Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. Nr. 14. 5. April.

Allgemeine und physikalische Chemie.

James Codrington Crocker, *Die indirekte Bestimmung der Hydrolysengeschwindigkeit durch das polarimetrische Verfahren.* Wenn ein hydrolysierender Stoff während der Hydrolyse eines inaktiven Stoffes seine Konzentration ändert u. gleichzeitig auf einen opt.-akt. Stoff hydrolysierend wirkt, ohne daß im zweiten Falle seine Konzentration geändert wird, so kann man durch polarimetrische Messungen die Geschwindigkeit der ersteren Rk. bestimmen. Die zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten abgeleitete Gleichung wurde auf die Hydrolyse des *Formamids* durch HCl in Ggw. von Rohrzucker angewendet. Man fand $k^{27,5} = 14,03$, $k^{25,5} = 13,80$. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1762—65. Dez. [20/10.] 1915. Chelsea. Polytechn.-Chem. Abt.) FRANZ.

James Charles Philip und **Arthur Bramley**, *Einfluß von Glycerin, Traubenzucker, Alkalinitraten und -sulfaten und Ammoniumsalzen auf die Lösungskraft des Wassers.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **107**. 377; C. **1915**. II. 23.) Weitere Verss. mit Essigester ergeben, daß der Einfluß der beiden Nichtelektrolyte *Glycerin* und *Traubenzucker* auf die *Lösungskraft des W.* größer ist, als man nach bereits vorliegenden Unterss. erwarten sollte. Von den Salzen haben Na-Salze die größte, Li-Salze die kleinste *aussalzende Wrkg.;* in einem gewissen Maße scheint jedoch diese Wrkg. von dem für die Messungen angewandten Stoff abzuhängen. Die Wrkg. der Sulfate ist viel größer als die der Chloride u. Nitrate. Die angewandte Verteilungsmethode gibt höhere Werte für die relative Erniedrigung der Lösungskraft als die von anderen Forschern benutzten Verf., so daß bei jenem Verf. der Einfluß des Versuchsstoffes geringer zu sein scheint als bei diesen. Bei jeder Erklärung muß aber berücksichtigt werden, daß außer beim NH_4NO_3 die Verminderung der Lösungskraft mit zunehmender Verdünnung wächst. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1831—37. Dez. [1/12.] 1915. South Kensington. Imperial College of Science and Technol.) FRANZ.

M. Guggenheim, *Über eine neue Methode zur Prüfung des Adsorptionsvermögens von Tierkohle und anderen Adsorptionsmitteln.* Der nach MAGNUS isolierte überlebende Meerschweinchendarm erwies sich als ein brauchbares Testobjekt zur Prüfung der Adsorptionskraft von Blutkohle und anderen Adsorptionsmitteln (Bolus, Talkum etc.). Die Anwesenheit von gewissen Darmgiften (z. B. β-Imidazolyläthylamin) läßt sich nämlich nach der früher (S. 489) beschriebenen Methode in bequemer Weise dartun. Schüttelt man die zu prüfenden Adsorptionspräparate mit einer darmaktiven Giftlsg., so erfährt diese eine weitgehende Inaktivierung, so daß der Darmtonus nicht mehr verändert wird. Dieselbe Dosis eines Adsorptionsmittels bewirkt je nach seiner Wirksamkeit eine mehr oder weniger vollständige Inaktivierung. Andererseits sind die Mengen, welche nötig sind, um eine vollständige Entgiftung hervorzurufen, umgekehrt proportional der Adsorptionskraft des ge-

prüften Präparates. (Therap. Monatsh. **29**. 4 SS. Sep. vom Vf. November 1915. Grenzach [Baden]. Physiol.-chem. Lab. von F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co.) GUGGENHEIM.

J. Clay, *Der galvanische Widerstand von Metallen und Legierungen bei tiefen Temperaturen.* II. (Vgl. I. Mitt.: Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **8**. 383.) Zusammenfassender Bericht über die Resultate der Unterss. der letzten Jahre (Anwendung des Widerstandsthermometers bei tiefen Tempp., Platindraht als Widerstandsthermometer; Temperaturfunktion des Widerstandes von Cd, Sn, Fe und Cu bei He-Tempp.; Überleitung von Hg, Sn, Pb; Widerstandsveränderung von Au, Cu, Pd, Hg, Pb, Sn, Cd in magnetischen Feldern bei tiefen Tempp.; Widerstandsveränderung von Pb infolge Druckes bei tiefen Tempp.). (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **12**. 259—79. 28/10. [6/4.] 1915.) BUGGE.

Jean Danysz und Louis Wertenstein, *Versuch einer Beeinflussung der Geschwindigkeit radioaktiver Umwandlungen durch α-Strahlen.* Nach der RUTHERFORDschen Theorie erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die von GEIGER und WILSON nachgewiesenen „außergewöhnlichen Stöße" imstande sind, das Gleichgewicht des Kernes eines radioaktiven Atoms zu stören; daß mit anderen Worten die Beeinflussung einer radioaktiven Substanz durch α-Strahlen eine Erhöhung ihrer Umwandlungsgeschwindigkeit herbeiführen könnte. Besonders geeignet für einen derartigen Nachweis erschienen die Umwandlungen von *Uran I* in *Uran* X_1 und von *Mesothorium I* in *Mesothorium II.* Wie die Versuchsergebnisse zeigen, sind selbst die kräftigsten Zusammenstöße zwischen α-Teilchen und radioaktiven Atomen nicht imstande, eine vorzeitige Umwandlung des getroffenen Atoms zu bewirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **161**. 784—87. [20/12. 1915].) BUGGE.

Schmelzpunkte *der chemischen Elemente und andere fundamentale Temperaturen.* Wiedergabe der vom Bureau of Standards der Vereinigten Staaten von Amerika mitgeteilten Tabelle der zuverlässigsten Werte:

He	<—271	Ga	30	Bi	271	Sr>Ca<Ba		Si	1420	Ti	1800
H	—259	Rb	38	Tl	302	Nd	840?	Ni	1452	U	<1850
Ne	—253?	P	44	Cd	320,9	As	850?	Co	1480	Rh	1950
F	—223	K	62,3	Pb	327,4	Ba	850	Y	1490	B	2000?
O	—218	Na	97,5	Zn	419,4	Pr	940?	Cr	1520	Ir	2350?
N	—210	J	113,5	Te	452	Ge	958	Fe	1530	Ru	2450?
Ar	—188	S_I	112,8	Sb	630	Ag	960,5	Pd	1549	Mo	2500?
Kr	—169	S_{II}	119,2	Ce	640	Au	1063	Zr	1700?	Os	2700?
Xe	—140	S_{III}	106,2	Mg	651	Cu	1083	Nb	1700?	Ta	2850
Cl	—101,5	In	155	Al	658,7	Mn	1260	Th<Pt		W	3000
Hg	— 38,9	Li	186	Ra	700	Sa	1300?	V	1720	C	>3600
Br	— 7,3	Se	220	Ca	810	Be	1350?	Pt	1755	p = 1 Atm.	
Cs	+ 26	Sn	231,9	La	810?	Sc	?	Yb	?		

Außerdem werden noch folgende Temperaturen mitgeteilt, die zur Eichung von Thermometern etc. dienen können, bei denen p den Druck in mm Quecksilber bedeutet.

Kp. des *Sauerstoffs* $-183{,}0^0 + 0{,}01258\,(p-760) - 0{,}0000079\,(p-760)^2$. Verdichtung des *Kohlendioxyds* zu einer Fl. $-78{,}5^0 + 0{,}017\,(p-760)$ Übergang von *Natriumsulfat*, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, in wasserfreies Salz und gesättigte Lsg. $32{,}384^0$. Kp. des *Wassers* $100^0 + 0{,}03670\,(p-760) - 0{,}00002046\,(p-760)^2$. Kp. des *Naphthalins* $217{,}96^0 + 0{,}058\,(p-760)$. Kp. des *Benzophenons* $305{,}9^0 + 0{,}063\,(p-760)$.

Kp. des *Schwefels* 444,6° + 0,0908 $(p-760)$ — 0,000047 $(p-760)^2$. Eutektische Erstarrung der *Legierung* Ag_3Cu_2 779°. Erstarrung von Kochsalz 801°. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 424—26. 18/11. 1915.) POSNER.

T. van Lohuizen, *Der Zeemaneffekt in Bandenspektren.* Zusammenfassender Bericht (mit ausführlicher Literaturzusammenstellung) über die Verss. zur Erforschung der Veränderungen der *Bandenspektren* im Magnetfeld. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **12**. 296—325. 28/10. [21/9.] 1915.) BUGGE.

J. Stark, *Bericht über die Verbreiterung von Spektrallinien.* Ausführliches Sammelreferat (Literaturverzeichnis, Übersicht über Ursachen der Linienverbreiterung, thermokinetische Verbreiterung, molstößliche Verbreiterung, Einfluß der Eigenabsorption auf die Intensitätsverteilung von Spektrallinien, molelektrische Verbreiterung, Verbreiterungen in der Flamme, im Lichtbogen und im Funken). (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik **12**. 349—440. 3/2. 1916. [1/12. 1915].) BUGGE.

Anorganische Chemie.

William Robert Bousfield, *Untersuchung der Dichte und Viscosität wässeriger Lösungen mit besonderer Berücksichtigung der Salpetersäure.* Teil II. *Viscositäten.* (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London **107**. 1407; C. **1915**. II. 1280.) Die Messungen wurden mit einem verbesserten OSTWALDschen *Viscosimeter* ausgeführt. Bis 55° läßt sich die Viscosität des *Wassers* durch die Gleichung:

$$\eta = 0{,}010514\,[1 + 0{,}0251\,(t-18^\circ) + 0{,}0_3115\,(t-18^\circ)^2]^{-1}$$

darstellen. Für *Salpetersäure* wurden folgende Werte von η erhalten:

	4°	11°	18°	25°
n.	0,015 487	0,012 807	0,010 731	0,009 176
1/2-n.	0,015 513	0,012 684	0,010 590	0,009 011
1/4-n.	0,015 552	0,012 655	0,010 546	0,008 969
1/8-n.	0,015 586	0,012 651	0,010 519	0,008 943
1/16-n.	0,015 605	0,012 663	0,010 525	0,008 927
1/32-n.	0,015 630	0,012 672	0,010 528	0,008 920.

Bei 4° bedingt wachsende Konzentration Abnahme der Viscosität, bei 25° tritt das Umgekehrte ein; dieses Verhalten muß der abnormen Konstitution des W. zugeschrieben werden. Durch Einführung eines gel. Stoffes in W. wird dieser nicht nur hydratisiert und ionisiert, sondern auch das W. wird durch Zerstörung der Trihydrolmoleküle verändert. Setzt man $\eta = C\Sigma\beta r$, wo C eine Konstante, β der Volumanteil einer bestimmten Art von Molekülen und r der mittlere Radius dieser Moleküle ist, und berücksichtigt man, daß r für HNO_3 stets größer als für W. ist, und nach völliger Depolymerisation der HNO_3 bei wachsender Verdünnung der Wert von r für HNO_3 zunimmt, so erklärt sich die Abnahme der Viscosität wss. HNO_3 bei 4° durch den überwiegenden Abbau der $(H_2O)_3$-Moleküle; da letztere bei 25° nur noch in kleiner Menge vorhanden sind, so wächst die Viscosität bei zunehmender HNO_3-Konzentration. Bei den beiden mittleren Tempp. ist das Gleichgewicht zwischen diesen entgegengesetzten Wrkgg. so empfindlich, daß hier auch der Einfluß von Ionisation und Hydratation in Erscheinung tritt. Der Zus. $HNO_3 \cdot 2H_2O$ entspricht ein beständiges Hydrat; da hier überhaupt kein freies W. vorhanden ist, so ist die Lage dieses Maximums der Viscosität von der Temp. unabhängig. Nur wenn das letztere zutrifft, können Maxima oder Minima der Vis-

cosität wss. Lsgg. konstitutionelle Bedeutung haben, da die Änderung des mittleren Radius der Wassermoleküle bei Änderungen von Temp. und Konzentration einen wesentlichen Einfluß auf die Viscosität hat. Aus diesem Grunde wird man für die Viscosität wss. Lsgg. nur oberhalb 25° brauchbare Gleichungen aufstellen können; für tiefere Tempp. müßte erst der Abbau des Trihydrols genauer untersucht sein. (Journ Chem. Soc. London **107**. 1781—97. Dezember [4/11.] 1915. Hendon, St. Swithins.) FRANZ.

J. A. Muller, *Über die Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Kaliumorthosulfantimonit und über die Konstitution dieser Verbindung.* Die Elektrolyse des Kaliumorthosulfantimonits, K_3SbS_3, wurde auf zweierlei Weise durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe tauchten Anode und Kathode in die wss. Sulfantimonitlsg. ein, in der zweiten waren die Elektroden durch ein Diaphragma getrennt; die Kathode befand sich in der Sulfantimonitlsg., die Anode in 17%ig. Natronlauge. Die Kathode bestand aus einer Stange von reinem Sb, die Anode aus einem Zylinder von Platinblech. Das ganze System befand sich in einer H-Atmosphäre. Elektrolysiert wurde mit einem Strom von 5 Volt. — Von den beiden Versuchsanordnungen ist die letztere die interessantere. Es ergab sich, daß während der Elektrolyse aus der Kathodenzelle keine negativen, kaliumhaltigen Ionen zur Anodenzelle wandern; die in letzterer gefundene geringe Kaliummenge stammt aus der Diffusion zwischen den beiden Fll. Dagegen tritt unter der Einw. einer ziemlich betrichtlichen elektrischen Spannung eine gewisse Menge von SbS_3-Gruppen aus der Kathodenzelle, in welcher sich die Sulfantimonitlsg. befindet, in die Anodenfl. über. Diese Verss. scheinen also zu beweisen, daß das Kaliumorthosulfantimonit aus einer Verb. des Radikals SbS_3 mit 3 Atomen K u. nicht aus einer Vereinigung von 3 negativen SK-Gruppen mit einem Atom Sb besteht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 3—8. Januar.) DÜSTERBEHN.

J. A. Muller, *Über die Analyse eines Gemisches von Alkalisulfiden, -hyposulfiten und -dithionaten.* (Vgl. vorsteh. Ref.) In einem Gemisch von Alkalisulfiden und -sulfaten in Ggw. geringer Mengen von Hyposulfiten u. Dithionaten bestimmt man das Sulfat in üblicher Weise durch $BaCl_2$ in stark verd., mit Essigsäure angesäuerter Lsg. in einer CO_2-Atmosphäre. Zur Best. des S der Sulfide u. Hyposulfite ermittelt man zunächst in einem aliquoten Teil der Lsg. den Jodtiter in der sehr verd., schwach essigsauren Fl.; einen anderen Teil der essigsauren Fl. unterwirft man unter ständigem Schütteln 10 Min. lang der Einw. eines kräftigen Vakuums, wodurch der gesamte gel. H_2S entfernt wird. Man ermittelt von neuem den Jodtiter der Fl., welche jetzt nur noch Hyposulfit und Dithionat enthält; letzteres ist ohne Einfluß auf die Titration. Zur Best. des S der Thionate säuert man einen anderen aliquoten Teil der Lsg. mit Essigsäure an, entfernt den H_2S im Vakuum, filtriert das Antimonsulfid, wie dies auch bei der Titration der Hyposulfite zu geschehen hat, ab, macht mit KOH stark alkal., dampft nach Zusatz von etwas Salpeter in einem Silbertiegel zur Trockne, erhitzt langsam auf Dunkelrotglut und bestimmt den in der Schmelze in Form von Sulfat enthaltenen Gesamt-S in üblicher Weise. Von der gefundenen Sulfatmenge zieht man die dem vorher gefundenen Sulfat und Hyposulfit entsprechende ab. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 8—9. Januar.) DÜSTERBEHN.

A. Villiers, *Über das Mangansulfid und die Bestimmung dieses Metalles.* (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 4—7. 15/1. 1915. — C. **1914**. II. 852.) DÜSTERBEHN.

A. Beutell, *Synthese der Nickelarsenide.* Von der Annahme ausgehend, die Arsenide von Ni würden sich nicht wesentlich anders erhalten als die von Co,

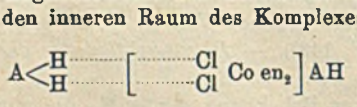
hatte Vf. früher (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1915**. 359; C. **1915**. II. 284) mit Ni Verss. nicht angestellt; diese hat er nun nachgeholt, indem er dieselbe Apparatur verwendete wie beim Co. Da selbst eine äußerst feine Haut höherer Arsenide ein starkes Hindernis für den Fortgang der Arsenierung bildet, wie durch Verss. mit Speiskobalt und Kobalt erwiesen wurde, machte sich bei langen Verss. ein Pulvern der zusammengesinterten MM. notwendig. Das ist besonders dann nötig, wenn der Gang der Arsenierung von Co und Ni verglichen werden soll. Ergebnisse: Das höchste Arsenid, welches bei der Einw. von Arsendampf auf Ni entsteht, ist das Diarsenid As_2Ni. — Bei 400° zeigt die Arsenierung von Co u. Ni keinen nennenswerten Unterschied. — Bei 450° tritt beim Ni eine stärkere Sinterung auf als beim Co. — Wegen der starken Sinterung kommt bei 450° die Arsenierung des Ni zum Stillstand, während sie beim Co bis zur Sättigung fortschreitet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1916**. 49—56. 1/2. Breslau.) ETZOLD.

Organische Chemie.

