den ersten klinischen Erscheinungen gegeben werden, ein Fortschreiten der Symptome verhindern, daß der Zustand dann einige Tage unverändert bleibt, und plötzlich 5—7 Tage nach dem stationären Stadium der Tod eintritt. Diese Erscheinungen sind abhängig von der Ausscheidung des Antitoxins und gehen mit derselben völlig parallel. Das Antitoxin, bzw. das artfremde Eiweiß, an welches es gebunden ist, hält sich gewöhnlich 4—6 Tage in gleicher Menge im Blute des behandelten Menschen, um am 5. bis 7. Tage eine sehr beträchtliche Verminderung zu erfahren. Es wird empfohlen, dem Patienten die erste Dosis Antitoxin mit großen Mengen normalen Pferdeserums gemischt zu injizieren. Da die Abwehrkräfte des Organismus nicht ausreichen, einen größeren Anteil des letzteren zu zerstören, würde auch das Antitoxin weniger angegriffen werden und im Organismus verbleiben. (Wien. klin. Wechschr. 29. 37—38. 13/1.) BORINSKI.

Mineralogische und geologische Chemie.

Joseph B. Umpleby, *Krystallisiertes Kupfergrün von Mackay, Idaho*. Krystallisiertes Chrysokoll kommt, begleitet von Malachit, Chaleocit u. Kaolin, in der Empirekupfermine, südwestlich von Mackay, vor. Die Krystalle sind nadelförmig und von mikroskopischer Größe. Das derbe Mineral derselben Lokalität hat nach WELLS die Zus. 39,3 SiO₂, 32,0 CuO, 18,7 H₂O, 2,4 Al₂O₃ usw., 1,7 CaO, 3,6 ZnO, Spur MgO. Die annähernde Mineralzus. ist daher 87,3 Chrysokoll, 4,5 Kaolin, 8,2 Opal (SiO₂, nH₂O). Härte 3, D. 2,4, wachsartiger Glanz, beryllgrüne Farbe, weißer Strich, einachsigt, positiv. Starke Doppelbrechung u. starker Pleochroismus (farblos - blaß blaugrün). Hexagonal oder tetragonal. (Journ. of the Washington Acad. of Sc. 4. 181—83; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 315. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

L. H. Borgström, *Identität von Kalkcanerinit und Mejonit*. 1876 beschrieb LEMBERG den Kalkcanerinit vom Vesuv. BORGSTRÖM fand, daß der Mejonit CO₂ als wesentlichen Bestandteil enthält, entsprechend der Formel 3CaAl₂Si₂O₈·CaCO₃. Nun zeigt es sich, daß die von LEMBERG gefundene chemische Zus. des Kalkcanerinit sehr nahe mit der des Mejonits übereinstimmt (1 Kalkcanerinit nach LEMBERG, 2 Mejonit). Ebenso stimmen die physikalischen Eigenschaften u. die Paragenesis überein, so daß die Identität beider als sichergestellt betrachtet werden kann.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	CO ₂	Summe
1.	39,82	33,54	22,72	0,76	4,00	100,84
2.	38,63	32,75	23,92	—	4,70	100,00

(Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandl. 57. Afd. A. Nr. 6. 1—3; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 310—11. Ref. GOLDSCHMIDT.) ETZOLD.

Clarence N. Fenner, *Babingtonit der Passaic County, New Jersey*. Vf. zeigt, daß die oft großen Hohlräume im Quarz, Prehnit, Datolith, Albit und Pektolith der Minerallagerstätten in den Watchungstrappgebirgen des nördlichen New Jersey durch Auflösen von Babingtonit entstanden sind. Der Beweis wird an zurück-

gebliebenen kleinen Mengen des primären Minerals geführt. (Journ. of the Washington Acad. of Sc. 4. 552—58; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 311. Ref. KRAUS.)
ETZOLD.

Clarence N. Fenner, *Nachträge zu der Notiz über den Babingtonit der Passaic County, New Jersey*. Es hat sich durch ALLEN herausgestellt, daß die im vorstehenden Referat erwähnten Hohlräume zum Teil auf Anhydrit zurückgeführt werden müssen, für die Hauptmasse wird die erst angegebene Entstehung festgehalten. (Journ. of the Washington Acad. of Sc. 4. 598—605; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 311—12. Ref. BAUER.)
ETZOLD.

Herbert Küchler, *Chemische und optische Untersuchungen von Hornblenden und Augiten aus dem Dioritgabbromassiv des oberen Veltlin*. Optisch und chemisch lassen sich grüne und braune *Hornblenden* unterscheiden, erstere sind auf die Hypersthendiorite beschränkt, letztere sind erstes femisches Ausscheidungsprod. in den Gabbrotypen. Die braunen Hornblenden sind titanreiche sesquioxydhaltige Amphibole mit mehr als 2% W. (eisenreiche, basaltische Hornblenden). Die grünen Hornblenden sind eisenreich, aber kalkarm, die Sesquioxyde treten zurück, Wasser schwankt zwischen 2,6 u. 2,7%. Sie sind aus rhombischen Pyroxenen unter dem Einfluß der Metamorphose entstanden. Die Farbe der Hornblenden ist eine Funktion des Eisens in Verb. mit dem Titan. Der Pleochroismus nimmt von den grünen nach den braunen Hornblenden mit steigendem Titangehalt zu. — Die chemische Zus. der rhombischen *Augite* war äußerst konstant, die monoklinen variieren auffällig in dem Gehalt an Monoxyden. Der Vers., die chemische Konstitution der vorliegenden Amphibole und Pyroxene festzustellen führte zu folgendem: Nach den Formeln von TSCHERMAK u. ROSENBUSCH lassen sich die Analysen nicht berechnen. Chemisch gebundenes W. nimmt am Aufbau der Moleküle teil, muß daher bei den Berechnungen beachtet werden. Auf der einen Seite stehen die grünen Hornblenden und rhombischen *Augite*, auf der anderen die braunen Hornblenden und monoklinen *Augite*, bei den einen ist das Verhältnis von S. zu Base wie 1 : 1, bei den anderen haben wir einen Überschuß an Basen. Eine Berechnung für die 1. Gruppe hat sich unter der Annahme der Moleküle $R^{II}SiO_3$, $R_2^{III}O_3 \cdot SiO_2$, $R_2^I O \cdot SiO_2$ vornehmen lassen. Für die braunen Hornblenden und die monoklinen *Augite* wurde das Molekül $H_2O \cdot R_2^{III}O_3 \cdot SiO_2$ angenommen neben dem normalen Metasilicat $R^{II}SiO_3$. (Chemie der Erde 1. 58—100; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 312—13. Ref. BAUER.)
ETZOLD.

E. S. Moore, *Oolithischer und pisolithischer Baryt vom Saratogaölfeld, Texas*. Die Konkretionen wurden beim Bohren von Ölbrunnen aus 1120—1350 Fuß Tiefe erhalten. Farbe weiß bis bläulichgrau, D. 4,25. YOUNGS fand: 0,88 SiO_2 , 0,41 Al_2O_3 , 0,07 Fe_2O_3 , 2,129 CaO, 2,067 SrO, 58,17 BaO, 35,104 SO_2 , 0,55 H_2O und flüchtiges Material. Die annähernde Mineralzus. wird daher als 88,54 $BaSO_4$, 3,76 $SrSO_4$, 5,17 $CaSO_4$ angegeben. (Bull. of the Geol. Soc. of America 25. 77—79; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 318. Ref. KRAUS.)
ETZOLD.

