

## Apparate.

E. Emmet Reid, *Ein Apparat zum Studium von Reaktionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten*. Vf. beschreibt einen App. zur Einw. von Gasen u. Fl., dessen Konstruktion aus der Fig. 4 ersichtlich ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2112 bis 2114. Sept. [17/6.] 1915. Baltimore Md. JOHNS HOPKINS Univ.) STEINHORST.

A. W. Schorger und R. Sayre, *Isopren aus  $\beta$ -Pinen*. Die Vf. beschreiben eine Modifikation der HARRIESschen Isoprenlampe, deren Einrichtung sich zwangslos aus Fig. 5 ergibt. Vergleichende Isoprendarst. aus Terpentinöl und  $\beta$ -Pinen (Kp. 163—166°) ergaben bei beiden Ausgangsmaterialien eine durchschnittliche Ausbeute von rund 10%. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 924—26. November. [31/8.\*] 1915. Madison. Wisconsin. Lab. f. forstl. Prodd.) GRIMME.

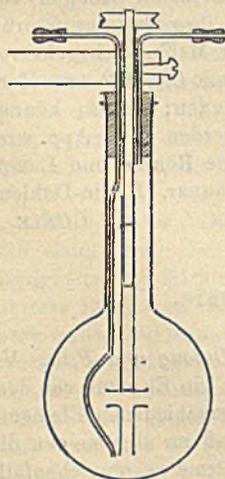


Fig. 4.

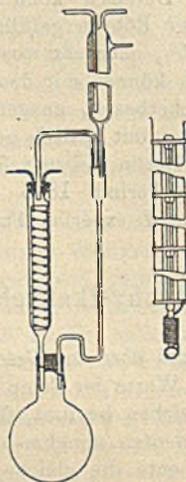


Fig. 5.

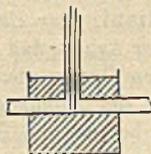


Fig. 6.

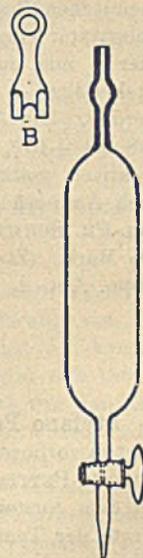


Fig. 7.

C. J. van Ledden Hulsebosch, *Das Justieren von alten Platinmilligramm-gewichten*. Man verdampft so viel Goldchloridlg. auf dem Platingewicht, daß das daraus abgeschiedene Goldgewicht mehr beträgt als der Fehlbetrag des Platingewichts. Man zers. dann das Goldchlorid auf einem kleinen Flämmchen u. gibt eine Spur Borax hinzu. Bei starkem Erhitzen auf der Gebläseflamme bildet sich

auf dem Gewicht eine feine Vergoldung. Nach Entfernen des Borax mit sd. W. wird das Gewicht auf einem Carborundumstein soweit wie nötig abgeschliffen. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 1679—80. 20/11. 1915. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

P. Bassfeld, *Apparat zur Bestimmung von Schmelzpunkten bei Temperaturen oberhalb 270°*. Vf. benutzt zu dem angegebenen Zweck an Stelle des sonst vorgeschlagenen Metallblocks ein Metallbad, z. B. Zinn, das sich in einem würfelförmigen tiegelartigen Gefäß (Fig. 6) befindet. In dem Metallbad liegt, die Gefäßwände auf zwei Seiten durchbohrend, ein Rohr, dessen senkrecht stehender Teil zur Aufnahme des Thermometers mit dem Capillarröhrchen mit Substanz dient, und dessen wagerecht liegendes Rohr gegen ein Fenster oder eine Lichtquelle gerichtet wird. Die Substanz im Röhrchen erscheint vor dem Schmelzen dunkel; im Augenblick des Schmelzens hellt sie sich auf. Der App. hat den Vorteil, daß er sich rasch anheizen läßt, und daß er nicht so leicht Temperaturschwankungen ausgesetzt ist, wie der Kupferblock. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 92. 467—68. 22/12. 1915.)

POSNER.

Frank Hall, *Eine verbesserte Wägebipette*. Es wird eine *Pipette* beschrieben, die etwas anders konstruiert als die von MERTES (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 236; C. 1915. I. 1353), und deren Konstruktion aus der Fig. 7 ersichtlich ist. Die Pipette wird bei Wägungen in *B* aufgehängt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2062—63. Sept. 1915. Boston, Massachusetts. Inst. Technol.)

STEINHORST.

C. Neuberg, *Ein einfacher Polarisationsapparat für Mikro- und Makrobestimmungen bei weißem Licht*. Der App. ist, den Bedürfnissen der physiologisch-chemischen Praxis entsprechend, auf Traubenzucker geeicht; er besitzt einen am Polarisator eingebauten Schieber, der die Größe der Polarisatorblende auf 1, 2, 4 oder 5 mm zu bringen erlaubt. Dadurch können die kleinsten Mengen von Zuckerlsgg. — in entsprechend enge Röhren gefüllt — auf ihre Drehung geprüft werden. Die Ablesung ist auf 0,05% gebracht worden; der Meßbereich geht von -8 bis +10% Traubenzucker. Es können mit dem App. mit 0,1—0,2 cem Harn praktisch vollkommen genaue Zuckerbestat. ausgeführt werden; ebenso können auch Aminosäuren, Oxysäuren u. a. damit optisch geprüft werden. Der App. wird von FR. SCHMIDT u. HAENSCH in Berlin gebaut; Preis ohne Röhren und Lampe 395 Mark. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1916. 8—9. Januar. Berlin-Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.)

RÜHLE.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Stefano Pagliani, *Betrachtungen über das Gesetz von Dulong und Petit*. Vf. zeigt in vorliegender Arbeit, daß die Werte der Temp., bei der ein Element von dem DULONG-PETITSchen Gesetz abzuweichen beginnt, für die verschiedenen Elemente mit dem Ansteigen der Atomkoeffizienten abnehmen, und daß im allgemeinen die Werte der Temp., bei der die Elemente die gleiche Atomwärme zeigen, ebenfalls mit dem Ansteigen derselben Koeffizienten abnehmen. Schließlich neigen bei tiefen Temp., d. h. für niedrige Werte der spezifischen Wärme, die Werte der Atomwärme der verschiedenen Elemente bei gleicher Temp. dazu, mit dem Ansteigen der Atomkoeffizienten zuzunehmen, d. h. mit dem Steigen der Anzahl der negativen Elektronen; das ist jedoch nicht mehr der Fall bei anderen Temp., z. B. in der Nähe derjenigen Temp., bei der sich das Gesetz von DULONG und PETIT als richtig erweist. Vielmehr ändert sich die Atomwärme innerhalb enger Grenzen, zwischen 0 und 9, und erreicht für das Blei mit dem hohen Atomkoeffi-

zienten 207 nur den Maximalwert 7,4, während sie für das Lithium mit dem Atomkoeffizienten 7 kaum den Wert 7 erreicht. Diese Tatsachen bestätigen die aus dem Dispersionsgesetz abgeleitete Folgerung, daß die freien Elektronen nicht zur spezifischen Wärme beitragen. Aus diesen und den früheren Ergebnissen zeigt sich immer deutlicher der Einfluß, den die relative Größe der Masse ihrer Atome auf die physikalischen Eigenschaften der Körper ausübt, und die Wichtigkeit der MENDELEJEFFSchen Vorstellung von der Analogie der Elemente. (Gazz. chim. ital. 45. II. 317—27. 8/10. [20/7.] 1915. Palermo. Scuola di Applicazione per gl'Ingegneri.)

POSNER.

O. Lehmann, *Die Struktur schleimigkristallinischer Flüssigkeiten*. Die schleimigkristallinischen Fl. bestehen sowohl im Ruhezustande wie während der Strömung aus Ketten von Molekülen, die so aneinander gereiht sind, daß sie sich wie optisch einachsige, gerade Fäden verhalten, die Punkte zweier Unstetigkeitslinien der Struktur (die auch Ränder von Zwillingflächen sein können), z. B. von Basisrand und Achse eines Kreiskegels (oder eines ganzen oder halben Doppelkegels) oder zweier verschlungener Ellipsen oder zweier sich nicht schneidender, zueinander senkrechter Gerade verbinden. Die Wrkg. der molekularen Richtkraft, falls Fließen Veränderung der Lage der Fäden bedingt, ist momentan. Das optische Verhalten ergibt sich ungezwungen aus der Existenz dieser Molekülstrahlen. Die mechanische Deutung erfordert die Annahme, die Moleküle seien schalenartige (hemimorphe) Blättchen (astatische Magnetssysteme) die leicht aneinander längs ihrer Fläche gleiten, aber infolge der molekularen Richtkraft einschnappen, wenn hohle und erhabene Seite zusammentreffen, so daß gerade Säulen solcher Blättchen entstehen können (Molekülstrahlen). In homogenen, halbisotropen Schichten sind diese sämtlich parallel und gleichsinnig gerichtet. (Ann. der Physik [4] 48. 725—69. 7/12. [Ende August.] 1915. Karlsruhe.)

BYK.

Edgar Meyer und Walther Gerlach, *Über das Elementarquantum der Elektrizität und den photoelektrischen Effekt*. (Antwort auf die gleichnamige Abhandlung von Herrn Konstantinowsky.) (Vgl. KONSTANTINOWSKY, Ann. der Physik [4] 48 57; C. 1915. II. 1169.) Die Vff. können in keinem Falle die Kritik von KONSTANTINOWSKY an ihren photoelektrischen Verss. anerkennen. (Ann. der Physik [4] 48. 718—24. 30/11. [13/10.] 1915. Tübingen u. Festung Ulm.)

BYK.

M. v. Laue, *Die Wanderung von Unstetigkeiten in elektrolytischen Lösungen*. Bei dem Vers., die KOHLRAUSCH-WEBERSche Theorie der Wanderung von Unstetigkeiten in Elektrolyten von den vollständig dissoziierten Lsgg. auf konzentrierte Lsgg. mit unvollständiger Dissoziation zu übertragen, ergibt sich theoretisch unter der Annahme, daß die Beweglichkeiten der Ionen nicht von der Konzentration abhängen, daß lediglich in der Formel für die Wanderungsgeschwindigkeit die Ionenkonzentration durch die Gesamtkonzentration des Elektrolyten zu ersetzen ist. Auch bei Veränderung der Beweglichkeiten mit der Konzentration kann man aus der Wanderung von scharfen Grenzen auf die Überföhrungszahlen schließen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 329—41. 30/12. [5/10.] 1915. Frankfurt a. M. Inst. f. theor. Physik d. Univ.)

GROSCHUFF.

Gustav Schweickert, *Bestimmung der Schallgeschwindigkeit und des Verhältnisses der spezifischen Wären der Gase nach der Methode der Kundtschen Staubfiguren*. Vf. mißt mit Hilfe einer besonders intensiven Schallquelle die Schallgeschwindigkeit in möglichst weiten Röhren in Gasen, um daraus empirisch das der Abhängigkeit vom Röhrendurchmesser und durch Extrapolation auf den freien, unbegrenzten Raum die Schallgeschwindigkeit in diesem für mehrere Gase zu

finden. Es ergab sich jedoch, daß bei so weiten Röhren u. so hohen Tönen, wie sie bei den Unterss. des Vfs. benutzt wurden, ein Einfluß der Röhrenweite auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles nicht mehr besteht, u. sich infolgedessen eine theoretische Reduktion erübrigt. Die untersuchten Gase waren: *Luft*,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $HCl$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ . Vf. diskutiert eingehend die Geschwindigkeiten, nach denen sich die Staubfiguren, bezw. Staubrippen in den Röhren bei stehenden Wellen bilden. Der Wert der Schallgeschwindigkeit für Luft ist wegen des vorhandenen W.-Dampfes zu korrigieren, da diesem ein anderes Verhältnis der spezifischen Wärmen zukommt. Vf. berechnet die zu diesen Bestst. der Schallgeschwindigkeit gehörigen Verhältnisse der spezifischen Wärmen. (Ann. der Physik [4] 48. 593—667. 30/11. [9/10.] 1915. Bonn. Physik. Inst. d. Univ.) Byk.

**E. Röchardt, Über Phosphorescenzregung durch Kanalstrahlen.** (Vgl. BAERWALD, Ann. der Physik [4] 39. 849; C. 1913. I. 372.) Da die Erdalkaliphosphore schnell unter der Wirkung der Kanalstrahlen ihre Phosphorescenzfähigkeit vermindern, so hat BAERWALD möglicherweise eine zu niedrige Phosphorescenz gefunden. Um diesen Umstand aufzuklären, wiederholt Vf. die Verss. von BAERWALD nach einer der seinigen ähnlichen Methode, aber unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln gegen derartige Fehlerquellen. Um größte Konstanz u. Reinheit des Gases zu garantieren, wurde die Durchströmungsmethode von W. WIEN benutzt. Als phosphoreszierende Substanz diente ein grüner  $SrBiNa$ -Phosphor. Nach BAERWALD soll der Proportionalitätsfaktor zwischen auftretender Kanalstrahlenenergie und erregter Phosphorescenzhelligkeit für geladene und neutrale Kanalstrahlenteilchen verschieden sein. Vf. findet keinen derartigen Unterschied. Das Resultat von BAERWALD ist wahrscheinlich durch die rasche Ermüdung des Phosphors in dem durch die neutralen Teilchen hervorgerufenen Phosphorescenzfleck zu erklären. Es wird genauer experimentell u. theoretisch die Abhängigkeit der Phosphorescenzhelligkeit erstens von der Teilchenzahl der erregenden Kanalstrahlen bei konstanter Energie der einzelnen Teilchen u. zweitens von der Energie der einzelnen Teilchen bei konstanter Teilchenzahl untersucht. Im ersteren Falle ergibt sich einfache Proportionalität; im zweiten zeigt sich, daß unterhalb einer bestimmten Grenzenergie der Kanalstrahlenteilchen auch bei beliebig großer auftretender Teilchenzahl keine Phosphorescenzregung mehr stattfindet. Vf. versucht eine Deutung dieser Grenzenergie durch quantenhafte Emission des Phosphors. (Ann. der Physik [4] 48. 838—76. 7/12. [11/10.] 1915. Würzburg. Physikal. Inst. d. Univ.) Byk.

**F. Rinne, Beiträge zur Kenntnis der Krystall-Röntgenogramme.** Für die Aufnahmen wurde eine Transvertereinrichtung von KOCH und STERZEL (Dresden), die Lilienfeldröhre und eine Gehlerfolie verwendet. Die Expositionszeit betrug bei diesem Instrumentarium, dessen Einzelheiten im Original einzusehen sind, 25 bis 30 Minuten. Zunächst wurden amorphe Körper untersucht. Der isotrope Gadolinium von Ytterby verhielt sich wie ein amorpher Körper im Laueeffekt, doch ist zu beachten, daß ein wirres Aggregat kleiner kristalliner Objekte im Röntgenlicht wie amorphe Materie wirkt (geprüft an Staub von Anhydrit und Graphit). Im Hohlzylinder erstarrte und im Konoskop das Bild entsprechend dem Basisschnitt eines optisch einachsigen Krystalls sehr schön zeigende Gelatine, ferner ein durch Zerrung stark doppeltbrechend gewordener Celluloidkeil mit sehr glatter Auslöschung wiesen im Röntgenogramm lediglich den diffusen Primärstrahl amorpher Körper auf, so daß eine kristalline Ausrichtung der Partikel nicht vorliegt. Von Krystallen erhaltene Röntgenogramme werden auf 18 Tafeln abgebildet und nach

dem allgemeinen Aussehen, ihrer Symmetrie und nach abnormen Erscheinungen beschrieben. Zum Schluß wird das RÖNTGEN-LAUE-Diagramm als neue kristallographische Projektionsmethode (gnomonische Reflexprojektion) ausgewertet. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 67. 303—40. [19/7.\* 1915.] Leipzig.) ETZOLD.

Adolph Heydweiller, *Neutralisationswärme und Quantentheorie*. Nach der Quantentheorie ist für Zimmertemp. und für Eigenschwingungen von Elektronen die Energie  $E$  eines Systems von  $N$  linearen Oszillatoren (Molekülen)  $E = N h \nu$  ( $h$  Wirkungsquantum,  $\nu$  Schwingungszahl des Valenzelektrons im Molekül). Bei chemischen Rkk. wechselt ein Elektron seinen  $\nu$ -Wert, und die dieser Änderung entsprechende Energie erscheint als Reaktionswärme. Zur Prüfung der Theorie benutzt Vf. die Neutralisationswärme der Basen und SS., d. h. die Reaktionswärme

des Prozesses  $\overset{+}{\text{H}} + \overset{-}{\text{OH}} = \text{H}_2\text{O}$ . Aus der Neutralisationswärme berechnet sich die Differenz von  $\nu_m$  und  $\nu_i$  (Eigenschwingungszahl des Valenzelektrons in der  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekel, bzw. im  $\text{OH}$ -Ion) zu  $\nu_m - \nu_i = 0,2895 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ . Zur optischen Auswertung dieser Differenz stützt sich Vf. auf DRUDES Elektronentheorie und einige besondere Annahmen über die Elektronenoptik der Elektrolyte. Er nimmt an: 1. Die Wassermolekel enthalte eine größere Anzahl von festen, gebundenen Elektronen von großem und nahezu gleicher Schwingungszahl und ein loses, gebundenes (halbfreies) Valenzelektron, durch das die Erscheinungen der Dispersion und der magneto-optischen Drehung hauptsächlich bedingt sind; 2. beim elektrolytischen Zerfall ändert sich nur die Schwingungszahl des Valenzelektrons, die der übrigen Elektronen bleibt ungeändert; 3. allen Elektronen kommt dasselbe normale Verhältnis von Ladung zu M. ( $e/m = 5,30 \cdot 10^{17}$  elektrostatische C.G.S.-Einheiten) zu wie den freien Elektronen der langsamen  $\beta$ - und Kathodenstrahlen. Experimentell war zur Ausführung dieser Rechnung die Best. der D., Lichtbrechung und elektrischen Leitfähigkeit von Alkalihydroxydlsgg. erforderlich. Derartige Beest. wurden für  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$  ausgeführt. So erhielt Vf. optisch  $\nu_m - \nu_i = 0,292 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ , ein Wert, der von dem aus der Neutralisationswärme berechneten nur um 0,86% abweicht. (Ann. der Physik [4] 48. 681—92. 30/11. [27/9.] 1915. Rostock. Physikal. Inst. d. Univ.)

BYK.

## Anorganische Chemie.

Joachim Sperber, *Verdrängung von „Säuren“ durch Wasserstoffsuperoxyd*. 6. Mitteilung.) (Vgl. Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 166; C. 1913. I. 1490.) Auch  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  aus ihren Salzen verdrängt. Wurden reine Kupferbleche in Perhydraulsgg. der Alkali- und Erdalkalinitrate und -sulfate eingelegt, so schieden sich nach kürzerer oder längerer Zeit unter O-Entw. braune Flocken des wasserärmeren Cuprihydrats ab, die unter W. in wasserreicheres, grünes Cuprihydrat übergangen. Der Vorgang vollzieht sich also in folgendem Sinne:

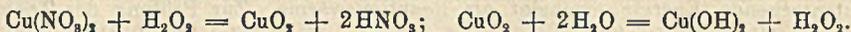


Nach diesen Gleichungen scheint es, als ob die ursprünglichen Salze wieder hergestellt würden. In Wirklichkeit wird nach und nach ein Gleichgewicht sich einstellen, in dem alle Phasen vertreten sind. In den verschiedenen Phasen geht ein Teil des  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Überwassersäure) unter O-Entw. in  $\text{H}_2\text{O}$  (Wassersäure) über.

Es wurde dann versucht,  $\text{Cu(OH)}_2$  direkt aus seinem Sulfat oder Nitrat durch

$H_2O_2$  auszuscheiden. Wenn man zu einem Krystall oder einer gesättigten Lsg. von Kupferniträt  $H_2O_2$  zusetzt, so findet keine Ausscheidung statt. Wenn man aber in Perhydrol gesättigte Kupfernitratlsg. vorsichtig eintropfen oder ein Kryställchen Kupferniträt hineinfällen läßt, so tritt auf Grund der Massenwrkg. O-Entw. und Braunfärbung, nach einiger Zeit Abscheidung von braunen Flocken ein. Bei Kupfersulfat erhält man mit  $H_2O_2$ , dagegen in jedem Falle eine Fällung.

Bei der Einw. von  $H_2O_2$  (Perhydrol) auf grünes Kupferoxydhydrat wurde einmal sogar schwarzes, wasserfreies Oxyd erhalten, während in drei anderen Fällen gelbes Kupferperoxyd ausgeschieden wurde. — Die Rkk. verlaufen hier in dem gleichen Sinne, wie in den vorhergehenden Fällen:



Ein Unterschied besteht zwischen diesen und den vorhergehenden Rkk. Das bei der Einw. von Perhydrol und Cu auf die Niträte und Sulfate anderer Metalle zuletzt gefällte braune Kupferoxydhydrat verschwindet nie, sondern geht nur unter Wasseraufnahme in grünes Oxydhydrat über. Dagegen löst sich das aus Kupferniträt oder -sulfat und  $H_2O_2$  gebildete braune Oxydhydrat nach kürzerer oder längerer Zeit in der freien S. wieder völlig auf. Das grüne und braune Kupferoxydhydrat sind sowohl als Hydrosol, als auch als Hydrogel existenzfähig.

Die Tatsache, daß das Perhydrol die anderen SS. aus ihren Salzen verdrängen kann, ist in der Konstitution der „Überwassersäure“,  $HO \cdot OH$ , und der damit zusammenhängenden großen Reaktionsfähigkeit dieser S. begründet. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 53. 717—20. 23/12. [Okt.] 1915. Zürich.)

DÜSTERBEHN.

Paul Gaubert, *Untersuchungen von Salmiakkrystallen und von während ihres Wachstums mit fremden Stoffen durchtränkten Salzkristallen.* Nach früheren Unterss. des Vfs. sind fremde Stoffe den Krystallen entweder im krystallinen Zustande oder in demselben Zustande wie in einer Lsg. beigemischt. Im ersteren Falle will er von Misch-, im letzteren von durchtränkten Krystallen (cristaux imbibés) sprechen. Jetzt soll gezeigt werden, daß die fremde, in der Mutterlauge gelöste u. die Krystallflächen abändernde Substanz in denselben eintritt, und ob Mischkrystalle oder krystalline Lsgg. entstehen. Dabei stellt sich heraus, daß die anomalen Mischkrystalle im Sinne JOHNSENS (N. Jahrb. f. Mineral. 1903. II. 93; C. 1904. I. 742) häufige Erscheinungen sind. Die meisten die Gestalt des Salmiaks und Bromammoniums ändernden Substanzen sind Metallchlorüre und -bromüre, Ammoniumsalze und einige ihrer Derivate, also Körper, die mit dem, in welchem sie sich lösen, ein Radikal gemeinsam haben. Dasselbe gilt für die Chlornatriumkrystalle, welche gegen Metallchlorüre, Ammoniumsalze und Na-Salze empfindlich sind. Die

	s	R		s	R
FeCl <sub>3</sub> . . . . .	91,8	10 auf 100	Formiat von NH <sub>3</sub> . . . . .	113	64
NiCl <sub>2</sub> . . . . .	62,6	5	Acetamid . . . . .	97,5	50
CdCl <sub>2</sub> . . . . .	95,7	0,73	Carbamid . . . . .	108	8
CoCl <sub>2</sub> . . . . .	52,5	2,2	Formamid . . . . .	108	10
MnCl <sub>2</sub> . . . . .	77,2	2	Malonamid . . . . .	12	20
CuCl <sub>2</sub> . . . . .	75,6	4	Biuret . . . . .	1,4	0,6
PbCl <sub>2</sub> . . . . .	0,909	fast konz. Lsg.	Succinimid . . . . .	23	25
Molybdat von NH <sub>3</sub>	40	0,4	Glykokoll . . . . .	23	30
Nitrat „ „	214	120	Harnsäure . . . . .	0,006	konz. Lsg.
Sulfat „ „	75,4	80			(Oktaeder)
Acetat „ „	75,4	50			

geringste Menge fremder Substanz, welche die Salmiakkrystalle umzuändern ver-

mag, ist außerordentlich verschieden, wie die obige Tabelle zeigt. In derselben bedeutet  $s$  die Grammange anhydrischer Substanz in 100 cem Salmiaklsg. und  $R$  das Verhältnis zwischen der Menge Substanz, die man behufs Erzielung von Würfeln zur Salmiaklsg. fügen muß, zu der in letzterer enthaltenen Gewichtsmenge Salmiak, welche gleich Hundert gesetzt wird.

Man sieht, daß  $s$  und  $R$  vollständig unabhängig voneinander sind. Die fremde, einen Krystall durchtränkende Substanz ist in einigen Fällen allein bestimmt worden, es scheint, daß wie bei den Teerfarbstoffen eine sehr geringe Menge genügt.  $\frac{1}{700}$   $\text{FeCl}_3$  und  $\frac{1}{450}$  Murexid genügen zur Würfelbildung und ähnliche Mengen scheinen in allen Fällen auszureichen. Kommt es zu Ndd., so orientieren sich die Krystalle oft nach denen des Salmiaks. Die imbibierenden Substanzen ändern oft die optischen Eigenschaften eines Krystalls, z. B. die Metallchlorüre. Mit ihrer Menge steigt im allgemeinen die Doppelbrechung. Die starke Lichtabsorption bei den Chlorüre enthaltenden Krystallen ist nicht eine Folge des Polychroismus, sondern des sehr dünn-schichtigen Baues (Pseudopolychroismus). Das Eisenperchlorür ruft schwachen Polychroismus hervor. Die Krystalle von Chlorammonium, Chlor-natrium u. Bromammonium nehmen in Murexid eine schöne Farbe an. An Stich- und Druckstellen werden sie doppeltbrechend u. polychroitisch. Das Absorptionsmaximum entsteht nach der BABINETschen Regel. (Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 149—82. April-Mai 1915.) ETZOLD.