Roger Adams und **H. Gilman**, *Phenylester der Oxalsäure.* Es ist eine Reihe von Derivaten der *Oxalsäure* hergestellt, ein Teil derselben ist von BISCHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 3441. 3448; C. **1902**. II. 1302. 1304) auf anderem Wege erhalten. Das allgemeine Herstellungsverf. der Phenylester der Oxalsäure ist folgendes: 25 ccm Pyridin werden in Eis gut abgekühlt u. mit 5 g reinem Oxalylchlorid versetzt. Das Additionsprod. stellt eine gelbe M. dar. 2 Mol. Phenol in wenig Pyridin werden allmählich zu der Oxalylchloridpyridinverb. gegeben, das ganze Gemisch läßt man bei 0° oder niedriger 2 Stdn. stehen. Um die Ester zu erhalten, gießt man das Gemisch in HCl + Eis, wodurch der Ester ausgefällt wird. Durch Waschen mit W. u. k. NaOH, sowie Umkrystallisation werden die Ester gereinigt. Ein Erwärmen bei der Kondensation ist zu vermeiden, es resultieren in diesem Falle stets Verharzungen, bezw. Verteerungen. Hergestellt sind folgende Verbb.: *Di-p-kresylester der Oxalsäure*, $(CH_3C_6H_4)_2C_2O_4$. Aus gleichen Vol. A. + Ä., glänzende, weiße Platten, F. 147° (BISCHOFF, l. c. F. 149°). — *Di-α-naphthylester der Oxalsäure*, $(C_{10}H_7)_2C_2O_4$. — Seidige Nadeln aus Bzl. oder Eg., F. 161—162°. — *Di-β-naphthylester der Oxalsäure*, $(C_{10}H_7)_2C_2O_4$. Aus Bzl. kleine, weiße M., die mit 1 Mol. Bzl. krystallisiert, F. 146—147°. Aus Eg. kleine, weiße Nadeln, F. 188 bis 189° (BISCHOFF: F. 191°). — *Di-o-nitrophenylester der Oxalsäure*, $(NO_2 \cdot C_6H_4)_2C_2O_4$. Aus Bzl. lange, flache, gelbe Nadeln, F. 185°. L. in Chlf. u. Eg., swl. in A. und Methylalkohol, unl. in Ä. — *Disalicylaldehydester der Oxalsäure*, $(CHO—C_6H_4)_2 \cdot C_2O_4$. Glänzende, weiße Platten aus Bzl., F. 153—154°. L. in Chlf. u. Eg., wl. in A. und Methylalkohol, unl. in Ä. Wird die Rk. zwischen Oxalylchlorid und Salicylaldehyd in Pyridin bei dem Kp. des Pyridins ausgeführt, so resultiert *Disalicylaldehyd*, $C_{14}H_{10}O_3$, vom F. 129°, aus Ä. — *Divanillinester der Oxalsäure*, $[(CH_3O)(CHO)C_6H_3]_2C_2O_4$. Aus Eg. sehr kleine, weiße Krystalle, F. 203—204°. Ll. in Eg., Chlf. u. Aceton, wl. in A., Methylalkohol u. Ä. — *Di-β-aceto-α-naphthylester der Oxalsäure*, $(CH_3CO—C_{10}H_6)_2C_2O_4$. Kleine, weiße, blätterartige Krystalle aus Bzl., F. 197°. Ll. in Eg., Chlf. u. Aceton, wl. in A., Methylalkohol u. Ä. — *Dimethylsalicylatester der Oxalsäure*, $(CH_3OOC—C_6H_4)_2C_2O_4$. Aus Bzl. weiße Nadeln vom F. 158°. Ll. in A., Chlf., Bzl. u. Eg., wl. in Methylalkohol. — *Diguajacylester der Oxalsäure*, $(CH_3OC_6H_4)_2C_2O_4$. Glänzende, weiße Platten aus einem Gemisch von A. u. Ä., F. 127°. — *Di-p-oxyphenylester der Oxalsäure*, $(HOC_6H_4)_2C_2O_4$. Wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln. Bei 192° tritt Sintern ein, F. 212°. Wenn man das Reaktionsgemisch von Oxalylchloridpyridin und Hydrochinon bei Zimmertemp. ohne Kühlung stehen läßt, so kann man mittels Eg. aus dem Reak-

tionsgemisch das *Monoacetat des Di-p-oxyphenyläthers*, $C_{14}H_{12}O_4$, isolieren. Aus Eg. weiße Nadeln vom F. 226°. Wl. in A., Methylalkohol, Chlf. u. Bzl. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2716—20. Dez. [12/8.] 1915. Cambridge, Mass. HARVARD Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

Thomas Slater Price und Sidney Albert Brazier, *Komplexe Metallammine.* Teil II. *Additionsverbindungen aus trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltichlorid.* (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London **107**. 1367; C. **1915**. II. 1235.) trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltichlorid gibt mit zweibasischen, organischen SS. deren saure Salze, von denen einige ein zweites Molekül S. addieren, andere aber nicht. Dieses verschiedene Verhalten ist weder durch Stärke, noch durch Löslichkeit der SS. bedingt, sondern muß durch sterische Verhältnisse verursacht sein, da die cis-Verb. keine Additionsverbb. gibt, was zugleich ein Beweis dafür ist, daß beide Cl an der B. der Additionsverbb. beteiligt sind. Für die SS. muß angenommen werden, daß die Hydroxylgruppen räumlich so gelagert sind, daß die Restvalenzen ihrer H sich leicht mit den Restvalenzen der beiden Cl in der trans-Dichlorverb. vereinigen können. Die sich hieraus ergebenden Folgerungen für die Konfigurationen der zweibasischen SS. stimmen mit den von BOESEKEN u. IRVINE u. STEELE (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1221; C. **1915**. II. 1095) für die entsprechenden mehrwertigen Alkohole aufgestellten Formeln überein und werden durch das Verhalten von Fumar- und Maleinsäure bestätigt. Daß einige substituierte Malonsäuren im Gegensatz zur Malonsäure keine Additionsverbb. bilden, kann nach den Verss. von BEESLEY, INGOLD u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1081; C. **1915**. II. 829) durch eine Änderung der Winkel zwischen den Valenzen erklärt werden. Der Ersatz einer Methylengruppe der S. durch S hat keinen Einfluß auf die Konfiguration. Die Additionsverbb. der zweibasischen SS. sind viel weniger beständig, als die des $AgNO_3$ (WERNER, LIEBIGS Ann. **386**. 49; C. **1912**. I. 1181), was vielleicht damit zusammenhängt, daß alle Additionsverbb. der Dichlorverbb. grün sind. Möglicherweise tritt nämlich in diesen grünen Verbb. kein Teil des Addenden in den inneren Raum des Komplexes, sondern die ganze Molekel wird durch Nebenvalenzen des Cl gebunden, so daß man zu nebenstehender Formel käme, analog welcher auch die grüne Verb. aus $AgNO_3$ und trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltisulfat zu formulieren wäre.



Experimentelles. Die Additionsverbb. werden aus k. wss. Lsgg. von 1 Mol. des Chlorids und etwas mehr als 2 Mol. der zweibasischen S. dargestellt; in einigen Fällen muß zur Erhöhung der Anionenkonzentration Na_2CO_3 hinzugefügt werden. Die Salze können wegen der B. der Chloraquoverbb. nicht umkrystallisiert werden. — *Saures trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltioxalat*, $C_6H_{17}O_4N_4Cl_2Co$ = $[Cl_2Co\,en_2]C_2O_4H$, grüne Tafeln mit $2H_2O$; einmal wurde beim Zusatz von wss. Ammoniumoxalat *saures Oxalsäure-trans-dichlordiäthylendiaminkobaltioxalat*, $C_8H_{19}O_8N_4Cl_2Co$ = $[Cl_2Co\,en_2]C_2O_4H \cdot C_2H_2O_4$, erhalten. Beim Kochen des sauren Oxalats mit W. entsteht *Oxalatodiäthylendiaminkobaltichlorid*, $[C_2O_4Co\,en_2]Cl$, das mit $4H_2O$ krystallisierte, während WERNER nur $3H_2O$ angibt. Aus der cis-Verb. und Oxalsäure wurde das Oxalatochlorid erhalten, in einem anderen Vers. krystallisierte nach Zusatz von Na_2CO_3 *cis-Dichlordiäthylendiaminkobaltioxalat*, $[Cl_2Co\,en_2]_2C_2O_4$, mkr., violette Krystalle.

Saures Malonsäure-trans-dichlordiäthylendiaminkobaltimalonat, $C_{10}H_{23}O_8N_4Cl_2Co$, grüne Prismen mit $2H_2O$. — Das cis-Malonat konnte nicht erhalten werden. — *Malonsäure-trans-dichlordiäthylendiaminkobaltichlorid*, $C_7H_{20}O_4N_4Cl_3Co$, aus 2 Tln. trans-Dichlorchlorid und 1 Tl. Malonsäure beim Eindampfen der wss. Lsg., grüne Krystalle mit $1H_2O$ (?). — *Saures trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltidiäthylmalonat*,

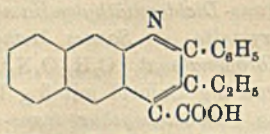
$C_{11}H_{27}O_4N_4Cl_2Co$, grüne Tafeln. — *Saures trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltiäthylmalonat*, $C_9H_{23}O_4N_4Cl_2Co$, grüne Prismen. — *Saures trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltidimethylmalonat*, $C_9H_{23}O_4N_4Cl_2Co$, dunkelgrüne Krystalle. — *Saures Methylmalonat*, $C_8H_{21}O_4N_4Cl_2Co$, grüne Prismen. — *Saures Dibrommalonat*, $C_7H_{17}O_4N_4Cl_2Br_2Co$, grüne Prismen, wl. in W.; beim Erwärmen von 2 g Chlorid mit 5 g Dibrommalonsäure in W. entsteht unter CO_2-Entwicklung *Dibromessigsäure-trans-dichlordiäthylendiaminkobaltidibromacetat*, $C_6H_{19}O_4N_4Cl_2Br_4Co$, grüne Tafeln. — *Saures Brommalonsäure-trans-dichlordiäthylendiaminkobaltibrommalonat*, $C_{10}H_{21}O_8N_4Cl_2Br_2Co$, grüne Tafeln; beim Waschen mit Alkohol entsteht *saures trans-Dichlordiäthylendiaminbobaltibrommalonat*, $C_7H_{18}O_4N_4Cl_2BrCo$. — *Saures trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltidichlormalonat*, $C_7H_{17}O_4N_4Cl_4Co$, hellgrüne Tafeln. — *Dichloressigsäure-trans-dichlordiäthylendiaminkobaltidichloracetat*, $C_8H_{19}O_4N_4Cl_6Co$, entsteht analog dem Dibromessigsäurederivat, hellgrüne Krystalle. — *Saures Chlormalonsäure-trans-dichlordiäthylendiaminkobaltichlormalonat*, $C_{10}H_{21}O_8N_4Cl_4Co$, grüne Krystalle; beim Waschen mit A. entsteht *saures trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltichlormalonat*, $C_7H_{18}O_4N_4Cl_3Co$. — *Chloressigsäure-trans-dichlordiäthylendiaminkobaltichloracetat*, $C_8H_{21}O_4N_4Cl_4Co$, grüne Prismen.

Saures trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltisuccinat, $C_8H_{21}O_4N_4Cl_2Co$, grüne Prismen mit $1H_2O$. — *Saures cis-Salz*, $C_8H_{21}O_4N_4Cl_2Co$, violette Prismen. — *Saures trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltidibromsuccinat*, $C_8H_{19}O_4N_4Cl_2Br_2Co$, grüne Krystalle. — *Saures Tartrat*, $C_8H_{21}O_6N_4Cl_2Co$, grüne Nadeln mit $1H_2O$. — *Saures Mesotartrat*, $C_8H_{21}O_6N_4Cl_2Co$, kleine, grüne Krystalle. — *Saures Glutarsäure-trans-dichlordiäthylendiaminkobaltiglutarat*, $C_{14}H_{31}O_8N_4Cl_2Co$, dunkelgrüne Tafeln. — *Saures Thiodiessigsäure-trans-dichlordiäthylendiaminkobaltithiodiacetat*, $C_{12}H_{27}O_8N_4Cl_2S_2Co$, grüne Tafeln (vgl. Teil I.); entsteht langsam auch aus dem cis-Chlorid; gibt mit KJ *trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltijodid*, $[Cl_2Co\,en_2]J$, sehr kleine, grüne Tafeln. — *Saures Thiodiessigsäure-trans-dibromdiäthylendiaminkobaltithiodiacetat*, $C_{12}H_{27}O_8N_4Br_2S_2Co$, hellgrüne Krystalle. — *Saures Sulfondiessigsäure-trans-dichlordiäthylendiaminkobaltisulfondiacetat*, $C_{12}H_{27}O_{12}N_4Cl_2S_2Co$, sehr kleine, grüne Tafeln mit $2H_2O$. — *Thiodilactylsäure-trans-dichlordiäthylendiaminkobaltichlorid*, $C_{10}H_{26}O_4N_4Cl_2SCo$, dunkelgrüne Tafeln. — Das Additionsprod. der Acetondicarbonsäure ist wenig beständig und konnte nicht rein erhalten werden.

Saures trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltiadipat, $C_{10}H_{25}O_4N_4Cl_2Co$, dunkelgrüne Tafeln. — Neutrales *cis-Adipat*, $C_{14}H_{40}O_4N_8Cl_4Co_2$, violette Prismen. — *Saures trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltidithiodiacetat*, $C_8H_{21}O_4N_4Cl_2S_2Co$, dunkelgrüne Tafeln mit $1H_2O$. — *Saures Dithiodilactylat*, $C_{10}H_{25}O_4N_4Cl_2S_2Co$, blaßgrüne Krystalle mit $1H_2O$. — *Saures Maleinsäure-trans-dichlordiäthylendiaminkobaltimaleat*, $C_{12}H_{25}O_8N_4Cl_2Co$, grüne Nadeln. — *Saures trans-Dichlordiäthylendiaminkobaltifumarat*, $C_8H_{19}O_4N_4Cl_2Co$, blaßgrüne Tafeln. — *Saures Citraconat*, $C_9H_{21}O_4N_4Cl_2Co$, grüne Krystalle. — *Saures Mesaconat*, grünliche Tafeln. — *Saures Itaconat*, grüne Nadeln. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1713—40. Dezember [4/11.] 1915. Birmingham. Municipal Technical School. Chem. Abt.) FRANZ.

E. E. Blaise, *Synthesen mit Hilfe der gemischten Organozinkverbindungen. — Methode zur Darstellung der α-Ketosäuren.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1914**. I. 343.) Nachzutragen ist folgendes: Die Darst. des *Äthoxalylchlorids* aus PCl_5 und Oxalsäureäthylester und Zers. des resultierenden Dichlorglykolsäureesters liefert gute Ausbeuten, wenn man möglichst reines, insbesondere eisenfreies PCl_5 verwendet und die Zers. des Dichlorglykolsäureesters in Ggw. von etwas fein verteiltem Pt oder Platinschwamm bewirkt. — Phenylhydrazon des *Butyrylameisensäureäthylesters*, blaßgelbe Nadeln aus verd. A., F. 80—81°, entsteht auch bei direkter Einw. von Phenylhydrazin auf das Cycloacetal. — Phenyl-

hydrazon der *Butyrylameisensäure*, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 101—102°. — *α-Phenyl-β-äthylnaphthocinchoninsäure*, $C_{22}H_{17}O_2N$ (s. nebenstehende Formel), aus Butyrylameisensäure, Benzaldehyd und β-Naphthylamin in alkoh. Lsg. am Rückflußkühler, gelbe Nadeln aus schwach verd. Ameisensäure, kaum l. in den übrigen Lösungsmitteln. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **19**. 10—18. Januar.) DÜSTERBEHN.



E. Votoček und **V. Veselý**, *Über die Spaltung racemischer Zuckerarten mittels optisch aktiven Amylmercaptans und über einige Mercaptale.* (Vergl. NEUBERG und FEDERER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 866; C. **1905**. I. 813.) Zur Darst. des d-Amylalkohols wurde aus Amylalkohol, $\alpha_D = -7{,}19°$ (l = 2), durch Verestern mit 3-Nitrophthalsäure und fraktionierte Krystallisation aus Bzl. die reine optisch-aktive *Estersäure*, F. 114,8—115,2°, dargestellt u. daraus der reine *d-Amylalkohol*, $\alpha_D = -9{,}60°$ (l = 2) gewonnen. Das daraus dargestellte *d-Amylmercaptan* hatte Kp. 119—121° (unkorr.), $D.^{23}$ 0,8415, $[\alpha]_D = \frac{\alpha_D}{1 \times 0{,}8415} = +3{,}21°$ bei 23°. — *l-Arabinose-d-amylmercaptal.* Auflösen von 1 g l-Arabinose in 1,5 ccm konz. HCl, zufügen von 1,4 g d-Amylmercaptan und Schütteln bei 30—35° bis zur Lsg.; nach 2—3 Stdn. Stehens bei Zimmertemp. Ausfällen des Mercaptals durch Verdünnen mit W. u. Umkrystallisieren aus A.; lange, flache Nadeln, F. 114—116°. 4,1 Tl. l. in 100 Tln. 96%ig. A. Bei Best. des F. von Mercaptalen muß die Substanz im Röhrchen fest zusammengepreßt werden. — *d-Arabinose-d-amylmercaptal.* Darst. wie bei der l-Form angegeben. Perlmutterglänzende Schuppen; F. 118—120°. 2,0 Tle. l. in 100 Tln. 96%ig. A. Die Spaltung der *i-Arabinose* gelang nach Darst. des d-Amylmercaptals (F. 106—110°) durch 5-maliges fraktioniertes Umkrystallisieren aus A.

Auf die Spaltung der *racemischen Rhodeose* u. *Fucose* auf diesem Wege wurde vorläufig verzichtet, weil die FF. dieser Mercaptale sich bloß um 2° unterscheiden, und die Löslichkeitsunterschiede in gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum merkbar sind. Außerdem wurden noch Mercaptale einiger Aldosen dargestellt, deren in der Literatur niedergelegte FF. sämtlich unrichtig sind, da die betreffenden For-

Nr.	Aldose	Mercaptan	F. des Mercaptals
1.	l-Arabinose	d-Amyl	114—116°
2.	„	Isoamyl	121—124°
3.	d-Arabinose	d-Amyl	118—120°
4.	„	Isoamyl	121—124°
5.	i-Arabinose	„	113—115°
6.	Rhodeose	d-Amyl	136—138,5°
7.	„	Isoamyl	151—152,5°
8.	Fucose	d-Amyl	140—142°
9.	„	Isoamyl	151—152,5°
10.	i-Fucose (= i-Rhodeose)	„	160—162°
11.	Rhamnose	„	108—110,5°
12.	d-Glucose	d-Amyl	138—139°
13.	„	Isoamyl	142—144°
14.	d-Galaktose	d-Amyl	123—124°
15.	„	Isoamyl	122—123°
16.	Rhodeose	Äthyl	167—168,5°
17.	Fucose	„	167—168,5°
18.	Rhodeose	Äthylen	191—191,5°
19.	Fucose	„	191—191,5°

scher sich des käuflichen Amylmercaptans bedienten, während den Vff. das reine optisch-aktive Amylmercaptan, sowie auch das reine *Isoamylmercaptan* zur Verfügung stand. Ferner wurden noch die bis jetzt unbekannten *Äthyl-* u. *Äthylenmercaptale* der *Rhodeose* und *Fucose* dargestellt. Die FF. dieser Verbb. sind in der obigen Tabelle angegeben.