K. Keilhack, *Die Schlammführung des Yangtse*. Das im Mündungsgebiet etwas nördlich von Wusung Rhede geschöpfte W. enthält 0,34% feste Stoffe. An dieser Stelle führt der Fluß 50000 Sekundenkubikmeter W. mit 17000 kg festen Stoffen. Er führt also dem Gelben Meer im Jahre 530000000 Tonnen feste Stoffe zu, die bei D. 2 einen Raum von 240000000 cbm einnehmen. Die Korngröße zeigt folgende Verhältnisse: 2,9% > 0,05, 42% > 0,01, 55,1% < 0,01 mm. Die chemische Zus. ist unter 1. angegeben, zum Vergleich ist die des Elbschlammes bei Tangermünde unter 2. beigefügt. Dem Gelben Meer führt der Yangtse im Jahre mehr als

1 000 000 Tonnen P_2O_5 , 17 000 000 Tonnen K_2O und 570 000 Tonnen N zu. (Das deutsche Reich produziert jährlich 1 000 000 Tonnen Kali.)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
1.	53,11	18,54	6,72	2,68	3,09	1,73	3,16
2.	55,72	16,88	6,38	1,81	1,01	1,15	2,56
	SO_3	P_2O_5	CO_2	Org. Subst.	N	H_2O (105°)	Glühverl.
1.	Sp.	0,21	1,64	1,46	0,14	2,00	4,73
2.	—	0,37	0,09	14,03			

(Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 66. 325—28; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 330—31. Ref. MILCH.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Gustav Riedl, *Über die Unterscheidung einiger Edelsteine von ihren Surrogaten durch Luminescenz.* Vf. beschreibt eine Vakuumröhre, die eine Verbindung einer Röntgenröhre mit einer Kathodenröhre darstellt, die beide bequem mit Edelsteinen beschießt werden können, so daß nur einmaliges Evakuieren nötig ist. — *Rubin.* Natürliche und synthetische Rubine werden im Kathodenlicht leicht zum Leuchten in schönem, rotem Licht gebracht, letztere leuchten, abgesehen von einzelnen birmanischen Rubinen, weit länger als erstere. Je blasser die Farbe, desto geringer werden die Unterschiede. In der Röntgenröhre verhalten sich synthetische u. Birmarubine gleich, sie phosphorescieren viel lebhafter als Siamrubine. Nachleuchten und Ausschalten des Stromes ist nur bei synthetischen Steinen zu beobachten. Im ultravioletten Licht zeigen Birma- und synthetische Rubine ein schwarzviolettes Licht, während Siamsteine dunkel bleiben, besonders stark zeigt sich der Unterschied durch ein Rubinglas oder durch eine rauchgraue Brille. Diese Beobachtungen können auch zur Unterscheidung der sich anders verhaltenden minderwertigen Steine (Spinell, Turmalin, Glas usw.) dienen. — *Sapphir.* Licht oder dunkel gefärbte natürliche Steine werden im Kathodenrohr blaugrün oder dunkel weinrot; bei synthetischen Steinen ist das Phosphorescenzlicht hellblau oder rotviolett wie die Kaliflamme. Eine Verwechslung ist danach unmöglich. — *Diamant.* Er strahlt im Kathodenlicht sehr intensiv, mehr als andere Steine, himmelblau, blaugrün, hellgrün, grünlichgelb und gelb und unterscheidet sich dadurch von allen anderen farblosen Steinen. — *Smaragd.* Der echte luminesciert in einem düsteren Rot, während der sogenannte synthetische Smaragd, ein Be-haltiges „analysenfestes“ Glas, grün bleibt. Auch andere grüne Steine (Turmalin, Olivin usw.) blieben im Kathodenrohr dunkel oder sprachen doch sehr wenig an. — Die im Röntgen- und Kathodenlicht auftretenden Farben sind ohne spektroskopische Unters. schwer zu beschreiben. Die Luminescenzerscheinungen sind hochwichtig für die Erkennung der Edelsteine voneinander, von synthetischen Steinen und von Surrogaten und zeigen auch die Hinfälligkeit der Befürchtung, daß alle Edelsteine durch beliebig färbbare synthetische Korundmasse nachgeahmt werden können. Das ultraviolette Licht ist für die Luminescenzerscheinungen nicht so günstig als das der Röntgen- und Kathodenröhre. (Fachzeitschr. d. Wiener Juweliere, Gold- u. Silberschmiede 6. Nr. 1. 1—6; Nr. 8. 8; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 296—98. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Otto Pfeiffer, *Zum Nachweis der Magnesia aus Kaliabwässern.* Der Vf. hat die Methoden von PRECHT u. NOLL (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 320; C. 1913. II. 172) nachgeprüft. Die Unters. führte zu folgenden Schlüssen. Die Ergebnisse der

Methode von NOLL entsprechen nicht der Gesamtmenge der Mg-Salze, die mit den Kaliabwässern in einen Flußlauf gelangt sind, sondern bleiben hinter den wirklichen Werten zurück. Die Gleichgewichtszustände der Salze im W. werden durch beide Methoden unrichtig zum Ausdruck gebracht. Nach dem Verf. von NOLL kann man auf die verarbeiteten Carnallitmengen keine Rückschlüsse ziehen. Nach dem Verf. von PRECHT findet man das den Flüssen zugeführte $MgCl_2$ und $CaCl_2$ mit hinreichender Genauigkeit, um die entsprechenden Carnallitmengen berechnen zu können. Das PRECHTSche Verf. liefert unmittelbar den zutreffenden Ausdruck für den Zustand des W. hinsichtlich der Versalzung durch $MgCl_2$ u. $CaCl_2$. Die Ermittlung des $MgSO_4$ bleibt der besonderen Best. im Rückstand vom Alkoholauszug vorbehalten. Der Gehalt des Flußwassers an den 3 Salzen begrenzt die Aufnahmefähigkeit weiterer Abwassermengen mit diesen Salzen, namentlich der Kaliabwässer. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 7—11. 4/1. 1916. [11/11. 1915]. Städt. Gas- u. Wasserwerke. Magdeburg.) SCHÖNFELD.

Ludwig Kroeber, *Anleitung zur Untersuchung des Trinkwassers*. Der Verfasser erläutert die in der Kriegssanitätsordnung, Anlage I, festgelegten Grundsätze, nach denen die Untersuchung des Trinkwassers von den Militärärzten zu bewerkstelligen ist, wobei er die Brunnenhygiene besonders berücksichtigt. Die Abhandlung zerfällt in die folgenden Abschnitte. — 1. Die Besichtigung an Ort und Stelle. — 2. Die Prüfung an Ort und Stelle. — 3. Die Prüfung im Laboratorium. — 4. Die Beurteilung der gefundenen Werte. (Pharm. Zentralhalle 56. 703—8. 25/11. 719—29. 2/12. 741—46. 9/12. 770. 23/12. 1915.) DÜSTERBEEN.