**Erich Bannawitz**, *Über die Wärmeleitung des Neons*. Die Wärmeleitung wurde nach dem Verfahren von SCHLEIERMACHER (Ann. der Physik [3] 36. 346) durch Bestimmung der stationären Temperatur und der stationären Stromstärke in einem in Neon ausgespannten Nickeldraht bestimmt. Für den Abzug der Strahlung von der gesamten dem Drahte entzogenen Wärme wurde mit Hilfe einer TÖPLER-schen Pumpe unter sorgfältiger Austreibung der adsorbierten Gase evakuiert. Der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitung von Neon ergab sich zu 0,00259, das Wärmeleitungsvermögen  $k$  selbst bei  $0^\circ$  zu  $0,0001091 \frac{\text{g/cal}}{\text{sec/cm}}$ . Nach der Theorie soll der Ausdruck  $f = \frac{k}{\eta c_v}$  ( $\eta$  Reibungskoeffizient,  $c_v$  spezifische Wärme bei konstantem Volumen) 2,5 sein. Er ergibt sich mit dem experimentell ermittelten Werte  $k$  des Vfs. und den bekannten Werten von  $\eta$  und  $c_v$  zu 2,501. (Ann. der Physik [4] 48. 577—92. 30/11. [23/9.] 1915. Halle. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

**Robert M. Chapin**, *Untersuchungen über Änderungen im Grade der Oxydation des Arsens in Arsentauchbädern*. Es sind Bäder, die angewendet werden, wenn es sich um die Ausrottung der Texasfieberzecke, die dieses Fieber von Tier zu Tier überträgt, handelt. Die für diese Bäder benutzte Lsg. wird gewöhnlich hergestellt, indem man weißen Arsenik des Handels ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) mit einer Lsg. von  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erhitzt; sie enthält also im wesentlichen arsenig-saures Na. Es war bald nach der allgemeinen Anwendung dieser Bäder beobachtet worden, daß das As in der Lsg. in die  $\text{As}_2\text{O}_5$ -Form übergang (vgl. BRÜNNICH, Journ. of Agricultural Science 4. 177 [1911]), und FULLER (Bureau of Animal Industry Circular 182. 9/11. 1911) fand, daß dieser Wechsel im wesentlichen durch Mikroorganismen bedingt wurde. In einigen Bädern hatte im Gegenteil LAWS (Agricultural Journ. of Union of South Africa 5. 915 [1913]) reduzierende Organismen gefunden, die  $\text{As}_2\text{O}_5$  in  $\text{As}_2\text{O}_3$  überführten.

Vf. hat untersucht, wie schnell solche Übergänge einer Form des As in die andere vor sich gehen, da solche Wechsel notwendigerweise die Wrkg. der Bäder sowohl auf die Zecken als auch auf das den Bädern unterworfenen Rindvieh beein-

flussen müssen. Die Verss. sind während der Jahre 1913 u. 1914 im Großen durchgeführt worden. Zur Verfügung standen große Badeanlagen auf Viehhöfen, in denen täglich Hunderte von Stück Rindvieh durch die Bäder getrieben wurden, und solche Anlagen, die selten, mit größeren oder geringeren Unterbrechungen, benutzt wurden. Die Verss. u. die Unterss. im Laboratorium v. ihre Ergebnisse werden eingehend beschrieben. Zusammengefaßt hat sich ergeben, daß in allen Arsentauchbädern das V. sowohl oxydierender als auch reduzierender Organismen erwartet werden kann. Erstere wirken langsam, aber stetig, letztere zuzeiten sehr schnell, aber unstetig. Reduzierende Organismen haben eine wahrnehmbare Wrkg. nur in Bädern, die mit häufigen Unterbrechungen zum Baden größerer Mengen Rindvieh benutzt werden. Die gewöhnlichen Bäder, die einmal in 14 Tagen benutzt werden, zeigen gewöhnlich nur ein langsames, stetiges Fortschreiten der Oxydation des  $As_2O_3$ , u. es ist durch in regelmäßigen Zwischenräumen wiederholte Unterss. (Dep. of Agriculture Bulletin 76) festzustellen, ob die erforderliche Stärke des Bades erhalten geblieben ist. Formaldehyd (37%ige Lsg.) im Verhältnis 1 : 1500 scheint ein wirksames Mittel zur Hintanhaltung oder Verminderung der Oxydation zu sein. (U. S. Dep. of Agriculture Bulletin Nr. 259. Bureau of Animal Industry. 13/7. 1915. Sep. v. Vf. 6/12. 1915. 12 SS.)

RÜHLE.

**F. V. Della-Croce**, *Das Kohlenstoffmolekül*. Die D. einer gasförmigen Verb. ist niemals geringer oder weniger dicht, als diejenige der diese Verb. zusammensetzenden Gase, da ja das Volumen der Verb. niemals größer ist, als die Summe der Volumina der diese Verb. ausmachenden Gase; sie wird wiedergegeben durch die Zahl, welche man erhält, wenn man die Prodd. der D. eines jeden die Verb. zusammensetzenden Gases, multipliziert mit dem Volumen, unter welchem sie bei der Verb. beteiligt sind, addiert, und das Resultat durch 2 dividiert. In diesem Sinne berechnet Vf. aus der D. des CO und O die D. des C in Dampfform mit Hilfe der folgenden Gleichung:  $\frac{x}{2} + \frac{1,10523}{2} = 0,9670$ , zu 0,8287. Die mit Hilfe dieses Wertes berechneten D.D. des  $CO_2$ ,  $CS_2$ , COS,  $COCl_2$ ,  $CH_4$  etc. ergaben die für die D.D. dieser Verbb. allgemein gültigen Zahlen.

Multipliziert man die obige D. des dampfförmigen C gemäß der AVOGADROschen Hypothese mit 28,818, so erhält man als Mol.-Gew. des dampfförmigen C die Zahl 23,85. — Bei Substanzen, deren Mol. aus 2 Atomen bestehen, ist das At.-Gew. bekanntlich gleich der D. des Dampfes bezogen auf H. Wendet man diese Methode auf den C an, so gelangt man zum At.-Gew.  $0,82870/0,06947 = 11,92$ . Dieses Resultat ist eine neue Stütze für die Diatomizität des dampfförmigen Kohlenstoffs. (Moniteur scient. [5] 5. I. 25—27. Febr. 1915.)

DÜSTERBEHN.

**A. Lacroix**, *Die geschmolzene Kieselsäure als Mineral aufgefaßt (Lechatelierit)*. Vf. weist darauf hin, daß geschmolzene Kieselsäure in der Natur nicht selten ist (Einschlüsse in vulkanischen Gesteinen, Fulgurite). Die letztere Bezeichnung etwa der geschmolzenen Kieselsäure als Mineralnamen zu geben, ist nicht angebracht, da Blitzzröhren in allen möglichen Gesteinen (Graniten, Gneisen, Schiefnern, Sanden) und so wie etwa die Laven recht verschiedene Dinge sind. Vf. schlägt für die geschmolzene, mit dem künstlichen Schmelzfluß vollständig übereinstimmende Kieselsäure den Namen *Lechatelierit* vor. Die künstliche Kieselsäure ist farblos, durchsichtig, isotrop, durch SS., abgesehen von HF, nicht, wohl aber durch Alkalien und Alkalicarbonate in Lsg. angreifbar. D. 2,204, Härte 5,5,  $N_D = 1,458477$ . Der natürliche Lechatelierit ist oft trübe oder milchig durch Gasblasen, welche die D. herabdrücken, wenn man nicht pulvert. (Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 182—86. April-Mai 1915.)

ETZOLD.

**A. Lacroix**, *Über die reinen Kieselfulgurite der östlichen Sahara und über einige verkieselte Fulgurite der Pyrenäen*. Die untersuchten Blitzröhren wurden in Wüsten auf dem Rücken der Dünen gesammelt; sie fehlten dort an den Abhängen u. in den Mulden, ragten durch Wegblasen des Sandes etwas über die Oberfläche empor und wurden bis 1 m unter letztere verfolgt, ohne daß sich Verzweigungen zeigten. Die Wandungen werden von farblosem, bisweilen auch schwarzem Glas gebildet. An Dünnschliffen kann man verfolgen, wie außen die Sandkörner nur aneinanderhaften, weiterhin randlich geschmolzen sind, dann im Glas nur noch an den erhalten gebliebenen Konturen kenntlich sind, bis innen jede Struktur fehlt. Das Glas ist reich an Gasblasen und verhält sich ganz wie die künstlich geschmolzene Kieselsäure. Es ist also einfach brechend u. infolge der raschen Abkühlung frei von jeder Krystallbildung. Beim Lösen in HF bleiben 1–5% Rückstand (Tonerde, Eisen, Kalk, Alkalien). Es liegt also *Lechatelierit* vor (siehe vorstehendes Referat). Der Brechungsindex ist für Na-Licht 1,458. (Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 188–98. April-Mai 1915.) ETZOLD.

**H. Baumhauer**, *Über die verschiedenen Modifikationen des Carborundums und die Erscheinung der Polytypie*. Vf. führt seine Unterss. über die 3 Typen des Carborundums (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 33; C. 1912. I. 477) weiter, welche alle drei auf das hexagonale Achsenverhältnis  $a : c = 1 : 2,4532$  zu beziehen sind. Die Formenreihen für Typus I, II und III, sowie für die Verwachsungen I + II, I + III, II + III und I + II + III werden angeführt. Je 2 Typen haben gewisse Flächen gemeinsam, doch gibt es außer der Basis keine Fläche, welche an allen 3 Typen zugleich auftritt. Die beschriebenen Verwachsungen erfolgen regelmäßig mit parallelen Achsen. Jedem Typus entspricht ein besonderes Röntgeninterferenzbild (s. das folg. Ref.), demnach auch ein besonderer molekularer oder atomistischer Bau. Für die Feststellung der Krystallklasse kommen die Flächenentw., Flächenbeschaffenheit, das Verhalten beim Ätzen und das Röntgenogramm in Betracht. Soweit die derzeitigen Beobachtungen reichen, „ist man wohl berechtigt, die Typen I u. II der trigonal-hemiedrisch-hemimorphen (ditrigonal-pyramidalen), Typus III hingegen einstweilen noch der hexagonal-hemimorphen (dihexagonal-pyramidalen) Krystallklasse zuzuweisen. Es ist indes nicht ausgeschlossen, daß auch der letztere derselben Klasse wie Typus I und II angehört. Das Auftreten von 3 Modifikationen derselben Substanz bei gleichem Achsenverhältnis und gleicher Symmetrie neben im Röntgenbild hervortretender deutlicher Verschiedenheit des atomistischen Krystallbaues wäre dann um so merkwürdiger“. (Ztschr. f. Krystallogr. 55. 249–59. 14/12. 1915. Freiburg i. S.) ETZOLD.

**F. von Hauer und P. Koller**, *Röntgenogramme von Carborundumkrystallen*. Die im vorsteh. Ref. beschriebenen Krystalle wurden in der üblichen Weise teils im Ganzen, teils zu Platten geschliffen, 2–4 Stdn. durchleuchtet und von den auf Lumièreplatten erhaltenen Bildern Pausen hergestellt. Dann wurden aus dem Röntgenogramm die Winkel der Netzebenen berechnet, wobei sich ergab, daß alle zu erwartenden Winkel vorhanden sind. Auffallend ist, daß mehr gemeinsame Netzebenen auftreten, als kristallographisch beobachtet werden, insbesondere, daß die Netzebene  $70\frac{1}{3}^\circ$  allen 3 Typen gemeinsam ist. Bestätigt wird durch die Röntgenogramme, daß die 3 Typen ebensoviele verschiedene Modifikationen des Carborundums sind. (Ztschr. f. Krystallogr. 55. 260–63. 14/12. 1915. Freiburg i. S.) ETZOLD.

**A. Gillo**, *Die Koeffizienten der inneren Reibung bei Gemischen von Helium und Wasserstoff*. Die Reibungskoeffizienten für trockene Luft, He und H<sub>2</sub> wurden erneut sichergestellt, bezw. verbessert. Die Reibungskoeffizienten für Mischungen

von He und H<sub>2</sub> wurden für die Temp. 0°, 15° und 100° bestimmt. Die Änderung des Reibungskoeffizienten mit der Temp. kommt bei He-H<sub>2</sub>-Mischungen durch die Formel von SUTHERLAND für das hier untersuchte Temperaturintervall von 0—100° richtig zum Ausdruck. Der Gültigkeitsbereich dieser Formel liegt aber bei tieferen Temp., für mittlere Mischungen schon nahe bei 0°. Die Änderung des Reibungskoeffizienten mit dem Mischungsverhältnis kann durch die Formel von PULUJ der Richtung nach erkannt werden. Sie liefert aber nur Näherungswerte, doch so, daß eine Regelmäßigkeit in den bisher untersuchten Fällen zutage tritt. Die für das Verhalten des Reibungskoeffizienten von Gasmischungen charakteristische Krümmung der dafür sich ergebenden Kurve kommt nach PULUJ stets zu stark zum Ausdruck. Die Formel von THIESEN bewährt sich. (Ann. der Physik [4] 48. 799—837. 7/12. [13/10.] 1915.) BYK.

F. Mawrow und J. Zonew, *Über Chromihypophosphit*. Nach WURZ soll durch Umsetzen von Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> mit Bariumhypophosphit und Verdampfen der Lsg. eine dunkelgrüne, amorphe Substanz von der Formel 2Cr(OH)·(H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O oder Cr<sub>2</sub>O(H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O entstehen; doch stimmt seine Analyse schlecht auf diese Formel. Nach Vf. bildet sich n. *Chromihypophosphit*, Cr(H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. (Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 311—12. 11/11. [31/7.] 1915. Sophia, Bulg. Chem. Staatsinst.) GROSCHUFF.

O. Lehmann, *Die Eisensalmiakmischkrystalle*. Vf. wehrt sich gegen irri-ge Auffassungen der von ihm gegebenen Erläuterung seiner Versuchsergebnisse und führt aus, daß die Erscheinungen bei der B. der Eisensalmiakkrystalle am besten mit der Annahme des Vorhandenseins, bezw. der Entstehung der in Frage kommen-den Moleküle bereits in der Mischkrystalle liefernden Lsg. zu erklären sind; dann sind die Mischkrystalle aber nicht, wie VAN'T HOFF will, als feste Lsgg. anzu-sprechen. Bezüglich des Ganges dieser theoretischen Erörterungen muß auf das Original verwiesen werden. (N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 109—32. Karlsruhe.)

ETZOLD.

Joseph Lang, *Über veränderliche Linien im Bogenspektrum des Eisens*. Ziel der Arbeit war es, festzustellen, ob und in welcher Weise die Wellenlängen im Bogenspektrum des Fe abhängig sind von den Veränderungen, die den in freier Luft brennenden Bogen betreffen können, also von der Stromstärke, der Spannung, der Bogenlänge und von der Stelle des Bogens, der die zu untersuchende Strahlung entstammt. Der Einfluß der Stelle des Bogens ist ein ähnlicher wie der des Druckes, ohne daß aber wirklich entsprechende Druckdifferenzen zwischen den beiden Polen des Bogens bestehen. Obgleich im Ultraviolett die unter verschiedenen Umständen erhaltenen Aufnahmen viel auffallendere Unterschiede aufweisen als im Gelbgrün, hält Vf. es doch im Ultraviolett für viel eher möglich, daß die Unterschiede nur auf Messungsfehlern beruhen. Für die Best. von Normalen empfiehlt Vf., geringe Mengen Eisenfeilicht oder ein Stückchen Fe-Draht im Kohle-bogen zu verbrennen, besonders wenn man das Spektrum des Fe zugleich mit dem eines anderen Elements photographiert. Im übrigen soll man alle mit den oben angeführten Umständen veränderlichen Linien aus der Reihe der Normalen aus-schließen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 15. 223—28. November. 229—52. Dezember 1915. Bonn. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

J. Arvid Hedvall, *Weiteres über Reaktionen zwischen CoO und anderen Metall-oxiden bei hohen Temperaturen*. (Vgl. Diss. Upsala 1915; Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 201. 296; 92. 301. 369. 381; C. 1914. I. 1635. 1878; 1915. II. 780. 875; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2095; C. 1912. II. 808; Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5. Nr. 6. 13. 16. 18; C. 1914. I. 1878; 1915. II. 220. 221. 524.) In Ergänzung der früheren

Mitteilung über *Rinnmans Grün* stellt Vf. die Gründe zusammen, welche gegen die Annahme von Mischkrystallen aus den Oxyden ZnO u. CoO und für die Annahme von Mischkrystallen aus ZnO u. einem (bisher noch nicht isolierten) Kobaltozinkat (Farbe, Krystallform, anomale D.) sprechen. — Außer den schon früher beschriebenen Systemen CoO-ZnO, CoO-MgO, CoO-MnO, CoO-NiO, CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO-SnO<sub>2</sub>, untersuchte Vf. noch weitere Paare von CoO mit anderen Metalloxyden. Bei den Systemen vom Typus CoO-Me<sup>II</sup>O und CoO-Me<sup>III</sup>O (Systeme mit Cu<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>O, CuO, BeO, CaO, SrO, BaO, CdO, PbO) wurden neue Reaktionsprodd. nicht erhalten. Die Angabe von PLATTNER, daß *BeO mit CoO bei der Lötrohrreaktion* eine hellbläulichgraue Farbe ergäbe, ist auf einen geringen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt des BeO zurückzuführen; reines BeO ergibt mit CoO nur dunkelgraue bis schwarze Massen. — Bei den Systemen vom Typus CoO-Me<sup>IV</sup>O<sub>3</sub> u. CoO-Me<sup>VO</sup>O<sub>3</sub> zeigten die Gemische mit Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ebenfalls keine neuen Reaktionsprodd. Bei dem System *CoO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* wurde ein grünes, oktaedrisches *Chromit*, CoO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (in SS., auch in h. konz. HCl swl.) erhalten. Bei den Systemen *CoO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* und *CoO-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* wurden sehr schön krystallisierende Glühprodd. erhalten, in denen kein freies CoO mehr nachzuweisen war, die aber noch nicht näher charakterisiert werden konnten. — Bei dem System *CoO-SiO<sub>2</sub>* erhielt Vf. rötliche, rhombische Krystalle (vermutlich mit dem von BOURGEOIS beschriebenen Silicat 2CoO·SiO<sub>2</sub> identisch), eingebettet in einem blauen Glas, aus einer Schmelze der Zus. 1CoO + 1SiO<sub>2</sub>. — Vom System *CoO-TiO<sub>2</sub>* ist von BOURGEOIS ein dunkelviolett Metatitanat, CoO·TiO<sub>2</sub> beschrieben worden. Aus einer M. 2CoO + 1TiO<sub>2</sub> erhielt man anstatt des Orthotitanats immer freies CoO neben blaugrünen Krystallen (vermutlich ebenfalls CoO·TiO<sub>2</sub>). — Von den Oxyden des Typus Me<sub>2</sub><sup>VO</sup>O<sub>3</sub> und Me<sup>VO</sup>O<sub>3</sub> wurden einige Verss. mit den Systemen CoO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CoO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CoO-MoO<sub>3</sub>, CoO-WO<sub>3</sub>, CoO-UO<sub>3</sub> ausgeführt; dabei traten neue Reaktionsprodd. auf, welche aber bisher meist nicht näher charakterisiert werden konnten. Erhalten wurde unter anderem ein grünes *Kobaltvanadat*, ein *Kobalttantalat* wahrscheinlich der Zus. CoO·Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mit Pleochroismus Blaugrün-Violett), ein gelbes *Kobalturanat*. Beim System *CoO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* wurden die Ergebnisse von LARSON [Öfvers. k. V. Akad. Förhandl. 52. 711 (1895)] bestätigt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 313—19. 11/11. [1/10.] 1915. Upsala. Univ.-Lab.)

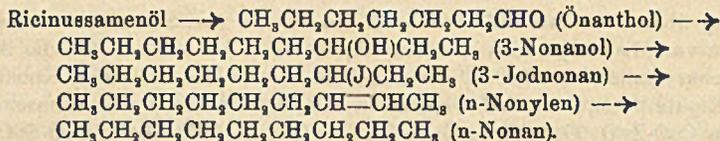
GROSCHUFF.

A. Magnus, *Die spezifische Wärme des Platins und des Diamanten bei hohen Temperaturen*. Die spezifische Wärme des reinen Pt wurde zwischen Zimmertemp. und 100° in fünf Stufen gemessen. Die Resultate lassen sich durch die Gleichung darstellen:  $c_p = 0,03159 + 5,8468 \cdot 10^{-4} t$ . Diese Gleichung gilt im Gebiete von etwa 150 bis mindestens 850°. Die spezifische Wärme von Diamant und Graphit wurde aus WEBERS Messungen bei hohen Temp. neu berechnet. Das Resultat dieser Berechnung zeigt nur für den Diamanten guten Anschluß an die bereits beobachtete Kurve. Die Anwendung der BORNschen Theorie auf die spezifische Wärme des Diamanten bestätigt BORNs Annahme, daß der Zahlenwert der Konstanten *b* in der Nähe von 0,5 liegen muß, ohne daß eine sichere Entscheidung über die Größe dieser Zahl gefällt werden konnte. In dem ganzen in Betracht gezogenen Temperaturgebiet mußte für den Diamanten  $c_v = c_p$  gesetzt werden. (Ann. der Physik [4] 48. 983—1004. 21/12. [11/11.] 1915. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

BYK.

## Organische Chemie.

Latham Clarke und Roger Adams, *Normales Nonan*. Die Synthese des *n-Nonans* nimmt folgenden Verlauf:



500 g Ricinussamenöl werden auf einem Sandbade destilliert bis zum Aufhören der lebhaften Dest. Das nochmals destillierte Prod. wird zwischen 90 und 180° aufgefangen und mit einer konz. Lsg. von Na-Bisulfit geschüttelt. Nach Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wird das freie Önanthol mit Wasserdampf abgetrieben. Zu den Verss. ist die Fraktion vom Kp. 152—157° verwendet. — Äthylhexylcarbinol (3-Nonanol). B. durch Kondensation von Äthylmagnesiumbromid, aus 12 g Mg und 60 g Äthylbromid im doppelten Vol. absol. Ä., mit 57 g Önanthol im gleichen Vol. absol. Ä. Das auf die übliche Weise erhaltene Carbinol hat den Kp.<sub>755</sub> 192—193°. Durch Einw. von Jod (36 g) in Ggw. von rotem Phosphor (4 g) auf 40 g 3-Nonanol resultiert 3-Jodnonan, welches durch alkoh. Laugen leicht in n-Nonylen,  $\text{C}_9\text{H}_{18}$ , umgewandelt wird. Farblose, sehr bewegliche Fl. von angenehmem, petroleumartigem Geruch. Kp. 149,4—149,9°, D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,7540. — Durch Überleiten der Dämpfe des n-Nonylens über frisch reduziertes Ni bei 160° (CLARKE, BEGGS, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 59; C. 1912. I. 788) wird n-Nonan,  $\text{C}_9\text{H}_{20}$ , gebildet. Farblose, sehr bewegliche Fl., mit einem schwach süßlichen Geruch. Kp.<sub>769</sub> 150,4—150,6°, D.<sup>15</sup><sub>15</sub> 0,7219,  $n_{\text{D}25} = 1,4025$ . Mischbar mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2536—38. Nov. [16/8.] 1915. Cambridge, Mass. HARVARD Univ. Chem. Lab.)  
 STEINHORST.

J. B. Rather und E. Emmet Reid, *Studien über katalytische Hydrogenisierung*. Teil I. *Eine neue Methode zur Hydrogenisierung flüchtiger Substanzen und das Verhältnis der Hydrogenisierung des Äthylens*. Die Hydrogenisierung von Äthylen erfolgt leicht, wenn das Gasgemisch durch ein indifferentes Öl (reduziertes Baumwollsaamenöl), welches einen Nickelkatalysator suspendiert enthält, geleitet wird. Zur Ausführung wird die von REID S. 449 angegebene Apparatur verwendet. Einige quantitative Messungen über das Verhältnis des Eintritts von  $\text{H}_2$  in Äthylen unter der Wrkg. eines Nickelkatalysators sind bei verschiedenen Bedingungen ausgeführt und ist Näheres aus dem Original ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2115—18. Sept. [17/6.] 1915. Baltimore, Md. Chem. Lab. of JOHNS HOPKINS Univ.)  
 STEINHORST.

G. A. Burrell und I. W. Robertson, *Der Dampfdruck von Acetylen, Ammoniak und Isobutan bei Temperaturen unter ihren normalen Siedepunkten*. Der Dampfdruck von Acetylen variiert von 760 mm bei —83,9 bis 1 mm bei —144°, der für Ammoniak von 760 mm bei —34,5° bis 1 mm bei —113,2° u. der für Isobutan von 760 mm bei —13,3° bis 1 mm bei —114,7°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2482 bis 2486. Nov. [16/8.] 1915. Pittsburgh. Bureau of Mines. Lab. of Gas Inverstigations.)  
 STEINHORST.

G. B. Frankforter und E. A. Daniels, *Die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf aliphatische Äther*. Aus dem Reaktionsgemisch von Chloral und Ä. in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  konnten keine einheitlichen Prodd. isoliert werden. Ein Additionsprod. der Zus.  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  ist erhalten durch Einw. von  $\text{AlCl}_3$  (erbsengroße Stücke) auf absol. Ä. bei einer Temp. von 15°, die nach der ersten Rk. bei 30—50° gehalten wird. Durch starkes Abkühlen erhält man schöne, durchsichtige, große Platten, die aus absol. Ä. umkristallisiert werden, F. 33—35°. Die Verb. ist in trockener Luft stabil, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Exsiccator tritt Abspaltung von HCl und Ä.

ein unter B. von basischem Aluminiumchlorid der Zus.  $3\text{Al}(\text{OH})\cdot 2\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ . — *n-Propyläther*, ergibt in analoger Weise die Additionsverb.  $\text{Al}_2\text{Cl}_6\cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ . Rotes Öl. Um zu prüfen, ob  $\text{Ä}$  völlig wasserfrei ist, wird derselbe mit wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  versetzt. In völlig wasserfreiem  $\text{Ä}$  ist  $\text{AlCl}_3$  klar l., sind Spuren von W. vorhanden, so tritt Trübung oder B. eines Nd. ein. 1 Tropfen W. in 500 ccm  $\text{Ä}$ . ist auf diese Weise nachweisbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2560—66. Nov. [27/8.] 1915. Minneapolis. Univ. of Minnesota. School of Chem.) STEINHORST.