Zum Umkrystallisieren wurde bei 1.—5. und 11. verd. A., bei 6.—10. und 12. bis 19. reiner A. genommen, bei 16. und 17. auch W. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **40**. 207—11. Februar. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

J. K. **Dale**, *Bromacetylxylose und β-Triacetylmethylxyloside. Bromacetylxylose*, $C_5H_6O_4(C_2H_3O)_3Br$. 25 g fein gepulverte *Xylose* werden bei Zimmertemp. mit 150 ccm einer gesättigten Lsg. von HBr in Essigsäureanhydrid behandelt. Der resultierende Sirup wird mit 300 ccm Chlf. versetzt und die Lsg. mit Eiswasser, Bicarbonatlsg. und W. geschüttelt. Durch Einengen bei 50° resultiert ein dicker Sirup, des durch Lösen in Ä. und schnelles Verdunsten schöne Krystalle ergibt. Sll. in Chlf., Bzl. u. Aceton, weniger l. in Ä., unl. in Lg. Es muß aus trockenem Ä. bis zur konstanten Drehung umkrystallisiert werden. F. 102° (unkorr.). $[\alpha]_D^{20} = +212,2°$ (0,6360 g Substanz in 25 ccm Chlf. ergeben im 2 dcm-Rohr eine Rechtsdrehung von +10,8°). Die Verb. ist durch Umwandlung in β-Tetracetylxylose und in β-Triacetylmethylxylosid identifiziert.

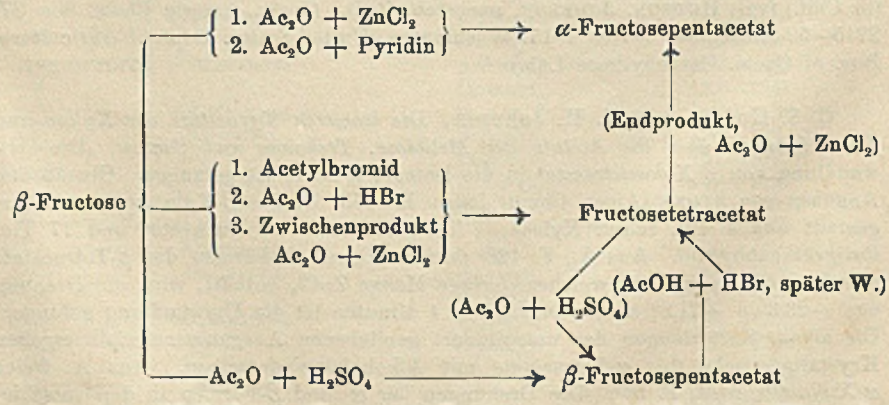
β-Triacetylmethylxylosid, $(C_5H_6O_4)(CH_3O)(C_2H_3O)_3$. Bromacetylxylose (rein) wird im zehnfachen Gewicht Methylalkohol gelöst und mit einer Lsg. von $AgNO_3$ in 80%ig. CH_3OH bis zur völligen Ausfällung von AgBr versetzt. Das Filtrat wird mit H_2S und dann mit $BaCO_3$ versetzt. Durch Einengen im Vakuum resultiert ein Sirup, der durch Lösen in wenig h. W. dünne, plattenartige Krystalle ergibt. Aus W., F. 115° (unkorr.), $[\alpha]_D^{20} = -60,5°$/0,5785 g in 25 ccm Chlf. ergeben im 2 dcm-Rohr eine Linksdrehung von —2,8°. Die Verb. ist durch die Umwandlung in *β-Methylxylosid* identifiziert, das Xylosid resultiert durch Schüttein mit $^1/_{10}$-n. NaOH. Nach der Neutralisation wird eingedampft u. mit h. Essigäther extrahiert, F. 155—156°, $[\alpha]_D^{20} = -65,3°$. Die Zahlen stimmen mit den von EMIL FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1158) angegebenen überein. — Zur Umwandlung von Bromacetylxylose in *β-Tetracetylxylose* werden 4 g der rohen Bromverb. in 75 ccm Eg. gelöst und kurze Zeit mit 5 g Silberacetat geschüttelt. Das Filtrat wird mit $NaHCO_3$ neutralisiert und mit Chlf. extrahiert. Der durch Einengen erhaltene Sirup ergibt mit wenig Ä. Krystalle vom F. 126—127° (korr.) u. $[\alpha]_D^{20} = -24,9°$ (in Chlf.) (vgl. HUDSON, JOHNSON, nachsteh. Ref.). (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2745—52. Dezember. [11/9.] 1915. Washington. United States. Dept. of Agriculture. Bur. of Chem. Carbohydrate Lab.) STEINHORST.

C. S. **Hudson** und J. M. **Johnson**, *Die isomeren Tetracetate der Xylose und Beobachtungen über die Acetate der Melibiose, Trehalose und Sucrose.* Die Umwandlung von *β-Xylosetetracetat* in die isomere α-Form ist gelungen. Gemäß den Angaben von STONE (Amer. Chem. Journ. **15**. 653) ist das β-Xylosetetracetat hergestellt aus 4 Tln. reiner Xylose, 1 Tl. geschmolzenem Na-Acetat und 17 Tln. Essigsäureanhydrid. Aus A., F. 128° (korr.). Durch Erwärmen des β-Tetracetats mit Essigsäureanhydrid, welches geringe Menge $ZnCl_2$ enthält, wird die Drehung von —23,3 in +71,8° umgewandelt. In 4 Minuten ist die Umwandlung gelungen. Die alkoh. Mutterlaugen des unverändert gebliebenen Ausgangsmaterials ergeben Krystallgemische des α-Tetracetats mit Alkoholaten desselben. Aus A. freies *α-Xylosetetracetat*, F. 59°. Die Drehungen der α- und β-Formen in den verschiedensten Lösungsmitteln sind in einer Tabelle zusammengestellt. Ein Gemisch von α- und β-Xylosetetracetat resultiert durch Acetylieren von 20 g reiner α-Xylose

bei 0° mit einem Gemisch von 100 ccm Essigsäureanhydrid und 100 ccm Pyridin nach BEHREND (LIEBIGS Ann. **353**. 109; C. **1907**. I. 1535). Der mit Eiswasser ausgefällte Sirup wird mit A. versetzt, wodurch das β-Tetracetat auskrystallisiert, aus den Mutterlaugen resultiert das α-Tetracetat. — *Acetochlorxylose* wird hergestellt nach RYAN u. EBRILL (Proc. Roy. Dublin Soc. **11**. 249) durch Kochen von Xylose mit Acetylchlorid und wenig $ZnCl_2$, F. 95—97° (unkorr.), schöne Krystalle (RYAN u. EBRILL, F. 101°), $[\alpha]_D^{20} = +165°$ (12 g in 100 ccm Chlf.). Durch Schütteln von 5 g dieser Verb. mit 125 ccm Eg. und 4 g Ag-Acetat resultiert das β-Xylosetetracetat von STONE (l. c.), F. 125° (unkorr.), $[\alpha]_D^{20} = -25°$ (Chlf.). — Durch Einw. von 17 ccm mit HBr gesättigter Eg., auf 5 g β-Xylosetetracetat in 6 ccm Eg. resultiert in ca. 2 Min. die Umwandlung in *Acetobromxylose*. Aus Ä. u. PAe., F. 100—101° (unkorr.), $[\alpha]_D^{20} = +210,8°$ (Chlf.) (vgl. DALE, vorsteh. Ref.). Mit $AgNO_3$ in Methylalkohol resultiert *β-Triacetylmethylxylosid* (vgl. DALE, l. c.). Aus dem α-Xylosetetracetat resultieren die gleichen Derivate.

Melibioseoctacetat ist erhalten durch Behandeln von β-Melibiose mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat, F. 177,5° (korr.), $[\alpha]_D^{20} = +102,5°$ (in Chlf.), $= +101,9°$ (in Eg.). Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid u. $ZnCl_2$ steigt die Drehung auf $+147,3°$. Eine Isolierung einer isomeren Verb. ist bisher nicht gelungen. — *Trehaloseoctacetat*. In analoger Weise hergestellt aus A., F. 96—98° (unkorr.), $[\alpha]_D^{20} = +162,3°$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ wird keine Drehungsänderung hervorgerufen. Es existiert somit nur ein Octacetat der Trehalose. — *Sucroseoctacetat* durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin oder Na-Acetat erhalten, F. 69° (unkorr.), $[\alpha]_D^{20} = +59,6°$ (in Chlf.). Eine isomere Verb. konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2748 bis 2753. Dezember. [11/9.] 1915. Washington. United States Dept. of Agriculture. Bur. of Chem. Carbohydrate Lab.) STEINHORST.

C. S. Hudson und **D. H. Brauns**, *Ein zweites krystallinisches d-Fructosepentacetat (α-d-Fructosepentacetat)*. Zu dem früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 1283; C. **1915**. II. 322) beschriebenen *α-Fructosepentacetat* vom F. 108° und $[\alpha]_D^{20} = -120,9°$ (in Chlf.) ist ein zweites Pentacetat vom F. 70° und $\alpha_D^{20} = +34,75°$ (in Chlf.) hergestellt. Gemäß der früheren Betrachtungen (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 72; C. **1909**. I. 643) ist die Verb. vom F. 108° *β-d-Fructosepentacetat* und die vom F. 70° *α-d-Fructosepentacetat*. Die mit β-Fructose angestellten Verss. sind aus dem folgenden Schema ersichtlich:



Die beste Methode zur Herst. von *Fructosetetracetat* ist folgende: 100 g sehr reine, krystallinische *d-Fructose* wird in Form eines feinen Pulvers zu einem

Gemisch von 9 g $ZnCl_2$ in 500 ccm Essigsäureanhydrid nahe bei 0° unter Rühren gegeben. Nach $^1/_2$ Stde. wird bei +10° wieder $^1/_2$ Stde. gerührt. Nach Zusatz der gleichen Menge W. wird einige Stunden unter Kühlen gerührt. Nach der Neutralisation mit Bicarbonat wird der Nd. und das Filtrat mit Chlf. extrahiert. Durch Einengen und Stehenlassen resultiert das Tetracetat der Fructose. — *α-d-Fructosepentacetat*, $C_6H_7O(C_2H_3O)_5$. 40 g Fructosetetracetat werden in 600 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und 2 g $ZnCl_2$ zugefügt. Die Drehung beträgt anfänglich —85,6° und ist nach 24-stdg. Stehen bei Zimmertemp. konstant +9,5°. Das Gemisch wird mit dem gleichen Vol. k. W. mehrere Stunden in der Kälte gerührt und wie oben beschrieben weiter verarbeitet. Der erhaltene Sirup wird mit absol. A. versetzt und durch öfteres Rühren zur Krystallisation veranlaßt. Aus Chlf. farblose und geruchlose Krystalle von bitterem Geschmack. F. 70°; $[\alpha]_D^{20}$ = +34,75° (2 g Substanz in 25 ccm Chlf. im 10 cm-Rohr). Aus den Mutterlaugen sind Krystalle von den FF. 64—65° und 55—56° und den spezifischen Drehungen —7,8°, bezw. —19° erhalten, wahrscheinlich liegen Gemische der α- und β-Modifikationen vor. Die Isolierung von Zwischenprod. durch Unterbrechung der Rk. ist nicht gelungen. In geringer Ausbeute ist α-Fructosepentacetat auch direkt aus Fructose mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ erhalten. Die gleiche Verb. resultiert durch Verwendung von Pyridin als Katalysator. 10 g reine Fructose werden bei 0° zu einer Lsg. von 67 ccm Pyridin in 50 ccm Essigsäureanhydrid gegeben, es wird einige Stunden heftig gerührt. Nach mehrtägigem Stehen gießt man in Eiswasser, aus dem erhaltenen Öl wird das Pyridin mittels PAe. extrahiert.

β-Fructosepentacetat (l. c.) wird auch erhalten durch Acetylieren von 20 g Fructosetetracetat mit 120 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm konz. H_2SO_4 in der Kälte. Nach $^3/_4$ Stdn. wird unter Kühlen mit Eiswasser verrührt. F. 108—109°, rekrystallisiert. $ZnCl_2$ in Essigsäureanhydrid wirkt weder auf α-, noch β-Fructosepentacetat ein. Auch mit H_2SO_4 oder kochendem Essigsäureanhydrid konnte keine Umwandlung der α- in die β-Form oder umgekehrt erreicht werden. Ähnlich verhält sich Fructosetetracetat. Es ist die Einw. von HBr auf die Pentacetate untersucht. 7 g β-Pentacetat in 8 ccm Eg. werden mit einer gesättigten Lsg. von HBr in Eg. auf 25 ccm aufgefüllt. Die Drehung, die anfangs —121,7° beträgt, wandelt sich allmählich um auf +60° nach 85 Minuten. Die Drehungsdifferenz ist zu ca. 180 gefunden, dieselbe beträgt z. B. zwischen β-Glucosepentacetat und Bromtetracetylglucose +194. α-Fructosepentacetat wird bei der gleichen Behandlung etwa zur Hälfte verseift und zerlegt, während der Rest unverändert zurückgewonnen ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2736—45. Dezember [11/9.] 1915. Washington. United States Dept. of Agriculture, Bur. of Chem., Carbohydrate Lab.)

STEINHORST.

C. S. Hudson und **T. S. Harding**, *Die Herstellung von Melibiose.* Die zur Herst. der *Melibiose* nötige *Raffinose* ist nach Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 2110; C. **1915**. I. 783 hergestellt. Das Herstellungsverf. ist ähnlich der Methode von LOISEAU (Ztschr. f. Zuckerind. **40**. 1050; C. **1903**. II. 1243). 500 g Raffinose in 10%ig. Lsg. (Drehung +60° VENTZKE im 2 dcm-Rohr) werden mit 10 g Oberhefe vergoren, es werden einige Tropfen Eg. und 1 g Malzkeime zugefügt. Durch Vergärung werden Melibiose und Fructose gebildet. Die Fructose wird weiter vergoren. Nach 36—48 Stdn. ist die Drehung konstant 46,8°. Die Lsg. wird mit basischem Bleiacetat geklärt, filtriert, mit H_2S und dann mit Entfärbungskohle behandelt. Es wird auf 20—25% eingeengt, mit A. versetzt und geimpft. Durch viertägiges Stehen in der Kälte ist die Krystallisation beendet, die Krystalle werden erst mit 75%ig., dann mit 95%ig. A. gewaschen. Farblose Krystalle der Zus. $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2H_2O$. Die Ausbeute beträgt 175—200 g aus 500 g Raffinose. (Journ.

Americ. Chem. Soc. **37.** 2734—36. Dezember [4/9.] 1915. Washington. U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Chem., Carbohydrate Lab.) STEINHORST.

K. Andrich und **M. Le Blanc**, *Über die Photobromierung des Toluols.* Die Ausbeute an Benzylbromid und auch an Bromtoluol bei der Photobromierung des Toluols hängt von dem Sauerstoffgehalt des Reaktionsgemisches ab. Erstere ist um so größer, je mehr Sauerstoff anwesend ist. Diese Ausbeute ist im ganzen Spektralbezirk zwischen 579 und 325 $\mu\mu$ praktisch konstant. Die Ausbeute an Benzylbromid sinkt mit abnehmender Temp. ein wenig und ist von nicht allzu großen Änderungen der Bromkonzentration und Lichtstärke unabhängig. Der Sauerstoffverbrauch bei der Rk. beruht auf einer Oxydation des Bromwasserstoffs, wobei das dadurch freigemachte Brom wieder substituierend wirkt, und auf einer B. von Phenolen, wahrscheinlich unter vorausgehender Entstehung von Peroxyden. Das bei Anwesenheit von reinem Sauerstoff photobromierte Toluol und Hexan hat oxydierende Eigenschaften. Wasserzusätze zum Brom-Toluolgemisch setzen die Reaktionsgeschwindigkeit in Luft wenig, in Sauerstoff stark herab. Das Absorptionsspektrum des Broms ist in Tetrachlorkohlenstoff und Hexanlsg. selektiv, dem des Bromdampfes ähnlich, in Toluol, Bzl. und Äthylacetat kontinuierlich. Äthylacetatzusätze zur Brom-Toluollsg. setzen Reaktionsgeschwindigkeit und Benzylbromidausbeute stark herab. Unterhalb 400 $\mu\mu$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabgesetzt; von 300—202 $\mu\mu$ ist die Rk. nicht mehr lichtempfindlich. Die Photobromierung von Hexan ist von 546—202 $\mu\mu$ lichtempfindlich. Eine Erklärung dieser Ergebnisse gibt unter Berücksichtigung der erwähnten Absorptionsspektra die verschiedene Bindung des Broms an das Lösungsmittel in den drei erwähnten Fällen. Vff. geben einige neue Filter für nahezu monochromatisches Licht an und beschreiben eine Anlage zur Erzeugung lichtstarker Funken. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **15.** 148—64. Oktober. 183—223. November 1915. [Mitte Dezember 1914] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.) BYK.