M. W. Scheltema, *Über die Bestimmung von Ammoniak, der Aminosäuren und von Eiweiß im Harn mittels Formaldehyd*. 1. Best. von NH_3 im Harn. 10 ccm des filtrierten Harns werden mit 90 ccm ausgekochtem W. versetzt. Nach Zugabe von 4 Tropfen verd. Methylengrünlg. u. 5 Tropfen 1%ig. alkoh. Phenolphthalein titriert man mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bis zur Rosafärbung (Säuregrad nach NAEGELI). Nach Zugabe von 10 ccm neutralisiertem halbverd. Formol titriert man nochmals bis zur Rosafärbung. Die Anzahl von $\frac{1}{10}$ -n. Lauge $\times 1,76 = mg NH_3$ in 10 ccm Harn. — 2. Für die Best. der Aminosäuren ist die Methode von DE JAEGER unter Zusatz von Monomagnesiumphosphat sehr geeignet. — 3. Über die Best. von NH_4 -Salzen + Aminosäuren im Harn vgl. SCHELTEMA, Diss. Leiden. — Best. des Eiweißgehaltes im Harn mit Hilfe der Formoltitration. 1. In 25 ccm des filtrierten Harnes bestimmt man nach Zusatz von Methylengrün und Phenolphthalein die Formaldehydzahl = FZ. I. Man kocht eine bestimmte Harnmenge und überzeugt sich [mit Essigsäure und $K_4Fe(CN)_6$], daß das Filtrat eiweißfrei ist. Ist dies der Fall, so bestimmt man in 25 ccm des Filtrats die Formaldehydzahl = FZ. II. Die Differenz entspricht dem Eiweißgehalt des Harns. — 2. Kann das Eiweiß durch das Kochen nicht vollständig entfernt werden, so verfährt man folgendermaßen: Man versetzt 50 ccm Harn mit 5 ccm Sulfosalicylsäurelg. (1:10), wodurch das Eiweiß vollständig gefällt wird. 25 ccm Filtrat werden mit 25 ccm W. verd. und mit Lauge (Phenolphthalein) titriert, bis die rote Farbe plötzlich in Gelb übergegangen ist; darauf titriert man bis zur Rosafärbung (= FZ. II). In 25 ccm Harn wird die FZ. I nach der oben angegebenen Methode bestimmt. — 3. Best. durch die Aciditätsveränderung beim Kochen. Wird ein eiweißhaltiger Harn durch Kochen vom Eiweiß befreit, so nimmt der Säuregrad um so mehr ab, je mehr Eiweiß der Harn enthielt. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 1549—55. 23/10. [18/6.] 1915. Delft.) SCHÖNFELD.

J. F. Sacher, *Über einen neuen colorimetrischen Nachweis von Mangan in Farben, Lacken, Firnissen u. dgl.* Die in Chem.-Ztg. 39. 319; C. 1915. I. 1282

beschriebene Methode des Vfs. eignet sich auch zum Nachweis von Mn in Lacken, Sikkativen usw. Nach Behandlung der Farbsubstanz mit HCl wird das Filtrat mit NaOH oder Soda neutralisiert (Lackmuspapier). In die eben alkal. gewordene Lsg. fügt man im Reagensglas tropfenweise 3%ig. Oxalsäure hinzu. Zur schnellen Überführung des Manganhydroxyduls in Hydroxyd empfiehlt es sich, das Gemisch auf Zusatz von Alkali schwach zu erwärmen; die Oxalsäure muß aber in der Kälte zugesetzt werden. Bei der Prüfung von Lacken, Firnissen usw. brauchen nur geringe Mengen dieser Körper verascht zu werden. Nach der Methode läßt sich der Mn-Gehalt eines Lackes von 0,05% in 0,1 g Substanz zuverlässig nachweisen. (Farbenzeitung 20. 1309. 11/9. 1915. Düsseldorf.) SCHÖNFELD.

J. Koerner, *Die Beurteilung der Alkali-Kalkgläser nach der Tscheuchnerschen Formel*. Der durch den Vf. erweiterten TSCHUCHNERSCHEN Formel kommt bei der Beurteilung von Gläsern eine weitgehende Gültigkeit zu. Für eine Reihe von nach der Formel ermittelten Natron- und Kali-Kalkgläsern wurden die Prozentzahlen in Diagramme eingetragen. Die graphische Darst. hat sich beim Vergleich und zur Beurteilung der Gläser als brauchbar erwiesen; sie könnte daher in der Praxis bei der Feststellung der Güte eines Glases gute Dienste leisten. (Sprechsal 48. 333—34. 23/9. 342—44. 30/9. 353—55. 7/10. 363—64. 14/10. 372—73. 21/10. 1915.) SCHÖNFELD.

T. C. N. Broeksmid, *Citronensäure*. Die Jodoformreaktion zeigt außer Citronensäure auch Äpfelsäure (vgl. Pharmazeutisch Weekblad 41. 401; C. 1904. I. 1671). Die beiden SS. können durch die Ba-Salze getrennt werden. Ba-Citrat fällt aus W. amorph aus; der Nd. wird aber mit der Zeit kristallinisch und bildet dann aus Nadeln bestehende Rosetten. Die Abscheidung des Citrats kann durch Zusatz von A. beschleunigt werden. Das Ba-Salz der Äpfelsäure ist in W. ll. Bei Zugabe von A. scheidet sich das Salz zwar aus, es bleibt aber amorph. Sind neben den beiden SS. noch andere Verbb. vorhanden, z. B. Bernsteinsäure, Oxalsäure usw. (Pflanzensäfte), so behandelt man das Gemisch mit BaCO₃, filtriert und wäscht den Nd. mit einer Lsg. von 2,5 Tln. A. und 7,5 Tln. W. Der Nd. wird mit 30%ig. verd. Essigsäure übergossen. Zum Filtrat gibt man etwas KMnO₄ und nach Entfärbung einige Tropfen Jodtinktur. Bei Ggw. von Citronensäure bildet sich Jodoform. Liegt reine Citronensäure (bezw. Citrate) vor, so behandelt man die Lsg. direkt mit KMnO₄, bezw. unter Zusatz von Essigsäure, eventueli auch von NaOH. (Pharmazeutisch Weekblad 52. 1637—39. 13/11. 1915. Haarlem.) SCHÖNFELD.

Fritz Frank, *Nachweis von Benzol in Mischungen*. Sehr gute Resultate erhielt Vf. bei der Nachprüfung der DIETERICHschen Methode zum *Nachweis von Bzl. mittels Dracorubinpapier*. (Farbenzeitung 20. 1281. 4/9. 1915.) SCHÖNFELD.

Carl Neuberg und Joh. A. Mandel, *Über einen einfachen Nachweis von kleinen Mengen Glycerin, sowie von Alkoholen und Säuren der Kohlenhydratreihe*. Er geschieht, indem man 2—3 ccm einer 1%ig. oder 1‰ig. Lsg. von Glycerin in W. mit genau 3 Tropfen (= 0,12 ccm) n. NaOCl nach RASCHIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4586; C. 1908. I. 204) versetzt und 1 Minute kocht; dann setzt man noch 3 Tropfen n. NaOCl zu u. kocht wieder 1 Minute; es entsteht fast sofort Glycerose. Die noch h. Fl. versetzt man mit 3 Tropfen HCl (D. 1,124), kocht 30—60 Sekunden und versetzt die farblose Fl. mit der gleichen Menge rauchender HCl und einer kleinen Messerspitze Orcin (großer Überschuß daran ist zu vermeiden). Beim Kochen tritt violette oder grünblaue Färbung ein. Die gefärbte Lsg. zeigt unmittelbar einen Absorptionsstreifen, der meist deutlich nach Ausschüttlung mit

reinem Amylalkohol wird; ein etwaiger Nd. löst sich dabei. Der Streifen liegt im Gelb. Der Amylalkoholauszug ist blaugrün oder blauviolett gefärbt. Ganz gleich verhält sich gebundenes Glycerin; geprüft wurde *glycerinphosphorsaures Ca*.

Äthylenglykol gibt nur bei Oxydation seiner 1%ig. Lsg. mit 3 Tropfen Hypochlorit mit Orcin und HCl eine gefärbte Lsg., aber ohne B. eines beständigen und charakteristischen Absorptionsstreifens im Amylalkoholauszuge. Bei gleicher Behandlung, wie für Glycerin angegeben, geben in 1%ig. Lsg. eine positive Farbprobe: *Erythrit*, *Adonit*, *l-Arabit*, *d-Mannit*, *d-Sorbit* und *Dulcit*; ferner in 1- und 0,1%ig. Lsgg.: *d-gluconsaures Ca*, *d-Mannonsäurelacton*, *d-galaktonsaures Cd*, *d-Glucosaminsäure*; ferner *d-Glucose*, *d-Mannose*, *d-Galaktose*, *d-Glucosaminchlorhydrat*. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1916. 4—8. Januar. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therapie.) RÜHLE.