**St. Minovici und Th. Zenovici-Eremie**, *Über einige neue Oxydationsprodukte des Cholesterins*. Versetzt man eine Lsg. von 10 g Cholesterin in 200 ccm Eg. nach und nach mit einem Gemisch aus 100 ccm 20%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 50 g Perhydrol und erhitzt das Ganze 2 Stdn. am Rückflußkühler zum gelinden Sieden, so scheidet sich an der Oberfläche ein farbloses Öl aus, welches beim Schütteln mit W. in eine feste, flockige M. übergeht, die zuerst aus wss. Aceton und dann aus A. umkrystallisiert wird. Dieser Körper A bildet farblose, büschelförmig gruppierte Nadeln von der Zus.  $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$ , F.  $160^\circ$ , ll. in  $\text{Ä}$ ., Bzl., Chlf., PAe., weniger in A. und Holzgeist, unl. in W. und wss. Alkalien,  $[\alpha]_D^{20} = -41^\circ 47'$  (in 1,86%ig. äth. Lsg.). Bei der SALKOWSKISchen Rk. bleibt das Chlf. farblos, während sich die S. orange-gelb färbt. Bei der LIEBERMANN-BURCHARDSchen Rk. entsteht eine intensive violettrote Färbung. Die LIFSCHÜTZsche Rk. verläuft negativ. Ist höchstwahrscheinlich ein Lacton und enthält eine Acetylgruppe, addiert aber kein Halogen. Liefert beim Kochen mit HBr das Bromid,  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{Br}$ , Blättchen aus PAe., F.  $130^\circ$ , beim Kochen mit HCl das Chlorid,  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Cl}$ , Krystalle, F.  $150^\circ$ .

Die Acetommutterlauge der Krystalle des Körpers A scheidet ein Öl ab, welches an der Luft verharzt und durch Auflösen in wss. Kalilauge, Füllen der Lsg. mit verd. HCl und Ausschütteln des Prod. mit  $\text{Ä}$ . gereinigt wird. Amorphes, gelbliches Pulver von der Zus.  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ , in dem wahrscheinlich ein saures Harz vorliegt. Dieser Körper B ist ll. in A., Eg.,  $\text{Ä}$ ., Chlf., Aceton und den Alkalien, unl. in W., SZ. 84,165, VZ. 134,2, Jodzahl = 0. Unterscheidet sich vom LIFSCHÜTZschen Oxycholesterin durch folgende Rkk. Färbt sich in Eg.-Lsg. auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht. Wird der Eg. durch Essigsäureanhydrid ersetzt, so entsteht eine intensiv rote Färbung, die mit der Zeit in Dunkelgrün übergeht. Die gleiche Färbung tritt bei der LIEBERMANN-BURCHARDSchen Rk. ein, während bei der SALKOWSKISchen Rk. in dem unteren Teil der Fl. eine grüne Fluorescenz, im oberen Teil eine gelbe Färbung hervorgerufen wird. Digitonin geht mit dem Körper B keine Verb. ein.

Erhitzt man eine Lsg. von 10 g Cholesterin in 200 ccm 20%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 Stdn. mit 150 ccm Perhydrol auf dem Wasserbade, so erhält man den Körper C in Form eines farblosen Öles, welches bei der Analyse 69,32—70,70% C und 10,50—10,61% H lieferte. — Eine Lsg. von 10 g Cholesterin in 100 ccm Eg. lieferte bei dreistündigem Erhitzen mit einem Gemisch von 100 ccm 20%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 50 ccm Perhydrol einen Nd. (Körper D), der aus A. in weißen Blättchen vom F.  $200^\circ$  (nicht korr.) krystallisierte und bei der Analyse 75,10% C und 10,95% H ergab.

Erhitzt man eine Lsg. von 10 g Cholesterin in 100 ccm Eg. auf dem Wasserbade unter allmählichem Zusatz von 100 ccm 20%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und läßt dann erkalten, so erhält man eine Krystallmasse, die sich aus Aceton in weißen Nadeln vom F.  $100\text{—}111^\circ$  abscheidet und bei der Analyse 80,84—80,85% C und 11,09—11,33% H ergab. Vom Cholesterinacetat unterscheidet sich dieser Körper E durch seine Beständigkeit gegen sd. W. und A. und vom Cholestanolacetat durch sein Chlor- und Bromderivat. Chlorderivat, aus dem Körper E und  $\text{PCl}_5$ , weiße Krystalle aus A., F.  $95\text{—}97^\circ$ . Die Analyse ergab 70,36% C, 9,72% H, 14,00% Cl. Bromderivat, aus dem Körper E und Brom in  $\text{CS}_2$ -Lsg., farblose Krystalle aus A.,

F. 116—118°, ll. in Chlf., Lg., Eg. Der Bromgehalt betrug 31,8%. (Buletinul de Chimie 17. 171—83. Oktober—Dezember 1915. Bukarest. Lab. f. analyt. Chem. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

**K. Miyake**, *Die Umwandlung von isäthionsaurem Ammonium durch Erwärmen*. Die von STRECKER (LIEBIGS Ann. 91. 97) angegebene Umwandlung von isäthionsaurem Ammonium in Taurin durch Erwärmen erfolgt, wie bereits CARL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1604) festgestellt hat, nicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2604. November 1915. Univ. of California. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab.)  
STEINHORST.

**C. Loring Jackson und Roger Adams**, *Hexabromdiacetyl*. Die von JACKSON, FISKE (Amer. Chem. Journ. 50. 341; C. 1914. I. 1747) als Heptabrommethyl-diacetyl beschriebene Verb. ist als *Hexabromdiacetyl*,  $\text{CBr}_3\text{COCOCBr}_3$ , identifiziert worden, zur Herst. löst man 200 g NaOH im Liter W. und gibt nahe dem Nullpunkt 100 g Tetrabrom-o-chinon unter Rühren hinzu. Die erst auftretende Grünfärbung, wandelt sich bald in Braun um, unter gleichzeitiger Gasentw. Nach 2—3-stünd. Stehen in Eis und 5-stünd. Stehen bei Zimmertemp. wird das Reaktionsgemisch langsam und unter stetem Kühlen in 400 ccm konz. HCl gegossen. Der gelbe Nd. von Tetrabrompyrocatechin wird nach dem Absitzen abfiltriert. Das Filtrat wird nach und nach mit Br bis zur völligen Absorption desselben geschüttelt, im ganzen werden bei Verwendung reinen Chinons 23—25 ccm Br, bei Verwendung rohen Chinons 13—18 ccm Br verbraucht. Der trockene Nd. wird mit PAe. (Kp. 30—50°) extrahiert, bis zur völligen Lsg. der gelben M., unter Zurücklassung eines braunen Teers. Durch Verdunsten des PAe. resultiert reines *Hexabromdiacetyl* vom F. 100 bis 101° (unkorr.) früher (l. c.) war 97—98° gefunden. Aus PAe. orangegelbe Platten, die Pfeilspitzen ähneln. Ll. in A., Methylalkohol, Ä., Bzl.,  $\text{CCl}_4$  und Eg., wl. in PAe., fast unl. in Wasser. Sehr stabil gegen Säuren, selbst gegen konz. Säuren bei 100°. Beim Kochen mit rauchender  $\text{HNO}_3$  werden 1—2% Br abgespalten. Bei langem Kochen mit  $\text{HNO}_3$  tritt Zers. ein. Mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) gekocht, wird in geringem Maße Bromoform gebildet. Durch Kochen mit W.,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder HBr für 10 Tage im geschlossenen Rohr bei 100° wird Umwandlung in Pentabromaceton und Bromoform bewirkt. Die Verb. ist gegen W. weniger stabil als gegen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . HJ oder Aceton reduzieren die Verb. Die B. eines Dicyanhydrins ist nicht gelungen. Gegen Alkalien verhält sich die Verb. wenig stabil, es werden 2 Mol. Bromoform und 1 Mol. Oxalat gebildet. Mit Na-Acetat resultiert in der Wärme ein Gemisch von Bromoform, HBr und Oxalsäure. Mit  $\text{CaCO}_3$  und W. gekocht, tritt ein scharfer Geruch, ähnlich einem Bromketon, auf, es sind nur teerartige Prodd. gebildet. Mit Ag + W. resultiert Oxalsäure + AgBr. Ein Gemisch von wss.  $\text{NH}_3$  + A. ergibt in der Kälte Oxamid, Anilin gibt in Bzl. Oxanilid. o-Phenylendiamin ergibt o-Phenylloxamid. Mit m-Nitrobenzylalkohol resultiert m-Nitrobenzyläther. *Hexabromdiacetylmonomethylhemiacetal*,  $\text{CBr}_3\text{COC}(\text{OHOCH}_3)\text{CBr}_3$ . B. aus Hexabromdiacetyl und käuflichem Methylalkohol durch 4—5-tägiges Stehen. Aus PAe., F. 105°. Die Verb. ergibt drei verschiedene Krystallformen aus PAe. Bei schnellem Verdunsten oder beim Abkühlen werden schlanke, lange Prismen gebildet, die zuweilen abgestumpft sind, zuweilen ein viereckiges Ende haben, an der Luft werden die Krystalle undurchsichtig ohne Gewichtsverlust. Die zweite Form besteht aus kurzen, viereckig begrenzten Prismen, die ein wenig verlängerten Würfeln ähneln, schiefwinklig an den Kanten, weniger an den Enden. Diese Form herrscht vor beim langsamen Verdunsten des PAe. Meistens treten beide Formen auf, die sich auch beim Umkrystallisieren gegenseitig ineinander umwandeln. Die dritte gebildete Krystallform ist tetragonal und besitzt einen stärkeren Glanz als die anderen Formen, durch Methylalkohol in die erste Form umwandelbar. Durch

Stehen mit absol. Methylalkohol werden die Krystalle in ein rotes Öl verwandelt. An der Luft wird die Verb. braun. In PAe. wl., in allen anderen Lösungsmitteln ll. Mit W.-Dampf wenig flüchtig. Gegen SS. stabil, Alkalien wandeln die Verb. leicht um. — *Hexabromdiacetylmonoäthylhemiacetal*,  $\text{CBr}_2\text{COC}(\text{OHOC}_2\text{H}_5)\text{CBr}$ . B. analog der Methylverb. durch 2–3-tägiges Stehen von Hexabromdiacetyl mit A. Aus PAe., F. 96–97°, schmale, 2–3 cm lange Platten. An der Luft tritt Braunfärbung ein. Ll. in A., Methylalkohol, Ä., Aceton oder Essigester, wl. in PAe., unl. in W. Mit W.-Dampf sehr schwer flüchtig. Mit W. im geschlossenen Rohr auf 100° erwärmt (für mehrere Tage), tritt Zers. ein. Die Rückverwandlung des Äthylhemiacetals ist nicht gelungen. Mit Alkali tritt Zers. der Verb. ein.

*Pentabromaceton*,  $\text{CBr}_2\text{COCBr}_2\text{H}$ . B. durch Stehenlassen des Filtrates vom Hexabromdiacetyl mit 5 ccm Br über Nacht. Aus PAe. weiße Verb. vom F. 73° (unkorr.), von Hexabromdiacetyl mechanisch trennbar. — *Pentabromdiacetylmonobenzylhemiacetal*,  $\text{CBr}_2\text{HCOC}(\text{OHOC}_2\text{H}_5)\text{CBr}_2$ . B. durch Erwärmen von 5 g Hexabromdiacetyl mit 5–6 g Benzylalkohol auf 100° (10 Stdn.). Durch W.-Dampf wird Benzylalkohol und Benzylbromid abgetrieben. Aus Naphtha (Kp. 90–100°), F. 109–110° (unkorr.). Aus Lg. große, dicke, rhombische Prismen. Ll. in A., Methylalkohol, Ä., Bzl. und Eg., wl. in Lg., unl. in PAe. und W. SS. greifen die Verb. nicht an, gegen Alkali etwas stabiler als die Hexabromdiacetylhemiacetale. Verss., Hemiacetale aus Alkoholen u. Tetrabromdiacetyl, Dibromdiacetyl, Diacetyl, Benzil u. Pentabromaceton herzustellen, sind fehlgeschlagen. — *Tetrabromdiacetyl*,  $\text{CHBr}_2\text{CO}\cdot\text{COCHBr}_2$ , resultiert durch Lösen von Hexabromdiacetyl in Aceton und 4–5-stünd. Stehen bei Zimmertemp. Durch Verdunsten des Acetons resultieren aus PAe. rhombische Platten vom F. 94–95° (unkorr.). Die gleiche Reduktion erfolgt durch HJ. — *Pentabromdiacetylmonoäthylhemiacetal*,  $\text{CBr}_2\text{HCOC}(\text{OHOC}_2\text{H}_5)\text{CBr}_2$ . B. durch 5–8 wochenlangem Stehen von 10 g Hexabromdiacetyl in 150 ccm A. in Ggw. von 15 ccm Aceton. Die Pentabromverb. wird neben Hexabromdiacetylmonoäthylhemiacetal gebildet, von der Hexabromverb. infolge der leichteren Löslichkeit in A. trennbar. Aus PAe., F. 115° (unkorr.), kurze, breite Prismen. L. in A., Methylalkohol, Bzl.,  $\text{CCl}_4$  u. Eg., unl. in W. Die analoge Methylverb. konnte nicht erhalten werden. — Durch Einw. von KJ (3 g) in 25 ccm W. auf Hexabromdiacetyl (1 g) wird eine Verb. der Zus.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{OBrJ}_3$  gebildet, wahrscheinlich liegt *Trijodbromaceton* vor. Aus  $\text{CCl}_4$  schlanke, citronengelbe Nadeln, die im Licht braun werden, F. unter Zers. 122–125°. L. in A., Methylalkohol, Bzl., Chlf. und  $\text{CCl}_4$ , unl. in PAe., fast alle Lösungsmittel spalten Jod ab. Mit  $\text{HNO}_3$  heiß wird die Verb. zersetzt, gleichfalls mit  $\text{NaOH}$  u.  $\text{NH}_4\text{OH}$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2522–36. November. [28/8.] 1915. Cambridge. Mass. HARVARD Univ. Chem. Lab.)

STEINHORST.

Arno Müller, *Über Uranylformiat*. Die Literaturangaben über das Uranylformiathydrat,  $\text{UO}_2[\text{HCO}_2]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , widersprechen sich. Zur Darst. desselben versetzte Vf. eine mäßig konz., auf 80–90° erwärmte (schwach salpetersaure) Uranyl-nitratlsg. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Perhydrol), löste die durch Dekantieren mit W. u. Abnutschen gereinigte ausgeschiedene Peruransäure unter Verwendung von Platinasbest als Katalysator in auf 90–100° erwärmte überschüssige Ameisensäure, konzentrierte die filtrierte Lsg. im Vakuum bei 80–90 mm und ließ den Rückstand, vor Licht geschützt, im Vakuum über KOH, sowie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stehen. Grüngelbe, oktaedrische Krusten; D.<sup>19</sup> 3,695; indifferent gegen Luftfeuchtigkeit; l. in W.; verlieren bei 80 bis 110° W. (Maximum der Entwässerung 105°) unter B. von graugrünem, *wasserfreiem Uranylformiat*,  $\text{UO}_2\cdot[\text{HCO}_2]_2$  (l. in W. und Methylalkohol unter Abspaltung basischer Salze); bei stärkerem Erhitzen bildet sich ein schwarz metallisch glänzendes *Oxyd*  $\text{U}_8\text{O}_8$  (unl. in A., Ä., Chlf., Aceton, etwas l. in konz. Ameisensäure, l. in Methylalkohol und W.; die wss. Lsgg. werden leicht unter B. hellgelber

basischer Salze hydrolysiert). — Wird eine mit Ameisensäure angesäuerte wss. Uranylformiatlsg. bei gewöhnlichem Druck abgedampft, so scheidet sich ein *basisches Uranylformiat*,  $\text{UO}(\text{OH})_2 \cdot [\text{HCO}_2]_2$ , ab. Bemerkenswert ist ferner die *photochemische Empfindlichkeit* des Uranylformiats (Dunkelgrün- bis Schwarzfärbung), besonders gegen das Licht der Quecksilberquarzlampe. Bei wss. und methylalkoh. Lsgg. scheidet sich sofort Uranihydrat aus. Aliphatische und aromatische Carbinole werden im Licht reduziert. (Ztschr. f. anorg. Ch. **93**. 267—70. 11/11. [2/9.] 1915. Magdeburg. Chem. Lab. von Dr. W. KRÜGER.) GROSCHUFF.

W. G. Bateman und D. B. Conrad, *Einige Salze der Chloressigsäuren*. Teil II. (Teil I: Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 2517; C. 1915. I. 983.) *Ammoniumdichloracetat*,  $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ . B. durch Einleiten von trockenem, gasförmigem  $\text{NH}_3$  in eine absol. äth. Lsg. von Dichloressigsäure. Bei Dichlor- und Trichloressigsäure ist die Verwendung von A. als Lösungsmittel nicht geeignet, da Ester gebildet werden, was bei Ä. oder Aceton als Lösungsmittel nicht der Fall ist. Bei schwachen SS. erfolgt auch in A. keine B. von Estern. Das Dichloracetat bildet weiße, sehr glänzende, perlmutterartige Plättchen. Die Verb. ist nicht hygroskopisch und sehr stabil. In W. allmählich hydrolysierbar. Sll. in A., l. in Essigester, Aceton, Dichloressigsäureäthylester, Methylalkohol und Methylacetat, unl. in Ä. oder Bzl. und swl. in Äthylbutyrat und Isoamylbenzoat. Beim Erwärmen verflüchtigt sich die Verb. mit weißen Dämpfen, bei starkem Erhitzen tritt Verteerung ein unter B. von Dichloressigsäure,  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$ . Beim Einleiten von  $\text{HCl}$  in die Lsg. der Verb. in absol. Essigester wird  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gebildet. — *Ammoniumbromacetat*,  $\text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{NH}_4$ . B. in absol. äth. Lsg. aus  $\text{NH}_3$  und Bromessigsäure. Glänzende, weiße Blättchen. In W. l., allmählich tritt Hydrolyse ein. — *Kupferdichloracetat-tetrahydrat*,  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . B. aus  $\text{CuCO}_3$  und einer konz. wss. Lsg. von Dichloressigsäure. Durch Zusatz von A. tritt Krystallisation ein. Es sind zwei Verbb. gebildet. Die erste Form bildet tiefblaue, fächerartige Büschel nadelartiger Krystalle, die Kupfernitrat ähneln; die zweite Form bildet rosettenartig angeordnete, schwach blaugüne, kleine Nadeln. Die erste Form stellt das Tetrahydrat dar, welches beim Erhitzen die zweite Form gibt, die das *Anhydrid*,  $\text{Cu}(\text{CHCl}_2\text{CO}_2)_2$ , darstellt. Beide Formen sind in Essigester ll. Durch Verdunsten resultiert nur das Anhydrid. Mit wenig W. erhält man aus dem Anhydrid das Tetrahydrat. Zwischen den beiden Formen existiert noch ein Hydrat von leuchtend grüner Farbe. Das Tetrahydrat verliert leicht W., es ist sll. in W., Essigester und absol. A., es werden blaue Lsgg. gebildet. In Aceton, Eg., Ä. und Dichloressigsäure mit grüner Farbe l. — *Kupfertrichloracetat-trihydrat*,  $\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Analog herstellbar. Kleine, blaue Krystalle, die Kupfersulfatpentahydrat ähneln. Das Salz ist stabil. Sll. in W., Essigester, Aceton und absol. A. mit blauer Farbe, in Ä. l., in Eg. mit blaugrüner Farbe l., unl. in Bzl. — *Kupfertrichloracetat*,  $\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_2$ . B. durch Erhitzen des Trihydrats auf  $103^\circ$ . Leuchtend blaugrünes Pulver, in absol. A. mit grüner Farbe l.

Fügt man eine verd. Lsg. von Phenylhydrazin in absol. A. zu einer absol. alkoh. Lsg. eines Kupfersalzes einer Chloressigsäure, so erhält man olivfarbene Ndd. Es sind wahrscheinlich Additionsverbb. gebildet, dieselben erleiden unter N-Entw. heftige Zers., wobei ein weißes Salz in Form langer Nadeln, die  $\text{CuCl}$  darstellen, gebildet wird. Durch Luft- oder Wasserzutritt werden die farblosen Nadeln kupferrot. Die Ndd. lösen sich leicht in  $\text{NH}_4\text{OH}$ , die farblosen Lsgg. gehen beim Schütteln mit Luft über Grün in Tiefblau über. Salzsäure Lsgg. werden sofort braun. Verwendet man Phenylhydrazin im Überschuß und erwärmt, so wird  $\text{Cu}_2\text{O}$  gebildet, zuweilen auch freies Cu. Einige Male ist Bzl. durch den Geruch bemerkt geworden. Durch Ausfällen der alkoh. Lsg. mit W. resultiert ein

weißes Krystallpulver, welches Diphenylamin oder ein Substitutionsprod. desselben darstellt. Wenn die Lsg. heiß ist, und die Oxydation energisch verläuft, so werden zuweilen die Äthylester der S. gebildet. Schließlich ist Chlorbenzol aufgefunden. — *Kupferbromacetatmonohydrat*,  $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{BrCO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . B. analog den anderen Kupferverbind. Aus den grünen Lsgg. krystallisieren Massen kleiner, dunkelgrüner Krystalle aus, die in ihrem Aussehen Kupferacetat ähneln. Sl. in W., A., Aceton und Essigester, etwas l. in Ä. und Eg., unl. in Bzl. Das Verhalten gegen Phenylhydrazin ist ähnlich dem oben beschriebenen. — Das Anhydrid  $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{BrCO}_2)_2$  stellt blaugrüne Krystalle dar, die etwas weniger l. sind als die des Hydrats. Durch Erwärmen des Anhydrids in Lsg. wird Kupferbromid gebildet.

*Mercurimonochloracetat*,  $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_2$ . B. aus  $\text{HgO}$  und der S. in h. wss. Lsg. Weiße, glänzende Blättchen. Wl. in W., A., Aceton und Essigester. Durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in die Lsg. in Essigester wird ein leuchtend orangefarbener Nd. gebildet, der bald schwarz wird. Durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  tritt Reduktion unter B. von  $\text{Hg}$  ein. F. des Monochloracetats  $135^\circ$ , Kp.  $140-150^\circ$ . Zwischen  $185$  und  $190^\circ$  tritt Zers. ein unter B. von  $\text{Hg}$ . Mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  gibt das Acetat ein feines, weißes Krystallpulver, welches nach dem Waschen und Trocknen gelb wird. — *Mercuritrichloracetat*,  $\text{Hg}(\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2)_2$ . B. durch allmähliches Einfügen von  $\text{HgO}$  in eine wss. Lsg. der S. Schöne, glänzende, weiße Nadeln. Die  $\text{Hg}$ -Verb. wandelt sich plötzlich in  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  um. — *Mercurotrichloracetat*,  $\text{Hg}_2(\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2)_2$ . B. aus Mercuronitrat und der S. in Lsg. Schneeweiße, kleine Nadeln, die aus W. schöne, große Nadeln geben. Wl. in W. und Ä., ll. in A., Essigester, Aceton, Bzl. und Toluol. Mit  $\text{H}_2\text{S}$  wird  $\text{HgS}$  und  $\text{Hg}$  gebildet.  $\text{NH}_4\text{OH}$  zers. das Salz leicht. Gegen Wärme ziemlich beständig, über  $200^\circ$  tritt Verflüchtigung ohne wesentliche Zers. ein. — *Mercurochloracetat*,  $\text{Hg}_2(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_2$ . B. aus Mercuronitrat und der S. in Ggw. von genügend  $\text{HNO}_3$  zur Vermeidung der Hydrolyse. Ein schneeweißer Nd. wird gebildet, der trocken eine M. kleiner Nadeln bildet. Wl. in W., unl. in A., Ä., Essigester und Aceton. Mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  tritt Zers. ein. Unstabil beim Erhitzen mit Wasserdampf. Bis  $180^\circ$  stabil, es tritt unter Zers. Schmelzen ein, worauf ein weißes Pulver unter B. eines schwarzen Rückstandes sublimiert. — *Mercurobromacetat*,  $\text{Hg}_2(\text{CH}_2\text{BrCO}_2)_2$ . B. in analoger Weise. Amorphes, weißes Pulver, wl. in W., unl. in A., Ä., Aceton, Essigester und Bzl. Bei  $145^\circ$  tritt Dunkelfärbung ein, es tritt Sublimation ohne Schmelzen ein. Die Herst. von Mercurodichloracetat und Mercuridichloracetat ist nicht gelungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2553—60. November [16/8.] 1915. Missoula. Univ. of Montana. Chem. Lab.)

STEINHORST.