L. Casale, *Über die Nitrate der Aminoazoverbindungen.* Vf. hat kürzlich (Gazz. chim. ital. **45.** I. 490; C. **1915.** II. 702) zwei Reihen von Nitraten der Aminoazoverbb. beschrieben, stabile neutrale und instabile saure Salze. Er hat jetzt gefunden, daß fast alle diese Salze bei der Einw. von Wärme, in einem Falle sogar bei gewöhnlicher Temp. sich in das betreffende Diazoniumnitrat und eine Nitroverb. des Amins zers. Diese Rk. ist ein Analogon der von CHARRIER u. FERRERI (Gazz. chim. ital. **44.** I. 405; C. **1914.** II. 828) beobachteten Zers. der Nitrate von Oxyazoverbb. Vf. hält jedoch die von diesen Autoren angenommene Erklärung nicht für richtig, sondern nimmt an, daß aus den sauren wie aus den neutralen Nitraten zunächst Aminoazoverb. und freie Salpetersäure entstehen, und daß dann die starke Salpetersäure die Spaltung verursacht:

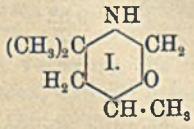
$$NH_2 \cdot Ar \cdot N_2 \cdot Ar' + 2HNO_3 = NH_2 \cdot Ar \cdot NO_2 + Ar' \cdot N(NO_3) : N + H_2O.$$

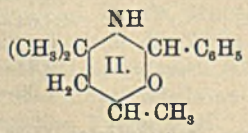
Experimenteller Teil. Salze des *Dimethylaminoazobenzols*, $C_6H_5N:NC_6H_4N \cdot (CH_3)_2, 2HNO_3$. Blutroter, krystallinischer Nd. in Ä. Verliert leicht Salpetersäure. — $C_6H_5N:NC_6H_4N(CH_3)_2, HNO_3$. Violette, rhombische Tafeln aus A. Verliert bei 110° die Farbe und zeigt dann den F. der Base, 116—117°. Ersteres Nitrat zerfällt bei 40° unter lebhafter Rk. u. Schmelzen in Benzoldiazoniumnitrat u. *p-Nitrodimethylanilin*, $C_8H_{10}O_2N_2$. Gelbe, stahlblau glänzende Nadeln aus A., F. 162 bis 163°. Auch das neutrale Nitrat zeigt den gleichen Zerfall, aber weniger vollständig. — Salze des *p-Toluolazo-β-naphthylamins*, $CH_3 \cdot C_6H_4N:NC_{10}H_7NH_2, 2HNO_3$. Granatrote, metallischglänzende Prismen, l. in Ä. An trockener Luft beständig. F. ca. 55° unter Zerfall in p-Tolyldiazoniumnitrat und *1-Nitro-2-naphthylamin*, $C_{10}H_8O_2N_2$.

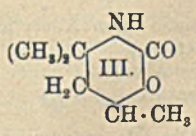
Orangegelbe Nadeln aus A., F. 124°. — $CH_3 \cdot C_6H_4N : N \cdot C_{10}H_7NH_2, HNO_3$. Grüne Krystalle. Zeigt die gleiche Spaltung, wie das saure Nitrat, aber weniger vollständig. Die beiden früher beschriebenen Nitrate des *Phenylazo-α-naphthylamins* zerfallen bei 60—80° in Benzoldiazoniumnitrat u. *4-Nitro-1-naphthylamin*, $C_{10}H_8O_2N_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 194—195°. Die Nitrate des *4-o-Tolylazo-1-naphthylamins* zerfallen bei gewöhnlicher Temp. in o-Tolyldiazoniumnitrat und 4-Nitro-1-naphthylamin, beim Erwärmen teilweise in Nitro-o-tolyldiazoniumnitrat und 4-Nitro-1-naphthylamin. Das Nitrat des *4-m-Tolylazo-1-naphthylamins* zerfällt in der Wärme in m-Tolyldiazoniumnitrat und 4-Nitro-1-naphthylamin. In analoger Weise zerfallen die Salze des *p-Tolyl-*, *4-o-Anisyl-*, *4-o-Phenetyl-* u. *4-Naphthylazo-1-naphthylamins* in die entsprechenden Diazoniumnitrate und 4-Nitro-1-naphthylamin. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 397—405. 18/11. [11/8.] 1915. Turin. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

G. Calcagni, *Einwirkung von Phenolabkömmlingen auf Diazoessigester.* (II. Mitteilung.) (I. Mitteilung s. Gazz. chim. ital. **44**. II. 447; C. **1915**. I. 887.) Vf. hat in der vorhergehenden Arbeit für eine Reihe von Phenolen und Alkoholen die H^+-Ionenkonzentrationen mit Hilfe der Katalyse des Diazoessigesters bestimmt. Er hat die Unters. jetzt für einige Phenolabkömmlinge und andere Substanzen mit saurer Hydroxylgruppe fortgesetzt. Es ergaben sich folgende Werte für die Dissoziationskonstanten (K) u. die H^+-Ionenkonzentrationen (C_H): *p-Chlorphenol* $K = 0{,}0001072$, $C_H = 0{,}000002784$. — *Pikrinsäure* $K = 0{,}2061$, $C_H = 0{,}005353$. — *o-Nitrophenol* $K = 0{,}0005485$, $C_H = 0{,}00001425$. — *p-Nitrophenol* $K = 0{,}001230$, $C_H = 0{,}00003195$. — *Helianthin* $K = 0{,}001226$, $C_H = 0{,}00003184$. Die Werte für C_H sind nicht sehr zuverlässig. Es wurden dann noch folgende spezifische Leitfähigkeiten bei 25° bestimmt, von deren Werten die Leitfähigkeit des W. ($1{,}5 \times 10^{-6}$) nicht abgezogen ist. *Pikrinsäure* 0,003631, *p-Chlorphenol* 0,000002341, *o-Nitrophenol* 0,000004960, *p-Nitrophenol* 0,00001373, *Helianthin* 0,00001923, *α-Naphthol* 0,00000327, *β-Naphthol* 0,000002336, *Trichlorphenol* 0,000005215, *Tribromphenol* 0,000003252, *Alizarin* 0,000001992. Es ergibt sich, daß die untersuchten Substanzen wie SS. dissoziieren, u. daß ihre Wasserstoffionen imstande sind, eine katalytische Wrkg. auf Diazoessigester auszuüben. Für die Derivate des Phenols hängt die Stärke der Acidität von der Natur und Anzahl der in das Molekül eingeführten Gruppen ab. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 362—68. 18/11. [10/8.] 1915. Asti. Chem. Lab. d. Techn. Inst.) POSNER.

Moritz Kohn, *Bemerkungen zu der Abhandlung von K. Hess und Cl Uibrig: Über die Einwirkung von Aldehyden auf primäre Hydramine.* Das von HESS und UIBRIG (S. 11) aus Formaldehyd und Diacetonalkamin erhaltene und als *Methylendiacetonalkamin* beschriebene Prod. ist wohl mit der von dem Vf. (Monatshefte f. Chemie **25**. 820; C. **1904**. II. 1239) aus Formaldehyd und Diacetonalkamin dargestellten *Verb.* I. identisch. Das *Benzaldiacetonalkamin* von HESS und UIBRIG ist identisch mit der von dem Vf. (Monatshefte f. Chemie **25**. 858; C. **1914**. II. 1240) aus Benzaldehyd und Diacetonalkamin gewonnenen Base II. Das *Methyldiaceton-*







alkamin (vgl. HESS, UIBRIG) ist bereits früher von dem Vf. (Monatshefte f. Chemie **25**. 137; C. **1904**. I. 866) beschrieben worden. Die von HESS und UIBRIG aus Diacetonalkaminäthylurethan und Formaldehyd erhaltene *Verb.* $C_{19}H_{38}O_6N_2$ kann

im Hinblick auf ihren Kp. kaum eine so komplizierte Zus. haben; sie ist höchstwahrscheinlich mit der von dem Vf. (Monatshefte f. Chemie **26**. 942; C. **1905**. II. 1350) beschriebenen *Verb.* $C_7H_{12}O_2N$ (III.) identisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 250—51. 12/2. 1916. [13/12. 1915.] Wien. Chem. Lab. d. Handelsakad.) SCHMIDT.

E. Graziano, *Über Propylphenylketon.* Vf. hat das genannte Keton nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Synthese aus Butyrylchlorid u. Bzl. von neuem dargestellt, um seine physikalischen Konstanten endgültig zu bestimmen, und hat einige neue Derivate desselben gewonnen. *Propylphenylketon*, $C_{10}H_{12}O$. Farblose krystallinische M., F. 11°, Kp.$_{727}$ 231° (F. i. D.), D.$^{15}_4$ 0,992. Färbt sich am Licht gelb, unl. in W., l. in A., Chlf., Bzl., Eg., zwl. in PAe. Gibt mit konz. H_2SO_4 eine stark fluorescierende Lsg. — *o-Tolylhydrazon*, $(C_6H_5)(C_3H_7)C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nicht zum Erstarren zu bringendes Öl. — *p-Tolylhydrazon*, $(C_6H_5)(C_3H_7)C:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Farblose Nadeln aus A., F. 72°, l. in A. und Ä. In festem Zustande wenig beständig. — *s-Pseudocumylhydrazon*, $(C_6H_5)(C_3H_7)C:N\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3^{3,4,6}$. Farblose Nadeln aus A., F. 105°, wenig beständig in festem Zustande. — *as-m-Xylylhydrazon*, $(C_6H_5)(C_3H_7)C:N\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}$. Farblose Nadeln aus A. Verändert sich sehr schnell, F. nicht bestimmt. — *Oxim*, $(C_6H_5)(C_3H_7)C:NOH$. Farblose, prismatische Krystalle aus PAe., F. 49°. Hygroskopisch. Liefert bei der BECKMANNschen Umlagerung Buttersäureanilid und hat daher nebenstehende Konfiguration. Propylphenylketon wird von starker Salpetersäure in der Wärme zu Benzoesäure und Propionsäure oxydiert. Bei der Oxydation unter milderen Bedingungen entsteht wahrscheinlich Äthylphenyldiketon, $C_2H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$, doch konnte dasselbe nicht isoliert werden. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 390—96. 18/11. [Mai.] 1915. Turin. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

$$C_3H_7-\underset{\underset{N\cdot OH}{\|}}{C}-C_6H_5$$

A. W. Schorger, *Coniferenöle.* V. Mitteilung. *Das Nadel- und Zweigöl und das Rindenöl der Weihrauchfichte.* (IV. Mitteilung vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 24; C. **1915**. I. 998.) Als Ausgangsmaterial für die Ölgewinnung dienten nadeltragende frische Zweige und die Rinde der Weihrauchfichte (Libocedrus decurrens Torrey). 1. Nadel- und Zweigöl. Gewonnen durch Dest. mit Wasserdampf. Die Ölausbeute betrug 0,180—0,300% und schwankte je nach der Jahreszeit der Ernte u. der Länge der Aufbewahrungszeit. Die Farbe wechselt zwischen Hellgrüngelb u. Dunkelgrünbraun. — 2. Rindenöl. Es ist schwach grünlichgelb. Nachstehend die ermittelten Konstanten beider Öle:

	Nadel- und Zweigöl	Rindenöl
D.^{15}	0,8655—0,8766	0,8621
n_D^{15}	1,4754—1,4778	1,4716
α_D^{20}	—3,20° bis +36,68°	+1,10°
SZ.	0,48— 1,30	0,60
EZ.	18,49—27,82	3,20
EZ. nach dem Acetylieren	28,64—46,24	9,53
Acetat (%)	6,47— 9,74	—
Freier Alkohol (%)	2,41— 5,14	—
Gesamtalkohol (%)	7,90—12,79	—

Die Öle wurden der genauen fraktionierten Dest. unterworfen und die einzelnen Fraktionen nach näher beschriebener Methode untersucht. Es wurden hierbei folgende wohlcharakterisierte Verbb. festgestellt:

	Nadel- und Zweigöl	Rindenöl
Furfurol (%)	Spuren	Spuren
l-α-Pinen (%)	12—16	75—85
d-Sylvestren (%)		—
d-Limonen (%)	54—58	5—6
Dipenten (%)	—	
Bornylacetat (%)	8	1
Freies Borneol (%)	4	2
Libocedren (%)	6—7	—
Grünöl (%)	2	3
Polymerisationsverlust (%)	6	6

Das Sesquiterpen *Libocedren* ließ sich mit keinem bekannten Sesquiterpen identifizieren. Kp. 260—280°, D.^{20} 0,9292, n_D^{20} 1,4994, $\alpha_D^{20} = +6,4°$. Sein Chlorhydrat bildet aus Essigester dünne Platten, F. 132—133°. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 22—24. Januar 1916. [2/8. 1915.] Madison, Wisconsin. Lab. f. Forstprodd. des Forstdienstes des U. S. Dept. of Agriculture.) GRIMME.

A. L. W. E. van der Veen, *Krystallform des Diphenyljodoniumchlorids* $C_{12}H_{10}JCl$. D. 1,67 ± 0,005. Monoklin sphenoidisch, 1,2195 : 1 : 1,1871, $\beta = 102° 15'$. Aus wss. Lsg. farblose, nach der b-Achse verlängerte, stets linke Krystalle. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. Optische Achsenebene (010). Großer Achsenwinkel. Mittlerer Brechungsindex 1,74. Maximale Doppelbrechung etwa 0,02. Das entsprechende Jodid lag nur in nicht näher bestimmbaren Nadeln vor. (Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 372—73. 15/2. Amsterdam.) ETZOLD.

M. Busch und **Herm. Kunder**, *Über Nitrosohydrazone und deren Umlagerung.* Den Nitrosoaldehydrazonen, die entweder als Nitrosamine, R·N(NO)N : CH·R, oder als C-Nitroverbindung, R·NH·N : C(NO)·R, aufgefaßt werden können, wird von BAMBERGER und PEMSEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 57. 347. 359; C. **1903**. I. 450. 574. 576) die zweite Formel zugeschrieben. Von den angeführten Gründen kommen als wesentlich zwei in Betracht. 1. Die Nitrosoaldehydrazone werden durch Pyridin in Azoaldoxime, R·N : N·C(: N·OH)·R, umgelagert. 2. Unter dem Einfluß von salpetriger Säure oder Amylnitrit erfolgt Oxydation zu Nitroverbindungen, R·NH·N : C(NO_2)·R. Methylphenylhydrazone, C_6H_5·N(CH_3)·N : CH·R, geben, wie die genannten Autoren gefunden haben, keine Nitrosoderivate, nehmen aber bei längerer Einwirkung von Amylnitrit eine Nitrogruppe unter B. von Nitroverb. der wahrscheinlichen Form R_2N·N : C(NO_2)R auf. Dieses anomale Verhalten der Methylphenylhydrazone, sowie gelegentliche Beobachtungen des einen Vfs. an anderen Hydrazonen lassen die BAMBERGERsche Auffassung als nicht berechtigt erscheinen. Während nämlich das Phenylhydrazon der Glyoxylsäure, C_6H_5·NH·N : CH·CO_2H, durch salpetrige S. glatt in Phenylazoformaldoxim, C_6H_5·N : N·CH : N·OH (vgl. BUSCH, WOLBRING, Journ. f. prakt. Ch. [2] **71**. 366; C. **1905**. I. 1537), umgewandelt wird, versagt die Rk. vollkommen, sobald gewisse o-Substituenten in die Molekel eintreten (vgl. BUSCH, MEUSSDÖRFFER, Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 121; C. **1907**. II. 1035). Da nun die Wrkg. der o-Substituenten nur als eine Verlegung des Imidwasserstoffs aufzufassen ist, so ist schon früher gefolgert worden, daß die salpetrige S. ihre Angriffsstelle an der Imidgruppe finden müsse, die Oximbildung also der sekundäre Vorgang sei:

$$R{\cdot}N(NO){\cdot}N : CH{\cdot}CO_2H \longrightarrow R{\cdot}N : N{\cdot}CH : N{\cdot}OH + CO_2.$$

Mit dieser Auffassung steht im Einklang, daß das Methylphenylhydrazon der

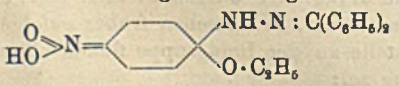
Glyoxylsäure, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N : CH \cdot CO_2H$, sowie das ihres Methylesters gegen HNO_2 indifferent sind, dagegen Brenztraubensäurephenylhydrazon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CO_2H$, wieder normal das Phenylazoacetaldoxim, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$, liefert (vgl. BUSCH, ACHTERFELDT, SEUFERT, Journ. f. prakt. Ch. [2] **92**. 36; C. **1915**. II. 529). Bei der BAMBERGERschen Auffassung hätte man nicht im ersteren Falle, wohl aber im zweiten ein Ausbleiben oder eine Hemmung der Rk. erwarten sollen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem *Benzalphenylhydrazon* und dem *Benzalmethylphenylhydrazon*. Ersteres gibt in essigsaurer alkoh. Lsg. mit Nitrit ein Öl, das sich in äth. Lsg. leicht in der Weise umwandelt, daß einerseits *Dibenzaldiphenyldihydrotetrazen*, andererseits *Phenylnitroformaldehydphenylhydrazon* entsteht. Unter Zugrundelegung der Nitrosaminformel für das ölige Reaktionsprod. lassen sich die beiden Prozesse folgendermaßen erklären:

$$1.\ 2C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot N \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \end{matrix} + 2NO.$$

$$2.\ C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO) \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_5.$$

Die B. des Tetrazens deutet entschieden auf die Nitrosaminformel hin. Für die Auffassung der Vff. spricht ferner die Tatsache, daß beim Ersatz des Imidwasserstoffs durch Alkyl die salpetrige S. einen Angriffspunkt in der Molekel nicht mehr findet. Benzalmethylphenylhydrazon bleibt unter den oben angegebenen Bedingungen unverändert.