G. A. Stutterheim, *Formaldehyd-Fettquotient der Milch*. Die Best. des Verhältnisses Fett : Eiweiß ist umständlich, da die N-Best. zeitraubend ist. Der Faktor, mit dem die Formaldehydzahl multipliziert werden muß, um den Eiweißgehalt der Milch zu berechnen, beträgt 0,480—0,516, er bewegt sich also in ziemlich weiten Grenzen. Vf. empfiehlt deshalb, das Verhältnis Formaldehydzahl : Fett direkt zu bestimmen und von einer Berechnung des Eiweißgehaltes abzusehen. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 1729—31. 4/12. 1915. Helder.) SCHÖNFELD.

K. Scheringa, *Wasser- und Extraktbestimmungen in Nahrungsmitteln usw.* Das W. wird unter vermindertem Druck verdampft. Die zu untersuchende Substanz gibt man in einen Rundkolben, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen ist. In der einen Bohrung befindet sich ein kurzes Glasrohr, das mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht, in der anderen ein Capillarrohr. Mit Hilfe dieser Vorrichtung kann man z. B. 1 g Mehl in 30 Minuten bis zur Gewichtskonstanz trocknen. — Vf. hat seine Methode zur *Fettbest. in Käse* (vgl. C. 1915. I. 849) mit der des Codex verglichen; die Werte stimmen gut überein. — *Fettbest. in Kakao*. Zweimaliges Schütteln von 2 g Kakao mit je 20—25 ccm absol. Ä., Abpipettieren von 20—25 ccm (nach $\frac{1}{2}$ Stde.), Versetzen mit einigen Tropfen Zuckersirup, Schütteln; Filtrieren durch Watte, Nachwaschen mit Ä. usw. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 1732—33. 4/12. 1915. Alkmaar.) SCHÖNFELD.

W. Windisch und M. Glaubitz, *Über die Bestimmung des Wassergehaltes in Würzen, Zuckerlösungen, Gerste, Hopfen, Malzkeimen und Hefe nach der Carbidmethode*. (Vgl. Wehschr. f. Brauerei 31. 1; C. 1914. I. 578.) Da die direkte Best. des Extraktes in Bierwürze usw. keine Aussicht auf allgemeine Verwendung bietet, so versuchten die Vff., statt des Extraktes den Wassergehalt der Würze zu bestimmen, und zwar nach der Carbidmethode von CAMPBELL (vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 67; C. 1913. I. 1138). Die Methode lieferte für die Wasserbest. in Gerste, Malz, Hopfen, Trub, Geläger usw. brauchbare Werte. Diese liegen etwas höher als die durch Trocknung bestimmten. Die Schwierigkeiten, die sich der genauen Wasser-, bezw. Extraktbest. in der Würze entgegenstellen, sind durch die Carbidmethode nicht beseitigt worden. Bei Unters. von Fil., wie Würzen u. Zuckerlsgg., können infolge der schwierigen Regulierbarkeit des Gasstromes unrichtige Resultate erhalten werden. Ist die Gasentw. bei einer Unters. auch nur kurze Zeit zu stark, so ist die Analyse zu verwerfen. Eine Hauptschwäche der Methode ist die Verwendung zu geringer Flüssigkeitsmengen (0,2—0,4 g). Der Wasserfaktor, d. h. die Menge W., die 1 g Acetylen entspricht, wurde zu 1,4426 gefunden (ber. 1,3846). (Wehschr. f. Brauerei 32. 389—91. 20/11. 397—98. 27/11. 1915.) SCHÖNFELD.

F. Wolter, *Über Zuckerbestimmung im Harn mit Nitropropioltabletten und einige andere Harnreaktionen*. Nach den Beobachtungen des Vfs. gaben alle untersuchten Harne mit den Nitropropioltabletten eine mehr oder weniger starke positive Rk. Die Rk. wird demnach entweder durch andere im Harn enthaltene Stoffe beeinflusst, oder sie zeigt auch ganz minimale Mengen von Zucker an, die in jedem Harn vorkommen, aber nicht pathologisch sind. Vf. gibt der HEINESchen Lsg. den Vorzug. Man kocht am besten Reagens u. Harn getrennt u. setzt dann den Harn tropfenweise zu. — Vf. verwirft die Salpetersäurekochprobe zum Eiweißnachweis als unbrauchbar, weil sie kleine Mengen von Eiweiß nicht anzeige, und empfiehlt dafür die Kochaussalzprobe. Man setzt dem klaren Harn ca. 11 Tropfen verd. Essigsäure und $\frac{1}{8}$ Vol. gesättigter Kochsalzlg. zu und kocht. — Schließlich weist Vf. darauf hin, daß die Blutbenzidinprobe viel deutlicher und rascher verläuft, wenn man von der Ätherausschüttlung absieht. Man löst Benzidin in Eg. und schüttelt mit H_2O_2 aus; hierauf überschichtet man den fraglichen Harn, der bei Ggw. von Blut an der Berührungsstelle einen schönen grünen Ring zeigt. (Pharm. Ztg. 60. 634. 29/9. 1915. Düsseldorf-Grafenberg.) DÜSTERBEHN.

Droste, *Der klinische Wert der älteren Harneißreagenzien*. Vf. kann sich der Ansicht WOLTERS (s. vorsteh. Ref.) von der Wertlosigkeit der Salpetersäurekochprobe für klinische Zwecke nicht anschließen. (Pharm. Zentralhalle 56. 739 bis 740. 9/12. 1915. Hannover.) DÜSTERBEHN.

Leopold Pollak, *Beiträge zur Kenntnis des Kastanienholzextraktes*. (Vgl. Vf., Collegium 1914. 715; C. 1915. I. 224.) Die *Best. des Lignins* nach CROSS, BEVAN und BRIGGS (Chem.-Ztg. 31. 725) hat der Vf. vom Holz auch auf Extrakte übertragen; er verfährt dabei derart, daß 1,5–3,0 g Extrakt auf Sand dreimal zur Trockne eingedampft u. dann noch 2 Stdn. bei 100° getrocknet werden; nach dem Erkalten überschichtet man die M. mit 40 ccm Phloroglucinlg., rührt oft durch u. läßt bedeckt über Nacht stehen. Dann gießt man die Fl. in ein Spitzglas ab, läßt absitzen u. filtriert durch einen mit Baumwollpfropfen beschickten Trichter. 10 ccm des Filtrats werden, wie oben (l. c.) angegeben, titriert u. der Phloroglucinabsorptionswert auf 100 g Trockenrückstand des Extraktes berechnet. Es geht nicht an, den Extrakt unmittelbar mit der Phloroglucinlg. zu verrühren, da infolge des Gehaltes dieser an Aldehyden, besonders an Furfurol, neben dem Lignonphloroglucid auch Furfurolphloroglucid gebildet, und somit die Werte für ersteres zu hoch ausfallen würden. Im Durchschnitt fand Vf. den Absorptionswert, bezogen auf 100 Tle. Gerbstoffe, für Kastanienholz zu 33 u. für Kastanienextrakt zu 16. Zur Erklärung dieses Unterschieds nimmt Vf. an, daß die den Phloroglucinwert gebende Gruppe der Ligninsubstanz während der Extraktion des Holzes immer von neuem aus dem Lignincomplex gebildet werde. Die Zus. einiger Kastanienhölzer u. von Quebrachholz in % der Trockensubstanz war:

	Kastanienholz aus				Quebrachholz aus Gran Chaco
	Südostfrankreich	Südwestfrankreich	Süditalien	Korsika	
Gerbstoff	12,50	13,50	13,20	13,20	19,00
Nichtgerbstoffe	2,20	1,30	2,20	1,90	1,90
Cellulose	27,07	29,95	27,32	27,05	27,99
Lignin (nach KÖNIG)	10,83	7,10	6,64	6,72	18,17
Phloroglucinabsorptionswert	4,40	4,56	4,21	4,11	1,42
Pentosen	19,06	18,87	18,32	15,28	11,54

Verss. an verschiedenen Extrakten ergaben, daß der Absorptionswert guten Aufschluß darüber wird geben können, ob Quebrachoextrakt mit Celluloseextrakt versetzt wurde, bei Kastanienextrakt ist dies nicht so einfach. Es wurde gefunden in % (Filterverf.) für:

Extrakt	Gerbstoff	Nichtgerbstoff	Unlösliches	Wasser	Phloroglucinwert bezogen auf	
					100 Tle. Trockensubstanz	100 Tle. Gerbstoff
Kastanienextrakt	31,7	10,2	0,5	57,6	4,17	13,2
„	30,5	6,6	0,2	62,7	4,40	14,4
„	30,6	7,9	1,1	60,4	5,66	18,4
„	32,4	8,4	0,8	58,4	5,01	15,4
Quebrachoextrakt, Triumph . .	32,5	2,5	0,0	65,0	0,0	0,0
„ fest	72,0	7,0	1,0	20,0	1,32	1,8
„ sulfitiert	31,8	3,6	0,0	64,6	0,18	0,57
„	33,7	3,6	0,7	62,0	0,0	0,0
Celluloseextrakt	23,7	27,5	0,0	48,8	4,40	18,6
„	17,5	33,5	0,1	48,9	4,53	25,9
„	12,4	41,3	0,2	46,1	4,07	32,8
Sulfitcelluloseextrakt	31,2	31,0	0,1	37,7	7,88	25,2

Collegium 1915. 435—40. 4/12. [1/11.] 1915. Aussig a/E.)

RÜHLE.

R. Lauffmann, *Das Levi-Orthmannsche Gerbstoffbestimmungsverfahren* (Journ. of Am. Leather Chemists Assoc. 1913. August; Collegium 1913. 525; C. 1913. II. 1708). Es stellt gegenüber dem Schüttel- und dem Filterverf. eine Verbesserung nicht dar, die im Gegenteil, abgesehen von den damit erhaltenen gleichmäßigen Ergebnissen, den Vorteil haben, daß sie eine unmittelbare quantitative Gewichtsbest. der Gerbstoffe gewähren. Doch kann das LEVI-ORTHMANNSCHE Verf. zur Fabrikkontrolle mit Nutzen angewendet werden, wenn es sich immer um dieselben Gerbstoffe handelt. Denn die Annahme, auf der die Berechnung des Faktors beruht, daß alle Gerbstoffarten die gleiche, dem hypothetischen Monoglucosid, $C_{20}H_{20}O_{14}$, entsprechende Zus. hätten, trifft nicht zu. Denn es ist sicher, daß gewisse Arten, namentlich die Protocatechin- und die Pyrogallolgerbstoffe, sehr verschiedene Zus. besitzen. Es werden daher die verschiedenen Gerbstoffe zum Teil sehr verschiedene Mengen Cr binden, und es müßte für jeden Gerbstoff ein besonderer Faktor ermittelt werden. (Ledertechn. Rundschau Nr. 38, techn. Beilage zu „Die Lederindustrie“. Deutsche Gerberzeitung, F. A. GÜNTHER, 58; Collegium 1915. 457—61. 4/12. Freiberg i/S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.) RÜHLE.

W. H. Simmons, *Ameisensäure als Reagens in der Analyse ätherischer Öle*. Vf. zeigt an Verss. mit verschiedenen äth. Ölen, daß Ameisensäure sich als wertvoll bei der Unters. von *Geraniumöl* u. bei Einhaltung richtiger Versuchsbedingungen auch zur Best. des Gehaltes von Pfefferminzölen an *Menthol* erwiesen hat. Ameisensäure scheint auch gewisse Vorteile gegenüber dem gewöhnlichen Verf. der Acetylierung zu bieten. Das Erhitzen des Gemisches auf dem sd. Wasserbade ist wegen der gleichförmigeren Temp. dem Erhitzen auf dem Sandbade vorzuziehen; Zusatz von Na-Acetat oder -Formiat ist unnötig (vgl. auch SCHIMMEL, Halbjahrsbericht 1913. 64. Oktober). (The Analyst 40. 491—94. Dezember. [1/12.*] 1915.)

RÜHLE.

T. C. N. Broeksmid, *Antifebrin und Phenacetin. Pyramidon.* Phenacetin gibt mit Phenol, Chlorkalk und NH_3 dieselbe dunkelblaue Färbung wie Antifebrin. Phenacetin kann neben Antifebrin mittels der Chromsäurereaktion nachgewiesen werden. Liegt aber ein komplizierteres Gemisch vor, dann versagt die Rk. Die beiden Verbb. können aber scharf nachgewiesen werden mit Dampfreaktionen: die Isonitrilreaktion zum Nachweis von Antifebrin, die Äthylacetatreaktion zum Nachweis des Phenacetins. Das Gemisch, das z. B. Pyramidon, Antipyrin, Aspirin, Salipyrin, Phenacetin, Antifebrin usw. enthält, wird mit festem NaOH und W. versetzt, bis das Gemisch warm wird und zu schmelzen beginnt. Der Dampf riecht deutlich nach Carbylamin. Pyramidon kann man mit folgenden Farbenreaktionen nachweisen. Eine Pyramidonlg. färbt sich nach Zusatz von NaNO_2 - und einiger Tropfen 6%ig. Essigsäure violett. Bei Antipyrin tritt viel später eine blaugrüne Farbe auf. Mit alkoh. J färbt sich die Pyramidonlg. violett, desgleichen mit FeCl_3 (1:10), mit Na-Persulfat, bezw. NaOCl-Lsg. und 6%ig. Essigsäure. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 1635—37. 13/11. 1915. Haarlem.) SCHÖNFELD.

Donald D. van Slyke, Mariam Vinograd-Vilchur und J. B. Losee, *Die Abderhaldensche Reaktion.* Die bei Einw. von menschlichem Blutserum auf menschliches Placentargewebe stattfindende Proteolyse wurde quantitativ in der Weise untersucht, daß man das Serum 16 Stdn. lang bei 37° in Ggw. von Toluol im Brutschrank auf das sorgfältig nach den Vorschriften von ABDERHALDEN oder PREGL bereitete Placentargewebe einwirken ließ und den Amino-N-Gehalt des Reaktionsprod. bestimmte. Das für die Verss. verwandte Blutserum entstammte teils gesunden Männern, teils nichtschwangeren Frauen, teils schwangeren Frauen, teils Männern und Frauen, die an Lungenentzündung erkrankt waren. Bei einigen Verss. wurde an Stelle des Placentargewebes carcinomatöses Gewebe (Gebärmutterkrebs) als Substrat verwandt. In nahezu allen Fällen wirkte das Serum auf das Substrat proteolytisch ein; die bei dem angewandten Verf. gewonnenen, den Grad der Proteolyse zum Ausdruck bringenden Zahlen bewegen sich innerhalb derselben Grenzen, gleichgültig, ob das Serum von schwangeren oder von nichtschwangeren Individuen verwandt wurde. Das in der angegebenen Weise ausgeführte Verf. ist demnach zur Erkennung der Schwangerschaft nicht brauchbar. (Journ. of Biol. Chem. 23. 377—406. Nov. 1915. New York. ROCKEFELLER Institute und Lying-In Hospital.) HENLE.