E. Repossi, Über die Krystallform einiger Benzolderivate. *Nitro(1)-trichlor(3,4,5)-benzol*.  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{Cl}$ . F.  $72,5^\circ$ . Triklin pinakoidal, häufig tafelförmig,  $1,1855 : 1 : 0,4420$ ,  $\alpha = 103^\circ 11' 28''$ ,  $\beta = 91^\circ 22' 41''$ ,  $\gamma = 77^\circ 31' 43''$ . Keine deutliche Spaltbarkeit. D. 1,807, Mol.-Vol. 125,29, Mol.-Gew. 226,41.  $\chi = 7,4837$ ,  $\psi = 6,3125$ ,  $\omega = 2,7902$ . — *Nitro(1)-bichlor(3,4)-brom(5)-benzol*. F.  $82,4^\circ$ . Aus A. und Äthyläther triklin pinakoidal,  $1,1883 : 1 : 0,4452$ ,  $\alpha = 102^\circ 51' 38''$ ,  $\beta = 91^\circ 12' 26''$ ,  $\gamma = 77^\circ 56' 13''$ . D. 2,074. Mol.-Gew. 270,92. Mol.-Vol. 130,63.  $\chi = 7,5809$ ,  $\psi = 6,3796$ ,  $\omega = 2,8404$ . — *Nitro(1)-bichlor(3,5)-brom(4)-benzol*. F.  $88^\circ$ .  $\alpha$ -Modifikation. Aus Äthylelessigsäureester, aus A. + Bzl. usw. triklin pinakoidal, gewöhnlich tafelförmig,  $1,1714 : 1 : 0,4355$ ,  $\alpha = 103^\circ 6' 58''$ ,  $\beta = 91^\circ 10' 45''$ ,  $\gamma = 77^\circ 22' 25''$ . D. 2,077. Mol.-Gew. 270,92, Mol.-Vol. 130,44,  $\chi = 7,56345$ ,  $\psi = 6,4565$ ,  $\omega = 2,8119$ .  $\beta$ -Modifikation. Aus Essigsäureester, aus Mischungen von diesem mit Äthylalkohol u. Bzl. usw. monoklin prismatisch, Prismen oder Tafeln,  $0,9227 : 1 : 1,0166$ ,  $\beta = 92^\circ 14' 1''$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach (101). Plastisch bei gewöhnlicher Temp., leicht Gleitzwillinge durch Fingerdruck. D. 2,079, Mol.-Gew. 270,92, Mol.-Vol. 130,31

$\chi = 4,77998$ ,  $\psi = 5,1805$ ,  $\omega = 5,2665$ . Nach einiger Zeit trüben sich die monoklinen Krystalle. — *Nitro(1)-bibrom(3,4)-chlor(5)-benzol*. F. 92°. Meßbare Krystalle aus Lsgg. gemischter Lösungsmittel (A. + Essigsäureester, A. + Bzl. + Essigsäureester usw.), triklin pinakoidal, 1,1934:1:0,4514,  $\alpha = 102^\circ 10' 56''$ ,  $\beta = 90^\circ 59' 40''$ ,  $\gamma = 78^\circ 1' 21''$ . D. 2,397, Mol.-Gew. 315,43, Mol.-Vol. 131,59.  $\chi = 7,5734$ ,  $\psi = 6,3461$ ,  $\omega = 2,8650$ . — *Nitro(1)-tribrom(3,4,5)-benzol*. F. 112°. Triklin pinakoidal, meist Prismen, 1,1744:1:0,4333,  $\alpha = 102^\circ 23' 32''$ ,  $\beta = 90^\circ 49' 19''$ ,  $\gamma = 77^\circ 22' 21''$ . Spuren von Spaltbarkeit nach {110}. D. 2,645, Mol.-Gew. 359,84, Mol.-Vol. 138,37.  $\chi = 7,7316$ ,  $\psi = 6,5834$ ,  $\omega = 2,8527$ . — *Nitro(1)-trijod(3,4,5)-benzol*. F. 167°. Aus Chlf. monoklin prismatisch, 0,8276:1:0,9646,  $\beta = 90^\circ 5'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach {102}. D. 3,265, Mol.-Gew. 500,61, Mol.-Vol. 133,35.  $\chi = 4,7754$ ,  $\psi = 5,7699$ ,  $\omega = 5,5664$ . Mit der  $\beta$ -Modifikation des Nitrobichlorbrombenzols morphologisch isomorph, aber optisch abweichend orientiert. — *Nitro(1)-bijod(3,4)-chlor(5)-benzol*. F. 146,5°. Aus Chlf. monoklin prismatisch, meist Säulen, 0,9143:1:0,9936,  $\beta = 92^\circ 4'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach {101}. Hinsichtlich Spaltbarkeit, optischer Orientierung und Plastizität der  $\beta$ -Modifikation des Nitrobichlorbrombenzols entsprechend. — *Nitro(1)-bijod(3,5)-chlor(4)-benzol*. F. 110°. Aus Essigsäureester monoklin prismatisch, meist Säulen, 0,8137:1:0,9748,  $\beta = 90^\circ 37' 43''$ . Spaltbarkeit, optische Orientierung und Plastizität wie beim Nitrotrijodbenzol. D. 2,827, Mol.-Gew. 409,21, Mol.-Vol. 144,75.  $\chi = 4,6156$ ,  $\psi = 5,6723$ ,  $\omega = 5,5293$ . — *Nitro(1)-bijod(3,4)-brom(5)-benzol*. F. 146,5°. Aus Chlf. monoklin prismatisch, meist unvollkommene Säulen, 0,8184:1:0,9350,  $\beta = 91^\circ 33' 55''$ . Spaltbarkeit, optische Orientierung, Plastizität wie beim Nitrobijodchlorbenzol. D. 3,085, Mol.-Gew. 453,72, Mol.-Vol. 147,10.  $\chi = 4,7239$ ,  $\psi = 5,7719$ ,  $\omega = 5,3970$ . (Rendiconti R. Ist. Lomb. di scienze e lettere 45. 242—71; Ztschr. f. Krystallogr. 55. 231—88. 14/12. 1915. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

E. Artini, *Über die Krystallform einiger Benzolderivate. Nitro(1)-dichlor(3,5)-diacetanilid*,  $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot Cl \cdot N(C_2H_5O)_2$ . F. 142—143°. Monoklin prismatisch, meist tafelförmig, 1,3361:1:0,8753,  $\beta = 70^\circ 4'$ . Unvollkommene und wenig deutliche Spaltbarkeit nach {001}. Optische Achsenebene parallel der Symmetrieebene. D. 1,565, Mol.-Gew. 291,06, Mol.-Vol. 185,98.  $\chi = 6,6320$ ,  $\psi = 5,8377$ ,  $\omega = 5,1098$ . — *Nitro(1)-chlor(3)-brom(5)-diacetanilid*. F. 139°. Monoklin prismatisch, Tafeln und Säulen, 1,1127:1:0,8509,  $\beta = 70^\circ 36'$ . Unvollkommene Spaltbarkeit nach {001}. Optische Achsenebene parallel (010). D. 1,749, Mol.-Gew. 335,57, Mol.-Vol. 191,86.  $\chi = 6,6641$ ,  $\psi = 5,9893$ ,  $\omega = 5,0963$ . — *Nitro(1)-dibrom(3,5)-diacetanilid*. Triklin pinakoidal, Tafeln, 1,0901:1:0,8325,  $\alpha = 88^\circ 43' 4''$ ,  $\beta = 109^\circ 10' 26''$ ,  $\gamma = 86^\circ 34' 21''$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach {001}. Optisch pseudomonoklin, den vorher beschriebenen ähnlich. D. 1,939, Mol.-Gew. 380,08, Mol.-Vol. 196,02.  $\chi = 6,6700$ ,  $\psi = 6,1188$ ,  $\omega = 5,0941$ . — *Nitro(1)-chlor(3)-jod(5)-diacetanilid*. F. 113°. Monoklin (?), meist büschelförmig, 1,038:1:0,799,  $\beta = 108^\circ 16'$ . Unvollkommene basische Spaltbarkeit. D. 1,913, Mol.-Gew. 382,46, Mol.-Vol. 199,93.  $\chi = 6,5723$ ,  $\psi = 6,3325$ ,  $\omega = 5,0587$ . — *Nitro(1)-brom(3)-jod(5)-diacetanilid(4)*. F. 134°. Triklin pinakoidal, 0,9470:1:0,7288,  $\alpha = 96^\circ 0' 45''$ ,  $\beta = 102^\circ 33' 22''$ ,  $\gamma = 80^\circ 53' 4''$ . Ziemlich leichte Spaltbarkeit nach {001}. D. 2,112, Mol.-Gew. 426,97, Mol.-Vol. 202,16.  $\chi = 6,3722$ ,  $\psi = 6,7289$ ,  $\omega = 4,9040$ . — *Nitro(1)-dijod(3,5)-diacetanilid(4)*. F. 170—171°. Triklin pinakoidal, 0,9682:1:0,7260,  $\alpha = 83^\circ 6' 43''$ ,  $\beta = 76^\circ 8' 29''$ ,  $\gamma = 99^\circ 42' 44''$ . Vollkommene basische Spaltbarkeit. D. 2,29, Mol.-Gew. 473,86, Mol.-Vol. 206,93.  $\chi = 6,5437$ ,  $\psi = 6,7582$ ,  $\omega = 4,9064$ . Merkwürdig ist, daß die beschriebenen Substanzen sich im allgemeinen mit zunehmendem Mol.-Gew. von der monoklinen Symmetrie entfernen. (Rendiconti R. Ist. Lomb. di scienze e lettere 45. 632—44; Ztschr. f. Krystallogr. 55. 288—91. 14/12. 1915. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

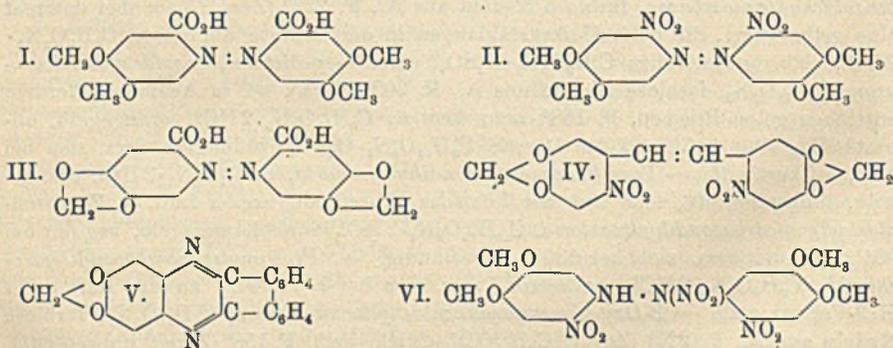
James Alexander Russell Henderson und Isidor Morris Heilbron, *Beiträge zur Kenntnis der Semicarbazone*. Teil V. *Semicarbazone des Benzaldehyds und einiger Substitutionsprodukte*. (Teil IV.: Journ. Chem. Soc. London 105. 2892; C. 1915. I. 362.) Beim Überleiten von HCl über die untersuchten trocknen Semicarbazone entstehen unbeständige Hydrochloride, welche an der Luft HCl abgeben. Enthält das Semicarbazon ein oder mehrere Hydroxyle oder Methoxyle, so entstehen gelb oder orange gefärbte Dihydrochloride; bei Anwesenheit stark negativer Substituenten, wie Cl oder  $\cdot\text{NO}_2$ , wird nur 1 HCl aufgenommen. Das Acetyl- und Benzoylderivat des Salicylaldehydsemicarbazons binden 2 HCl, das p-Nitrobenzoylderivat aber nur 1 HCl. In mehreren Fällen wurde neben der farblosen, stabilen Form der Semicarbazone eine kleine Menge einer gelben, unbeständigen Form beobachtet; bei mehrfachem Umkrystallisieren der gelben Form wurde aber schließlich immer nur die farblose erhalten. Außer p-Dimethylamino- und p-Nitrobenzaldehydsemicarbazon haben alle Semicarbazone in  $\frac{1}{10,000}$ -n. alkoh. Lsg. ein Absorptionsband mit  $1/\lambda = 3500$ ; enthält die Verb. eine OH-Gruppe, so wird das Band durch  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  zum Rot hin verschoben; in Ggw. von  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  ist das Band der p-Oxyverb. dasselbe, wie das der p-Dimethylaminoverb. in A. Diejenigen Semicarbazone, welche in o-Stellung zur Semicarbazongruppe ein Hydroxyl oder Methoxyl haben, zeigen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein Band mit  $1/\lambda = \text{ca. } 2600$ .

Experimentelles. *p-Tolylaldehydsemicarbazondihydrochlorid*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{HCl}(\text{?})$ , gelb, sintert während des Überleitens von HCl, verliert an der Luft schnell HCl. — *Salicylaldehydsemicarbazondihydrochlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$ , gelb, unbeständig; Sulfat,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , strohgelb, zersetzt sich bei  $150^\circ$ , ziemlich beständig. — *o-Methoxybenzaldehydsemicarbazon*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ , farblose Nadeln aus A., F.  $215^\circ$  (Zers.);  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$ , dunkelorange, ziemlich beständig an der Luft. — *p-Oxybenzaldehydsemicarbazon*, farblose Nadeln aus A., F.  $222^\circ$  (Zers.); nebenbei entsteht eine gelbe Form, die beim Umkrystallisieren in die farblose übergeht;  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$ , gelb, unbeständig;  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , gelb. — *p-Methoxybenzaldehydsemicarbazon*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ , farblose Nadeln aus A., F.  $209^\circ$  (Zers.), wl. in Aceton; außerdem entstehen gelbe Prismen, F.  $168^\circ$ , l. in Aceton;  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$ , orangegelb, unbeständig, schm. während der Darst.;  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , braungelb, zers. sich bei  $152^\circ$ , luftbeständig. — *Vanillinsemicarbazondihydrochlorid*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$ , orangegelb, sintert bei  $40^\circ$ , zers. sich bei  $78^\circ$ , sehr unbeständig an der Luft. — *Veratrumaldehydsemicarbazondihydrochlorid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$ , dunkelorange, beginnt bei  $90^\circ$  zu schm., zers. sich bei  $130^\circ$ , unbeständig. — *Piperonalsemicarbazondihydrochlorid*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$ , orangerot, zers. sich bei  $110^\circ$ , wird an der Luft unter HCl-Verlust gelb. — *2-Oxy-m-methoxybenzaldehydsemicarbazon*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ , farblose Nadeln aus A., F.  $225^\circ$  (Zers.);  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$ , gelb, F.  $158^\circ$  (Zers.), unbeständig. — *2,3-Dimethoxybenzaldehydsemicarbazon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ , weiße Nadeln aus A., F.  $231^\circ$  (Zers.);  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$ , stumpfgelb.

*o-Chlorbenzaldehydsemicarbazon*, weiße Blättchen aus Methylalkohol, F.  $229$  bis  $230^\circ$ ;  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_3\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ , rahmfarbig, zers. sich bei  $203^\circ$ , unbeständig. — *m-Chlorbenzaldehydsemicarbazon*, weiße Blättchen aus Methylalkohol, F.  $230^\circ$ ; Hydrochlorid, farblos, zers. sich bei  $198^\circ$ , unbeständig. — *p-Chlorbenzaldehydsemicarbazon*, Nadeln aus Methylalkohol, F.  $232$ — $233^\circ$ ;  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_3\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ , gelblich, zers. sich bei  $182^\circ$ , unbeständig. — *o-Nitrobenzaldehydsemicarbazondihydrochlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$ , rahmfarbig, zers. sich bei  $212^\circ$ , unbeständig. — *m-Nitrobenzaldehydsemicarbazondihydrochlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$ , rahmfarbig, zers. sich bei  $222^\circ$ , unbeständig. — *p-Nitrobenzaldehydsemicarbazon*, Krystalle aus A., F.  $211^\circ$ ;  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$ , rot, zers. sich nicht bis  $275^\circ$ , ziemlich luftbeständig. — *o-Acetoxybenzaldehydsemicarbazon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ , farbloses Pulver aus Aceton, F.  $167^\circ$ ;  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$ , dunkelgelb, unbeständig. — *o-Benzoyloxybenzaldehydsemicarbazon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ , farblose Nadeln aus A., F.  $195$

bis 196° (Zers.);  $C_{16}H_{13}O_3N_3 \cdot 2HCl$ , rahmfarbig, unbeständig. — *2-p-Nitrobenzoyloxybenzaldehyd*,  $C_{14}H_9O_5N$ , aus Salicylaldehyd und *p*-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin, gelbliche Blättchen aus A., F. 128°. — *Semicarbazon*,  $C_{15}H_{12}O_5N_4$ , gelbliche Nadeln aus A., F. 218° (Zers.);  $C_{15}H_{12}O_6N_4 \cdot HCl$ , gelblich, unbeständig an der Luft. — *p-Dimethylaminobenzaldehydsemicarbazonhydrochlorid*,  $C_{10}H_{14}ON_4 \cdot 3(4)HCl$ , grünlich-gelb, sehr unbeständig. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1740—52. Dez. [24/9.] 1915. Glasgow. Royal Technical College. Chem. Abt.) FRANZ.

Gertrude Maud Robinson und Robert Robinson, *Eine Zersetzung einiger o-Nitromandelsäuren*. Um die Natur des bei der Zers. von 6-Nitro-3,4-methylenedioxymandelsäure erhaltenen braunen Stoffes, dem früher die Formel  $C_{32}H_{20}O_{16}N_2$  (Journ. Chem. Soc. London 105. 1466; C. 1914. II. 642) gegeben worden war, aufzuklären, wurde 6-Nitro-3,4-dimethoxymandelsäure in Nitrobenzol erhitzt, wobei 4,5,4',5'-Tetramethoxyazobenzol-2,2'-dicarbonsäure (I.) entsteht. Dieser Stoff liefert beim Nitrieren unter Verdrängung der Carboxyle 2,2'-Dinitro-4,5,4',5'-tetramethoxyazobenzol (II.), das in saurer Lsg. zu 4,5-Diaminoveratrol reduziert wird. Nitriertes Azoveratrol liefert ebenfalls 4,5-Diaminoveratrol, doch besteht zwischen beiden Prodd. ein Unterschied in der Farbe, der wahrscheinlich durch eine kleine Menge einer isomorphen Beimengung in einem Falle verursacht wird. Aus dem braunen Stoff  $C_{32}H_{20}O_{16}N_2$  konnte nun 4,5,4',5'-Dimethylen-tetraoxyazobenzol-2,2'-dicarbonsäure (III.) isoliert werden, so daß er als ein Gemisch dieser S. mit einer Verb.  $C_{16}H_{10}O_8$  erscheint; die B. der letzteren erklärt sich daraus, daß die Zers. der 6-Nitro-3,4-methylenedioxymandelsäure von einer N-Entw. begleitet ist. 6-Nitropiperonylchlorid wird in h. Nitrobenzol ebenfalls in III. verwandelt, während alkoh. KOH 2,2'-Dinitro-4,5,4',5'-dimethylen-tetraoxystilben (IV.) erzeugt.

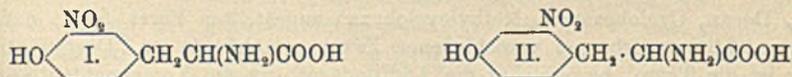


Experimentelles. 6-Nitro-3,4-dimethoxymandelsäure,  $C_{10}H_{11}O_7N$ , aus 44 g 6-Nitroveratrumaldehyd in 350 ccm Eg. und 50 g KCN bei 3-tägigem Stehen und Erhitzen des entstandenen Cyanhydrins mit 200 ccm konz. HCl bis zum völligen Auflösen, gelbliche Nadeln aus W., F. 169—172°, wl. in Bzl., Chlf., Ä., l. in Eg., W., A. — 4,5,4',5'-Tetramethoxyazobenzol-2,2'-dicarbonsäure,  $C_{18}H_{18}O_8N_2$  (I.), aus 10 g 6-Nitro-3,4-dimethoxymandelsäure beim Erhitzen mit 50 ccm Nitrobenzol bis zum Eintritt der Rk., Blättchen aus Eg., F. 274° (Zers.), swl. in organischen Fl. außer h. Nitrobenzol, ll. in wss.  $Na_2CO_3$  mit braungelber Farbe. — Azoveratrol,  $C_{16}H_{18}O_4N_2$ , orange Prismen aus Essigester, F. 182°. — 2,2'-Dinitro-4,5,4',5'-tetramethoxyazobenzol,  $C_{18}H_{16}O_8N_4$ , aus 5 g Azoveratrol in 50 ccm Eg. u. 15 ccm  $HNO_3$  (D. 1,42) oder aus 4,5,4',5'-Tetramethoxyazobenzol-2,2'-dicarbonsäure beim Verreiben mit 10 Tln.  $HNO_3$ , orange oder rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 315° (Zers.); das Prod. der Reduktion mit  $SnCl_2$ , Sn und konz. HCl gibt mit Phenanthrenchinon

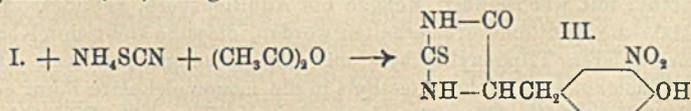
2,3-Dimethoxyphenanthraphenazin, rote Krystalle aus Xylol, F. 259—261°, fluoresciert in Bzl. oder A. stark violett. — N-2,2'-Trinitro-4,5,4',5'-tetramethoxyhydrazobenzol, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>10</sub>N<sub>6</sub> (VI. ?), aus 3 g Azoveratrol, in 10 ccm Eg. aufgeschlämmt, und 40 ccm HNO<sub>3</sub> (D. 1,52), gelbe Nadeln aus Eg., F. 228°, wl., wird durch Zn und alkoh. HCl zu 4,5-Diaminoveratrol reduziert.

6-Nitrohomopiperonylchlorid, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>NCl = CH<sub>2</sub><(O)<sub>2</sub>>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>Cl, aus 20 g Homopiperonylalkohol in 100 ccm Eg. beim Sättigen (0°) mit HCl und Eintragen von 30 ccm HNO<sub>3</sub> (D. 1,42), gelbliche Blättchen aus Methylalkohol, F. 86°, zll. in organischen Fl., ziemlich beständig gegen W.; reizt die Haut stark; beim Kochen in Nitrobenzol entsteht 4,5,4',5'-Dimethyltetraoxyazobenzol-2,2'-dicarbonsäure, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (III.), rote Nadeln, F. 270° (Zers.), die auch aus 6-Nitro-3,4-methylenedioxymandelsäure beim Erhitzen in Nitrobenzol entsteht, l. in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. — 2,2'-Dinitro-4,5,4',5'-dimethyltetraoxystilben, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (IV.), aus 6-Nitrohomopiperonylchlorid u. k. methylalkoh. KOH, braunrote Nadeln aus Nitrobenzol, wird bei 280° dunkel, schm. nicht bis 350°, swl. — 2,2'-Dinitro-4,5,4',5'-dimethyltetraoxyazobenzol, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, aus 4,5,4',5'-Dimethyltetraoxyazobenzol-2,2'-dicarbonsäure beim Verreiben mit HNO<sub>3</sub>, rote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 305° (Zers.), nach dem Dunkelwerden bei 295°; das Prod. der Reduktion mit SnCl<sub>2</sub>, Sn und alkoh. HCl gibt mit Phenanthrenchinon 2,3-Methylenedioxyphenanthraphenazin, C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (V.), gelbliche Nadeln aus Eg., F. 305°, fluoresciert in Bzl. blauviolett, das ebenso aus 4,5-Dinitromethylenedioxybenzol erhalten wird. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1753—62. Dezember. [13/10.] 1915. Sydney. Univ.) FRANZ.

Treat B. Johnson, Studien über nitrierte Proteine. Teil IV. Die Identifizierung des 3-Nitrotyrosins unter den Produkten, die bei der Hydrolyse von nitriertem Protein entstehen. (Teil III. S. 147.) INOUE (Ztschr. f. physiol. Ch. 81. 82; C. 1913. I. 330) erhielt durch Nitrieren von Seidenfibroin und nachherige Hydrolyse Nitrotyrosin vom F. 215—216° und ein zweites Produkt vom F. 233—234°. JOHNSON u. KOHMANN (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1863; C. 1915. II. 1008) fanden, daß bei der Nitrierung von Tyrosin ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren I. und II. gebildet wird. Die o-Nitroverb. stellt das Hauptprod. dar. Die Ggw.



beider Prod. ist erwiesen durch die Umwandlung in die entsprechenden Thiohydantoine. Die Vers. INOUES (l. c.) sind wiederholt, und nur ein Mononitrotyrosin der Konstitution I. erhalten. Die Konstitution des o-Nitrotyrosins ist folgendermaßen erwiesen: Mit Ammoniumthiocyanat in Essigsäureanhydrid resultiert eine Hydantoinkombination, die durch HCl-Hydrolyse in 2-Thio-4(3-nitro-4-oxylbenzyl)-hydantoin (III.) übergeht:



Aus den Unterss. folgt, daß freies Tyrosin und Tyrosin gebunden in Protein (Fibroin) in gleiche Weise durch HNO<sub>3</sub> angegriffen werden, und daß der Eintritt der Nitrogruppe in o-Stellung zur Phenolgruppe erfolgt.

Experimenteller Teil. Zu den Unterss. sind reinste Seidensträhnen verwendet worden. Die Versuchsanordnung von INOUE ist eingehalten u. es wurde gefunden, daß die Ausfällung mit Phosphorwolframsäure nicht vollständig ist. Die

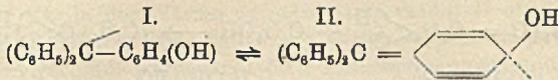
von INOUE erhaltenen beiden Nitrotyrosine stellen beide Mononitrotyrosin dar, von denen das niedrig schmelzende unrein ist. Zu eingehenderen Verss. ist folgende Anordnung gewählt: 166 g Seidensträhnen werden in 4 l  $\text{HNO}_3$  (D. 1,12) 48 Stdn. suspendiert. Die nitrierte Seide wird mit W. und A. gewaschen und bei 80–90° getrocknet. Ausbeute: 155 g; diese Menge wird mit 462 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 792 cem W. 11 Stdn. auf 125° erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich eine schwarze unl. M. aus, unl. in W., l. in Alkali mit schwarzer Farbe, durch SS. wird die melaninartige Substanz in amorphem Zustande ausgefällt. Das Filtrat wird mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  versetzt, die farblose Lsg. geht bei Überschuß an Ba-Salz infolge B. von Ba-Tyrosin in Rot über. Die filtrierte Lsg. wird auf 145 cem zu einem Sirup eingengt. Nach 8 Tagen ist der Sirup zu einem dicken Magma erstarrt. Durch Filtration erhält man 80 g Krystalle, dieselben werden in 700 cem W. und 40 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst und mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Das Filtrat ergibt nach der Behandlung mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  durch Einengen und Versetzen mit  $\text{HCl}$  das *Hydrochlorid des 3-Nitrotyrosins*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ . F. 233–235° unter heftiger Zers. Identisch mit dem aus reinem 3-Nitrotyrosin erhaltenen Hydrochlorid. Aus dem Phosphorwolframat des Tyrosins erhält man auf die übliche Weise das *3-Nitrotyrosin*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2$ . Mehrfach umkrystallisiert. Zers.-Punkt 231°, bei schnellem Erhitzen 233–236°. In der von JOHNSON und KOHMANN (l. c.) angegebenen Weise erhält man durch Einw. von  $\text{NH}_4\text{SCN}$  in  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  das gleiche *2-Thio-4(3-nitro-4-oxylbenzyl)-hydantoin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ , vom F. 238–239° unter Zers., welches Prod. mit dem von diesen beschriebenen völlig übereinstimmt. Es folgt hieraus die Identität der aus reinem Tyrosin und aus Seide erhaltenen Mononitrotyrosine, die somit *3-Nitrotyrosin* darstellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2598–2603. Nov. [20/8.] 1915. New Haven, Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Lab.)

STEINHORST.