Die Vff. haben mit Rücksicht auf die vorliegende Frage das Verhalten der salpetrigen S. gegen Ketonhydrazone untersucht. Die Nitrosierung verläuft hier glatt u. leicht. Die entstehenden Nitrosoverbb. unterscheiden sich in keiner ihrer wesentlichen Eigenschaften von den Nitrosoaldehydrazonen; nach ihrem Verhalten liegen Nitrosamine von der Formel $R \cdot N(NO) \cdot N : CR_2$ vor. Die Nitrosogruppe ist ebenso wie bei den Nitrosoaldehydrazonen und auch bei anderen Hydrazonnitrosaminen sehr locker gebunden; sie löst sich bereits ab, wenn die Nitrosoverbb. in Lsg. bei gewöhnlicher Temp. stehen bleiben, und wechselt dann den Platz in der Molekel, wobei gleichzeitig Oxydation zur Nitrogruppe erfolgt. Der Vorgang ist bei dem *Nitrosamin des Benzophenonphenylhydrazons* näher verfolgt worden. Der in diesem Falle erhaltene Nitrokörper ist, wie erwartet, mit der von BAMBERGER, SCHMIDT u. LEVINSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2055; C. **1900**. II. 433) als *Benzolazonitrodiphenylmethan* beschriebene Verb. identisch, der aber nicht die ihr von den genannten Autoren zugeschriebene Konstitution zukommt. Sie gibt nämlich bei der Reduktion eine Base, die die Eigenschaften eines aromatischen Amins aufweist, daher die Aminogruppe in einem der drei Benzolkerne enthält. Da sich ferner bei energischer Reduktion Benzhydrylamin unter den Reduktionsprodukten nachweisen läßt, so kann die Nitrogruppe nur in dem Kern des Phenylhydrazons stehen. Durch direkten Vergleich haben die Vff. festgestellt, daß in der Nitroverb. das *Benzophenon-p-nitrophenylhydrazon* vorliegt. Neben diesem entstehen je nach der Natur des bei der Umlagerung angewandten Lösungsmittels noch das *Benzophenon-o-nitrophenylhydrazon* und das *Benzophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon*. Das p-Derivat wird in indifferenten Lösungsmitteln fast ausschließlich, aber auch sonst in überwiegender Menge erhalten. Das p-Nitrophenylhydrazon des Benzophenons löst sich in alkoh. KOH mit himbeerroter Farbe, während es in wss. Lsg. unl. ist. Die Salzbildung beruht auf der Addition von A. im Sinne der nebenstehenden Formel. Dementsprechend erfolgt die Salzbildung auch, obwohl weniger leicht bei dem o-Nitro-, nicht aber bei dem m-Nitroderivat.



Nitrosamin des Benzalphenylhydrazons, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Aus Benzalphenylhydrazon in Eg. und etwas A. mittels $NaNO_2$ unter Eiskühlung. Gelbes bis gelbbraunes, dickfl. Öl; zeigt die LIEBERMANNsche Rk.; löst sich in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. Bildet bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. das Hydrazon zurück. Geht beim Stehen in äth. Lsg. in Dibenzaldiphenyldihydrotetrazen und Phenylnitroformaldehydphenylhydrazon über. Lagert sich bei der Einw. von Na-Äthylat in Benzolazoformaldoxim um. Das ölige Prod. zeigt also das von BAMBERGER und PEMSEL an ihren Nitrosohydrazonen beobachtete Verhalten. Eine Ähnlichkeit mit aliphatischen C-Nitrosoverbb., die in fl. Zustande grün bis blau sind und stechend riechen, ist nicht zu erkennen. — *Nitrosamin des Benzal-p-bromphenylhydrazons*, $C_{13}H_{10}ON_3Br$. Aus Benzal-p-bromphenylhydrazin in Eg. + A. mittels $NaNO_2$ bei 10—15°. Gelbe Nadeln, F. 68—69° (Zers.); sll. in Ä., Bzl., Aceton, weniger l. in A.; l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe; zeigt die LIEBERMANNsche Rk. Die Lsg. in Bzl. färbt sich nach längerem Stehen rot und gibt einen in roten Nadeln krystallisierenden Körper, in welchem das Nitrohydrazon, $C_6H_4Br \cdot NH \cdot N : C(NO_2) \cdot C_6H_5$, vorliegen dürfte. Aus der äth. Lsg. des Nitrosamins fallen nach einigem Stehen auf Zusatz von PAe. gelbe Kryställchen aus, die gegen 85° sich vorübergehend verflüssigen; das Öl erstarrt sofort wieder zu einer blutroten M., die nun gegen 120° (Zers.) schm. — *Nitrosamin des Benzophenonphenylhydrazons*, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N : C(C_6H_5)_2$. Aus Benzophenonphenylhydrazon in Eg. mittels $NaNO_2$ bei 15—20°. Citronengelbe Nadeln aus Ä + PAe., citronengelbe Säulen aus Aceton + W.; beginnt gegen 100° sich zu bräunen, schm. bei 105° (Zers.); ll. in Bzl. und Aceton; weniger ll. in A. und Ä.; l. in konz. H_2SO_4 mit blau bis grünlichblauer Farbe; zeigt die LIEBERMANNsche Rk. Liefert mit alkoh. KOH, sowie bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. das Hydrazon zurück. Hält sich beim Liegen der Luft tagelang unverändert, zers. sich aber in geschlossenen Gefäßen bald unter B. von nitrosen Gasen. Spaltet beim Kochen mit Bzl. die Nitrosogruppe ab. Läßt man das Nitrosamin in konz. Bzl.-Lsg. längere Zeit bei Zimmertemp. stehen, so geht es in das von HYDE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1814; C. **99**. II. 201) beschriebene *Benzophenon-p-nitrophenylhydrazon*, $O_2N^4 \cdot C_6H_4^1 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)$, über, das aus der Lsg. durch PAe. in hellgelben Nadeln und Blättchen von F. 165° abgeschieden und zweckmäßig aus Aceton umkrystallisiert wird. Als Nebenprod. bleibt in den letzten Mutterlaugen ein dickfl., rotbraunes Öl. Die Umwandlung des Nitosamins in das Nitrohydrazon vollzieht sich auch ganz glatt in Ä., dem einige Tropfen Eg. zugesetzt werden. Mit dem p-Nitrohydrazon ist die von BAMBERGER, SCHMIDT und LEVINSTEIN als Phenylazodiphenylnitromethan beschriebene Verb. identisch, die die genannten Autoren als bronzeglänzende, goldgelbe Blättchen vom F. 151—151,5° beschreiben. Dieser abweichende Befund erklärt sich dadurch, daß die Nitroverb. sich beim Kochen mit A. dunkler, goldgelb bis bräunlichgelb, färbt, und gleichzeitig ihr F. etwas herabgedrückt wird. Vermutlich wird das p-Nitrophenylhydrazon bei der von den genannten Autoren ausgeführten Synthese aus Benzoldiazoniumsalz und Diphenylnitromethan aus dem zunächst erhaltenen öligen Reaktionsprod. erst bei der Reinigung mittels sd. A. durch Umlagerung gebildet. — Leitet man über die äth. Lsg. des Nitrosamins aus Benzophenonphenylhydrazon kurze Zeit HCl, oder fügt man etwas alkoh. HCl hinzu und läßt 15—20 Std. stehen, so bildet sich neben dem p-Nitrophenylhydrazon auch das von VAN EKENSTEIN und BLANKSMA (Rec. trav. chim. Pays-Bas **24**. 33; C. **1905**. II. 1277) beschriebene *o-Nitrophenylhydrazon des Benzophenons*, das im Gegensatz zu der p-Nitroverb. im k. alkoh. KOH fast unl. ist und sich daher durch dieses Reagens von dem Isomeren trennen läßt. Das o-Nitrophenylhydrazon krystallisiert aus Aceton in roten Nadeln oder Prismen vom F. 165° und löst sich nur wenig in alkoh. KOH mit bräunlichroter Farbe. — *m-Nitro-*

phenylhydrazon des Benzophenons (vgl. VAN EKENSTEIN, BLANKSMA l. c.). Braungelbe Nadeln aus Aceton, F. 138,5°; ll. in Aceton und sd. Bzl., zl. in Ä., weniger l. in A., wird von alkoh. KOH nicht verändert. — Behandelt man Benzophenonphenylhydrazon in absol. Ä. mit Stickstofftetroxyd (vgl. CIUSA, PESTALOZZA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 840; C. 1908. II. 945), so erhält man gleichfalls das o- und p-Nitrophenylhydrazon des Benzophenons neben einem dickfl., rotbraunen Öl. Bei diesem Verf. müssen Ä. und Stickstofftetroxyd hinreichend trocken sein, da sonst Benzoldiazoniumnitrat entsteht. — Bei der Umlagerung des Nitrosamins aus Benzophenon in alkoh. Lsg. entsteht neben dem o- und p-Nitrophenylhydrazon außer viel öligem Prod. das von PURGOTTI beschriebene *2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzophenons*, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$, das auch durch Einw. von konz. HNO_3 auf das o- oder p-Nitrophenylhydrazon des Benzophenons in Aceton gewonnen wird. Die gleiche Verb. entsteht ferner, wenn man bei der Behandlung des Benzophenonphenylhydrazons mit Untersalpetersäure den Ä. abdestilliert, ohne vorher die überschüssige Nitrose zu entfernen, oder wenn man die Umlagerung des Nitrosamins in Bzl. in Ggw. von Amylnitrit ausführt. Orangerote Prismen, F. 231°; zl. in sd. Bzl. u. sd. Chlf., zwl. in Aceton, swl. in A. u. Lg. — *Benzophenon-p-aminophenylhydrazon*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$. Aus Benzophenon-p-nitrophenylhydrazon in Eg. mittels Zinkstaub bei höchstens 20°. Schwach gelbliche Blätter aus Bzl. + PAe., F. 166—167°; ll. in Bzl., weniger l. in Ä., A., Lg. — $C_{19}H_{17}N_3, HCl$. Graue, glänzende Blättchen, F. 215—216°; ll. in A., wl. in k. W.; wird beim Erwärmen mit W. zerlegt. — $(C_{19}H_{18}N_3)_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln. — *Acetylverb.*, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$. Schwach bräunliche Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 204°; ll. in A. u. Bzl. — *Verb.* $C_{29}H_{23}N_5 = (C_6H_5)_2C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$. Aus dem diazotierten Aminohydrazon mittels α-Naphthylamin. Schwarzbraune Drusen mit grünlichem Reflex aus A., F. 203°; wl. in sd. A. mit gelbroter Farbe, die beim Ansäuern mit HCl in Grünblau umschlägt; zl. in Bzl. u. Chlf.; l. in konz. H_2SO_4 mit violettblauer Farbe, die beim Verdünnen mit W. in Carminrot umschlägt. — *Benzalverb.*, $(C_6H_5)_2 \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Aus dem Aminophenylhydrazon und Benzaldehyd. Nadeln aus A., F. 138—139°; ll. in Bzl., Ä., Chlf., weniger l. in sd. A., wird durch sd., verd. H_2SO_4 unter B. von Benzaldehyd gespalten. — *Thioharnstoff*, $C_{26}H_{22}N_4S = (C_6H_5)_2C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Aminophenylhydrazon u. Phenylsenföl in A. Blättchen aus A., F. 180,5°; zwl. in A.

Nitrosamin des Acetophenonphenylhydrazons, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$. Aus Acetophenonphenylhydrazon in Eg. + A. mittels $NaNO_2$ unter Eiskühlung. Gelbliche Nadeln aus Aceton, W. oder Bzl.-PAe., schm. unscharf bei 82° (Zers.), ll. in in Bzl.; Ä. u. Aceton; l. in konz. H_2SO_4 mit rein blauer Farbe, die sofort in Violettblau umschlägt; die LIEBERMANNsche Rk. gibt ein schönes Blau. Zers. sich bei gelindem Erwärmen seiner Lsgg. Färbt sich an der Luft gelbgrün bis grün, in NH_3-Atmosphäre stellt sich die ursprüngliche Farbe wieder ein. Bei der Einw. von Na-Äthylat, sowie bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. wird das Hydrazon zurückgebildet. Überläßt man das Nitrosamin in Bzl.-Lsg. sich selbst, so erhält man das von HYDE beschriebene *p-Nitrophenylhydrazon des Acetophenons*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$. — Um den Einfluß der o-Substitution auf den Eintritt der Nitrosogruppe zu prüfen, haben die Vff. einige substituierte Arylhydrazone von Ketonen auf ihr Verhalten gegen HNO_2 untersucht. Die Nitrosierung scheint zuweilen erschwert, wird aber in keinem Falle verhindert. — *Acetophenonpseudocumylhydrazon*, $C_9H_{11} \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$. Aus Pseudocumylhydrazin und Acetophenon in sd. A. Nadeln aus A., F. 140—141°. — *Nitrosamin.* Aus dem Hydrazon in Eg. + A. mittels $NaNO_2$ bei 15°. Gelbliche Nadeln aus Bzl. + PAe., beginnt bei 50° sich zu bräunen, schm. unscharf gegen 70° (Zers.); zeigt die LIEBERMANNsche Rk.; zerfällt aber schnell unter B. öliger Prodd. — *Acetophenon-o-*

jodphenylhydrazon, $C_6H_4J \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$. Aus salzsaurem o-Jodphenylhydrazin, Acetophenon und Na-Acetat in verd. alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade. Prismen aus A. + Ä., F. 87°; ll. in Bzl., Ä., Chlf., zl. in sd. A. und Eg. — *Nitrosamin.* Aus dem Hydrazon in viel Eg. mittels eines Überschusses an Nitrit. Gelbe Nadeln, färbt sich gegen 72° braun, schm. bei 75° (Zers.); ll. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton; zeigt die LIEBERMANNsche Rk.; bildet bei der Reduktion mit Zinkstaub u. Eg. das Hydrazon zurück. — *Benzophenon-o-anisylhydrazon*, $(C_6H_5)_2C : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Aus Benzophenon und Anisylhydrazin in sd. A. in Ggw. von etwas Essigsäure. Prismen aus A., F. 101°; zl. in Bzl., Aceton und sd. A. Das *Nitrosamin* bildet ein gelbes, flockiges, sich bald harzig zusammenballendes Pulver, das sich wegen seiner Zersetzlichkeit durch Umkrystallisieren schwer reinigen läßt und die LIEBERMANNsche Rk. zeigt. — *Benzophenon-vic.-m-xylylhydrazon*, $(C_6H_5)_2C : N \cdot NH \cdot {}^2C_6H_3(CH_3)_2{}^{1,3}$. Aus Benzophenon und vic.-m-Xylylhydrazin in sd. A Schwach gelbliche Nadeln aus A., F. 111—112°; ll. in Ä. und sd. A., wl. in Bzl. Das *Nitrosamin* wird aus der Reaktionsfl. (Eg.) durch W. als bräunlichgelbe, harzige M. gefällt, deren äth. Lsg. beim Verdunsten ein dickfl. Öl hinterläßt; es gibt die LIEBERMANNsche Rk. und löst sich in konz. H_2SO_4 vorübergehend grünblau. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 317—34. 12/2. [5/1.] Erlangen. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

Walter Friedmann, *Überführung des α-Methylnaphthalins in 1,2-Di-α-naphthyläthan und Picen.* Die Entstehung des Picens im Braunkohlenteer ist wohl auf das intermediäre Auftreten von Naphthalinderivaten zurückzuführen, die bei der Einw. des in den Braun- und Schwelkohlen vorkommenden Schwefels auf das bei der Dest. der Kohlen entstehende Naphthalin, bezw. die hierbei sich bildenden substituierten Naphthaline entstehen. Von diesem Gesichtspunkte aus hat der Vf. die Einw. von Schwefel auf α-Methylnaphthalin untersucht. Im allgemeinen kann der Schwefel auf aromatische KW-stoffe entweder wasserstoffentziehend wirken, ohne selbst in die Molekel einzutreten, oder zugleich mit der Wasserstoffabspaltung in die Molekel eintreten, wobei gewöhnlich Thiophenderivate entstehen. So werden nach Verss. von REHLÄNDER und von DZIEWONSKI bei der Einw. von Schwefel auf Acenaphthen Diperinaphthylenthiophen, $C_{24}H_{12}S$, u. Trinaphthylenbenzol, $(C_{12}H_6)_3$, erhalten. Fluoren gibt beim Erhitzen mit Schwefel Dibiphenylenäthylen, $C_{12}H_8 > C : C < C_{12}H_8$. Beim Erhitzen von Schwefel mit Toluol entstehen nach ARONSTEIN und VAN NICROP Dibenzyl und Stilben neben Thionessal und, wie der Vf. gefunden hat, o-Ditolyl. Bei der Einw. von Schwefel auf α-Methylnaphthalin sind α-Dinaphthylstilben und ein dem Tetraphenylthiophen entsprechendes Tetranaphthylthiophen, sowie Hydrierungsprodd. wie Dinaphthyläthan und gegebenenfalls Picen zu erwarten. Diese Erwartung hat sich zum Teil erfüllt, da *1,2-Di-α-naphthyläthan* als Hauptprod., *α-Dinaphthostilben* und *Picen* als Nebenprodd. erhalten wurden. Ferner ist noch ein Zwischenprod. isoliert worden, durch das der Reaktionsverlauf noch klarer zutage tritt als beim Übergang von Toluol zum Stilben oder o-Ditolyl.

Bei 24-stünd. Erhitzen von 24 g α-Methylnaphthalin mit 3 g Schwefel im Rohr auf 300—310° entsteht eine *Verbindung* $C_{22}H_{16}S_3$, der die nebenstehende Formel zukommen scheint. Silberglänzende Blättchen aus Bzl., F. 298—300°; unl. in A. und Ä., wl. in Bzl., leichter l. in sd. Chlf. — *Pikrat*, $C_{22}H_{16}S_3, 2C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln, F. 240°. — Wahrscheinlich ist die Verb. $C_{22}H_{16}S_3$ die Muttersubstanz für das unten erwähnte α,α-Dinaphthostilben; Verss., diese Annahme experimentell zu prüfen, mußten an Mangel an Material bisher unterbleiben. — Erhitzt man gleiche Mengen α-Methylnaphthalin und Schwefel 3-mal 24 Stdn. im Rohr auf 300°, so erhält man

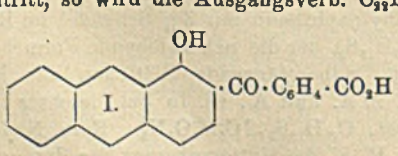
$$S < \begin{matrix} C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot S \\ | \\ C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot S \end{matrix}$$

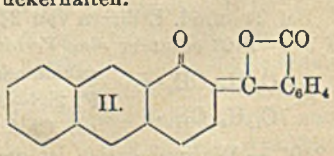
neben unverändertem Ausgangsmaterial das von BAMBERGER und LODTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 54; C. **88**. 286) beschriebene, *12-Di-α-naphthyläthan*, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$, das von ELBS (Journ. f. prakt. Ch. [2] **47**. 56; C. **93**. I. 390) beschriebene *α-Dinaphthostilben*, $C_{10}H_7 \cdot CH : CH \cdot C_{10}H_7$, und das *Picen*, $C_{22}H_{14}$. Man trennt die Verbb., indem man das Rohprod. durch Dest. in 3 Fraktionen zerlegt und unter Verwerfung der ersten, das α-Methylnaphthalin enthaltenden Fraktion die in absol. A., bezw. in A. + PAe. unl. Bestandteile der beiden anderen Fraktionen aus Bzl., bezw. Cumol krystallisiert. — *Pikrat des 1,2-Di-α-naphthyläthans*, $C_{22}H_{18} \cdot 2\,C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Krystalle aus Chlf., F. 205°. — *Pikrat des α-Dinaphthostilbens*, $C_{22}H_{16} \cdot 3\,C_6H_3O_7N_3$. Orangerote bis rote Nadeln, F. 210°. — In den rotbraunen, festen Massen, die sich gegen Ende der Dest. des Braunkohlenteers in den Kühlschlangen absetzen, findet sich Chrysen neben Picen. Ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Körpern konnte bisher nicht festgestellt werden; die Möglichkeit hierfür scheint aber zu bestehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 277—84. 12/2. [23/12.] 1915.)