Knublauch, *Über eine Fehlerquelle bei der Elementaranalyse von Kohlen, die eine größere Menge kohlen saure Erden enthalten.* Wird Kohle bei der Elementaranalyse im O-Strome verbrannt, so ist die Temp. höher als 600° . Infolgedessen entweicht CO_2 aus CaCO_3 und aus MgCO_3 und kommt im Kaliapparat mit zur Wägung. Dadurch entstehen folgende Fehler: 1. Der C-Gehalt fällt um $\frac{3}{11}$ der an Ca u. Mg gebundenen CO_2 zu hoch aus. 2. Falls als Asche der im Schiffchen zurückbleibende Rückstand angenommen wird, so ber. sich der O-Gehalt um die CO_2 der Erdalkalcarbonate zu hoch und um $\frac{3}{11}$ dieser CO_2 zu niedrig, so daß $\frac{3}{11}$ der CO_2 von O zu subtrahieren ist. 3. Bei der Best. der Asche im Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner, wird mehr oder weniger CO_2 ausgetrieben, so daß der O-Gehalt zu hoch gefunden wird, wobei eine Korrektur ohne weiteres nicht möglich ist. Es empfiehlt sich deshalb vor der Ber. des O die Asche mit NH_4 -Carbonat zu erhitzen, aber nicht bis zum Glühen. Es wurde in einer Reihe Kohlen und minderwertiger Brennstoffe der Aschengehalt u. die CO_2 bestimmt (vgl. Tabelle im Original); aus den Bestst. folgt, daß CO_2 und Asche keineswegs in einem bestimmten Verhältnis stehen; aus der Ber. des Heizwertes folgt ferner, daß durch Nichtbeachtung der kohlen sauren Erden bedeutende Fehler entstehen können. Be-

handelt man die Asche mit NH_4 -Carbonat nach 3., so besteht die anzubringende Korrektur darin, daß vom gefundenen C das der CO_2 entsprechende Gewicht C subtrahiert u. das gleiche Gewicht dem O addiert wird. Wird vor der Ber. alle CO_2 aus der Asche ausgetrieben, so ist vom C = $\frac{3}{11}$ und vom O = $\frac{8}{11}$ der CO_2 zu subtrahieren. Von der Best. der an Alkalien gebundenen CO_2 , welche in der im Verbrennungsrohre ausgeglühten Asche zurückbleibt, kann man dagegen bei Steinkohle absehen. Über die Best. von CO_2 in diesen Substanzen u. über den benutzten Apparat vgl. im Original. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 492—94. 7/12. [19/10.] 1915. Cöln-Ehrenfeld.) SCHÖNFELD.

L. E. Levi und A. C. Orthmann, *Das Ausziehen des Fettes aus Leder*. Vf. verwenden dazu nicht Soxhletapparate, die teuer und zerbrechlich sind, und deren Beaufsichtigung während des Ausziehens Zeit und Mühe beansprucht. Es werden 10 g des fein zerkleinerten Leders in einer 250 ccm-Flasche mit 200 ccm PAe. 24 bis 72 Stdn. unter häufigem Schütteln behandelt und dann in 100 ccm Lsg. die Menge des Fettes bestimmt. Vergleichsverss. zwischen diesem und dem SOXHLET-schen Verf. ergaben Übereinstimmung der Werte. Doppelbestst. mit fettreichem Leder mit dem SOXHLET-schen App. zeigten Unterschiede bis zu 1%, die aber nicht auf das Verf., sondern auf die ungleichmäßige Verteilung des Fettes im Leder zurückzuführen sind. (Journ. of Am. Leather Chemists Assoc. 1915. Sept. 1915; Collegium 1915. 433—35. 4/12. [Juli] 1915. Milwaukee, Wisconsin. Laboratorien der PFISTER & VOGEL Leather Co.) RÜHLE.

Technische Chemie.

L. H. Borgström, *Der heutige Standpunkt der Frage nach der Kaligewinnung aus Silicaten*. Eine übersichtliche Darst. der Verss., den Kaligehalt von Silicaten technisch zu verwerten. Es werden 3 Gruppen unterschieden: A) Aufschluß der Silicate auf nassem Wege oder mittels Wasserdampf. Unter diesen Methoden scheint die Behandlung von Feldspat mit gebranntem Kalk u. W. unter Druck am meisten Erfolg zu versprechen. — B) Aufschluß der Kalisilicate durch Schmelzprozesse. Die Methoden zielen teils auf die Herst. von Kaliumhydroxyd u. Kaliumcarbonat (Schmelzen von Kalifeldspat mit Kalk), teils arbeiten sie auf Kaliumchlorid hin (Schmelzen von Feldspat mit Kalk, CaCl_2 und NaCl), teils aber bezwecken sie auch die Darst. von Kaliumsulfat (Schmelzen von Feldspat mit Na_2SO_4 oder Baryt). Nachgewiesen ist die technische Möglichkeit, den Kaligehalt des Feldspates in Chlorid überzuführen, die Rentabilität ist aber noch zweifelhaft. — C) Gewinnung des Kaligehaltes durch Destillationsprozesse. Nach Angaben wird der Kaligehalt von Silicatgesteinen bei 1400—1450° verflüchtigt, man will nun diesen Kaligehalt durch Destillationsprozesse gewinnen, den nichtflüchtigen Gesteinsanteil durch Kalkzusatz zu Zement brennen. Die Schwierigkeit liegt offenbar in dem Aufsammeln des Kaligehaltes aus den Rauchgasen, ist diese möglich, dann ist das Verf. aussichtsreich. — Zum Schluß werden Methoden erwähnt, nach denen der Kaligehalt durch Schmelzprozesse in eine als Düngemittel geeignete Schlacke gebracht werden soll. (Tidskriften Teknikern, Meddelanden från finska kemistsamfundet 23; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 302. Ref. GOLDSCHMIDT.) ETZOLD.

Reinhold Bieke und Walter Steger, *Die Abhängigkeit des Wärmeausdehnungskoeffizienten von Hartporzellan von der Brenntemperatur*. Das Auftreten von Glasrissen bei zu schwach gebranntem Porzellan u. das Verschwinden derselben bei nochmaligem Brennen kann nicht auf die Änderung des Ausdehnungs-

koeffizienten des Scherbens zurückgeführt werden. (Sprechsaal 48. 297. 26/8. 1915. Chem.-techn. Versuchsanstalt. Kgl. Porzellan-Manufaktur. Charlottenburg.) SCHÖNF.

A. Sartori, *Beitrag zur Angreifbarkeit von Beton durch Sulfate*. An einem Eisenbetonbauwerk, welches mit in Tröge gepflanztem Wein berankt war, zeigten sich Zerstörungerscheinungen. Die Betonmasse wurde an zahlreichen unter den Trögen befindlichen Stellen bröckelig. An den Unterseiten der Tröge traten tropfsteinähnliche oder zapfenartige, hohle Gebilde auf. Die Zäpfchen enthielten 16,596, die zerstörte Betonmasse 6,23, die unversehrte Betonmasse 0,4% SO_3 . (Näheres über die Zus. der Massen s. im Original). Diese relativ großen Sulfatmengen entstammten dem Hausmüll der Tröge. Die Zerstörung ist in der Weise vor sich gegangen, daß das Regenwasser die Sulfate der Hausmüllschicht ausgelaugt hat. Die Sulfatlg. sickerte durch undichte Stellen der Tröge hindurch, setzte sich mit dem Kalk des Zements um und verwandelte diesen in einen Brei. An den Stellen, an welchen die Fl. durch die Betonmasse hindurchtrat, fand wohl eine starke Wasserverdunstung statt, und es schied sich CaSO_4 mit aus dem Zement gel. CaO und MgO aus, die in unl. Carbonate, in der Zäpfchenform, umgewandelt wurden. (Chem.-Ztg. 39. 957. 15/12. 1915. Chem. Untersuchungsamt. Breslau.) SCHÖNFELD.