M. Gomberg und C. S. Schoepfle, *Über Triphenylmethyl*. XXIV. *Die Additionsverbindungen des Triphenylmethyls mit einigen gesättigten Kohlenwasserstoffen*. Teil XXIII. Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1035; C. 1913. II. 1304.) Der ungesättigte Charakter des *Triphenylmethyls* folgt aus der Tendenz, spontan mit Verb. verschiedener Klassen Additionsverb. zu bilden. Aus den mit Hexan, Heptan, Octan, Decan, Cyclohexan u. Methylcyclohexan angestellten Verss. folgt, daß die B. einer Additionsverb. von verschiedenen Faktoren abhängig ist. Der wichtigste Faktor ist die Temp., bei welcher die Additionsverb. in die Komponente zerfällt, von weiterer Bedeutung ist die relative Löslichkeit des *Triphenylmethyls* in dem KW-stoff. Je höher die Dissoziationstemp. der Additionsverb. ist, um so wahrscheinlicher krystallisiert beim Abkühlen *Triphenylmethyl* in Form der Additionsverb. aus. Je geringer die Löslichkeit in dem KW-stoff ist, um so leichter beginnt die Krystallisation noch in der Wärme. Mit Hexan ist keine Additionsverb. erhalten. Mit Heptan resultiert eine Additionsverb.; mit Octan ist ein Gemisch von *Triphenylmethyl* mit wechselnden Mengen der Additionsverb. gebildet. Mit Decan ist einige Male die Additionsverb. erhalten worden, dieselbe stellt eine Kombination des monomolekularen *Triphenylmethyls* mit dem Lösungsmittel dar. Die Dissoziation des dimolekularen *Triphenylmethyls* in die monomolekulare Form erfolgt bei 80° im Höchsfalle zu 25% (GOMBERG, Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1166; C. 1914. II. 388). Decan hat den Kp. 155°; bei dieser Temp. muß *Triphenylmethyl* in beträchtlicher Menge monomolekular vorkommen. Die Zus. ist demnach  $\text{R}_3\text{C} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{22}$ . Auf Grund der Valenztheorie kann keine Erklärung für die Existenz dieser Additionsverb. gegeben werden. Wahrscheinlich kommt nebenbei in geringerer Menge auch die Additionsverb.  $[\text{R}_3\text{C}]_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{22}$  vor, u. möglicherweise auch die der Zus.  $[\text{R}_3\text{C}]_2 \cdot [\text{C}_{10}\text{H}_{22}]_2$ . Die mit Cyclohexan und Methylcyclohexan erhaltenen Additionsverb.

sind normal und haben die Zus.  $[R_3C]_3 \cdot X$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2569 bis 2574. November. [26/8.] 1915. Ann Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Lab.)  
STEINHORST.

M. Gomberg und R. L. Jickling, *Über Triphenylmethyl*. Teil XXV. *Über die Herstellung von p-Oxytriphenylcarbinol und über Versuche, das entsprechende Triarylmethyl zu isolieren*. (Teil XXIV. s. vorst. Ref.) Die Unterss. sind ange- stellt, um den bemerkenswerten tautomerisierenden Einfluß der OH-Gruppe der Carbinole und ihrer Salze zu untersuchen. Es tritt die Frage auf, ob *p-Oxytri- phenylmethyl* in zwei Formen in Lsg. existiert, oder ob eine feste, farblose Form gebildet wird, ferner ob das freie Radikal in fester Form, wie es für das ent- sprechende Carbinol der Fall ist, in zwei desmotropen Formen I. u. II. vorkommt, oder ob die chinoide Form die in festem Zustande einzig existierbare Form ist?

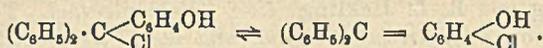


*p-Oxytriphenylmethyl* läßt sich auf ziemlich einfachem Wege aus Benzophenon- chlorid und Bzl. mittels der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. herstellen bei Verwendung von  $\text{CS}_2$  als Lösungsmittel. Phenol wirkt ohne Katalysator u. ohne Lösungsmittel auf Benzophenon bei Zimmertemp. ein, diese Kondensation verläuft stufenweise. Es sind unter verschiedenen Bedingungen: *Diphenoxydiphenylmethan*, *p-Oxytri- phenylcarbinol* u. *Di-p-oxytetraphenylmethan* erhalten. Zur Herst. von *Benzophenon- chlorid* ist die von BOESEKEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 1; C. 1905. I. 1248) angegebene Methode abgeändert worden. In einem weithalsigen 2 l-Kolben werden zu einer Suspension von 135 g (1 Mol.) fein verteiltem  $\text{AlCl}_3$  in 300 ccm  $\text{CS}_2$  inner- halb einer halben Stunde ein Gemisch von 156 g (2 Mol.) Bzl. im gleichen Vol.  $\text{CCl}_4$  gegeben. Bei einer Temp. unter  $30^\circ$  bleibt das Gemisch bis zum nächsten Tage stehen. Durch Eiswasser und  $\text{HCl}$  wird zers. Durch Einengen u. Dest. im Vakuum, sowie Rektifikation im Vakuum über  $\text{AlCl}_3$  erhält man reines Benzo- phenonchlorid. — *Diphenoxydiphenylmethan*. Geschm. Phenol wird langsam zu einer Auflösung der gleichen Menge Benzophenonchlorid in dem zehnfachen Vo- lumen Bzl. bei ca.  $50^\circ$  gegeben. Die gebildete  $\text{HCl}$  wird durch einen langsamen Luftstrom entfernt, wodurch die Zers. der gebildeten Verb. erreicht wird. Durch Konzentration der Lsg. und Zusatz von PAe. erhält man Büschel weißer Nadeln aus A., F. 132°. Die von WIELAND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2554; C. 1911. II. 1451) beschriebene Verb. ist mit dieser identisch. Der Rk.-Verlauf ist folgender:



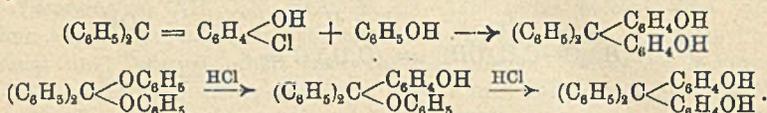
*p-Oxytriphenylcarbinol* resultiert in analoger Weise bei Ggw. von S. Geschm. Phenol (3–4 Mol.) u. Benzophenonchlorid (1 Mol.) werden unter  $\text{CaCl}_2$ -Verschluß durch Schütteln in Rk. gebracht (Temp.  $20-25^\circ$ ). Nach 10 Stdn. wird mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wird mit 5%ig. Alkali behandelt, durch Aus- äthern wird gebildetes Benzophenon entfernt. Durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  resultiert aus der alkal. Lsg. ein Gemisch des Carbinols mit Dioxytetraphenylmethan in Form einer bald körnig werdenden Paste. Durch Verwendung von 6 ccm A. pro Gramm des erhaltenen Gemisches gelingt die Lsg. des Carbinols. Vor dem Filtrieren ist der alkoh. Lsg. eine konz. Zuckersiruplg. zuzusetzen. Das Carbinol wird durch Zusatz weniger Tropfen W. u.  $\text{NH}_4\text{OH}$  ausgefällt. Aus Bzl. schöne Krystalle. Die Menge des Nebenprod. ist sehr gering. Durch intramolekulare Umlagerung des

Diphenoxydiphenylmethans wird der Monophenyläther,  $(C_6H_5)_2C \left\langle \begin{smallmatrix} C_6H_4OH \\ OC_6H_5 \end{smallmatrix} \right.$ , gebildet, aus welchem durch HCl-Einw. das Chlorid des p-Oxytriphenylcarbinols gebildet wird, welches in der Hauptsache in der chinoiden Form existiert:

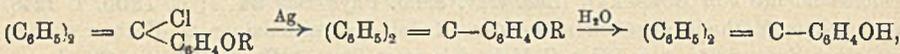


Durch Hydrolyse resultiert das Carbinol.

Durch Erwärmen von Benzophenonchlorid mit Phenol wird *Di-p-oxytetraphenylmethan* erhalten. Aus Eg. glänzende, weiße Flocken oder Nadeln vom F. 286° (unter Zers.). Die Verb. bildet ein Diacetylderivat. Die gleiche Verb. erhält man durch Erwärmen von Diphenoxydiphenylmethan mit HCl auf 50°, sowie durch Einw. von HCl auf p-Oxytriphenylcarbinol und Phenol auf 50°. Der Rk.-Verlauf ist folgender:



Die Herst. des freien Radikals *p-Oxytriphenylcarbinol* auf dem üblichen Wege aus dem Chlorid gelingt nicht. Mit molekularem Ag wird anstatt Cl HCl abgespalten unter B. von *Fuchson*. Es sind zur Herst. des freien Radikals Verss. angestellt, durch Schutz oder Änderung der OH-Gruppe zu demselben zu gelangen, gemäß dem Schema:



wo R = CH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub> oder COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ist. Zuerst sind als Schutz die Carbalkoxygruppen verwendet, die EMIL FISCHER bei der Unters. der Tannine angewendet hat. — *p-Carbäthoxytriphenylcarbinol*, C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>O · CO · OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>COH. 14 g p-Oxytriphenylcarbinol werden in 55 cem n. NaOH gel. und eine beträchtliche Menge Eis hinzugegeben. Unter heftigem Rühren werden 6 g (1,1 Mol.) Chlorkohlensäureester hinzugefügt. Der körnige Nd. wird abfiltriert u. nach dem Trocknen aus A. unter Wasserzusatz umkrystallisiert. Ll. in Bzl., Ä. etc., aus demselben durch Zusatz von PAe. ausfällbar. Weiße Nadeln vom F. 119°. — Durch HCl-Einw. auf das Carbinol in Bzl. in Ggw. von CaCl<sub>2</sub> resultiert *p-Carbäthoxytriphenylcarbinolchlorid*, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>Cl. Durch PAe.-Zusatz zu der konz. benzolischen Lsg. resultieren weiße Krystalle, die mit Ä. + PAe. gewaschen werden, F. 98°. — *p-Carbäthoxytriphenylmethylperoxyd*, C<sub>44</sub>H<sub>33</sub>O<sub>5</sub>. B. durch Behandeln des Chlorids in Bzl. mit molekularem Ag. Nach einigen Stunden hat das Chlorid eine dunkle, kirschrote Färbung angenommen. Bei Ggw. von Luft verschwindet die Färbung. Durch Verdunsten der Benzollsg. und Waschen des Rückstandes mit Ä. resultiert eine geringe Menge des Peroxyds aus Bzl., F. 171°. In besserer Ausbeute erhält man das Peroxyd durch Kochen des Chlorids mit Ag in Bzl. u. Durchleiten von trockener Luft. Das Peroxyd ist wl. in Bzl. u. unl. in Ä. Durch Erwärmen der Peroxydsg. mit Eg. und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 4) erhält man p-Carbäthoxytriphenylcarbinol, durch Erwärmen mit Na-Äthylat oder KOH oder BaOH in Methylalkohol resultiert p-Oxytriphenylcarbinol. n. Alkalilsg. in W. wirkt auf das Peroxyd nicht ein.

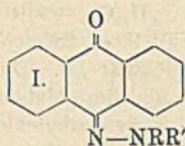
*Isomerisation des freien Radikals.* Die B. des Peroxyds beweist einwandfrei die B. des freien p-Carbäthoxytriphenylmethyls als erstes Prod. Das freie Radikal existiert nur zeitweilig und wird durch die Isolierungsverss. meist umgewandelt. Beim Kochen des Chlorids mit Ag in Bzl. für mehrere Stunden erfolgt eine Um-

wandlung in eine farblose, träge Modifikation. Dies Prod.,  $C_{32}H_{16}O_8$ , stellt ein weißes, amorphes Pulver dar, unl. in Ä., wl. in b. Bzl. oder Eg., F. ca. 230°. Aus der Mol.-Gew.-Best. folgt, daß die vorliegende Isomere dimolekular ist. Durch Abänderung der Versuchsanordnung konnte keine andere Verb. als diese Metamere des freien Radikals erhalten werden. Acetoxy- u. Benzoystriphenylmethylchlorid verhalten sich analog, sie ergeben ebenfalls durch Isomerisation stabile Metamere des freien Radikals. — *p*-Benzoystriphenylcarbinol. B. aus 14 g *p*-Oxystriphenylcarbinol in überschüssigem n. NaOH u. 14 g Benzoylchlorid. Kleine Krystalle aus Eg., F. 132°. — *p*-Benzoystriphenylcarbinolchlorid,  $C_{26}H_{10}O_3Cl$ . B. aus dem Carbinol und HCl in Bzl. bei Ggw. von  $CaCl_2$ . Durch PAe. weiße Krystalle vom F. 105°. — *p*-Benzoystriphenylmethylperoxyd,  $C_{62}H_{38}O_6$ . Mit Ag resultiert aus dem Chlorid zunächst das freie Radikal mit tieferer Farbe. Durch Einengen resultiert die Isomere des freien Radikals und das Peroxyd. Letzteres wl. in Bzl., unl. in Ä., F. 167° unter Zers. Durch Eg. +  $H_2SO_4$  zu *p*-Benzoystriphenylcarbinol hydrolysierbar. Wird die Rk. in der Wärme ausgeführt, so resultiert die farblose Isomere des freien Radikals,  $C_{62}H_{38}O_4$ . Aus Eg., F. 266—269°. — *p*-Acetoxystriphenylcarbinol. 20 g *p*-Oxystriphenylcarbinol werden mit 50 g Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. gekocht. Aus Eg. umkrystallisiert. — *p*-Acetoxystriphenylcarbinolchlorid,  $C_{31}H_{17}O_2Cl$ . B. auf die übliche Weise. Weiße Nadeln vom F. 88°. Sll. in Bzl. u. Ä., swl. in PAe. — *p*-Acetoxystriphenylmethylperoxyd,  $C_{42}H_{34}O_6$ . B. durch Einw. von Ag und O auf das Chlorid in Lsg. Aus Bzl. und Ä., F. 172°. Leicht hydrolysierbar zu dem entsprechenden Carbinol. Das Acetoxypolymeres resultiert auf dem gleichen Wege wie die oben beschriebenen zwei Polymeren aus dem freien Radikal. Weißes, amorphes Pulver, nach der Reinigung F. 255—270° unter Zers. — *p*-Carbäthoxystriphenylmethyläther,  $C_{44}H_{38}O_7$ . B. aus 10 g *p*-Carbäthoxystriphenylcarbinolchlorid, 30 g Quecksilberoxyd in 50 cem Bzl. durch Schütteln bei Zimmertemp. für die Dauer eines Monats. Nach der Filtration wird eingeeigt; durch Zusatz von PAe. resultiert eine gelbe Krystallmasse, aus Bzl. und absol. Ä. weiß vom F. 219°. Der Äther ist leicht hydrolysierbar; durch kochenden Eg. oder in A. mit wenig  $H_2SO_4$  erwärmt, erfolgt Umwandlung in das Carbinol. Als Regel gilt, daß die Carbäthoxygruppe leicht durch k. Alkali oder  $NH_4OH$  entfernt wird, Aceton oder Pyridin wird zur Erhöhung der Löslichkeit, falls nötig, zugefügt (vgl. EMIL FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3257; C. 1913. II. 2126). Es gelang nicht, aus dem Ä. nur die Carbäthoxygruppe unter B. des *p*-Oxyäthers abzuspalten, es tritt Hydrolyse zum *p*-Oxystriphenylcarbinol ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2575—91. November. [26/8.] 1915. Ann Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Lab.)

STEINHORST.

L. Omarini, Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Anthranol. Vf. hat einige neue Glieder aus der Reihe der Anthrachinonmonoarylhyazone durch Einw. von Diazoniumsalzen auf Anthranol dargestellt. Die erhaltenen Verbb. werden von verd. SS. leicht in Anthrachinon und das entsprechende Hydrazin gespalten. Sie entstehen auch, jedoch schwieriger und mit schlechterer Ausbeute, bei der Einw. des Hydrazins auf Dibromanthron. Es sind gelbe bis rote, gut krystallisierende Körper, die sich in wss., alkoh. Alkalien mit intensiv blauer, in Schwefelsäure mit graublauer, beim Stehen weinrot werdender Farbe lösen. Sowohl diese Hydrazone als auch ihre N-Methyl-derivate werden durch äth. Salpetersäure in Anthrachinon und das betreffende Hydrazin(nitrat) gespalten. Die N-Methyl-derivate sind in wss., alkoh. Alkalien unl. In Schwefelsäure lösen sie sich mit grüner, schnell gelb werdender Farbe.

Experimentelles. Anthrachinon-*o*-tolylhydrazon,  $C_{21}H_{16}ON_2$  (I. R = H; R' =  $C_6H_4 \cdot CH_3$ ). Aus Anthranol u. Toluol-*o*-diazoniumchlorid bei Ggw. von über-



schüssigem Kali. Rote Blättchen aus Chlf. und A. oder aus Toluol, F. 151—152°, wl. in A., ll. in h. Toluol, Chlf. und Bzl. — *Anthrachinonmethyl-o-tolyldhydraton*,  $C_{21}H_{16}ON_2$  (I. R =  $CH_3$ ; R' =  $C_6H_4 \cdot CH_3$ ). Aus vorstehender Verb. mit Dimethylsulfat und Alkali. Granatrote Prismen aus A., F. 126°, zll. in h. A., ll. in Chlf., Bzl. und Toluol. — *Anthrachinon-p-tolyldhydraton*,  $C_{21}H_{16}ON_2$  (I. R = H; R' =  $C_6H_4 \cdot CH_3$ ). Analog der o-Verb. Granatrote Blättchen aus Chlf. + A. oder aus Toluol, F. 173°, wl. in A. und Ä., ll. in h. Chlf., Bzl. und Toluol. — *Anthrachinonmethyl-p-tolyldhydraton*,  $C_{23}H_{18}ON_2$  (I. R =  $CH_3$ ; R' =  $C_6H_4 \cdot CH_3$ ). Aus vorstehender Verb. mit Dimethylsulfat und Alkali. Rote Blättchen aus absol. A., F. 179°, zll. in h. A., sll. in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. — *Anthrachinon-as-m-xyloldhydraton*,  $C_{22}H_{18}ON_2$  [I. R = H; R' =  $C_6H_3(CH_3)_2$ ]. Aus Anthranol und as-m-Xyloldiazoniumchlorid und Alkali. Orangerote Blättchen, F. 170—171°, wl. in A. + Ä., ll. in Chlf., Bzl. und Toluol. — *Anthrachinon-p-chlorphenylhydraton*,  $C_{30}H_{18}ON_2Cl$  (I. R = H; R' =  $C_6H_4Cl$ ). Gelbe, prismatische Nadeln, F. 201—202°. Löslichkeit wie bei vorstehender Verb. — *Anthrachinonmethyl-p-chlorphenylhydraton*,  $C_{31}H_{16}ON_2Cl$  (I. R =  $CH_3$ ; R' =  $C_6H_4Cl$ ). Aus vorstehender Verb. mit Dimethylsulfat und Alkali. Rote Blättchen mit grünem Metallglanz aus absol. A., F. 203°, zll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — *Anthrachinon- $\alpha$ -naphthylhydraton*,  $C_{24}H_{16}ON_2$  (I. R = H; R' =  $C_{10}H_7$ ). Granatrote Blättchen aus Toluol oder prismatische Nadeln aus absol. A., F. 155°. — *Anthrachinonmethyl- $\alpha$ -naphthylhydraton*,  $C_{25}H_{18}ON_2$  (I. R =  $CH_3$ ; R' =  $C_{10}H_7$ ). Granatrote, prismatische Krystalle aus absol. A., F. 158—160° nach vorheriger Erweichung, ll. in A., Ä. und anderen Lösungsmitteln. (Gazz. chim. ital. 45. II. 304—12. 18/10. [29/7.] 1915. Turin. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

**Cesare Finzi, Arsenhaltige Säurederivate des Thiophens.** (I. Mitteilung.) Wegen ihrer großen therapeutischen Wichtigkeit sind arsenhaltige Derivate der aromatischen Reihe zahlreich untersucht worden. Die untersuchten Körper gehören aber alle der Benzolreihe an, während andere Kerne bisher kaum in arsenhaltige Derivate übergeführt worden sind. Vf. hat daher geprüft, inwieweit sich die neuen synthetischen Methoden zur Verknüpfung von Arsensäure mit aromatischen Radikalen zur Herst. arsenhaltiger Derivate des Thiophens verwenden lassen. Verss. mit der BÉCHAMP-EHRLICHschen Methode der Einw. von Arsensäure auf primäre aromatische Amine verliefen in der Thiophenreihe ergebnislos, wahrscheinlich wegen der außerordentlichen Zersetzlichkeit des Aminothiophens. Auch die BARTsche Methode der Einw. von Alkaliarseniten auf die Diazoverbb. lieferte kein besseres Ergebnis. Dagegen führte die Methode von MICHAELIS (LIEBIGS Ann. 320. 271; C. 1902. I. 917) der Einw. von Arsenrichlorid auf Arylquecksilberverbb. zum Ziel.

Durch Einw. von Arsenrichlorid auf das Quecksilberdithienyl von STEINKOPF und BAUERMEISTER (LIEBIGS Ann. 403. 61; C. 1914. I. 1763) wurde glatt *Thiophen- $\alpha$ -arsenchlorür* erhalten, das mit Wasserstoffsperoxyd in *Thiophen- $\alpha$ -arsinsäure* übergeht. Als Nebenprod. entsteht in kleinerer Menge  *$\alpha$ , $\alpha$ -Dithiophenarsinsäure*. Noch bequemer ist es, an Stelle des Quecksilberdithienyls nach dem Vorgange von ROEDER u. BLASI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2748; C. 1914. II. 1304) das Thienylquecksilberchlorid zu verwenden.

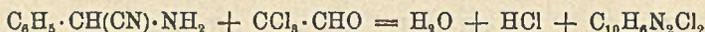
**Experimenteller Teil.**  *$\alpha$ -Thienylquecksilberchlorid*,  $C_4H_3S \cdot HgCl$ . Aus Thiophen in A. mit gesättigter Sublimatlg. u. Natriumacetatlg. Große Schuppen, F. 183°. —  *$\alpha$ -Thiophenarsinsäure*,  $C_4H_3S \cdot AsO_3H_2$ . Die aus Quecksilberthionylchlorid und Arsenrichlorid erhaltene, vom  $HgCl_2$  abgegaugte Fl. wird in starker



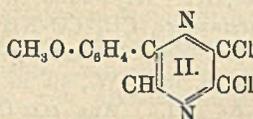
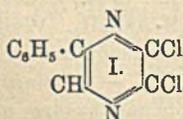
Experimentelles. *as-m-Xylylazo-β-naphthylamin*,  $C_{18}H_{17}N_3$ . Aus *as-m-Xylyldiazoniumchlorid* und *β-Naphthylamin*. Hellrote Blättchen aus Chlf. u. A., F. 126°; zll. in A., ll. in Chlf. u. Bzl., zwl. in Lg. und PAe., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit intensiv weinroter Farbe. Liefert beim Erwärmen *as-m-Xylylnaphthylentriazol*,  $C_{18}H_{15}N_3$  [I. R =  $C_6H_8(CH_3)_2$ ]. Farblose Blättchen aus A., F. 85°, l. in A. (Die alkoh. Lsg. zeigt starke violette Fluoreszenz, wahrscheinlich infolge von Verunreinigungen.) l. in w. Ä. und PAe., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit gelbgrüner Farbe. — *α-Naphthylazo-β-naphthylamin*,  $C_{20}H_{15}N_3$ . Aus *α-Naphthylidiazoniumchlorid* und *β-Naphthylamin* in A. Weinrote, metallisch grün glänzende Nadeln aus Chlf. und A., F. 154°, ll. in Chlf. und A., wl. in PAe. und Lg. Intensiv weinrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . Liefert beim Erwärmen *N-α-Naphthyl-naphthylentriazol*,  $C_{20}H_{13}N_3$  (I. R =  $C_{10}H_7$ ). Farblose Nadeln aus A. und Eg., F. 163°; ll. in h. Eg., zwl. in A. und PAe. Die alkoh. Lsg. zeigt violette Fluoreszenz. Gelblich l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *m-Tolylazo-β-naphthylamin*,  $C_{17}H_{15}N_3$  =  $C_{10}H_8(NH_2)N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Aus *m-Toluoldiazoniumchlorid* u. *β-Naphthylamin* in A. Orangerotes Pulver aus A., F. 89°; l. in Chlf., zwl. in A. und PAe. Weinrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . Das entsprechende Triazol konnte nicht isoliert werden. (Gazz. chim. ital. 45. II. 312—16. 18/10. 1915. Turin. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

St. Minovici und V. Th. Bençe, *Über eine Synthese der Diazine und von neuen Derivaten des Chlorals und Bromals*. Chloral und Bromal kondensieren sich in äth. Lsg. mit Phenylaminoacetonitril u. Anisaldehydcyanhydrinnitril unter Austritt von  $H_2O$  und  $HCl$ , bezw.  $HBr$  zu p-Diazinen im Sinne der Gleichung:



Wahrscheinlich entsteht als Zwischenprod. das Imidazol,  $C_6H_5 \cdot C : CH : N : C(CCl_3) \cdot NH$ , worauf ein Chloratom mit dem H der  $NH$ -Gruppe als  $HCl$  austritt, und schließlich eine molekulare Umlagerung zum p-Diazin unter Wanderung eines Chloratoms stattfindet. — Zur Darst. des *Phenylaminoacetonitrils* sättigt man eine Lsg. von 50 g Mandelsäurenitril in 50 ccm absol. A. unter Eiskühlung mit  $NH_3$ -Gas, läßt das Prod. 24 Stdn. in einer gut verschlossenen Flasche im Eis-Kochsalzgemisch stehen, saugt die citronen- bis orangegelbe Krystallmasse ab, wäscht mit Lg. u. krystallisiert aus k. Chlf. um. Ausbeute 80%.



Verb.  $C_{10}H_6N_2Cl_2$  (I.), aus äquimolekularen Mengen von Chloral- u. Phenylaminoacetonitril in äth. Lsg., längliche, zarte, goldgelbe, grünlich reflektierende Krystalle aus A., F. 102°, ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln. Die Krystalle werden durch alkoh. Natron- oder Kalilauge erst grün, dann blau, sodann violett und braun gefärbt; beim Ansäuern der gefärbten Lsg. durch Mineralsäuren entsteht eine in Ä. l., intensiv rötliche Färbung.

Verb.  $C_{11}H_8ON_2Cl_2$  (II.), aus Chloral und *Anisaldehydcyanhydrinnitril* in äth. Lsg., dunkelgelbe Krystallbüschel aus Chlf., F. 144°. — Verb.  $C_{10}H_6N_2Br_2$ , aus Bromal und Phenylaminoacetonitril in äth. Lsg., gelbe Nadeln aus Chlf. + A., F. 120°. — Verb.  $C_{11}H_8ON_2Br_2$ , aus Bromal u. Anisaldehydcyanhydrinnitril in äth. Lsg., F. 160°. (Buletinul de Chimie 17. 161—71. Okt.—Dez. 1915. Bukarest. Analyt. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Lodovico Mungiole, *Über einige neue Pyridazinone (Ketotetrahydropyridazine)*. Aus der Gruppe der Pyridazinone, die aus den Hydrazonen der  $\gamma$ -Ketosäuren durch Wasserabspaltung entstehen, hat Vf. einige neue Verbb. dargestellt, und zwar aus-

gehend von der *Lävulinsäure* und von der *Benzoylpropionsäure* unter Verwendung verschiedener Arylhydrazine.