SCHMIDT.

F. Noto, *1,2-Naphthindandion.* (Druckfehlerberichtigung zu Gazz. chim. ital. **45**. II. 126; C. **1915**. II. 1104.) Die Druckfehler sind schon bei Anfertigung des Ref. bemerkt worden. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 427. 18/11. 1915.) POSNER.

Alfred Schaarschmidt, *Über die Einführung von Säureradikalen in die seitlichen Benzolringe des Anthracens. Darstellung von 1-Oxy-2-anthracoyl-o'-benzoesäure.* (Experimentell zum Teil mitbearbeitet von **A. Reh**.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 833; C. **1915**. I. 1316.) Bei der Einführung von Säureresten in das Anthracenmolekül erhält man infolge der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome des mittleren Benzolringes im Anthracen stets meso-Derivate. Der Vf. hat untersucht, ob es möglich sei, die Reaktionsfähigkeit der meso-Stellungen soweit zu dämpfen, daß auch Säurereste in die beiden seitlichen Benzolringe eintreten können. Hierfür werden zwei Wege eingeschlagen. Dihydroanthracen wird unter sehr milden Bedingungen mit Benzoylchlorid in Ggw. von $AlCl_3$ gekuppelt, in der Erwartung, daß es unter diesen Umständen als eine Art substituiertes o-Xylol reagiert, und der Säurerest in o-Stellung zu den beiden Methylenresten eintritt. Es hat sich aber gezeigt, daß auch hier unter intermediärer Rückbildung des Anthracens der Säurerest vorzugsweise in die meso-Stellung des Anthracens eintritt. Weitere Verss. gehen von dem 1-Oxyanthracen aus; in dieser Verb. scheint, nach bekannten Kondensationsreaktionen zu urteilen, die orientierende Kraft des Hydroxyls weit größer zu sein als die Reaktionsgeschwindigkeit der meso-Wasserstoffatome. In der Tat läßt sich das Oxyanthracen mit Phthalsäureanhydrid in Ggw. von Borsäure zu der *Verb.* $C_{22}H_{14}O_4$ (I.) kuppeln. Bei dem Vers., diese Verb. zu acetylieren und dann den Anthracenrest zu Anthrachinon zu oxydieren, wird aber kein Acetylderivat, sondern die *Verb.* $C_{22}H_{12}O_3$ (II.) erhalten, die auch bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf die Verb. $C_{22}H_{14}O_4$ und ihre Salze entsteht. Verd. man die grüne Lsg. der Verb. $C_{22}H_{12}O_3$ in konz. H_2SO_4 mit W., so daß Erwärmung eintritt, so wird die Ausgangsverb. $C_{22}H_{14}O_4$ zurückerhalten.

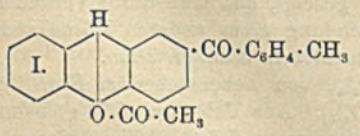


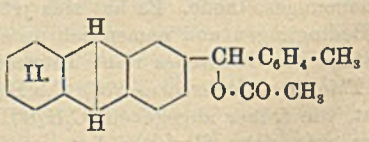


Verb. $C_{22}H_{14}O_4$. Man erhitzt Phthalsäureanhydrid mit Borsäure und 1-Oxyanthracen auf 195—200° und behandelt die gepulverte Schmelze mit W. Bräunlichgelbe Krystalle aus Xylol; gelbe Nadeln aus Eg., F. 221°; l. in konz. H_2SO_4 mit

blauer Farbe, die nach kurzer Zeit infolge B. der Verb. $C_{22}H_{12}O_3$ in Grün umschlägt. — *Ammoniumsalz*, $C_{22}H_{17}O_4N$. Goldglänzende Krystalle aus W.; swl. in k. W. — *Verb.* $C_{22}H_{12}O_3$. Aus der Verb. $C_{22}H_{14}O_4$ beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Na-Acetat und Xylol oder bei der Einw. von konz. H_2SO_4. Braunrote Blättchen, beginnt bei 241° zu sintern, schm. bei 246°; l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe; unl. in NaOH, auch bei Zusatz von Natriumhydrosulfit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 381—85. 12/2. 1916. [29/11. 1915.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Alfred Schaarschmidt und **D. Irineu**, *Über die Reduktionsprodukte der 1- und 2-Benzoylanthrachinone.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 973; C. **1915**. II. 278.) Nach den bisherigen Ergebnissen können die blau bis blauviolett gefärbten Reduktionsprodd. der 1-Benzoylanthrachinone als Anthrachinonpinakone aufgefaßt werden. Durch diese Rk. unterscheiden sich die Benzoyl-1-anthrachinone scharf von den Benzoyl-2-anthrachinonen (vgl. SCHAARSCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 831; C. **1915**. I. 1316). Um weitere Aufklärung über die intensiv gefärbten Reduktionsprodd. der 1-Reihe zu erhalten, haben die Vff. allgemein die Reduktionsprodd. der 1- und 2-Benzoylanthrachinone in saurer und in alkal. Lsg. untersucht. Das bei der Reduktion aus p-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon in saurer Lsg. entstehende Prod. ist bereits früher beschrieben worden. Die zu seiner Spaltung angestellten Verss. haben bisher kein positives Ergebnis geliefert. Die Reduktion des p-Toluyl-2-anthrachinons in schwefelsaurer Lsg. mittels der 2 Atomen H entsprechenden Menge Aluminiumpulver liefert im wesentlichen unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Das bei Anwendung von mehr Reduktionsmittel, 6 Atomen H, erhaltene Reduktionsprod. ist größtenteils in Alkalien mit roter Farbe l. Diese Lsg. wird beim Schütteln mit Luft entfärbt und scheidet einen festen Körper aus. Direkte Krystallisationsverss. haben kein befriedigendes Ergebnis. Nur bei der Krystallisation aus Eg. erhält man in geringer Menge ein schwer l. Nebenprod. vom F. 252°, über dessen Zus. die Analyse keinen Aufschluß gibt. Acetyliert man das noch in der Eg.-Mutterlauge gel. Rohprod. mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat, so entsteht eine bei 154,5° schm. Verb., die in größerer Menge durch direkte Acetylierung des rohen Reduktionsprod. gewonnen wird. In ihm liegt ein *acetyliertes p-Toluyl-2-anthranol* von der Formel I. vor. — Das p-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon bleibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lsg. zum großen Teil unverändert; es wird zwar ein blaues, alkohollösliches Reduktionsprod. erhalten, jedoch läßt sich aus diesem kein einheitlicher Körper gewinnen. Bei der Reduktion des p-Toluyl-2-anthrachinons mittels Zinkstaub und NH_3 entsteht eine ölige M., die offenbar aus einem Gemisch von Reduktionsprodd. besteht. Die Substanz ist in Alkali und alkal. Natriumhydrosulfit unl., demnach ist der Anthrachinonrest bis zum Anthracen reduziert. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Eg. wird das Prod. wl.; es resultiert schließlich ein bei 164—165° schm. Körper, der nach der Analyse ein *Acetylderivat des Anthracyltolylcarbinols* (II.) ist.



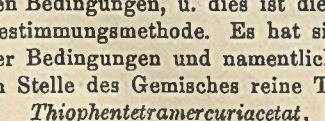


Für das bereits früher beschriebene, aus p-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon in saurer Lsg. erhaltene *Reduktionsprod.* $C_{42}H_{24}O_6Cl_2$ wird eine genaue Darstellungsvorschrift gegeben; die bei der Analyse erhaltenen Werte stimmen mit den früher gefundenen überein. Beim Erhitzen mit 50%ig. H_2SO_4 gibt die Verb. ein glasiges,

rotbraunes Prod., aus dem sich kein einheitlicher Körper gewinnen läßt. Die in der Kalischmelze und in sd. Chinolin aus der Verb. $C_{42}H_{24}O_6Cl_2$ entstehenden Prodd. haben sich bisher gleichfalls nicht identifizieren lassen. — *Acetylderivat des Toluylanthranols* (I.). Man reduziert 6 g p-Toluyl-2-anthrachinon mittels 1,1 g Aluminiumpulver in 200 g konz. H_2SO_4 bei 10—15° und kocht das Reduktionsprod. mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Grünstichig gelbe Krystalle aus Eg., F. 154—154,5°. — Erwärmt man p-Chlorbenzoyl-1-anthrachinon mit Zinkstaub und 20%ig. NH_3 auf 70—80° und zieht den abfiltrierten und getrockneten Zinkstaub mit sd. A. aus, so erhält man eine Lsg., aus der sich beim Erkalten eine kleine Menge p-Chlorbenzoylanthrachinon ausscheidet. Die hiervon abfiltrierte Lsg. gibt beim Einengen ein dunkelblaugrünes, körniges Prod., das sich nach dem Trocknen zu einem dunkelblaugrünen Pulver verreiben läßt und oberhalb 70° schm. Es löst sich in A. mit dunkelgrünblauer (im durchfallenden Licht rötlich) und in Eg. und Toluol mit violetter Farbe. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist blaugrün; beim Verdünnen mit W. fällt ein schmutzig hellblauer Nd.; das Reduktionsprod. zeigt in dieser Hinsicht ein ähnliches Verhalten wie das in saurer Lsg. gewonnene Reduktionsprod. des Chlorbenzoylanthrachinons. Extrahiert man den mit A. ausgekochten Zinkstaub mit Toluol, so erhält man die Hauptmenge des unveränderten p-Chlorbenzoylanthrachinons. — *Acetylderivat des Anthracyltolylcarbinols* (II.). Man erwärmt p-Toluyl-2-anthrachinon mit Zinkstaub und 20%ig. NH_3 auf 70—80°, filtriert den Zinkstaub ab, kocht ihn nach dem Trocknen mit Toluol aus, dampft die Toluollsg. ein u. krystallisiert den Rückstand wiederholt aus sd. Eg. um. Schwach gelbstichige Krystalle aus Eg., F. 164—165°; wl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 386—96. 12/2. 1916. [29/11. 1915.] Berlin. Techn.-chem. Inst. d. Technischen Hochschule.) SCHMIDT.

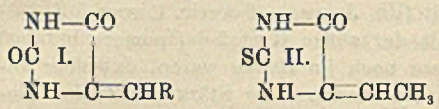
O. Paolini und **B. Silbermann**, *Über die Bestimmung des Thiophens im Benzol.* PAOLINI hat früher (Gazz. chim. ital. **37**. I. 58; C. **1907**. II. 358) gefunden, daß die bei der Einw. von gesättigter wss. Mercuriacetatlsg. auf Thiophen entstehende Verb. nicht die von DIMROTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 758; C. **99**. I. 936) angenommene Zus. $C_4H_2S(HgOCO \cdot CH_3)HgOH$ hat, sondern ein *Thiophentetramercuriacetat* von der Zus. $C_4H_4S(HgOCOCH_3)_4$ ist. Er hatte vermutet, daß die auf B. dieser Verb. gegründete Best. des Thiophens deshalb zu niedrige Werte liefert, weil der nebenbei entstehende Sauerstoff einen Teil des Thiophens oxydiert. Die Vff. haben diese Unters. jetzt wieder aufgenommen. Sie versuchten zunächst, das Tetramercuriacetat in ein *Tetrajodthiophen* überzuführen. Dies gelang, doch entstand bei der betr. Rk. ein Gemisch von 70% Dijodthiophen und 30% Tetrajodthiophen. Die Vff. schließen daraus, daß schon der mit Mercuriacetat erhaltene Nd. ein Gemisch von Di- u. Tetramercuriacetat des Thiophens darstellt, und daß diese Verbb. Derivate des Thiophens mit unveränderten Doppelbindungen, nicht des Tetrahydrothiophens, sind. Die Zus. des Nd. wechselt wahrscheinlich je nach den Bedingungen, u. dies ist die Ursache der unsicheren Ergebnisse der genannten Bestimmungsmethode. Es hat sich jetzt aber gezeigt, daß man durch Veränderung der Bedingungen und namentlich unter Anwendung eines anderen Lösungsmittels an Stelle des Gemisches reine Tetramercuriacetatverb. erhalten kann.

Thiophentetramercuriacetat, $C_4S(HgC_2H_3O_2)_4$, von nebenstehender Konstitution [nicht, wie früher angegeben, $C_4H_4S(HgC_2H_3O_2)_4$]. Aus Thiophen (0,84 g) beim Erhitzen mit einer filtrierten Lsg. von Quecksilberoxyd (9,5 g) in Eg. (15 ccm) auf dem Wasserbade. Weißer Nd., unl. in fast allen Lösungsmitteln, l. in 5 ca. Tln. h. Eg. Läßt sich nach der früher angegebenen Methode in Thiophentetramercurichlorid überführen. — *Tetrajodthiophen*, C_4J_4S. Aus Thiophen-



tetramercurichlorid beim Schütteln mit k. Jod-Jodkaliumlsg. Krystallinisches Pulver aus Tetrachlorkohlenstoff, F. 198°. Geruch- und geschmacklos, wl. in CCl_4, ll. in CS_2, unl. in allen anderen Lösungsmitteln. — Best. des *Thiophens* im Bzl. Etwas mehr als die nötige Menge Quecksilberoxyd wird im doppelten Gewicht Eg. gelöst. Nach dem Erkalten wird das thiophenhaltige Bzl. zugesetzt und $^1/_4$ Stde. am Rückflußkühler gekocht. Der Nd. wird nach dem Erkalten mit Ä. gewaschen und bei 100° getrocknet. (Gazz. chim. ital. **45**. II. 385—90. 18/11. [3/8.] 1915. Rom. Pharmazeut.-chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Ben. H. Nicolet, *Die Kondensation von Aldehyddiacetaten und Phenylhydrazonen mit 2-Thiohydantoin.* WHEELER und HOFFMANN (Amer. Chem. Journ. **45**. 368; C. **1910**. II. 798) fanden, daß bei der Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Hydantoin in kochendem Eg. in Ggw. von Na-Acetat Verbb. des Typus I. gebildet werden. Die Rk. ist auf 2-Thiohydantoin und Derivate desselben ausgedehnt. Durch Reduktion sind Benzyl-, bezw. substituierte Benzylderivate erhalten, die bei der Hydrolyse Phenylalanin oder Derivate desselben ergeben. Benzaldiacetat gibt mit 2-Thiohydantoin in Eg. in Ggw. von Na-Acetat *2-Thio-4-benzalhydantoin*, F. 285° (WHEELER, NICOLET und JOHNSON, LIEBIGS Ann. **46**. 470; C. **1912**. I. 406). Die gleiche Verb. resultiert durch Einw. von Benzalphenylhydrazon auf *2-Thiohydantoin*. — *2-Thio-4-äthylidenhydantoin*, $C_5H_6ON_2S$ = II. B. aus 3 g 2-Thiohydantoin u. Acetaldehydphenylhydrazon durch 2-stünd. Kochen in Eg. bei Ggw. von Na-Acetat. Aus A., in welchem es h. ll., k. wl. ist, unscharf bei 253°, swl. in W. Gelbbraunes Krystallpulver. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2753—54. Dezember. [14/10.] 1915. Univ. of Pittsburgh. MELLON Institute of Industrial Research.) STEINHORST.



Mario Betti und **Remo Pacini**, *Isomere Phenylmethylisoxazolcarbonsäuren.* BETTI u. ALESSANDRI haben vor kurzem (Gazz. chim. ital. **45**. I. 462; C. **1915**. II. 663) einerseits durch Oxydation von Benzalmethylisoxazolon, andererseits aus Benzoylacetessigester mit Hydroxylamin, zwei *α-Phenyl-γ-methylisoxazolcarbonsäuren* erhalten, deren Isomerie damals nicht aufgeklärt werden konnte. Die Unters. von BETTI und BERLINGOZZI (Gazz. chim. ital. **45**. II. 151; C. **1915**. II. 1106) hat inzwischen gezeigt, daß auch die *Diphenylisoxazolcarbonsäure*, bei der infolge der Gleichheit der Substituenten Stellungsisomerie ausgeschlossen ist, in zwei isomeren Formen auftritt. Die vorliegende Unters. zeigt nun, daß die beiden SS. vom F. 157, bezw. 189° in der Tat beide die Struktur einer α-Phenyl-γ-methylisoxazolcarbonsäure besitzen, u. daß ihre Isomerie derjenigen der Diphenylisoxazolcarbonsäure vollkommen analog ist. Es wurde gefunden, daß das bei der Oxydation von Benzalmethylisoxazolon entstehende α-Phenyl-γ-methylisoxazolcarbonsäureamid bei der Verseifung nicht nur, wie früher angegeben wurde, die S. vom F. 157°, sondern auch die isomere S. vom F. 189° liefert, je nachdem verd. oder konz. Alkali verwendet wird. Der aus Benzoylacetessigester mit Hydroxylamin entstehende Ester liefert dagegen bei der Verseifung unter verschiedenen Bedingungen immer nur die S. vom F. 189°. Die Salze der beiden isomeren SS. zeigen deutliche Verschiedenheiten. Die Art der Isomerie soll später näher untersucht werden.