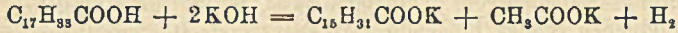
Joh. Driesen, *Nachweis der α - β -Umwandlung der reinen Kohlenstoffstähle mittels der thermischen Ausdehnung*. (Vgl. Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 11. 129; C. 1914. I. 1859.) Die Umwandlung des α -Eisens in β -Eisen entspricht einem deutlichen Maximum in der Kurve des Quotienten aus Längendifferenz und Temperaturdifferenz $\frac{L_2 - L_1}{t_2 - t_1}$ als Funktion der Temp. Dieses Maximum liegt zwischen 765 und 775° und entspricht der für die α - β -Umwandlung von BURGESS und CROWE nach der pyrometrischen Methode gefundenen Temp. $768 \pm 0,5^\circ$. Durch Ausdehnungsmessungen läßt sich die α - β -Umwandlung bei reinem Eisen von 0 bis 0,4% C nachweisen. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 13. 27—31. November 1915. Völklingen-Saar.) GROSCHUFF.

Sosale Garalapury Sastry, *Das katalytische Bleichen von Palmöl*. Ein bequemes Verf. zum Bleichen von Palmöl besteht darin, daß man durch das auf 80 bis 90° erhitzte Öl in Ggw. von Katalysatoren warme Luft leitet. Sauerstoff wirkt stärker als Luft; als Katalysatoren wurden Oxyde und Salze von Mn, Co, Ni, Fe und Pb angewendet. Die erforderliche Zeit ist grob umgekehrt proportional der Menge des Katalysators. Bei der Rk. werden die Lipochrome durch den übertragenden O zu farblosen Stoffen oxydiert. Das gebleichte Öl hat noch den eigentümlichen Geruch des Palmöls; es verfärbt sich nicht wieder und liefert farblose Seifen. Als Katalysator ist besonders Kobaltborat zu empfehlen. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1828—31. Dez. [22/11.] 1915. London. Univ. College.) FRANZ.

G. H. Kentgen, *Das Bleichen und Raffinieren dunkler Fette und Öle*. Vf. beschreibt die Bleichmethoden, welche sich bei Knochenfetten, Abfall-, Kadaver- und Leimsiedereifetten, Sulfuröl u. Maisöl bewährt haben. (Seifenfabrikant 35. 893—94. 3/11. 909—12. 10/11. 1915.) SCHÖNFELD.

O. Rosauer, *Über Knochenfett und seine Vorbereitung zur Verarbeitung für die Zwecke der Seifenfabrikation*. Angaben über die Reinigung und Spaltung des Knochenfettes zwecks Gewinnung von für die Seifenfabrikation geeigneten Fettsäuren. (Seifenfabrikant 35. 815—16. 29/9. 829—30. 6/10. 1915.) SCHÖNFELD.

Walther Schrauth, *Die Bedeutung der Varrentrappschen Reaktion für die Fett- und Seifenindustrie*. Die Umwandlung ungesättigter Fette u. Fettsäuren in gesättigte könnte man, abgesehen von den Härtungsverf., mit Hilfe der VARRENTRAPPSCHEN Rk., d. h. durch Schmelzen mit überschüssigen Ätzkalkalien, durchführen. Bei dieser Rk. tritt im Sinne der Formel:



eine Abspaltung von 2 C-Atomen in Form von Essigsäure unter B. einer gesättigten, um 2 C-Atome ärmeren Fettsäure ein. Der bei der Rk. gebildete H könnte direkt für die Hydrogenisation weiterverwandt werden. Bei einer Kupplung beider Verf. würde sich Ölsäure je zur Hälfte in Palmitin- und Stearinsäure überführen lassen. Die Rk. ist nicht auf Ölsäure beschränkt; jede ungesättigte Fettsäure kann in eine gesättigte mit geringerer C-Atomzahl übergeführt werden, u. zwar derart, daß für jede Doppelbindung 1 Mol. Essigsäure abgespalten wird. — Der Trangeruch verschwindet beim Abbau der Clupanodonsäure in der Alkalischmelze. Beim Behandeln von *Tranen* mit Ätzkali erhält man eine hell gefärbte *Seife*, und bei entsprechender Weiterbehandlung kann man ein Prod. erhalten, daß eine gewisse Ähnlichkeit mit Cocosseife aufweist. Die aus der Seife gewonnenen Fettsäuren sind noch mißfarbig. Sie lassen sich aber durch Dest. in ein weißes Prod. vom F. 35—40° überführen. Der Schmelzprozeß läßt sich am besten in einem Autoklaven durchführen. Die Tranfettsäure wird mit Ätznatron, gel. in der gleichen Menge W., zunächst auf 200°, darauf einige Stunden auf 260° erhitzt bei einem Druck von ca. 10 Atm. Durch die Wiederaufnahme der VARRENTRAPPSCHEN Rk. ließe sich vielleicht eine Ersparnis an Palmkern- u. Cocosöl erzielen. (Seifenfabrikant 35. 877—79. 27/10. 1915. Berlin-Halensee.) SCHÖNFELD.

P. Rohland, *Der Talk in der Seifenfabrikation*. Vf. bespricht die Verwendbarkeit von *Talk* bei der Herst. von *Seifen* und Seifenpulvern. Es wird ferner darauf hingewiesen, daß auch die kolloidalen Stoffe der *Sulfitcelluloseablauge* bei der Seifenfabrikation verwendet werden könnten. (Seifenfabrikant 35. 997—99. 15/12. 1915. Stuttgart.) SCHÖNFELD.

A. Beil, *Kann beim Färben von Helindonfarbstoffen eine Schädigung der Wollfaser durch Natronlauge eintreten?* Auf Grund der analytischen Unterss. ist eine Schädigung der Wollfaser beim Arbeiten mit Helindonfarbstoffen nicht zu erwarten. (Färber-Ztg. 26. 269—72. 15/10. 1915. Höchst a. M.) SCHÖNFELD.

M. Freiburger, *Einiges über die Rolle der Fette in den Reinigungsprozessen der rohen Baumwolle*. Rohbaumwollgewebe enthält Fettsäuren, Neutralfette, wachsartige Verbb., Aldehyde, Ketone, polymerisierte Verbb. u. Mineralöl. Eine Anzahl Rohgewebe wurde auf ihren Fettgehalt untersucht. Die Ergebnisse wechselten je nach Qualität und Abstammung in weiten Grenzen. In der bei der Bleicherei üblichen Vorentschlichtung mittels S. werden die Fette größtenteils gespalten. In Bäuclhaugen, die aus verschiedenen Bleichereien stammten, wurden beträchtliche Unterschiede in der qualitativen und quantitativen Beschaffenheit der Fettsäuren festgestellt. Die dem Bäuclen folgenden Chlorier- u. Säureoperationen verändern die Fettreste am Stoff. Der Grund liegt u. a. auch in der oxydativen Einw. des Chlorierungsprozesses. Fette, die durch Extraktion aus rohen und gebäuclten Waren usw. gewonnen wurden, behandelte Vf. mit Hypochlorit. Die FF. erhöhten sich durch die Chlorierbehandlung bis auf 20°. Die Veränderungen der Fette spielen ferner eine besondere Rolle bei der Raubbleicherei. (Färber-Ztg. 26. 285—88. 1/11. 1915.) SCHÖNFELD.

Patente.