I. 
$$\begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{O}(\text{R})-\text{N} \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CO}-\text{N} \cdot \text{R}' \end{array}$$
 Experimentelles. *1-o-Tolyl-3-methylpyridazinon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ON}_2$  (I. R =  $\text{CH}_3$ ; R' =  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ ). Aus dem *o-Tolylhydrazon* der *Lävulinsäure* bei 160–170°. Farblose Prismen, F. 65°, Kp. 330–340° unter Zers., sl. in A., l. in Ä., wl. in h. W. — *o-Tolylhydrazon* der *Lävulinsäure*. Farblose Prismen aus Bzl., F. 117°; zers. sich an der Luft. — *p-Tolylhydrazon* der *Lävulinsäure*. Farblose Prismen aus Bzl., F. 93–95°. Liefert beim Erhitzen *1-p-Tolyl-3-methylpyridazinon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ON}_2$  (I. R =  $\text{CH}_3$ ; R' =  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ ). Blättchen, F. 59°; sl. in A. und Ä., wl. in sd. W. — *1-as-m-Xylyl-3-methylpyridazinon*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ON}_2$  [I. R =  $\text{CH}_3$ ; R' =  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^{2,4}$ ]. Prismatische Tafeln, F. 81°; sl. in A., Ä., Bzl., unl. in sd. W. — *1-s-Pseudocumyl-3-methylpyridazinon*, I. R =  $\text{CH}_3$ ; R' =  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3^{3,4,5}$ . Wurde nicht ganz rein erhalten. Nadeln, F. ca. 72°. — *o-Tolylhydrazon* der  $\beta$ -*Benzoylpropionsäure*. Öl. Liefert beim Erhitzen *1-o-Tolyl-3-phenylpyridazinon*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ON}_2$  (I. R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; R' =  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ ). Farblose, prismatische Nadeln, F. 118°; sl. in h. A. — *1-m-Tolyl-3-phenylpyridazinon*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ON}_2$  (I. R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; R' =  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ ). Blättchen, F. 84°; sl. in A. u. Ä. — *1-p-Tolyl-3-phenylpyridazinon*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ON}_2$  (I. R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; R' =  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ ). Farblose, prismatische Nadeln, F. 119°; ll. in h. A. und Ä. — *1-as-m-Xylyl-3-phenylpyridazinon*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{ON}_2$  [I. R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; R' =  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^{2,4}$ ]. Farblose Prismen, F. 138°; l. in A., Ä. und Bzl. — *1-s-Pseudocumyl-3-phenylpyridazinon*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{ON}_2$  [I. R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; R' =  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3^{2,4,5}$ ]. Prismatische Nadeln, F. 130°, l. in A. u. Ä. (Gazz. chim. ital. 45. II. 299–304. 18/10. [29/7.] 1915. Turin. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

**Adolf Oswald, Notiz über Jodeiweiß.** Künstlich jodierte Eiweißkörper sind meist von hellbraungelber oder gelblicher Farbe. Jodiert man im Kältegemisch ohne Überschuß von Jod, so erhält man leicht schneeweiße Prodd. Vf. beschreibt ein Verf., durch das er ein schneeweißes Prod. von *Jodcasein* erhielt. Casein wird in alkal. Lsg. bei 0° mit einer auf gleicher Temp. abgekühlten wss. Lsg. von Jod in KJ allmählich versetzt, bis nach kurzem Stehen gerade ein Überschuß von J mit Stärke nachweisbar ist. Nach 1 Stde. ist der Jodüberschuß verschwunden. Alsdann wird in Pergamentschläuchen im Eisschrank dialysiert, bis das Dialysat kein ionisiertes Jod mehr zeigt, u. darauf der Schlauchinhalt mit verd.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  gefällt. Das Prod. ist reinweiß. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 351–52. 23/11. [1/11.] 1915. Zürich.) PFLÜCKE.

## Physiologische Chemie.

**Geo. D. Beal und C. K. Beebe, Das Samenöl des wilden Weines, *Vitis riparia*.** Die getrockneten Kerne des wilden Weines liefern bei der Extraktion mit PAe. 19,38% eines grünlichbraunen, scharf riechenden Öles vom Geschmack des Ricinusöles mit folgenden Konstanten:  $D_{20}^{25}$  0,9425,  $n_D^{25}$  1,4781, VZ. 184,8, Jodzahl 76,47, AZ. 61,29, Neutralisationszahl der Gesamtfettsäuren 173,4. Die SS. bestehen aus 95% fl. SS. mit einer Jodzahl von 91,8 und 5% festen SS. mit einer Jodzahl von 3,12 u. dem Mol.-Gew. von 268,6. Die festen SS. scheinen sich aus 64,28% Palmitinsäure und 35,72% Stearinsäure, die fl. SS. aus 44% Ölsäure u. Ricinolsäure und 50% Linolsäure zusammensetzen. Das Öl gehört zur Ricinusölgruppe. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1054. Dezember. [31/3.\*] 1915. Urbana. Lab. f. organ. Analysen d. Univ. f. Illinois.) GRIMME.

Francis D. Dodge und Alfred E. Sherndal, *Über die Bestandteile des Zimtöles*. Exakte Unters. des Öles von *Cinnamomum cassia* ergaben, daß es 0,5% in verd. Alkali l. Anteile enthält, welche zu 25% aus Salicylaldehyd, zu 60% aus Cumarin u. zu 8—10% aus Zimtsäure bestehen. Außerdem gelang der Nachweis von geringen Spuren Salicylsäure. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1055—56. Dez. [28/5.] 1915. Bayonne. New Jersey. Lab. d. DODGE u. OLCOTT Co.) GRIMME.

E. Winterstein und F. Wünsche, *Über einige Bestandteile der Maiskeime*. Unters. über die chemische Zus. des Embryos des Maiskornes hatten folgendes Ergebnis: Der N-Gehalt der Maiskeime ist wesentlich niedriger als bei Weizenembryonen, dementsprechend auch der Eiweißgehalt. Bei der Hydrolyse des Eiweißes wurden die bekannten Aminosäuren Alanin, Leucin etc. erhalten, daneben eine Asparaginsäure von abweichenden Eigenschaften. Weiter enthalten die Maiskeime eine größere Menge wasserlöslicher Eiweißkörper, sowie eine kleine Menge Globuline. Im Gegensatz zu den Weizenembryonen konnte aus Maiskeimen keine Nucleinsäure isoliert werden. Der Fettgehalt ist ca. 4-mal so groß als derjenige der Weizenkeime. Das Fett enthält Glyceride fester und flüssiger Fettsäuren, daneben *Sitosterin* und *Phosphatide*. Vermutlich kommt in den Maiskeimen ein Glucosid vor; es konnte Pentose nachgewiesen werden, welche bei der Autolyse wohl aus einem Pentosid abgespalten worden ist. Außerdem besitzen die Maiskeime einen ansehnlichen Gehalt an *Inositphosphorsäure*. Die Zus. der Maiskeime weicht von derjenigen der Weizenkeime besonders darin ab, daß in den Weizenkeimen verschiedene krystallisierbare N-Verbb. (Eiweißabbauprodd.) in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten sind, welche in den Maiskeimen nicht aufgefunden werden konnten. So wurde in den Maiskeimen kein Arginin u. nur Spuren von Glutamin nachgewiesen. Das Vorhandensein von *Guanidin* überraschte insofern, da dasselbe in Weizenembryonen nicht vorkommt. In der gleichen Fraktion wurde eine Base unbekannter Konstitution,  $C_{17}H_{33}N_6O_8 + 2,5H_2O$ , aufgefunden; wahrscheinlich handelt es sich um ein Purinderivat mit 2 Aminogruppen. Es ist wohl anzunehmen, daß die den Maiskeimen zugeführten Bausteine des Eiweißmoleküls nahezu vollständig zum Aufbau des Eiweißes verbraucht werden, in den Weizenkeimen dagegen eine partielle Anhäufung dieser Prodd. erfolgt. Fraglich erscheint, ob das Guanidin als Zwischenstufe für die Eiweißsynthese in Betracht kommt. Die Autolyse der Maiskeime in vitro ergab nur geringfügige Aufspaltung von Eiweiß. Die Quantität nichteiweißhaltiger N-Verbb. ist in der Tat sehr gering, wie die quantitative Unters. zeigte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 310—36. 23/11. [6/10.] 1915. Agrikulturchem. Lab. d. Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.) PFLÜCKE.

Nicolas L. Cosmovici, *Die Oberflächenspannung von Blutplasma und Blutserum mit Anwendungen auf das Studium der Blutgerinnung*. Zur Messung der Oberflächenspannung wurde die Methode des Tropfenzählers (System DUCLAUX) bei stets gleicher Menge von Fl. und gleicher Temp. benutzt, während die des Aufsteigens in Capillarröhren sich praktisch nicht brauchbar zeigte, das konstante Niveau hierbei, wenn überhaupt, erst sehr spät erreicht wurde. Der Tropfenzähler war so hergerichtet, daß er im Mittel 50 Tropfen in der Minute und aus 1 ccm W. bei 15° 20 Tropfen lieferte.

Es wurden zunächst vergleichende Bestst. der Oberflächenspannung von Plasma und Serum bei einer größeren Zahl von Tierarten durchgeführt, und zwar bei einer Molluske (*Octopus vulgaris*), von Fischen, bei denen besonders solche, von deren Blut Giftwrkgg. bekannt sind, herangezogen wurden, bei *Trigon vulgaris*, *Squalus acanthus*, *Scyllium stellare*, *Scyllirhinus canicula*, *Raja punctata*, *Torpedo marmorata* und *ocellata*, *Conger vulgaris* (schwarz und weiß), *Anguilla vulgaris*

und *Murena helena*, von Säugetieren bei Hund, Kaninchen, Murmeltier, Pferd und Rind. Ermittelt wurden ferner die Beziehungen zwischen der Giftigkeit des Fischblutes und den Oberflächenspannungen, der Einfluß der Verdauung auf diese, dauernde Veränderungen der Oberflächenspannungen durch Wrkg. eines physikalischen Faktors (erhöhter Temp.) und durch chemische Faktoren (toxische Sera und Gifte). Die allgemeinen Ergebnisse dieser Unterss. werden vom Vf. folgendermaßen zusammengefaßt:

1. In der ganzen Tierreihe ist die Oberflächenspannung eines Serums deutlich geringer als die des Plasmas aus demselben Blute. Diese Erniedrigung im Laufe der Koagulation bietet eine interessante Erscheinung unter dem Gesichtspunkte der Verteidigung des Organismus, einen physikalischen Faktor, dessen „augenblickliches Inspieltreten“ der Überschwemmung des inneren Mediums durch die Elemente des äußeren, besonders durch die pathogenen Bakterien, sich entgegenstellt. Hinter dieser physikalischen Schranke und unter ihrem Schutz kann sich der Phagozytenkampf zu wirksamerem und dauernderem Charakter entwickeln. — 2. Bei den Fischen scheint eine Beziehung zwischen der Oberflächenspannung des Blutserums und seiner toxischen Kraft zu bestehen, indem diese im allgemeinen um so größer ist, je niedriger jene wird (Aal im Vergleich zu anderen Fischen). Aber bei der gleichen Art zeigt diese Regel zahlreiche Ausnahmen. Die genaue Erforschung dieser Erscheinung erfordert daher neue Verss. — 3. Nahrungsaufnahme führt bei den Fischen (Aal) eine deutliche Erniedrigung der beim Fasten recht beständigen Oberflächenspannung herbei. Es scheinen sich bei der Verdauung im Blute Substanzen (Peptone?) anzuhäufen, die dort eine gewisse Zeit verweilen. — 4. Fortschreitende Erwärmung von Plasma oder Serum führt in diesen Fll. wachsende u. nicht wieder rückgängig zu machende Erniedrigung der Oberflächenspannung herbei. Es ist möglich, daß unter dem Einfluß der Temp.-Erhöhung eine Spaltung der Eiweißmolekeln und Entbindung neuer Molekeln von schwacher Oberflächenspannung erfolgt. Die Verss. vermochten diesen Punkt nicht aufzuklären. — 5. Intravenöse Einführung von Giften (*Trachinus draco* oder *Cobra*) oder toxischen Seren (von *Torpedo*, *Murena* oder *Anguilla*) erzeugt intensive Hämolyse und gleichzeitig deutliche Senkung der Oberflächenspannung; diese ist wenigstens teilweise dem Austritt von in den Blutkörpern enthaltenen Lipoiden zuzuschreiben. Beim Kaninchen wird durch Cobragift keine Hämolyse, trotzdem aber eine Senkung der Oberflächenspannung hervorgerufen. Möglicherweise beruht diese Modifikation auf Ausscheidung einer Substanz seitens der Leber unter dem Einfluß der intravenösen Giftbeibringung.

Es ist bekannt, daß nach schneller Injektion von gelöstem Pepton in den Kreislauf eines hungrigen Hundes dessen Blut ungerinnbar wird. Diese Tatsache hat man auf verschiedene Weise zu erklären gesucht, dabei aber einen Faktor nicht erkannt, den Vf. durch besondere Verss. mit Hilfe der Best. der Oberflächenspannungen erwiesen zu haben glaubt, nämlich eine Vereinigung des Fibrinogens mit dem Pepton, wodurch jenes „stabilisiert“, für den Augenblick dem Fibrin ferment gegenüber unangreifbar wird. Für diese Auffassung sprechen folgende Beobachtungen: a) Unmittelbar nach der Injektion (etwa 1 Minute) ist das Blut noch gerinnbar; zu dieser Zeit hat das Serum sehr geringe Oberflächenspannung, ein Zeichen, daß das Pepton noch frei, das Fibrinogen noch nicht stabilisiert ist (Phase des freien Peptons). — b) Nach einigen Minuten ist das Blut ungerinnbar oder, genauer gesagt, erst nach einigen Tagen gerinnbar geworden. Das Plasma dieses Blutes besitzt nun erhöhte Oberflächenspannung, gleich der vom Oxalatplasma aus demselben Blute, wenn es vor der Peptoneinführung entnommen wurde, das Fibrinogen ist stabilisiert (Phase des verdeckten Peptons). — c) Nach genügend langer Zeit gerinnt das Blut wieder *in vitro*; es vermag sogar eine Reihe von Ge-

rinnungen zu geben, in deren Laufe sich das Pepton in wachsendem Maße vom Fibrinogen trennt. Das Serum, in dem sich diese Vorgänge abspielen, reichert sich an Pepton an und läßt entsprechend die Oberflächenspannung sinken (Phase des freigewordenen Peptons, nur in vitro). — d) Die Stabilisierung des Fibrinogens durch Pepton besteht nicht nur gegenüber dem Fibrinferment, sondern auch gegenüber der Wärme. Peptonplasma gibt auch beim Erhitzen auf 56° kein Fibrinogenkoagulum. — e) Das Pepton wird nicht durch die geformten Elemente des Blutes fixiert; die abgeschleuderten Blutkörper liefern bei Hämolyse eine Fl. von gleicher Oberflächenspannung, wie solche aus dem gleichen Blute ohne Behandlung mit Pepton. — f) Auf analoge Weise läßt sich zeigen, daß das Pepton nicht von der Leber zurückgehalten wird. — g) Eine weitere Stütze geben Beobachtungen an Hunden, die durch Unterernährung erschöpft waren. — h) Schnelle Peptonzufuhr bei einem immunisierten Hunde führte ebensowenig zur Ungerinnbarkeit wie langsame bei einem n. Hunde; in beiden Fällen ließ die niedrige Oberflächenspannung das freie Pepton im Blute erkennen. — i) Beim Kaninchen bleibt das Blut gerinnbar und liefert es auch ein Serum von sehr niedriger Oberflächenspannung, um so niedriger, je größer die Menge des einverleibten Peptons war. — k) Bei einem Hunde, der Pepton erhalten hat, wird dieses schließlich durch die Niere ausgeschieden; war die Gerinnung des Blutes aufgehoben, so wird dieses, wenn jene Ausscheidung stattfindet, wieder gerinnbar; in dem Maße der Ausscheidung liefert das Blut Sera von mehr u. mehr steigender Oberflächenspannung; zur Erklärung dient die Tatsache, daß das mehr u. mehr von Pepton befreite Fibrinogen solches immer weniger im Moment der Gerinnung freiwerden lassen kann. Beim Kaninchen, wo sich das Fibrinogen nicht mit dem Pepton vereinigt, erfolgt die Ausscheidung dieser Substanz ungefähr fünfmal schneller, als beim Hunde. — Ein ausführlicher Literaturnachweis, chronologisch geordnet, schließt die Abhandlung. (Ann. scient. Univ. Jassy 9. 365—462. Nov. 1915. Neapel. Zoolog. Station. — Rostoff. Jassy. Physiolog. Lab. d. Univ.)

SPIEGEL.

N. O. Engfeldt, *Der Acetongehalt in der Milch*. Aus der von Eiweißkörpern durch Fällen mit 10%ig. Gerbsäurelsg. befreiten Milch wurde das Aceton durch Dest. isoliert u. unter Anwendung sowohl der MESSINGERSchen jodometrischen als auch der colorimetrischen FROMMER-ENGFELDTschen Methode bestimmt (vgl. auch Berl. klin. Wehscr. 52. 796; C. 1915. II. 560). Die Untersuchungsergebnisse waren folgende: Kuhmilch. Der Acetongehalt schwankt zwischen 1,45—2,42 mg pro l. Der Gesamtacetongehalt pro die schwankt und scheint im direkten Verhältnis zu den Milchmengen zu stehen. Erhalten wurden Werte zwischen 6,81—23,11 mg wechselnd. Das Alter der Milchtiere, der Zeitpunkt während der Lactationsperiode, sowie die Trächtigkeitsverhältnisse scheinen keinen Einfluß auf den Acetongehalt der Milch auszuüben. Der Acetongehalt der Colostralmilch weicht nicht von dem in normaler Milch vorkommenden ab. Stutenmilch. 0,48—0,97 mg pro l. Schafmilch. 0,48—0,68 mg pro l. Ziegenmilch. 0,97—1,45 mg pro l. Wie bei der Kuhmilch hängt der Gesamtacetongehalt pro die von den Milchmengen ab. Zwischen 0,97—2,75 mg wechselnde Werte wurden erhalten. Einseitige Schilddrüsenexstirpation scheint keinen Einfluß auf den Acetongehalt der Milch auszuüben. Frauenmilch. 0,48—1,16 mg Aceton pro l. Der Gesamtacetongehalt pro die betrug zwischen 0,52—1,00 mg u. scheint wie bei den übrigen Milchsorten von den Milchmengen abzuhängen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 337—50. 23/11. [12/10.] 1915. Physiol.-chem. Inst. d. tierärztl. Hochschule zu Stockholm.) PFLÜCKE.

W. E. Ringer, *Weitere Studien am Pikelharingschen Pepsin*. Für die Auffassung der Enzymwirkung nach L. MICHAELIS ist es von Bedeutung, ob die

frühere Feststellung von PEKELHARING und Vf. (Ztschr. f. physiol. Ch. 75. 282; C. 1912. I. 426), daß reines Pepsin keinen isoelektrischen Punkt besitze, zu Recht besteht. Die zur Nachprüfung dienenden Präparate wurden aus Magensaft eines nach PAWLOW operierten Hundes gewonnen. Es wurde das reinste Pepsin durch Halbsättigung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und Dialyse der Ndd. gewonnen. Wurde die Dialyse an einer Lsg. in Oxalsäure ausgeführt, so wurde ein Präparat erhalten, das frei von Cl ist. Die Überführungsverss. bestätigten das Fehlen eines isoelektrischen Punktes, das reine Pepsin ist in sauren Lsgg. immer negativ geladen. Eine Umkehrung tritt bei Ggw. von Albumosen ein, doch bedarf es größerer Mengen, als früher angegeben. Aminosäuren scheinen sich mit dem Pepsin nicht zu verbinden, vielmehr nur solche Stoffe, auf die es seine enzymatische Wrkg. ausüben kann. — Im Widerspruch zu dem Verhalten im elektrischen Felde scheint die Tatsache, daß auch das hier gewonnene reine Pepsin ein Flockungsoptimum besitzt; auffällig ist ferner, daß es in HCl von etwa 0,05-n. bei schnellem Erhitzen einen starken Nd. entstehen läßt unter parallelem Verschwinden der Aktivität, bei langsamem Erhitzen aber nicht. Es muß daran gedacht werden, daß es eine Verb. des eigentlichen Enzyms mit einem Eiweißkörper sei, die in saurer Lsg. größtenteils dissoziiert ist. Im Anschlusse an erfolgreiche Verss., *Ptyalin* von *Mucin* auf Grund der Verschiedenheit ihrer isoelektrischen Punkte zu trennen, wurde gleiches auch für die präsumptiven Komponenten des Pepsins versucht. Bei Elektrolyse in HCl von ca. 0,025-n. gab die stark enzymatisch wirksame Anodenflüssigkeit keine oder sehr schwache Xanthoproteinreaktion, dagegen die fast oder ganz unwirksame Kathodenflüssigkeit eine starke.

Zur Prüfung der Bindung von  $\text{H}^+$  und  $\text{Cl}^-$  wurden besondere Gefäße hergestellt, die das Arbeiten mit sehr kleinen Mengen gestatten. In schwach sauren Lsgg. werden viel mehr  $\text{H}^+$  als  $\text{Cl}^-$  gebunden, bei zunehmender Konzentration an S. gleichen sich die Bindungen immer mehr aus, bis sie bei ca. 0,1-n. und 1% Eiweiß etwa gleich sind. Dieses Verhalten gleicht im großen ganzen dem der Albumosen, vielleicht wird etwas mehr Cl gebunden; es spricht auch für die komplexe Zus. des Pepsins.

Unter diesen Umständen schien es wichtig, die Feststellungen von MICHAELIS und MENDELSSOHN (Biochem. Ztschr. 65. 1; C. 1914. II. 649) über die Wirkungsweise des Pepsins nachzuprüfen, dabei aber auch den Zustand der zu verdauenden Stoffe zu beachten. Dieser zeigte sich ausschlaggebend. Die Wirksamkeit des Pepsins auf Eiweiß, ungel. oder gel., geht bei zunehmendem Gehalte an S. dem Quellungsgrade des Eiweißes parallel, und das Auftreten eines Reaktionsoptimums hängt in erster Linie mit dem eines Quellungsmaximums zusammen. Wenn beide nicht ganz zusammenfallen, so dürfte dies teils an der Zerstörung des Pepsins, teils an seiner, bei größerer Konzentration der S. nicht zu vernachlässigenden, Beeinflussung durch diese liegen, teils auch an der Unmöglichkeit, die Quellungskurve absolut genau zu bestimmen. Die anfänglich im Quellungsmaximum sehr hohe Viscosität sinkt spontan, besonders in den ersten Minuten, sehr stark ab. Dies wird einer Zers. der Eiweißkomplexe zugeschrieben, wobei die Viscosität weniger beeinflussende, wenn auch nach Annahme des Vfs. auch sehr stark gequollene Spaltprodd. entstehen. Das Absinken der Viscosität wird vom Pepsin außerordentlich beschleunigt.

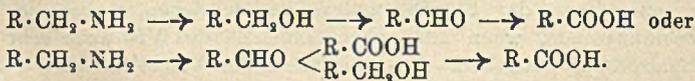
Das Reaktionsoptimum des Pepsins ist in Lsgg. verschiedener SS. im allgemeinen verschieden. Das ausschlaggebende Quellungsmaximum hängt nicht nur von den H-Ionen, sondern auch von den Anionen ab. So liegt das Optimum für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei bedeutend niedrigerer H-Ionenkonzentration wie für Milchsäure oder auch für HCl. Essigsäure bietet die Besonderheit, daß Quellung auch noch in sehr wasserarmen Lsgg. stattfindet, in denen das Pepsin nicht zu wirken vermag;

deshalb fehlt hier der Parallelismus zwischen Quellung und Verdauung. — Die Wrkg. der Salze auf die Pepsinwirkung gestaltet sich unter dem neuen Gesichtspunkt sehr übersichtlich. Salze mit stark hydrophilen Ionen müssen sie am meisten hemmen. Verss. mit Na-Salzen ergaben übereinstimmend für Pepsinwirkung und Quellung die Reihe der Hemmwirkung Citrat < Acetat < Chlorid < Chlorat < Nitrat < Rhodanat < Sulfat, die sich in größeren Konzentrationen etwas ändern kann. — Man muß auch bei anderen Enzymen daran denken, daß der Zustand des Substrats eine Rolle spielen kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 195—258. 6/11. [22/9.] 1915. Utrecht. Physiolog. Lab. d. Univ.) SPIEGEL.

S. J. Thannhauser und G. Dorf Müller, *Experimentelle Studien über den Nucleinstoffwechsel. III. Mitteilung. Hochmolekulare, krystallisierte Spaltstücke der Hefenucleinsäure.* (I. und II. Mitteilung: Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 329; C. 1914. II. 498.) Aus Hefenucleinsäure wurden durch Hydrolyse in ammoniakal. Lsg. unter ganz geringem Druck zwei Substanzen gewonnen u. in Form ihrer Brucinsalze isoliert. Das eine *Brucinsalz* zeigte den F. 205° u. die Zus.  $C_{32}H_{49}O_{32}N_{15}P_3$  ( $C_{32}H_{30}N_4O_4$ )<sub>8</sub>, demnach identisch mit dem der *Triphosphomucleinsäure*; das zweite hatte den F. 182—185°. Diese beiden Spaltstücke wurden auch bei ammoniakal. Hydrolyse ohne Druck erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 95. 259—62. 6/11. 1915. II. Medizin. Klinik in München.) PFLÜCKE.