α-Phenyl-γ-methylisoxazolcarbonsäureamid (l. c.) liefert bei der Verseifung mit 33%ig. Alkali nebeneinander die beiden folgenden isomeren SS.: *α-Phenyl-γ-methylisoxazolcarbonsäure vom F. 189°*, $C_{11}H_9O_5N$, swl. in h. W., löst sich bei langem Kochen mit W. Prismatische Nadeln aus W., zll. in h. Eg., wl. in Bzl. Prismen aus A., F. 189°. — $AgC_{11}H_{10}O_4N$. Weißer, flockiger Nd. — *α-Phenyl-γ-*

methylisoxazolcarbonsäure vom F. 157°, $C_{11}H_9O_3N$. Entsteht aus dem Amid am besten durch Verseifung mit 1%ig. Alkali, zll. in h. W., A., Bzl. und Eg. — $AgC_{11}H_{10}O_4N$. Weißer Nd. Die S. vom F. 189° gibt mit Ag-, Cu-, Hg-, Pb- und Fe^{III}-Salzen wl. Ndd. Die S. vom F. 157° gibt mit Ag-, Ca-, Ba-, Cu-, Pb-, Fe^{III}-, Co- und Ni-Salzen schwerl. Salze. Das Cu-Salz ersterer S. ist hellblau, das der letzteren schwefelgelb. Aus Benzoylacetessigester u. Hydroxylamin entsteht neben dem Ester der α-Phenyl-γ-methylisoxazolcarbonsäure auch *Phenylisoxazolon*, $C_9H_7O_2N$. Citronengelbe Prismen aus A., F. 152°. (Gazz. chim. ital. 45. II. 377 bis 384. 18/11. [4/7.] 1915. Siena. Inst. f. pharmazeut. Chemie und Toxikologie der Univ.) POSNER.

Physiologische Chemie.

Heinrich Hasselbring und **Lon A. Hawkins**, *Kohlenhydratumwandlung in süßen Kartoffeln.* In einer früheren Arbeit (Vff. Journal of Agric. Research 3. 331) war gezeigt worden, daß der Zuckergehalt der süßen Kartoffel (Ipomoea batatas) verhältnismäßig niedrig blieb, solange diese noch im Boden waren, daß aber unmittelbar nach dem Einernten eine starke Umwandlung der Stärke in Zucker einsetzte. Es wurde festgestellt, daß diese Umwandlung nicht besonders durch die Temp. beeinflußt wurde, vielmehr von inneren Umständen abzuhängen schien. Es wurde gemutmaßt, daß diese Umwandlung möglicherweise mit dem Aufhören der Tätigkeit der Blätter zusammenhing. Da diese zunächst einsetzende Umwandlung nur ein Teil der Kohlenhydratumwandlung der süßen Kartoffel zu sein schien, die nur unter gewissen Bedingungen eintrat und sich von den folgenden Änderungen in einigen Beziehungen unterschied, sollte dieser Vorgang eingehender auf seine Art hin durch bei verschiedenen Tempp. (30, 15,5 u. 5°) angestellte Verss. erforscht werden.

Die Verss., deren Anstellung genau beschrieben wird, wurden derart ausgeführt, daß sie einen Vergleich ermöglichten zwischen der Kohlenhydratumwandlung während eines Zeitraumes von 10 oder 12 Tagen unmittelbar nach dem Ausgraben der süßen Kartoffeln mit den Umwandlungen, die in einem zweiten, anschließenden Zeitraume gleicher Länge eintraten. Die Unters. geschah nach den früher (l. c.) angegebenen Verff. Nach den Ergebnissen der Verss. scheint die Kohlenhydratumwandlung in gelagerten süßen Kartoffeln derart vorzugehen, daß Stärke zunächst in reduzierenden Zucker übergeht, und daß sich aus diesem Rohrzucker bildet. Der Umfang dieser Umwandlungen entspricht im allgemeinen der VAN'T HOFFschen Temperaturregel für chemische Rkk.; bei hohen Tempp. geschieht die Umwandlung zunächst schnell, wird aber bald langsamer und nähert sich einem Endpunkte; bei niederen Tempp. sind die Umwandlungen langsamer, und der Endpunkt hat sich so weit verändert, daß eine größere Anreicherung an Zucker eintreten kann. Die Umwandlungen finden stetig statt. In der wachsenden süßen Kartoffel bleibt die Anreicherung an Zucker vergleichsweise gering. Die bedeutende Umwandlung der Stärke in Zucker scheint durch die Tätigkeit der Stengel gehindert zu werden; wenn diese vernichtet werden, und der Zustrom der Nährstoffe zu den Knollen somit abgeschnitten ist, beginnt die für die gelagerten süßen Kartoffeln eigenartige Kohlenhydratumwandlung, selbst wenn die Knollen im Boden bleiben. (Journal of Agricultural Research 5. 543—60. 27/12. 1915. Washington. Dep. of Agriculture. Bureau of Plant Industry.) RÜHLE.

Peter Rona und **Arvo Ylppö**, *Über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die O_2-Dissoziationskurve des Hämoglobins.* Als Hämoglobinlsg. dienten Blutkörper vom Hunde, zweimal mit physiologischer NaCl-Lsg. gewaschen, dann

scharf abzentrifugiert und mit dest. W. lackfarben gemacht, als S. n.-Essigsäure. Die Verss. wurden in der LOEWY-ZUNTZschen Schüttelbirne mit Gasgemischen von 1—15% O_2 bei 38° angestellt.

Erhöhung der Acidität erniedrigt den Verlauf der Dissoziationskonstante des O_2, das Bindungsvermögen des Hämoglobins nimmt mit steigender Acidität ab. In konzentrierteren Hämoglobinlsgg. entstehen bei stärkeren Aciditäten (ca. $p_H = 6$) Eiweißfällungen, die weitere Beststt. unmöglich machen; dies ließ sich durch passendes Verdünnen mit dest. W. vermeiden, so daß bis zu $p_H =$ ca. 5,5 noch kein Nd. entstand. Dabei ergab sich nun Wiederansteigen der Dissoziationskurve. Vff. halten eine Erklärung dieser Erscheinung durch B. von Molekülaggregaten, entsprechend den Anschauungen von BARCROFT u. HILL, für möglich: Man kann sich vorstellen, daß sich die Hämoglobinmoleküle bei geringerer Zufuhr von S. zusammenballen, wobei eine unsichtbare Fällung entsteht, die insgesamt weniger O_2 aufnehmen kann als die freien Einzelmoleküle; steigert man die Acidität weiter, so lösen sich die Molekülaggregate nochmals auf, und die Kurve fängt wieder an zu steigen. (Verhandlungen der Physiolog. Gesellschaft zu Berlin **40**. I. 1—2. [5/2.* 1915].) SPIEGEL.

Seizaburo Okada, *Über die Reaktion der Galle.* (Vgl. Journ. of Physiol. **49**. 457; C. **1915**. II. 1113.) Die Wasserstoffionenkonzentration der aus der Gallenblase entnommenen Galle verschiedener Tiere (Hunde, Ochsen, Katze, Schaf) variiert zwischen $4{,}7 \times 10^{-6}$ und $3{,}4 \times 10^{-8}$. Die Rk. der Galle ist demnach sauer, neutral oder alkalisch. Die Verschiedenheit der Gallenreaktion steht in Zusammenhang mit dem Ernährungszustand der Tiere, im Hungerzustand ist die Rk. saurer als nach der Fütterung. Die Rk. der Galle in der Leber ist schwach alkalisch, H-Ionenkonzentration $1{,}5 \times 10^{-8}$ bei 23°. Während der Verdauung ist die Rk. der Galle in der Leber ungefähr dieselbe wie die des Pankreas- und Darmsaftes und entspricht dem Optimum für die Wrkg. von Pankreas- und Darmsaft, bezw. Trypsin, Pankreaslipase und Erepsin. (Journ. of Physiol. **50**. 114—18. 24/12. 1915. London. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

W. M. Bayliss, *Untersuchungen über die Natur der Fermentreaktion. IV. Die Wirkung unlöslicher Fermente.* (III. s. Journ. of Physiol. **46**. 236; C. **1913**. II. 974.) Zur Bestätigung der Theorie, daß die Fermentreaktionen sich an der Grenze zwischen dem ungel. oder kolloidal gel. Ferment und dem l. Substrat abspielen, wurde die Aktivität verschiedener Fermente in Fll. untersucht, in welchen das Ferment völlig unl., das Substrat l. war. *Urease* aus Sojabohnen, unl. in 80—90%ig. A., spaltete in dieser Suspensionsflüssigkeit je nach den Mengenverhältnissen 1,8 bis 37% des zugesetzten Harnstoffs. Die unvollständige Spaltung erklärt sich 1. durch die geringe Konzentration des W., 2. durch die Kleinheit der aktiven Oberfläche, 3. durch die geringere Oberflächenspannung in alkoh. Suspension. *Lipase* aus Ricinussamen erwies sich nur in äußerst geringer Menge kolloidal l. in W., ihre Aktivität gegenüber Äthylbutyrat in diesem Lösungsmittel beruht also auf einer Oberflächenwrkg. *Emulsin* spaltete β-Methylglucosid in 90%ig. A. und *Lactose* in 70%ig. A. Acetongetrocknete Hefe — *Zymin* — bewirkte in 80%ig. A., in dem sie unl. ist, nach 6 Tagen fast völlige Inversion. *Trypsin* spaltete Gliadin in 80%ig. A., desgleichen *Pepsin*; die beiden Fermente sind in diesem Lösungsmittel etwas l., die Filtrate sind jedoch bedeutend weniger wirksam als die Suspensionen. *Autolyse* von Geweben erfolgt in alkoh. Lsgg. unterhalb 90% (WELLS und CALDWELL, Journ. of Biol. Chem. **18**. 157; C. **1914**. II. 650). *Papain* hydrolysiert Gliadin in 70- und 80%ig. A., *Peroxydase* aus Meerrettich l. in 66%ig. A., unl. in 75%ig. A., war in letzterem Lösungsmittel wirksam gegenüber Guajacon-

säure + H_2O_2, *Blutkatalase* zersetzte H_2O_2 in 90%ig. A., *Platinasbest* wirkte in 90%ig. A. sowohl als Katalase, wie als Peroxydase. (Journ. of Physiol. **50**. 85—94. 24/12. 1915. London. Physiol. Inst. Univ. College.) GUGGENHEIM.

William N. Berg, *Biochemischer Vergleich zwischen reifem Rindfleisch und unreifem Kalbfleisch.* Unter letzterem wird Kalbfleisch verstanden, das 3 Wochen oder weniger alt ist. Es sollte festgestellt werden, ob solches Kalbfleisch geeignet ist, zur menschlichen Nahrung zu dienen oder nicht. Es ist in mehreren Arbeiten über Ernährungsfragen behauptet worden, daß solches Fleisch dazu ungeeignet wäre, es scheint aber, daß diese Annahme nicht durch Verss. begründet ist. Die Unterss. des Vfs., die sich auf die eingehende chemische Analyse des verwandten Fleisches, auf künstliche Verdauungsverss. und auf Fütterungsverss. an Katzen erstrecken, ergeben, daß unreifes Kalbfleisch bei geeigneter Zubereitung geeignet für die menschliche Ernährung ist, besonders, wenn sein Mangel an Fett und möglicherweise auch an kleinen Mengen nicht näher bestimmter Bestandteile bei der üblichen gemischten Kost ausgeglichen wird. (Journal of Agricultural Research **5**. 667—711. 10/1. Pathological Division. Bureau of Animal Industry.) RÜHLE.

H. Steenbock, *Harnabsonderung und Milchergiebigkeit.* Es wurden Verss. an Ziegen mit harntreibenden Mitteln (Na-Acetat, Na-Citrat, Theocin [Methylpurin], Harnstoff und NaCl) angestellt. Von diesen gab nur *Harnstoff* verwertbare Ergebnisse; bei Gaben daran von 30—50 g täglich wurde eine vorübergehende Abnahme der Milchmenge infolge vermehrter Harnabsonderung beobachtet. Bei wiederholten Gaben von Harnstoff wurde durch vermehrte Wasseraufnahme die vermehrte Harnabsonderung aufgewogen, und die Milchmenge erreichte wieder ihren normalen Wert. NaCl kann trotz seiner harntreibenden Eigenschaften die Milchmenge nicht herabsetzen infolge des starken Durstes, den es gleichzeitig verursacht. Mit der durch ein harntreibendes Mittel verursachten Verminderung der Milchergiebigkeit findet, hauptsächlich infolge Zunahme des Fettgehaltes, eine Vermehrung der Milchtrockensubstanz statt. Die Milchdrüsen nehmen den verabreichten Harnstoff nicht auf u. scheiden diesen infolgedessen auch nicht in der Milch aus. — In welchem Zusammenhange Milchergiebigkeit und Harnabscheidung bei Verfütterung von Alfalfaheu (Medicago sativa) stehen, ist nicht aufgeklärt. Welches Mittel auch die hierbei beobachtete harntreibende Wrkg. verursachen mag, seine Wirksamkeit ist jedenfalls verschieden von der des Harnstoffs und NaCl. (Vgl. HART, HUMPHREY, WILLAMAN und LAMB, Journ. of Biol. Chem. **19**. 127; C. **1915**. I. 800). (Journal of Agric. Research **5**. 561—68. 27/12. 1915. Wisconsin. Agric. Exp. Stat. of the University.) RÜHLE.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen.* 24. Mitteilung: **Gustav Ebnöther**, *Fortgesetzte Beiträge zur Lehre von der Funktion der Milz. Das Zusammenwirken von Leber und Milz.* Die Hauptergebnisse dieser Unterss. sind bereits von ASHER und EBNÖTHER (Zentralblatt f. Physiol. **30**. 61; C. **1915**. II. 547) mitgeteilt. Nachzutragen ist: Gel. Hämoglobin wird durch Milzextrakt in physiologischer NaCl-Lsg. für sich in geringfügiger Weise abgebaut, durch Leberextrakt allein etwas stärker. Die Substanz der Milz, welche die Verstärkung dieser Funktion des Leberextraktes bewirkt, ist kein Lipoid, die wirksame Substanz des Leberextraktes keine Gallensäure. Die hämolysierende Substanz der Leber und die Hämolyse verstärkende der Milz sind wahrscheinlich Eiweißkörper oder Fermente, die durch Aceton oder Ä. geschädigt werden. (Biochem. Ztschr. **72**. 416—55. 20/1. 1916. [23/12. 1915].) SPIEGEL.

A. Loewy und **v. d. Heide**, *Über die Verdaulichkeit der Pilze.* Pilze sind in der Form, in der sie gewöhnlich genossen werden, trotz des reichlichen Gehaltes an organischen u. besonders an N-haltigen Bestandteilen ein verhältnismäßig wenig wertvolles Nahrungsmittel, weil nach allgemeiner Annahme ihr Nährstoffinhalt schlecht ausgenutzt wird. Vff. prüften in sorgfältig durchgeführten Ausnutzungsverss. an Steinpilzen, ob durch feine Vermahlung die Ausnutzbarkeit des N verbessert werden könnte. Dies ist nur in ganz unbedeutendem Maße der Fall. Wenn man übrigens von dem N der Pilze die auch bei künstlicher Verdauung unverdauliche Menge (Chitin u. ähnliche Verbb.) in Abzug bringt, so geht aus den Verss. hervor, daß die resorbierbare Menge gar nicht besonders schlecht ausgenutzt wird. Die Ausnutzung dieses Anteils ergab sich bei lediglich in der gewöhnlichen Weise zerkleinerten Pilzen zu 81, bei fein gemahlenen zu 85%. (Verhandlungen d. Physiolog. Gesellschaft zu Berlin **40.** II. 19—24. [1915].) SPIEGEL.

Julius Stoklasa, *Ist das Kaliumion an der Eiweißsynthese in der Pflanzenzelle beteiligt?* Die Bedeutung des $K^{\cdot}$ bei der Dynamik der CO_2-Assimilation hat Vf. früher (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **15.** 711; C. **1912.** II. 1307) eingehend klargelegt. Neuerdings hat ihm TH. WEEVERS (Rec. d. trav. bot. Neerland. **8.** 289) auch großen Einfluß auf die Eiweißsynthese in der Pflanze zugeschrieben, ohne jenen Einfluß zu berücksichtigen. Vf. prüft jetzt das Verhalten des Eiweißaufbaues mit und ohne Einw. des Lichtes und unter Einfluß verschiedener Kohlenhydrate und die Einw. des $K^{\cdot}$ dabei. Daß der Aufbau auch ohne Licht erfolgen kann, zeigt sich am besten bei Züchtung von Bakterien in einem Nährmedium, wo verschiedenartige abbaufähige Kohlenhydrate und organische SS. vorhanden sind, bei Ggw. von Nitration und allen anderen anorganischen Nährstoffen. Aus den mit **Eugen Vitek** ausgeführten Verss. ergibt sich, daß hier N_2O_3 durch Reduktion des Nitrats entsteht, und zwar durch den H in statu nascendi, dessen B. neben CO_2 der Zers. der Kohlenhydrate oder organischen SS. durch Atmungsenzyme zuzuschreiben ist. N_2O_3 wurde weiter zu NH_3 reduziert, dieses mit C-Ketten zu N-haltigen Substanzen zusammengefügt, die dann wahrscheinlich Aminosäuren ergeben, aus denen sich durch formierende Kondensationen bei Ggw. von S und P Eiweißstoffe gebildet haben. Von den Kohlenhydraten vermochten Glucose, Fructose, Galaktose, Xylose und Arabinose, von SS. Milchsäure, Valeriansäure und Bernsteinsäure bei allen untersuchten Bakterienarten (Ammonisations- und Denitrifikationsbakterien) zur B. von organischem N aus HNO_3 beizutragen. Die Reinasche der Bakterien bestand fast ausschließlich aus P und K, deren Unentbehrlichkeit daraus gefolgert wird. Wurden die Verss. in Abwesenheit von K wiederholt, so entwickelten sich die Bakterien sehr mangelhaft; die Rkk. auf N_2O_3 und NH_3 waren sehr schwach, und Eiweißsynthese erfolgte nicht. Dieser Einfluß des K (und des P) macht sich auch bei den Atmungsprozessen geltend, die bei den Bakterien weit energischer sind als selbst bei der Zuckerrübenwurzel.

Zur Unters. der Eiweißbildung in höheren Pflanzen wurde die Zuckerrübe benutzt. Das Ergebnis der zahlreichen, unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Verss. wird in folgendem zusammengefaßt: In CO_2-freier Atmosphäre unter Einw. der Sonnenenergie, bei Ggw. von C-Quellen in Form von Glucose, Fructose oder Saccharose erfolgt die B. des Eiweißmoleküls bei An- und Abwesenheit von $K^{\cdot}$. Das gleiche ist bei großem Vorrat von plastischen organischen Verbb. in der Pflanzenzelle unter Einw. der Sonnenenergie der Fall; ohne Anwesenheit von Licht aber erfolgt der Aufbau nur, wenn $K^{\cdot}$ zugegen ist, das dann den nötigen Abbau der Kohlenhydrate durch die Atmungsenzyme ermöglicht. (Biochem. Ztschr. **73.** 107—60. 17/2. 1916. [16/11. 1915.] Prag. Chem.-physiolog. Vers.-Station an der K. K. böhm. Techn. Hochschule.) SPIEGEL.