Kl. 12 p. Nr. 290262 vom 26/2. 1914. [12/2. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 284998; früheres Zus.-Pat. 284999; C. 1915. II. 295.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung einer in Wasser leicht löslichen Silberglykocholatverbindung. Man kann das therapeutisch wirksame Silberglykocholat auch dadurch in löslicher Form erhalten, daß man an Stelle vom Ammoniak Hexamethylentetraminlsg. auf glykochol-saures Silber einwirken läßt und erforderlichenfalls, etwa durch Eindampfen bei niederer Temp. ein festes Prod. gewinnt. Das Hexamethylentetramin-Silberglykocholat ist ll. in W., l. in A., unl. in Ä.

Kl. 18 b. Nr. 290309 vom 30/3. 1913. [17/2. 1916].

Heinrich König, Düsseldorf, Verfahren zum Desoxydieren von Flußeisen, Stahl oder Kupfer durch Behandlung im flüssigen Zustande mit Gleichstrom, dadurch gekennzeichnet, daß im Konverter, Martin- oder Elektroofen überoxydiertes Eisen oder Kupfer der Wrkg. von Gleichstrom in der Weise ausgesetzt wird, daß die aus Kohle bestehende Anode unmittelbar in das zu desoxydierende Metall taucht, während die ebenfalls mit dem Metallbade in Berührung stehende Kathode aus einem dem Eisen oder Kupferbad gegenüber indifferenten Stoffe besteht.

Kl. 40 a. Nr. 290296 vom 28/6. 1914. [17/2. 1916].

(Die Priorität der holländ. Anm. vom 7/10. 1913 ist beansprucht.)

(Zus.-Pat. zu Nr. 289077; C. 1916. I. 200.)

Jan Rueb, Haag, Holland, Verbesserung des Verfahrens zur Gewinnung von Zinn oder Zinnverbindungen aus pyritischen oder anderen Zinnerzen, Konzentraten, Zinnabfällen, Schlacken und dergl. durch Schmelzen mit schwefelhaltigen Zuschlägen, dadurch gekennzeichnet, daß die erwähnten Stoffe unter Hinzufügung von Kalk oder Kalkverbb. auf Zinneisenstein verschmolzen werden. Durch Hinzufügung von Kalk zu der Charge in einer Quantität von ungefähr 17%, wobei man dafür sorgen muß, daß der Gehalt der Charge an Pyriten nicht unter 30% sinkt, kann eine Ausbeute von 92,5% in einer Schmelze erreicht werden. Hierbei wird der Zinngehalt der Schlacke auf 0,4% verringert, während die Verflüchtigung des Zinns beim Erzschnelzen so gut wie ganz beseitigt wird.

Kl. 53 a. Nr. 290304 vom 26/4. 1913. [19/2. 1916].

Heinrich Buer, Cöln a. Rh., Verfahren zur Herstellung von Sojabohnenkaffee. Es werden die gereinigten ganzen Sojabohnen zwecks Entfernung der unangenehm schmeckenden und riechenden Alkaloide zunächst mit schwach salzsaurem, h. W. und dann wiederholt mit h., frischem W. erschöpfend ausgelaugt, hiernach die stark gequollenen Bohnen mit einer 20—25%ig. Zuckerlsg. in der Wärme (etwa 6 Stdn. bei 90°) behandelt und schließlich nach Ablassen der Zuckerlsg. die Sojabohnen in der üblichen Weise geröstet.

Kl. 80 b. Nr. 290386 vom 30/8. 1914. [19/2. 1916].

(Die Priorität der luxemburgischen Anm. vom 15/5. 1914. ist beansprucht.)

Carl Heinrich Schol, Allendorf, Dillkreis, Verfahren, flüssige Schlacke stark porös erstarren zu lassen. Zur möglichst gleichmäßigen Umwandlung der ganzen Schlackenmenge in poröse und voluminöse Schlackenklumpchen wird die Abschreckung der Schlacke unter B. einer glasigen Kruste dadurch verhindert, daß

entweder die Schlacke durch eine unmittelbar in der Nähe des Wasserspiegels mündende Schlackenrinne in möglichst hoch erhitztes Granulierwasser eingeleitet wird, oder daß man die Schlacke über eine schräge, siebartig durchlöchernte Fläche fließen läßt, durch deren Löcher von unten herauf Dampf emporsteigt, der die Schlacke von unten herauf durchdringt und zu einer großstückigen, porösen Masse aufbläht.

Bibliographie.

- Anschütz, R.**, Die Bedeutung der Chemie für den Weltkrieg. Bonn 1915. 48 SS. Mark 2.
- Born, M.**, Dynamik der Krystallgitter. Leipzig 1915. gr. 8. IX u. 122 SS. mit 1 farbigen Tafel u. 2 Figuren. Mark 7.
- Chemie der Erde.** Beiträge zur chemischen Mineralogie, Petrographie und Geologie. Herausgegeben von **G. Linck**. Band I. Heft 2 u. 3. Jena. 1915. gr. 8. SS. 101—349 mit 1 Tafel u. 39 Figuren.
Preis des vollständigen Bandes (etwa 40 Bogen) Mark 20.
- Glennell, J. E.**, Cyanide Handbook. 2. edition, enlarged. New York 1915. 8. XII and 601 pg. with figures. cloth. Mark 25.
- Coupin, H.**, Lectures scientifiques sur la Chimie. Partie II. Paris 1915. 12. av. figures. Mark 2,50.
Partie I. 1913. 380 pg. av. figures. Mark 2,50.
- Dölter, C.**, Die Farben der Mineralien, insbesondere der Edelsteine. Braunschweig 1915. 8. IV u. 96 SS. mit 2 Figuren. Mark 3.
- Einstein, A.**, Zur allgemeinen Relativitätstheorie; mit Nachtrag. Berlin 1915. gr. 8. 24 SS. Mark 0,50.
- Elster und Geitel-Festschrift.** — Arbeiten aus den Gebieten der Physik, Mathematik, Chemie. Festschrift, J. Elster u. H. Geitel zum 60. Geburtstage gewidmet von Freunden und Schülern. Braunschweig 1915. Lex. 8. XI und 722 SS. u. 149 Figuren. Mark 24.
- Gottlob, K.**, Technologie der Kautschukwaren. Braunschweig 1915. (Aus ENGLERS Neuem Handbuch der chemischen Technologie.) gr. 8. XII u. 256 SS. mit 92 Figuren. Mark 10.
- Sieber, R.**, Harz der Nadelhölzer und die Entharzung von Zellstoffen. (Schriften des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker. Band 9.) Berlin 1915. gr. 8. VII u. 109 SS. Leinenband. Mark 5.
- Strecker, W.**, Chemische Übungen für Mediziner. 2. Auflage. Heidelberg 1915. 8. IV u. 140 SS. Gebunden. Mark 2,80.
- Thoms, H., Mylius, E., Gilg, E., und Jordan, K. F.**, Schule der Pharmazie. (5 Bände.) Bd. IV: Botanischer Teil von GILG. 5. Auflage. Berlin 1915. gr. 8. XII u. 445 SS. mit 559 Figuren. Leinenband. Mark 8.
Band I (Praktischer Teil). 4. Aufl. 1910 mit 137 Figuren. Mark 4. —
Bd. II (Chemischer Teil). 5. Aufl. 1912. mit 105 Figuren. Mark 10. — Bd. III (Physikalischer Teil). 4. Aufl. 1912 mit 153 Figuren. Mark 5. — Bd. V (Warenkunde). 4. Aufl. 1901. mit 289 Figuren. Mark 8.
- Volckmann, K. T.**, Chemische Technologie des Leuchtgases. Leipzig 1915. gr. 8. VIII u. 220 SS. mit 1 Tafel u. Figuren. Mark 10.