M. Guggenheim und Wilh. Loeffler, *Das Schicksal proteinogener Amine im Tierkörper.* Zum Studium des Verhaltens einiger proteinogener Amine — *p-Oxyphenyläthylamin, Phenyläthylamin, Isoamylamin, β-Imidazolyläthylamin* und *Indoläthylamin* — im Tierkörper wurden diese an Kaninchen per os und intravenös verabreicht und in den Körperflüssigkeiten (Serum, Harn) nach den Umwandlungsprodd. gefahndet. Dieselben Substanzen wurden in Verss. an der überlebenden Leber der Perfusionsflüssigkeit zugesetzt und die Abbauprodd. nach mehrstündiger Perfusion isoliert. Es ergab sich, daß die in den Körper eingeführten Amine bei allmählicher Zufuhr schnell und vollständig entgiftet werden. Das Entgiftungsvermögen des Organismus ist zeitlich beschränkt, d. h. pro Zeiteinheit kann nur eine bestimmte Menge Amine unschädlich gemacht werden. Wird diese Dosis überschritten, so treten akute Vergiftungssymptome auf, die gewöhnlich zum Tode führen. Die akut toxische Dosis ist am kleinsten bei *β-Imidazolyläthylamin*, größer bei *Phenyläthylamin, p-Oxyphenyläthylamin, Indoläthylamin*, am größten bei *Isoamylamin*. Erfolgt die Zufuhr genügend langsam, so kann die akut, bezw. letal toxische Dosis beliebig weit überschritten werden, ohne daß das Tier irgendwelche Vergiftungssymptome erkennen läßt.

Beim *p-Oxyphenyläthylamin, Phenyläthylamin, Isoamylamin, Indoläthylamin* konnte der Entgiftungsvorgang durch Isolierung der Abbauprodd. klar gelegt werden. Die Amine werden desamidiert und über den A. und Aldehyd in die entsprechende S. übergeführt (vgl. nachstehendes Schema):



Diese Umwandlung stellt eine neue allgemeine Rk. dar, die von N-haltigen zu N-freien Prodd. führt und aliphatische und fettaromatische Aminosäuren in aliphatische und fettaromatische Carbonsäuren überführt. Die als Endprod. resultierenden SS. werden je nach ihrer Verbrennlichkeit im Organismus weiter verbrannt oder gepaart oder direkt ausgeschieden. *Oxyphenyläthylalkohol* und *Indoläthylalkohol* konnten neben *Oxyphenylessigsäure*, bezw. *Indolessigsäure* aus der

Durchströmungsfähigkeit der mit den entsprechenden Aminen durchströmten Leber isoliert werden. Andererseits gelang es, nachzuweisen, daß die Leber imstande ist, zugesetzte Alkohole — Oxyphenyläthylalkohol, Phenyläthylalkohol, Isoamylalkohol — in die zugehörigen SS. — Oxyphenylelessigsäure, *Phenylelessigsäure* und *Isovaleriansäure* — zu verwandeln. Oral verabreichtes p-Oxyphenyläthylamin wird im Harn zu ca. 40% als p-Oxyphenylelessigsäure ausgeschieden, Phenyläthylamin als Phenylelessigsäure. Auch nach Verabreichung von 3 g Phenyläthylaminchlorhydrat findet sich im Harn keine unveränderte Base. Die nach Eingabe von Isoamylamin gebildete *Valeriansäure* wird im Organismus weiter verbrannt und gelangt nicht zur Ausscheidung.

Nach Verfütterung von 0,9 g Indoläthylamin (Tryptamin) ließ sich aus dem mit Oxalsäure angesäuerten und 6 Stdn. mit Dampf destillierten Harn eine in Nadeln kryst. S. (vom F. unterhalb 100°) isolieren, welche die für *Indolelessigsäure* charakteristischen Rkk. gab. Auch Imidazolyläthylamin wird bei langsamer Infusion fast vollständig entgiftet, wobei bis 50 mg injiziert werden konnten; nur in einzelnen Fällen ließ sich im Serum und in dem während der Infusion gelassenen Harn mit der Darmmethode (vgl. S. 489) eine geringe Menge von Imidazoläthylamin feststellen. Im Harn erscheint injiziertes  $\beta$ -Imidazolyläthylamin hauptsächlich als ungiftiges Imidazolderivat (*Imidazolessigsäure*?). In der überlebenden Leber findet nur eine geringfügige Entgiftung der Base statt. Da der mit S. gespaltene Harn des mit Imidazolyläthylamin vergifteten Tieres nicht giftiger ist als der ungespaltene, erscheint es ausgeschlossen, daß die Base mit Glykokoll zu *Glycyl- $\beta$ -imidazolyläthylamin* gekuppelt wird. Dieses wird nämlich vom Organismus unverändert ausgeschieden und zeigt seine Anwesenheit im Harn dadurch an, daß dieser bei der Säurespaltung am Darm erheblich aktiver wird. — Bei der Prüfung verschiedener Seren am überlebenden Meerschweinchendarm ergab sich, daß normales Blutserum von Mensch und Tieren, speziell von Kaninchen, tonussteigernde Eigenschaften besitzt, welche einer kochbeständigen, in A. l. Substanz zuzuschreiben sind. (Biochem. Ztschr. 72. 325—50. 20/1. 1916. [16/10. 1915.] Basel. Med. Klinik d. Bürgerspitals u. Physiol.-chem. Lab. von F. HOFFMANN-LA ROCHE.) GUGGENH.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Ludwig Kroeber, *Einheimische Ölfrüchte*. Eine Aufzählung der für die Ölgewinnung in Betracht kommenden einheimischen Pflanzen mit Angabe des Ölgehaltes ihrer Früchte. Erwähnt wird eine Mahnung des deutschen Webstoffgewerbes zur möglichst reichlichen Aussaat von Flachs- u. Hanfsamen. (Apoth.-Ztg. 31. 31. 22/1.) DÜSTERBEHN.

W. I. Baragiola und Ch. Godet, „1753er Markgräfler“. *Untersuchung eines alten Flaschenweines*. Der 162 Jahre alte Weißwein hatte folgende Zus.: D. 0,9980; A. 9,0 Vol.-%; A.-Glycerinverhältnis 100:14,8; Gesamtextrakt 24,5 g im l; Gesamtsäure 8,3 g Weinsäure im l; flüchtige S. 1,3 g Essigsäure im l; Asche 2,95 g im l (der hohe Wert ist bedingt durch den hohen Sulfatgehalt); Alkalitätszahl 0,85; Sulfatrest im Weine 1,26 g im l, ber. als  $K_2SO_4$  2,28 g im l; Gesamt-SO<sub>2</sub> 9 mg im l; Gesamt-N 0,182 g im l. Der Wein enthält 1,36 Millimole H im l (die H-Ionenkonzentration wurde nach PAUL und GÜNTHER bestimmt). Weinsäure 2,4 g, Milchsäure 3,7 g, Gerbsäure 0,8 g, Bernsteinsäure (+ Äpfelsäure) 1,3 g im l. Über die Zus. der Asche vgl. im Original. Die Weinsäure ist im Weine zur Hälfte frei, zur Hälfte gebunden. Die übrigen organischen SS. sind fast vollständig frei.

Sämtliche Analysen wurden mit 1 l Wein ausgeführt. (Zeitschr. für Weinbau u. Weinbehandlung 2. 379—90. Oktober 1915. Sep. von Vff.) SCHÖNFELD.

**G. Gschwender**, *Die zolltechnische Unterscheidung des Holzessigs von dem zu Genußzwecken geeigneten Essig*. Kurze Besprechung der in der „Essigsäureordnung“ hierfür gegebenen Vorschriften. Die Unterscheidung kann auch durch den Nachweis von Eiweißstoffen und A., die beide im Gärungsessig meist vorhanden sind, versucht werden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 357—59. 15/12. [29/11.] 1915. Tübingen.) RÜHLE.

**O. Lüning**, *Über ein neues Konservierungsmittel*. In einer Marmelade wurde neben Benzoessäure *m-Kresotinsäure* gefunden. Sie wurde anfangs für Salicylsäure gehalten, da sie die gleichen Rkk. wie diese gibt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 30. 466—67. 15/12. [3/12.] 1915. Braunschweig. Nahrungsmitteluntersuchungsstelle a. d. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

**H. D. Young**, *Die Zusammensetzung gefrorener Orangen und Citronen*. Nach Unterss. des Vfs. bedingt Frost bei Orangen und Citronen reichlichen Wasserverlust unter Verringerung der D. Zucker und S. gehen schwach aber merkbar zurück. Betreffs des reichhaltigen Analysenmaterials sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1038—41. Dez. [21/6.] 1915. Whittier. California. Pathol. Lab. f. Südealifornien.) GRIMME.

**F. Liebert**, *Über das Grünwerden von Austern und ihr Gehalt an Schwermetallen*. Die Grünfärbung von Austern erfolgt nicht nur durch Aufnahme farbiger Nahrung (Diatomeen), denn es kommen grün gefärbte Austern vor, welche einen anormal hohen Cu-Gehalt besitzen. Vf. untersuchte eine Anzahl solcher Austern. Der Geschmack erinnerte an Cu-Salze; die Farbe war nicht gleichmäßig verteilt. Neben Cu enthielten sie Fe und Mn. Die am stärksten gefärbten Exemplare von Truroaustern enthielten 122 mg Cu auf 50 g des getrockneten Tieres. Beim Liegen in W. verloren sie die grüne Farbe, und der Cu-Gehalt nahm beträchtlich ab (18,1 mg Cu). Naturaustern aus der Amstel enthielten 7,8 mg (bei Veraschung), bzw. 8,1 mg (nach Behandeln mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und rauchender HNO<sub>3</sub>) Cu. Der Cu-Gehalt der Muscheln ist bedeutend niedriger (2,0—2,8 mg). (Chemisch Weekblad 12. 978—83. 30/10. 1915. Helder. Reichsinst. f. Fischereiunters.) SCHÖNFELD.

## Pharmazeutische Chemie.

**J. B. Williams**, *Der insektentötende Wert des Fluidextraktes der Ritterspornsamensamen*. Um festzustellen, welchem Bestandteil der Samen des Rittersporns, Delphinium Ajacis L., das Fluidextrakt seine insektentötende Wrkg. verdankt, wurde mit Hilfe verschiedener Extraktionsmittel eine Reihe von Fluidextrakten hergestellt und deren Alkaloid- u. Ölgehalt bestimmt, sowie deren insektentötende Wrkg. nach der Methode von HOUGHTON u. HAMILTON ermittelt. Die Ergebnisse ließen erkennen, daß das Öl der Samen der wirksame Bestandteil ist, und daß dem Alkaloid nur eine geringe insektentötende Wrkg. zukommt. Am besten zieht man die Samen mit Bzn. aus, schüttelt den Auszug mit verd. Essigsäure durch, dest. das Bzn. ab und löst den Rückstand in 95%ig. A. (Amer. Journ. Pharm. 86. 414—16. Sept. 1914. Detroit, Mich. Analyt. u. Versuchs-lab. von PARKE, DAVIS & Co.) DÜSTERB.

**M. I. Wilbert**, *Fortschritte in der Pharmazie*. Eine Vierteljahrsübersicht über

die für die Pharmazie und die Materia medica in Betracht kommende Literatur. (Amer. Journ. Pharm. 86. 416—34. Sept. 1914.) DÜSTERBEHN.

**Wilbur L. Scoville**, *Die Haltbarkeit von Nitroglycerintabletten*. Die Verss. des Vfs. ergaben, daß Nitroglycerintabletten allmählich im Gehalt zurückgehen, und zwar mehr, wenn sie mit alkoh. Lsg. als mit Nitroglycerinpaste hergestellt sind. Zur Herst. wird am besten kein frisch hergestelltes, sondern ein länger abgelagertes Prod. genommen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1054—55. Dez. [31/3.\*] 1915. Detroit. Michigan. Lab. von PARKE, DAVIS u. Co.) GRIMME.

**Hexophan**. *Hexophan*, ein neues Gichtmittel der Höchster Farbwerke, ist Oxyphenylchinolindicarbonsäure, wird durch Kondensation von Acetosalicylsäure mit Isatin in alkal. Lsg. dargestellt. Ockergelbes, geruchloses Pulver, fast unl. in W., A., Ä., wl. in w. HCl, ll. in Alkalien. Die mit dem gleichen Vol. W. verd., gelbe Lsg. von 0,1 g Hexophan in 7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge wird durch einen Tropfen FeCl<sub>3</sub> blutrot, durch einen Tropfen alkal. Kupfertartratlg. olivgrün gefärbt. Das Mittel ist ungiftig. Zu Injektionen ist das Na-Salz zu verwenden, welches mit 10 Mol. W. krystallisiert und in 6 Tln. W. l. ist. (Apoth.-Ztg. 31. 15—16. 8/1.) DÜSTERBEHN.

**H. Peperhowe**, „Calciumkomprett“, ein geeignetes Calciumchloratpräparat als Antihydroticum. (Vgl. S. 260.) An Stelle der schlecht schmeckenden CaCl<sub>2</sub>-Lsgg. wird die Verwendung der von MERCK-BOEHRINGER-KNOLL („MBK.“) in den Handel gebrachten Calciumkomprett empfohlen. (Münch. med. Wechschr. 63. 47. 11/1. Genesungsheim Hoesel.) BORINSKI.

**Joh. Hoppe**, *Weinsteinersatz „Tartus“*. Im Anschluß an die Mitteilungen von C. MANNICH (S. 38) erörtert Vf. das Verhalten des „Tartus“, sowie der freien anorganischen und organischen SS. gegenüber Kongopapier u. Kongolsg. Hierzu macht C. MANNICH einige erläuternde Bemerkungen. (Apoth.-Ztg. 31. 23. 15/1.) DÜSTERBEHN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**A. Lacroix**, *Euxenitzwilling von Madagaskar*. Es handelt sich um einen nach [201] verzwillingten Krystall, wie er vom Euxenit noch nicht, wohl aber vom Polykras und — wenn man die Achsen a und b vertauscht — vom Columbit bekannt ist. (Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 147—49. April-Mai 1915.) ETZOLD.

**A. Lacroix**, *Manandonit und Cookeit*. Vf. untersuchte, ob sein Manandonit von Madagaskar mit dem gleichfalls optisch positiven Cookeit aus den Pegmatiten von Maine identisch sein könnte. PISANIS neue Analyse des erstgenannten Glimmers (siehe unten) zeigt, daß die chemische Identität fehlt. Wo Vf. beide Mineralien bis jetzt auffand (Maine, Madagaskar, Tarn), waren sie zugleich mit Quarz aus der Zers. Li-haltiger Mineralien hervorgegangen [hauptsächlich Turmalin, beim Cookeit auch Triphan (Spodumen)].

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Summe
25,20	49,20	6,95	0,11	0,40	0,31	3,75	14,50	100,42.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 142—46. April-Mai 1915.)

ETZOLD.

**A. Lacroix**, *Vorläufige Mitteilung über ein neues Mineral (Furnacit) vom mittleren Congo (Französisch Äquatorialafrika)*. In einer Dioptrasdruse fand sich in

sehr geringer Menge ein neues, augenscheinlich monoklines, tief olivengrün gefärbtes, optisch positives Mineral, das Gruppen von Kryställchen bildet, im Bunsenbrenner unter Wasserabgabe zu einem schwarzgrünen Glase schmilzt und in der salpetersauren Lsg. As, Cr, Cu und Pb enthält. Trocknet man einen Tropfen der Lsg. auf dem Objektträger ein, so sieht man u. Mk. im weißen Rückstand zahlreiche Bleinitratoktaederchen. Fügt man dann einen Tropfen W. zu, so erscheint die gelbe Bleichromatfarbe. Demnach liegt ein basisches Chromoarseniat von Blei und Kupfer vor, welches nur mit dem Vauquelinit, dem Chromophosphat derselben Metalle, verglichen werden kann, u. die Bezeichnung *Furnacit* erhält. (Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 198—200. April-Mai 1915.) ETZOLD.

**A. Lacroix**, *Über den Malakon der Pegmatite von Madagaskar*. In den Pegmatiten findet sich zwar auch frischer Zirkon vor, meist aber ist derselbe zu dem norwegischen Malakon vergleichbaren Prodd. zersetzt, und zwar besonders dort, wo er Krusten, Überzüge, nierförmige Aggregate auf den Niobaten (Blomstrandit, Columbit, Monazit, Ampangabeit, Samiresit, Betafit, Euxenit) bildet. Bisweilen ist alsdann das ganze Mineral in ein kolloidales, stets Eisenverb. einschließendes Prod. umgewandelt, oder es liegt ein Kolloid und ein krystallines Prod. vor, das genau so entsteht, wie der Bastit aus den rhombischen Pyroxenen. Soweit sich diese letztere Substanz reinigen ließ, hatte sie nach PISANI die Zus. 1 (braunroter *Malakon* von Ambolotora) und 2. (hellbrauner *Malakon* von Ambatolampikely). Vf. glaubt nicht, annehmen zu dürfen, daß  $Nb_2O_5$  zur Konstitution des Mineralen gehört, und erhält daher für die wasserfreie Malakonsubstanz die Zahlen unter 3. u. 4. Es zeigt sich demnach, daß nicht nur eine Hydratisierung, sondern auch ein Kieselsäureverlust stattgefunden hat. Dieser *Malakon* ist stets etwas radioaktiv.

	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ThO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	H <sub>2</sub> O	Summe	D.
1.	17,4	52,2	0,8	8,0	5,6	3,1	—	9,5	101,6	3,62
2.	18,10	59,90	1,16	6,60	2,32	2,72	0,20	9,50	100,50	3,62
3.	24,7	74,2	1,1	—	—	—	—	—	100,0	—
4.	22,9	75,7	1,4	—	—	—	—	—	100,0	—

(Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 200—4. April-Mai 1915.)

ETZOLD.

**Paul Niggli**, *Die physikalisch-chemische Bedeutung der Gesteinsmetamorphose*. Jedes Gestein hat sein stabiles Existenzfeld, aus dem es durch Änderungen in Temp., Druck oder Konzentration bewegt wird, dabei kann vorher vollkommenes Gleichgewicht geherrscht haben oder auch nicht, wo nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering war. Die Grundtypen primärer Gesteinsbildung sind die magmatische u. die sedimentäre. In den magmatischen Gesteinen werden die Umsetzungen beschleunigt durch die Durchtränkung mit Gasen und Dämpfen und den Streß (Einfluß tektonischer Tangentialbewegungen). Bei den Sedimenten wirken in gleichem Sinne die Bedeckung durch andere Sedimente, die Kontakt- und die Dislokationsmetamorphose. Bei den so entstehenden metamorphen Gesteinen können einem bestimmten Chemismus je nach den physikalischen Bedingungen verschiedene stabile Mineralkombinationen (korrelate Kombinationen) entsprechen, andererseits kann sich eine bestimmte Kombination nicht nur bei einer, sondern auch bei verschiedener chemischer Gesamtzus. einstellen (chemische Variationsbreite). Als Beispiel, zu welchen Ergebnissen die nach diesen Gesichtspunkten durchgeführte chemische und mkr. Unters. führt, wählt Vf. die Gesteine sedimentärer Tonschieferherkunft oder seltener granitischer bis noritischer Abstammung und stellt dieselben in einem Konzentrationsdreieck so dar, daß (Mg, Fe)O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub> die Ecken bilden, so daß Spinell, Andalusit, Disthen, Sillimanit, rhombischer Pyroxen

ein Chloritteil u. der  $(Mg, Fe)_2SiO_4$ -Anteil des Biotits auf die Seiten, und Cordierit, Chloritoid, Granat, Staurolith, sowie der Hauptteil der Chlorite in das Innere fallen. Durch die Verbindungslinien der gesamten Punkte erhält man dann die Mineralkombinationen, welche einem bestimmten Gesamtchemismus nach Abzug der von den Alkalien zur Mineralbildung benötigten Mengen entsprechen. Rein rechnerisch läßt sich für eine gegebene Zus. eine sehr große Zahl von Kombinationen auffinden, wie denn auch beispielsweise die gewöhnlichen Dachschiefer von Vermont u. die Cordierithornfelse des Harzes die gleiche Zus. haben. Sache der rein statistischen und geologischen Unters. ist es nun, die von den Mineralien gebildeten universellen Gesteinstypen aufzusuchen, die chemische Variationsbreite der einzelnen Typen zu bestimmen u. die unter den verschiedenen physikalischen Bedingungen korrelaten Mineralassoziationen gegeneinander abzugrenzen. Die wichtigsten Gesteinstypen im vorliegenden Falle sind die Chloritoidschiefer, die Magnetitschiefer, die Staurolithdithenschiefer, die  $Al_2SiO_5$ -Glimmerschiefer und Gneise, die Cordieritbiotitgesteine, die Granatcordieritgesteine und die Granatgesteine. Die Besprechung einer großen Anzahl von Analysen u. der geologischen Beobachtung zeigt, wie auf diesem Wege ein Bild des Entstehungsbereiches der einzelnen Mineralbestände gewonnen werden kann. Insbesondere zeigt sich, daß viele rechnerisch mögliche Kombinationen als nicht haltbar von vornherein ausfallen. Ferner zeigt die Literatur, daß tatsächlich unter beständiger Wärmezuführung u. unter günstigen Bedingungen aus bestimmt zusammengesetzten Tonschiefern nacheinander Chloritoidschiefer, Staurolithbiotitschiefer, Cordieritbiotitgesteine und schließlich Granatcordieritgesteine entstehen können. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 67. 223—69. [14/6.\* 1915]. Leipzig.) ETZOLD.

### Analytische Chemie.

G. Denigès, *Neue Reaktionen der freien Säuren des Selens und Tellurs oder ihrer Salze*. Die Mercuronitratlg. (10 g Mercuronitrat, gel. in 10 ccm  $HNO_3$ , D. 1,39, und 100 ccm W.) ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Selensäure, selenige S., Tellursäure und ihre l. Salze. — Lsgg. von Selensäure oder ihren Salzen geben mit dem halben oder gleichen Volumen des Reagenses einen weißen Nd. von Mercuroseleniat, der, wenn der Gehalt der Lsgg. 1‰ erreicht, rasch krystallinisch wird. Die mkr. Bilder dieser, sowie der aus etwa 1‰ig. Lsgg. ausfallenden Krystalle sind im Text wiedergegeben. — Selenige S. oder ihre Salze werden noch in Verdünnungen von 0,01 g pro l und darüber durch das Reagens gefällt. Auch die Krystalle des Mercuroselenits sind im Text abgebildet. — Lsgg. von Tellursäure oder deren Salzen scheiden auf Zusatz des halben Volumens des Reagenses, wenn ihr Gehalt 3—4‰ erreicht, einen gelben Nd. von Mercurotellurat ab, der u. Mk. aus triklinen Blättchen besteht, die bisweilen einzeln erscheinen, meistens aber zu runden Gebilden mit stacheligem Rand zusammengelagert sind (Figur im Text). (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 57—59. März 1915.) DÜSTERBEHN.

G. Denigès, *Neue Reaktion zur Identifizierung von Spuren von Selen*. (Vgl. vorst. Ref.) Man überführt die fraglichen Selenteilchen durch gelindes Erhitzen mit  $HNO_3$ , D. 1,39 (0,1—0,2 ccm pro mg Se) in selenige S., was sich durch das völlige Verschwinden der rötlichen Selenteilchen und das Aufhören der nitrosen Dämpfe zu erkennen gibt, setzt eine dem ursprünglichen Volumen entsprechende Menge W. und  $\frac{1}{10}$  Vol.  $HNO_3$  hinzu, verd. mit dem gleichen Volumen Mercuronitratlg. u. schüttelt um. Falls nicht sogleich ein weißer Nd. von Mercuroselenit erscheint, setzt man das Schütteln in fließendem W. fort, bis eine Trübung zu

erkennen ist, worauf man die Probe sich selbst überläßt. Ev. ist die Wandung des Röhrchens mit einem Glasstab zu reiben. Der entstandene Nd. wird schließlich u. Mk. geprüft (Figur im Text). Sind nur winzige Spuren von Se vorhanden, so kann die Rk. mikrochemisch durchgeführt werden. (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 59—61. März 1915.) DÜSTERBEHN.

William H. Adolph, *Betrachtungen über die quantitative Bestimmung des Fluors*. Mittels Umschmelzens mit Carbonat kann das gesamte Fluor in Silicaten durch die BERZELIUS-ROSESCHE Methode ermittelt werden. Zur direkten Best. des Fluors in Flußspat ist die Verflüchtigung des  $\text{SiF}_4$  nach der OFFERMANNSCHE Methode am geeignetsten. Die l. Fluoride können am genauesten als Bleifluorchlorid ausgefällt werden. Die einzige einwandfreie Methode zur Best. und zum Nachweis von Fluor in kleinen Mengen von Mineralien ist die colorimetrische Methode von STEIGER-MERWIN. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2500—15. Nov. [4/9.] 1915. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chem.) STEINHORST.

Philip L. Blumenthal und G. P. Plaisance, *Mitteilung über die Kjeldahlsche Methode zur Stickstoffbestimmung*. Vergleich der verschiedenen Modifikationen der KJELDAHLSCHEN Methode in bezug auf Aufschließungsdauer und Genauigkeit der Resultate, sowie den Einfluß der empfohlenen Zusätze gegen das Stoßen der Destillationsfl. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1044—45. Dez. [17/5.] 1915. Ames. Iowa. Chem. Abteil. d. Landwirtschaft. Vers.-Station f. Iowa.) GRIMME.

Wilfred W. Scott, *Volumetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Aluminiumverbindungen und von basischen Anteilen oder freier Säure in Aluminiumsalzen*. 1. Best. der Basizität oder Acidität von Al-Salzen. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß überschüssiges KF aus Al-Salz-Lsgg. alles Al als  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$  unl. fällt. Zur Ausführung der Best. werden folgende Reagenzien benötigt:  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\frac{1}{2}$ -n. KOH, 0,1%ig. alkoh. Phenolphthaleinslg. und KF-Lsg. (1000 g KF werden in 1200 ccm h.  $\text{CO}_2$ -freiem W. gel. und mit Alkali, resp. HF neutralisiert, Indicator 5 ccm Phenolphthaleinslg., Auffüllen nach dem Filtrieren auf 2000 ccm. D. 1,32 [ca. 35° Bé.]. 1 ccm = 0,5 g KF). 3,4038 g des zu untersuchenden Salzes werden durch Kochen in 100 ccm W. gel., zur h. Lsg. 10 ccm  $\frac{1}{2}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben und nach dem Abkühlen auf 20° mit 18—20 ccm KF-Lsg. und 0,5 ccm Phenolphthaleinslg. versetzt. Titrieren mit  $\frac{1}{2}$ -n. KOH bis zur schwachen, 1 Minute beständigen Rotfärbung. War das Salz basisch, so wird bei der Titration weniger KOH verbraucht, als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt war. Freies  $\text{Al}_2\text{O}_3 = (\text{ccm } \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{ccm KOH}) : 4$ . Im Falle, daß freie S. vorhanden war, ist freie S. =  $(\text{ccm KOH} - \text{ccm } \text{H}_2\text{SO}_4) \times 0,72$ . — 2. Best. des gebundenen Al. Al-Salze reagieren mit Phenolphthalein und dissoziieren vollständig in h. Lsg., so daß die S. (frei oder gebunden) mit Alkali titriert werden kann unter B. von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und neutralem Alkalisalz. Zur Best. werden 3,4038 g Salz in 100 ccm h. W. gel. und nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinslg. mit  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH in der Siedehitze titriert unter beständigem Umrühren.  $\text{ccm NaOH} : 4 = \% \text{Al}_2\text{O}_3$  oder bei anderer Einwaage  $(\text{ccm NaOH} \times 0,0245 \times 0,3473 \times 100) : \text{Gewicht} = \% \text{Al}_2\text{O}_3$ . Bei Anwesenheit von Fe-Verbb. muß eine Korrektur angebracht werden durch Subtraktion des Wertes  $\text{FeO} \times 0,47 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \times 0,64$  vom Resultat. — 3. Best. von Ferro- und Ferrieisen. Der Gesamteisengehalt wird nach der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  titrimetrisch mit Zinnchlorür bestimmt. Zur Best. des Ferroeisens löst man 10 g Salz in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre in 100 ccm HCl (1:1) und titriert das Ferrieisen mit Zinnchlorür. Differenz beider Bestst.  $\times 0,9 = \text{FeO}$ . — 4. Best. der ge-

bundenen  $H_2SO_4$ . Enthält das Salz keine freie  $H_2SO_4$ , so ist gebundenes  $H_2SO_4 =$  cem NaOH (bei der Al-Titration)  $\times 0,72$ . Bei Anwesenheit freier  $H_2SO_4$  muß der für diese gefundene Wert in Abrechnung gebracht werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1059—61. Dezember [22/6.] 1915. Laurel Hill, Long Island, N. Y. Unters.-Abteilung der General Chemical Co.) GRIMME.

L. M. Dennis und P. A. van der Meulen, *Die Elektrolyse von Lösungen der seltenen Erden. II.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 342—56. — C. 1916. I. 37.) GROSCHUFF.

S. R. Scholes, *Mitteilung über die Identifizierung von dreiwertigem Mangan in Glas.* Ein aus 10 Tln. Sand, 5 Tln. Soda, 6 Tln. Rotblei und 1 Tl. Mangandioxyd hergestelltes tiefviolettes Glas ergab in gepulvertem Zustande nach dem Behandeln mit HF oder längerem Kochen mit 30%ig.  $H_2SO_4$  eine rote Lsg., welche mit Oxalsäure entfärbt wurde. Ähnlich verhielt sich ein mehr l. Glas aus 5 Tln. Sand, 5 Tln.  $K_2CO_3$  und 1 Tl. Mangandioxyd. War die rote Färbung durch die Ggw. von gebildetem  $KMnO_4$  bedingt, so hätte dieses bei längerem Kochen des gepulverten zweiten Glases in W. gel. werden müssen, was nicht der Fall war. Durch Erhitzen von Mangansulfat bis zur teilweisen B. von  $Mn_2O_4$  und Lsg. in  $H_2SO_4$  wurde eine analoge Lsg. hergestellt. Diese verhielt sich wie die Glaslsgg. gegen Oxalsäure und schied beim Verdünnen mit W. einen braunen, flockigen Nd. aus. Hierdurch war der Beweis für das Vorhandensein von dreiwertigem Mn in den Gläsern erbracht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1037. Dezember [7/7.] 1915. Pittsburgh. MELLON Inst. für industrielle Unterss. der Univ. Pittsburgh.) GRIMME.

S. C. Lind, *Praktische Methoden zur Bestimmung von Radium. II. Die Emanationsmethode.* (I. Mitt. vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 406; C. 1915. II. 286.) Während bei radiumhaltigen Lsgg. die Best. der Emanation u. die Berechnung des Radiums aus den gefundenen Werten auf keine Schwierigkeiten stößt, müssen unl. Radiumverbb. (Erze, Gesteine) zunächst in Lsg. gebracht werden, in der Lsg. die Träger der Emanation konz. werden, ehe die Best. ausgeführt werden kann. Die gebräuchlichsten Methoden werden an der Hand von Beispielen (Pechblende, Carnotit, Carnotitrückstände, Bariumradiumsulfat u. -sulfid, Bariumradiumchlorid u. -bromid) besprochen. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1024—29. Dez. [31/8.] 1915. Denver, Colorado. U. S. Bureau of Mines.) GRIMME.

N. von Zweigbergk, *Über die qualitative Trennung des Silbers von einwertigem Quecksilber.* Die Methode der Fällung von Silber und einwertigem Quecksilber als Chloride und Behandlung des Chloridgemisches mit  $NH_3$  zwecks Auflösung des  $AgCl$  gibt über die Größenordnung der vorhandenen Mengen Ag keinen Aufschluß; bei im Vergleich zum Hg kleinen Mengen Ag versagt sie völlig, da sich um so mehr Silberamalgam bildet, je länger die Berührung der  $NH_3$ -Lsg. mit den Chloriden dauert. Das Silberamalgam bildet sich auch bei der Behandlung von reinem  $Hg_2Cl_2$  mit ammoniakal.  $AgCl$ -Lsg. Da diese Rk. ziemlich rasch erfolgt, ist die Existenz von *Mercurammoniumchlorid* unwahrscheinlich. Zum *Nachweis von Silber neben einwertigem Quecksilber* muß das gefällte Chloridgemisch oxydiert werden, entweder nach THIEL mit Brom oder bequemer mit Natriumhypochlorit u.  $HNO_3$ . (Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 320—26. 11/11. [24/9.] 1915. Upsala. Chem. Univ.-Lab.)

GROSCHUFF.

M. Guggenheim und Wilh. Loeffler, *Biologischer Nachweis proteinogener Amine in Organextrakten und Körperflüssigkeiten.* Die von MAGNUS (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 104. s. C. 1905. I. 1722) eingeführte Methode zur graphischen Registrierung

der Bewegungen des überlebenden Darmes eignet sich, speziell bei Verwendung des Meerschweinchendünndarms, um gewisse proteinogene Amine nachzuweisen. Die Anwesenheit der Amine gibt sich durch eine plötzliche Tonusänderung — Senkung oder Steigerung — zu erkennen. Mit dem im Original beschriebenen App. (JAMES JAQUET & Co., Basel) lassen sich 0,000025 g  $\beta$ -Imidazolyläthylamin, 0,001 g p-Oxyphenyläthylamin, 0,0050 g Isoamylamin, 0,002 g Indoläthylamin, 0,00001 g Suprarenin, 0,01 g Methylguanidin, 0,01 g Cholin, 0,0000001 g Acetylcholin, 0,001 g Neurin bequem nachweisen. Methyl- und Äthylamin, Trimethylamin, Cadaverin, Putrescin, Guanidin sind wenig wirksam. Andere in den Körperfl. eventuell vorkommende Substanzen — aliphatische, fettaromatische u. heterocyclische Aminosäuren, Pepton, Eiweiß, Glucose, Lecithin, Alkalisalze der niederen Fettsäuren, Oxyphenylelessigsäure — erwiesen sich in Dosen bis zu 0,1 g als unwirksam. Wirksam waren ferner in Dosen von 0,1—0,01 g die Alkalisalze der höheren Fettsäuren, gallensaure Alkalien, Oxalate und Citrate. Letztere wirken offenbar, indem sie der Suspensionsfl. (RINGERSche Lsg.) das Ca entziehen.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ruft wie Alkali eine Tonussteigerung, verd. S. eine Tonussenkung hervor. Indol, Phenol, Kresol, Guajakol, Tyrosol wirken in Dosen von 0,05—0,01 g. (Biochem. Ztschr. 72. 303—24. 20/1. 1916. [16/10. 1915.] Basel. Med. Klinik d. Bürgerospitals u. physiol.-chem. Lab. von F. HOFFMANN-LA ROCHE.) GUGGENHEIM.

W. D. Kooper, *Über ein neues Zentrifugalverfahren zur Fettbestimmung in Kakao und Kakaoprodukten*. Lsgg. bestimmter Salze der Oxybenzoesäure im Verein mit einigen weiteren Zusätzen erwiesen sich zur Best. des Fettes in Kakaoprodukten als sehr gut geeignet. Diese Salze finden bereits bei der Fettbest. in Milch nach dem „Neusalverfahren“ praktische Verwendung und haben sich als eiweißlösende Mittel sehr gut bewährt. Bei ihrer Anwendung auf Kakao findet zwar keine vollständige Auflösung statt, doch werden die unl. Teilchen stark gelockert und zertrümmert, und es wird dadurch das Fett freigelegt und seine Abscheidung mittels der Fliehkraft ermöglicht. Die übrigen Zusätze tragen hierzu wesentlich mit bei u. dienen gleichzeitig zur Erhöhung der D. der Aufschließungsflüssigkeit. Als fettklärendes Mittel dient *Butylalkohol*, der der wss. „Neutrasal“-Lsg. unmittelbar zugesetzt werden kann, da die Salze die Löslichkeit des in W. swl. Butylalkohols steigern. Der für diese Bestst. hergestellte Fettprüfer, der in einer Abbildung vorgeführt wird, ähnelt äußerlich den bekannten Milchbutyrometern. Zu einer Best. dient 1 g Kakao oder gepulverte Schokolade. Die Ausführung der Best. wird genau beschrieben; es muß hierzu auf das Original verwiesen werden. Vergleichende Verss. mit diesem Verf. und mit dem Ätherextraktionsverf. in der in den „Vereinbarungen“ angegebenen und in der vom Vf. etwas abgeänderten Form (vgl. nachfolg. Ref.) geben sowohl bei Kakao wie Schokoladeproben durchweg befriedigende Übereinstimmung. Der Kakaoprüfer, wie auch die zur Aufschließung benötigte „Neutrasallösung“ können von der Firma Dr. N. GERBERS Co. m. b. H. in Leipzig bezogen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 30. 453—61. 15/12. [2/11.] 1915. Leipzig. Lab. d. Firma Dr. N. GERBERS Co. m. b. H.) RÜHLE.

W. D. Kooper, *Die Fettbestimmung in Kakao und Schokoladen nach der Extraktionsmethode*. Vf. bespricht zunächst seine Erfahrungen, die er hinsichtlich der Ausführung der Extraktion machen konnte, u. zeigt dann, daß die meist trübe Beschaffenheit des extrahierten, getrockneten Kakaofettes auf die Ggw. ätherl. Nichtfettstoffe im Fett zurückzuführen ist; diese Stoffe erwiesen sich bei näherer Prüfung als zu über 80% aus *Theobromin* bestehend. Zu ihrer Trennung vom

Fett verfährt Vf. derart, daß das nach Vorschrift bei 103° getrocknete und gewogene Fett nochmals  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 105° behandelt wird. Dann gibt man 50 cem Ä. zu, der nur das Fett löst, während sich die in Ä. unl. Stoffe am Boden des Kölbchens ablagern. Nach etwa 10 Minuten dekantiert man durch ein Filter in ein anderes gewogenes Kölbchen ab und wäscht den Rückstand und das Filter wiederholt mit Ä. nach. Der Rückstand stellt nach Trocknung bei 100° ein Gemisch weißer und schwach rotbräunlich gefärbter Schuppen dar, aus denen durch Sublimation, wie schon erwähnt, über 80% der angewandten Substanz Theobromin gewonnen werden konnte. Bei Unterss. von 14 Proben Schokolade u. Überzugsmasse (Kuvvertüren) wurden an vorwiegend aus Theobromin bestehendem Rückstande im Mittel 0,34% (0,05—0,97%) gefunden, bei 14 Proben Kakaomasse und Kakaopulver 0,52% (0,16—1,07%). Die Einzelergebnisse der für jede Probe doppelt ausgeführten Best. zeigten für ungereinigtes Fett ziemliche Unterschiede, für gereinigtes Fett sehr gute Übereinstimmung. Dementsprechend weichen die Einzelergebnisse bei den ätherlöslichen Nichtfettstoffen nicht unbedeutend voneinander ab; diese werden somit bei Doppelanalysen derselben Probe nicht jedesmal in gleicher Menge vom Ä. aufgenommen, sondern in wechselndem Verhältnisse (vgl. vorsteh. Ref.). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **30**. 461—66. 15/12. [5/11.] 1915. Leipzig. Lab. d. Firma Dr. N. GERBERS CO. m. b. H.) RÜHLE.

I. Greenwald, *Die Verwendung von Trichloressigsäure als Protein ausfallendes Mittel*. Vf. wendet sich gegen KOBER und GRAVES (S. 235), die ihm die erste Verwendung von Trichloressigsäure als Protein ausfallendes Mittel zuschreiben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2604—5. November 1915. New York. ROOSEVELT Hospital. HARRIMAN Research Lab.) STEINHORST.

C. Reichard, *Über die Reaktionen des Kombé- und Gratusstrophanthins, bezw. die Unterscheidung dieser Glucoside*. Bringt man an die beiden Enden eines Objektträgers je eine kleine Menge der beiden Strophanthine und befeuchtet die Präparate mit etwa 90%ig.  $H_2SO_4$ , so löst sich das Kombéstrophanthin fast sofort zu einer farblosen Fl. auf, während das Gratusstrophanthin dazu längere Zeit beansprucht. Mit konz.  $H_2SO_4$  färbt sich das Kombéstrophanthin nach einigen Augenblicken in der Kälte intensiv chromgrün, während das Gratusglucosid in der Kälte unverändert bleibt. In der Hitze färben beide Strophanthine die  $H_2SO_4$  grün. Wird nach dem erstmaligen Erscheinen der Grünfärbung nicht weiter erhitzt, so geht Kombéstrophanthin nach einiger Zeit in eine taubengraublau, amorphe Ausscheidung über, während das Gratusstrophanthin keine Veränderung dieser Art zeigt. — Gratusstrophanthin ist in Ggw. von  $K_2Cr_2O_7$  in h. W. ll.; beim Erkalten scheidet die Lsg. ginsterstrauchähnliche, verzweigte Krystalle ab. — Verreibt man die Glucoside mit Natriummetavanadat u. W. u. läßt die M. eintrocknen, so erhält man gelbliche Rückstände. Mit verd.  $H_2SO_4$  löst sich der Kombérückstand farblos auf. Konz.  $H_2SO_4$  färbt den Gratusrückstand in der Kälte zuerst braun, dann grün.

Rührt man Gratusstrophanthin mit etwas Diphenylamin und W. an, erwärmt, bis sich ölige Kugeln bilden, läßt erkalten u. gibt konz.  $H_2SO_4$  hinzu, so entsteht nach wenigen Augenblicken eine tiefblaue, nicht beständige Färbung. Schließlich erhält man eine chromgrüne, trübe Lsg., in der sich nadelförmige Krystalle ausscheiden. — Löst man Gratusstrophanthin in Chloralhydrat u. wenig W., dampft die Lsg. zur Trockene und gibt konz.  $H_2SO_4$  hinzu, so erhält man bei gelindem Erwärmen eine nicht sehr beständige braunrote Färbung. Kombéstrophanthin gibt unter den gleichen Bedingungen eine grüne Färbung, die in der Wärme in Violettblau übergeht. — Mischt man die Glucoside mit  $\alpha$ -Naphthol und etwas Wasser,

trocknet die Masse ein und befeuchtet sie mit 25%ig.  $\text{HNO}_3$ , so gibt die Kombémischung eine dunkelgrauschwarze Färbung, während die Gratusmischung unverändert bleibt. Die Gemische der beiden Glucoside mit  $\beta$ -Naphthol werden durch  $\text{HNO}_3$  bereits in der Kälte schön rotbraun gefärbt. — Gemische der beiden Glucoside mit wenig  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol lösen sich in k. 25%ig.  $\text{HNO}_3$  farblos auf; auf Zusatz von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man beim Kombéstrophanthin eine himbeerrote Färbung, während sich die Lag. des Gratusstrophanthins nicht verändert. — Wegen weiterer Rkk. sei auf das Original verwiesen. (Pharm. Zentralhalle 56. 159—63. 22/4.; 174—78. 29/4. 1915.)

DÜSTERBEHN.

H. K. Benson und Thos. G. Thompson, *Der Gerbstoffgehalt von Coniferen der Küste des Großen Ozeans*. Von den Gerbstofflieferanten der pacifischen Küste steht an erster Stelle die Hemlockfichte mit einem Durchschnittsgehalt von 15% Gerbstoff in der Rinde. Die Vf. haben zahlreiche Proben von Rinden der Douglasfichte und der Westtanne eingehenden Unters. unterzogen und kommen bei ersterer auf einen Mittelwert von 5%, bei letzterer von 4% Gerbstoff. Zur Best. benutzten sie folgenden App. (Fig. 8):

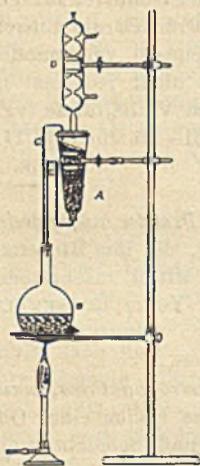


Fig. 8.

50—75 g der feingepulverten Mittelprobe werden in den Perkolator A gegeben, in B wird W. zum Sd. erhitzt, die Dämpfe streichen durch C, werden in D kondensiert und tropfen auf den Inhalt von A, beladen sich hier mit den l. Anteilen und hebern sich durch E ab. Das Gesamtlösliche wird in üblicher Weise analysiert. Betreffs der Tabellen muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 915—16. Nov. [31/8.\*] 1915. Seattle. Lab. f. industr. Chemie d. Washington-Univ.) GRIMME.

E. Morin, *Neue Untersuchungen über die von reinem Anisöl absorbierten Jodmengen*. Der Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß bei der Bestimmung des Anisölgehaltes von Likören nach der Jodzahlmethode zu hohe Werte erhalten werden, daß demnach die allgemein benutzte Jodzahl von 1,391 zu niedrig ist. Bestst. der Jodabsorption von 0,8, 1 u. 1,20%ig. alkoh. Lsgg. von reinem Anisöl ergaben, daß die Jodzahl nicht konstant ist, sondern mit dem Anisölgehalt der Fl. schwankt. Gefunden wurden die Werte 1,6510, 1,7018 und 1,7356, im Mittel 1,6961. Dieser Mittelwert kann nur bei Likören, deren Anisölgehalt etwa 1% beträgt, benutzt werden. (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 49—52. März. [2/1.] 1915. Besançon.)

DÜSTERBEHN.

R. Marcille, *Bestimmung der Jodzahl in den alkoholischen Flüssigkeiten nach der Hüblschen Methode*. — Jodzahl der ätherischen Öle. (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 52—57. März 1915. — C. 1915. I. 1095.)

DÜSTERBEHN.

## Technische Chemie.

E. L. Knoedler, *Wiedergewinnung von Ammoniak aus Abfallaugen*. Beschreibung eines praktischen App. für den Großbetrieb nebst Rentabilitätsberechnungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1061—64. Dez. [22/5.] 1915. Gloucester, N. J. WELSBACH Co.)

GRIMME.

1915 James H. Payne, *Wiedergewinnung von Kalk aus ätzenden Abfallaugen*. Beschreibung einer praktischen Anlage für den Großbetrieb, erläutert an einer Schemazeichnung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1056—59. Dez. [18/10.] 1915. Baltimore.) GRIMME.

1915 B. C. Sullivan und W. C. Taylor, *Ein neues Glas; die Ausnutzung der niedrigen Reflektivität des Glases für strahlende Hitze*. Bericht über Verss. mit Borosilicatglas. Backverss. in Zinn- und Glasformen ergaben stärkeres Aufgehen und dunklere Färbung des Backgutes in Glas. 1 l W. wurde in gleichgroßen Schalen in gleicher Zeit bei gleicher Temp. des Versuchsofens in dünnem Glase auf 89,4°, in dickem Glase auf 86°, in Aluminium auf 78°, in Zinn auf 73,3°, in emailliertem Steinzeug auf 82° erhitzt. Die Widerstandsfähigkeit gegen Wurf war bedeutend größer als bei allen anderen untersuchten Glas-, Porzellan- und Steinzeugschalen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1064—65. Dez. [19/8.] 1915. Corning, N. Y. Corning Glaswerke.) GRIMME.

J. Hudoc, *Über die Saturation überhaupt und insbesondere mit 1% Kalk*. Vf. ergänzt seine früheren Mitteilungen hierüber (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 32. 502 u. 34. 164; C. 1910. I. 486) durch Angaben über ein von ihm eingeführtes Saturationsverf. unter Zusatz der für die Erreichung der höchst erzielbaren Alkalität benötigten Kalkmenge, also unter Vermeidung überschüssigen Kalkes. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 40. 189—91. Januar.) RÜHLE.

Edmund O. von Lippmann, *Fortschritte der Rübenzuckerfabrikation 1915*. Zusammenfassende Besprechung neuer Erfahrungen über den Anbau und die Verarbeitung der Zuckerrübe, sowie über die chemische Unters. der Erzeugnisse der Fabrikation. Zum Schlusse berührt Vf. allgemeine Fragen der Rübenzuckerindustrie betr. die durch den Krieg geschaffenen Verhältnisse. (Chem.-Ztg. 40. 69—71. 19/1.) RÜHLE.

G. A. Russel, *Harze aus Hopfen verschiedener Gegenden*. Die Bewertung des Hopfens geschieht auf Grund des Gehaltes an Weich- und Hartharz, außerdem werden Wachs, W. und Asche bestimmt. In der Regel werden die Bestst. so ausgeführt, daß ein großes, gepulvertes Durchschnittsmuster (1500 g) mit PAe. (Kp. 35 bis 60°) kalt perkoliert wird, wobei Weichharz und Wachs in Lsg. gehen. 100 g des ausgezogenen Gutes werden mit Ä. in der Wärme extrahiert. Vf. führt den experimentellen Nachweis, daß diese zeitraubende kostspielige Methode vorteilhaft durch h. Extraktion mehrerer Proben von 10 g (mit Seesand fein verrieben) ersetzt werden kann. Zunächst wird mit PAe. extrahiert (Weichharz + Wachs), sodann mit Ä. (Hartharz). Die Trennung von Weichharz und Wachs findet durch Fällung des letzteren aus der konz. PAe.-Lsg. mittels Methylalkohol statt. Die Ausbeuten sind höher und entsprechen besser der Wirklichkeit. In mehreren Tabellen sind die so gefundenen Werte für Hopfen verschiedenster Provenienz zusammengestellt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 1033—35. Dez. [3/7.] 1915. Washington, D.C. Bureau of Plant Industry.) GRIMME.

Konrad W. Jurisch, *Rauchfragen*. Es wird darauf hingewiesen, daß man bei der gegenwärtig zunehmenden Verwendung minderwertigen Brennmaterials die vorhandenen Feuerungen diesem anpassen muß. Selbst, wo dies geschieht, muß man vermehrte Rauchtzw. erwarten, um so mehr dort, wo dies nicht geschieht, wo man z. B. an Stelle von Koks ohne jede Änderung der Feuerung Briketts brennt. Ferner wird ausführlich erörtert, daß die Annahme, Braunkohlenbriketts

wären infolge ihres gegenüber Steinkohlen und Koks geringen S-Gehaltes der empfehlenswerteste Brennstoff, irrtümlich ist. (Chem.-Ztg. 40. 25—26. 5/1.) RÜHLE.

P. Rohland, *Die technische Verwertung unserer Abfallprodukte*. V. (IV. vgl. Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 273; C. 1915. II. 1160.) Nähere Besprechung der Verwertung verdorbenen Fleisches von Tieren in Fleischvernichtungs- und Leimkörperverwendungsanstalten, der dabei gewonnenen Erzeugnisse, wie Fett, Leimgallerte und Fleischmehl, und der Behandlung der Abwässer solcher Anstalten. Weiterhin wird die Verwertung städtischer Abfälle, wie Hausmüll, Kehrriech u. a., sowie städtischer Abwässer besprochen und darauf hingewiesen, daß sich nach dem Kriegsausschusse für Öle und Fette aus Bucheneckern ein Öl gewinnen lasse, das zur Seifendarst. und als Speiseöl dienen kann. Aus 100 kg Bucheneckern können 16—20 kg Öl gewonnen werden; die Preßrückstände sind als Viehfutter brauchbar. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 353—57. 15/12. [29/8.] 1915.) RÜHLE.

### Patente.

Kl. 12m. Nr. 290445 vom 22/11. 1913. [26/2. 1916].

Wilhelm Lampe, Hameln a. d. Weser, *Verfahren zur Herstellung von Bariumoxyd*, gekennzeichnet durch die Anwendung eines mit flammenloser Oberflächenverbrennung arbeitenden Glühofens mit heb- u. senkbarem Flammenfilter.

Kl. 13b. Nr. 290333 vom 21/7. 1914. [22/2. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 287863; C. 1915. II. 1035.)

Berthold Bleicken, Hamburg-Gr. Borstel, *Vorrichtung zur Herstellung von destilliertem Wasser*. Mit dem Wasserraum des Verdampfers steht eine Hilfspumpe in Verbindung, deren Fördermenge durch den Wasserspiegel geregelt wird, um den Wasservorrat im Verdampfer möglichst beständig zu erhalten.

Kl. 22a. Nr. 290398 vom 24/4. 1914. [24/2. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen*. Aus den Monoazofarbstoffen aus einer Diazoverb. u. der 2,4'-Aminobenzoylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure durch Weiterdiazotierung u. Vereinigung mit Aminoarylacetylderivaten der 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfosäure werden Disazofarbstoffe erhalten (vgl. Patentschrift 205661; C. 1909. I. 961). Es wurde gefunden, daß durch Kupplung der Diazoverbb. dieser Disazofarbstoffe mit Resorcin oder m-Aminophenol rote Baumwollfarbstoffe entstehen, die durch Nachbehandeln mit Formaldehyd auf der Faser sehr waschechte gelbrote bis blaurote Färbungen liefern. Die neuen Farbstoffe besitzen die für Formaldehydentwicklungsfarbstoffe wertvolle Eigenschaft, in halbwoollenen Geweben die Baumwolle sehr kräftig zu decken, die tierische Faser dagegen fast ungefärbt zu lassen.

Kl. 22a. Nr. 290437 vom 12/4. 1913. [24/2. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen*, darin bestehend, daß man tetrazotierte Diaminodiphenylharnstoffe in beliebiger Reihenfolge einerseits mit einer Amino-oxynaphthalinsulfosäure oder einem Derivat derselben und andererseits mit Resorcin kuppelt. Die erhaltenen Farbstoffe besitzen die Eigenschaft, durch Nachbehandlung auf der Faser mit Formaldehyd waschechte und lichtechte Färbungen zu liefern.