F. H. Scott, *Die Wirkung isotonischer Ringerlösung auf Blutkörperchen.* Verdünnung des Blutes mit isotonischer Ringer- oder Salzlsg. bedingt eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Blutkörperchen und Serum, derart, daß N-haltige Substanzen (Eiweiß, Aminosäuren, Harnstoff) aus den Blutkörperchen in das Serum diffundieren. Der nach KJELDAHL ermittelte N-Gehalt adäquater Serumproben ist daher in verd. Blut größer als in unverd. Das aus den Blutkörperchen austretende Eiweiß wird durch Zugabe eines gleichen Volumens gesättigter Na_2SO_4-Lsg. bei 35° nicht gefällt, wohl aber durch Trichloressigsäure. (Journ. of Physiol. **50**. 128 bis 139. 24/12. 1915. London. Physiol. Lab. d. Univ. u. Minneapolis. Univ. v. Minnesota.) GUGGENHEIM.

Emil Lenk, *Die Bedeutung der Elektrolyte für Quellungsprozesse. A. Die Wirkungen der einzelnen Elektrolyte.* Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, zuerst den Zusammenhang zwischen Konzentrationen einzelner Salzlösungen und der Lebensdauer von Wassertieren zu untersuchen, um dann zu Salzkombinationen überzugehen. Parallel damit gehen Verss. über die Abhängigkeit des Kolloidzustandes von den gleichen Faktoren. So soll einerseits der Zusammenhang zwischen antagonistischen Ionenwirkungen und Kolloidvorgängen ermittelt und andererseits festgestellt werden, ob die Giftwirkung von Salzlösungen mit einer Änderung des Quellungszustandes etwas zu tun hat. Als Kolloide dienten Gelatine von 20% und Samen von Phaseolus vulgaris, als Süßwassertiere Pfrillen aus dem Lunzer See.

Die Quellung einer teilweise gequollenen Gelatineplatte ist von der Konzentration der Salzlösung abhängig. Dabei kann man unter den Salzen 2 Gruppen unterscheiden. Bei der einen, wie NaCl und NaCNS, erhöht sich die Quellung mit zunehmender Konzentration, während bei der zweiten, z. B. Na_2SO_4, bei mittleren Konzentrationen ein Optimum der Quellung besteht. Das Na-Acetat bildet einen Übergang zwischen beiden Gruppen Zur ersten Gruppe scheinen die Salze einbasischer, zur zweiten diejenigen mehrbasischer SS. zu gehören; doch lassen sich die Chloride der Schwermetalle in die erste nicht einreihen, da hier die Quellung in verd. Lsgg. höher ist als in konz.; bei $FeCl_3$ hängt sie mit dessen hydrolytischer Dissoziation zusammen. — Die Kationen scheinen sich außer Li so zu reihen, daß die zweiwertigen die Quellung mehr fördern, als die einwertigen; bei niedrigen Konzentrationen gleichen sich die Unterschiede fast vollkommen aus. Für die Anionen gilt die HOFMEISTERsche Reihe für konz. Lsgg. ($m/1$). Mit wachsender Verdünnung aber verändert sie sich, so daß sie bei $m/400$ gerade umgekehrt ist: $SO_4 > CH_3COO > SCN > Cl$.

Die Quellung der Bohnensamen erfolgte in so unregelmäßiger Weise, daß sich Beziehungen zu Konzentrationsunterschieden nicht feststellen ließen. Die Kurve der W.-Aufnahme ist noch komplizierter als beim tierischen Muskel (v. FÜRTH und LENK, Biochem. Ztschr. **33**. 341; C. **1911**. II. 715), indem zwar auch auf das Stadium der Aufnahme von W. ein solches der Abgabe folgt, diesem aber bei hinreichender Dauer des Vers. wieder eines geringer Aufnahme. Parallelgehende Keimungsverss. ergaben, daß, sobald der Maximalpunkt der Quellungskurve überschritten war, die Keimfähigkeit der Bohne aufhörte, dieser Punkt also als „Todespunkt" der Bohne bezeichnet werden könnte. Sowohl tierische wie pflanzliche Gewebe können nur so lange als lebend bezeichnet werden, als sie im Quellungsmedium (W.) an Gewicht zunehmen.

Bei den Verss. mit Fischen ist als „Lebensdauer" die Zeit genommen, zu der in dem einzelnen Aquarium über die Hälfte der Fische starben. Für die Kationen der benutzten Salze ergab sich in der Giftigkeit ungefähr die gleiche Reihenfolge wie für die Quellung von Gelatine. Nur K rangierte höher, was offen-

bar durch seine Wrkg. als Herzgift zu erklären ist. Besonders hingewiesen wird auf die Tatsache, daß die Fische in destilliertem W. und trotz Nichtfütterung wochenlang lebten und sich überaus wohl befanden. (Biochem. Ztschr. **73**. 15—57. 17/2. 1916. [4/10. 1915.] Lunz [Niederösterreich]. Biolog. Vers.-Station. — Darmstadt. Großherzogl. Techn. Hochschule.) SPIEGEL.

Emil Lenk, *Die Bedeutung der Elektrolyte für Quellungsprozesse. B. Elektrolytkombinationen.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Material der Unterss. war das gleiche wie bei A. Die Verss. mit Bohnen lieferten auch hier keine vergleichbaren Ergebnisse. — Die Quellung der Gelatine verläuft in den kombinierten Lsgg. anders als in Lsgg. der einzelnen Elektrolyte. Wird der eine in einer Konzentration verwendet, in der starke Quellung erfolgt, der andere in einer solchen, die schwache Quellung bedingt, so verläuft die Quellungskurve der Kombination in der Mitte zwischen den Kurven für die einzelnen Salze; nur bei sehr großer Konzentration des einen Salzes erleidet diese Regel eine Ausnahme. Werden zwei Salze in Konzentrationen kombiniert, in denen sie, einzeln verwendet, gleiche Quellung hervorrufen, so ist auch die Quellung in der kombinierten Lsg. ebenso hoch wie in jedem einzelnen. Sind aber beide Salze in großen Konzentrationen anwesend, so ist die Quellung in der kombinierten Lsg. höher als in den Lsgg. der einzelnen Salze, wenn sie auch in diesen sehr groß ist; sonst liegt auch hier die kombinierte Kurve in der Mitte zwischen den Einzelkurven. In den kombinierten Lsgg. von $m/1000$ $HgCl_2$ u. $CaCl_2$ ($m/5$—$m/1000$) quillt die Gelatine so, als ob $HgCl_2$ nicht da wäre (B. eines komplexen Salzes).

Bei den Fischen wird die Toxizität eines Salzes durch ein anderes gleichfalls in verschiedener Art beeinflußt. Die Kombination kann entweder toxischer oder weniger toxisch wirken als die Lsg. der einzelnen Salze. Die Beeinflussung kann so weit gehen, daß die Giftwrkg. des toxischen Salzes völlig aufgehoben wird. Die optimale Entgiftungskonzentration eines Salzes ist bei den verschiedenen Salzpaaren verschieden. Dabei ergab sich vielfach sehr auffallende Parallelität mit den Ergebnissen der Gelatineverss. Es soll nicht behauptet werden, daß alle bislang an Wassertieren, Pflanzen usw. beobachteten Eigenschaften der Elektrolytlsgg. und der Kombinationen nur mit einer Beeinflussung der Quellung der Biokolloide in Zusammenhang zu bringen sind, aber die Tatsache ist unverkennbar, daß Lebensdauer und Lösungszustand der Biokolloide in irgend einer Weise voneinander abhängen. Die chemischen Eigenschaften der Salze scheinen nicht von großer Bedeutung zu sein, dürfen aber nicht außer acht gelassen werden. — Zum Schlusse werden die bisher aufgestellten Theorien der Salzwrkg. zusammengestellt, geordnet nach physikalischen, chemischen u. kolloidchemischen. (Biochem. Ztschr. **73**. 58—106. 17/2. 1916. [4/10. 1915]. Lunz [Niederösterreich]. Biolog. Vers. Stat. — Darmstadt. Großherzogl. Techn. Hochschule.) SPIEGEL.

E. P. Cathcart und G. H. Clark, *Die Wirkung von Bariumchlorid auf das Gefäßsystem. Ein Beitrag zum Studium der antagonistischen Wirkung von Nicotin und Curare.* (Vgl. Journ. of Physiol. **49**. 301; C. **1915**. II. 669.) Der Antagonismus zwischen Nicotin und Curare, den LANGLEY (Journ. of Physiol. **39**. 235; C. **1909**. II. 1934) am Skelettmuskel festgestellt hatte, besteht auch an der Muskulatur des Gefäßsystems. Es konnte nämlich in Blutdruckverss. an dekapitierten Kaninchen gezeigt werden, daß die Blutdrucksteigerung nach intravenöser Infusion einer 0,5%ig. $BaCl_2$-Lsg. ausblieb, wenn vorher 1 ccm einer 1%ig. Nicotinlsg. injiziert wurde, daß sie aber nach 0,0054 g Curare wieder auftrat. Da Curare, wie auch Nicotin nach LANGLEY sich nicht direkt mit der kontraktilen Muskelsubstanz, sondern mit einer besonderen Rezeptivsubstanz verbinden, ist es wahrscheinlich, daß auch

$BaCl_2$ an derselben Stelle angreift. Apokodein, welches die Adrenalinwrkg. aufhebt, verhindert die Blutdrucksteigerung durch $BaCl_2$ nicht. Da sich ferner Adrenalin im Gegensatz zu $BaCl_2$ nach Nicotininjektion wirksam erweist, so darf geschlossen werden, daß Adrenalin und $BaCl_2$ verschiedene Angriffspunkte besitzen. (Journ. of Physiol. **50**. 119—27. 24/12. 1915. Glasgow. Physiol. u. Pharmakol. Lab.) GUGGENHEIM.

W. Denis, *Der Einfluß einiger in der Behandlung der Gicht (und Arthritis) angewendeter Arzneimittel auf die Ausscheidung von Harnsäure und anderen Stoffwechselprodukten aus dem Blute. Benzoesäure* vermag in großen Gaben (8 g täglich), ähnlich wie Salicylsäure, beim Menschen die Ausscheidung von Harnsäure im Harn zu vermehren und den Gehalt im Blute zu vermindern. *Zimtsäure* in verhältnismäßig geringen Gaben (4—6 g täglich) hatte keine oder nur geringe Wrkg. Auch *Chinasäure* und *Colchicum* beeinflussen die Harnsäureausscheidung nicht, und dasselbe gilt für *p-Oxybenzoesäure*, die in keiner Weise die Fähigkeit der isomeren (Vf. schreibt „homologen") Salicylsäure (vgl. Seite 111) besitzt, den Schwellenwert der Niere für Harnsäure herabzusetzen. — Weder Benzoesäure, noch Aspirin oder Atophan beeinflussen den Kreatingehalt des Blutes. (Journ. Pharm. Therap. **7**. 601—12. Dezember [27/9.] 1915. Boston. Biochem. Laboratorien des Massachusetts General Hospital und der HARVARD Medical School.) SPIEGEL.

M. Kuroda und **Yas Kuno**, *Notiz über die Vagusreizung des adrenalisierten Herzens.* Am Herzlungenpräparat ändern kleine *Adrenalin*gaben (0,03—0,05 mg) die normale elektrische Reizbarkeit des Vagus nicht. Nach größeren Dosen (0,07 bis 0,10 mg) war das Herz auch gegen maximale Vagusreizung unempfindlich. (Journ. of Physiol. **50**. 154—56. 24/12. 1915. London. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

C. W. Greene und **J. O. Peeler**, *Die zentrale Wirkung der Digitalis bei Prüfung am Herzhemmungszentrum.* Bei der Schildkröte, die sich wegen guter Ausbildung des Hemmungs- und mangelhafter des Beschleunigungsmechanismus besonders zu derartigen Verss. eignet, wurde der Kopf vollständig aus dem allgemeinen Kreislauf ausgeschaltet, u. jener sowie das Gehirn künstlich durchströmt. Der hierzu dienenden Ringerlsg. wurde lösliche Digitalis (MALLINCKRODT), in einigen Ergänzungsverss. auch Strophantin, zugesetzt, jene meist zu 0,01 u. 0,1%. — Es ergab sich eine starke, direkte Erregung des Hemmungszentrums in der Medulla. Bei übermäßiger Einw. macht sich Lähmung dieses Zentrums dadurch bemerkbar, daß das Herz schnell schlägt und nun auch durch weitere Zufuhr von Digitalis nicht gehemmt wird. Bei andauernder Perfusion läßt sich daher auch die kumulative und dauernde Wrkg. auf das Nervenzentrum durch die Wiederkehr verschiedener Hemmungsgrade erkennen. — Zuweilen wird nicht nur der Herzschlag gehemmt, sondern auch der Übergang der Kontraktionswelle von Venen u. Sinus zum Ventrikel durch eine Abnahme in der Leitfähigkeit gesperrt, was als charakteristische Erscheinung bei Reizung des Vagus betrachtet wird. (Journ. Pharm. Therap. **7**. 591—99. Dezember. [16/10.] 1915. Univ. von Missouri. Lab. f. Physiol. d. Abt. f. Physiol. u. Pharmakol.) SPIEGEL.

F. Schapiro, *Über die Wirkung der Digitalis allein und in Kombination mit Adrenalin und Schilddrüse auf das Herz von Rana esculenta.* Sowohl Digitalis wie Adrenalin können als Erregungsmittel für den Herzmuskel betrachtet werden, dabei ist Gleichheit des pharmakologischen Angriffspunktes nicht anzunehmen; es konnte also bei Kombination beider nach der BÜRGIschen Regel eine Potenzierung der Wrkg. erwartet werden. Dies ist in gewissem Grade der Fall, indem die tödliche Dosis von Digalen durch Adrenalin herabgesetzt wird. Die eingehende Unters.

zeigte aber, daß für Kombinationen von Herzmitteln im allgemeinen die Frage Potenzierung oder Addition gar nicht aufgeworfen werden kann, weil die Effekte der einzelnen Substanzen durchaus verschieden sind.

Bei der Digitaliswirkung, zu deren Erzeugung Digalen benutzt wurde, wird namentlich die Erscheinung des Pulsus alternans hervorgehoben, die nach kleinen Dosen ausbleibt, nach größeren aber nach bestimmter Zeit auftritt; diese ist für gleiche Gaben so weit konstant, daß man dieses Verhältnis zur Standardisierung von Digitalissubstanzen verwenden kann. Vor dem Pulsus alternans tritt die typische Pulsverlangsamung, in der Haupsache als Vaguswirkung zu bezeichnen, auf, bei genügend großen Gaben zum Schluß gewöhnlich der bekannte systolische Herzstillstand. — Die Wrkg. des Adrenalins war der von Digitalis beinahe entgegengesetzt. Die Kombination bewirkt eine vorübergehende Steigerung des Blutdruckes, dann überwiegt bei gleichzeitiger Einfuhr beider Substanzen der Digitalischarakter der Kurve im Kardiogramm, nur werden die Ausschläge mit der Zeit eher etwas weniger groß, und bildet sich der Pulsus alternans nicht aus. Gibt man dann nach einiger Zeit eine zweite Dosis Adrenalin, so bildet sich die charakteristische Adrenalinwirkung aus.

Thyreoglandol bewirkt die gleichen Veränderungen der Kurve wie Digitalis, doch ohne Ausbildung des Pulsus alternans u. mit weniger starken Unregelmäßigkeiten. Die Kombination beider verursacht in erster Linie erhebliche Vergrößerung der Ausschläge und Heraufgehen des Blutdruckes, dann weiter die charakteristischen Erscheinungen der Digitaliskurve mit leichter Änderung des Pulsus alternans, der dabei nie die Stärke erreicht, wie bei einfacher Digitaliswirkung. Folgende Darreichung von Na_2HPO_4, das als guter Antagonist der Thyreoideawirkung durch v. TRACZEWSKI bekannt ist, stellte den Charakter der reinen Digitaliskurve her. (Biochem. Ztschr. **73**. 1—14. 17/2. 1916. [27/9. 1915.] Bern. Pharmak. u. med.-chem. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

J. G. de Voogt, *Untersuchungen über die baktericide Wirkung der ultravioletten Strahlen.* Während CHARITSCHKOFF (Chem.-Ztg. **38**. 222; C. **1914**. I. 1379) annimmt, daß bei der Sterilisation des W. durch ultraviolette Strahlen die baktericide Wrkg. durch chemische Veränderungen des W. infolge der Lichtwirkung hervorgerufen wird, vertreten HENRY und CERNOVODEANU die Ansicht, daß die desinfizierende Wrkg. einem direkten Einfluß der Lichtstrahlen auf die Bakterienkörper zuzuschreiben ist. Vf. schließt sich auf Grund seiner Unterss. der Auffassung von HENRY und CERNOVODEANU an. Er konnte in dem belichteten W. weder H_2O_2, noch eine Änderung des Sauerstoffgehaltes, noch eine B. von O_3 nachweisen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **81**. 63—68. 22/2. Delft. Hyg. Inst. d. Techn. Hochschule.) BORINSKI.

Medizinische Chemie.

Georg Joachimoglu, *Kritisches und Experimentelles über Arsengewöhnung.* (Vgl. Biochem. Zeitschr. **70**. 144; C. **1915**. II. 480.) Nach einer geschichtlichen Einleitung über die Arsenesser Steiermarks kritisiert Vf. die zur Aufklärung der Frage der Arsengewöhnung bisher erschienenen Arbeiten u. beschreibt sodann die von ihm an 4 Hunden angestellten Verss. Zur Best. des As zerstörte Vf. die organische Substanz mit HNO_3 und H_2SO_4 nach DENIGÈS, überführte das As sodann in $AsCl_3$ und brachte es als As_2S_3 zur Wägung. Die Ergebnisse seiner mit pulverförmiger As_2O_3 angestellten Tierverss. ließen erkennen, daß feste As_2O_3, innerlich gegeben, vom Hunde nur zum kleineren Teil resorbiert wird. Die im Kot wiedererscheinende Menge beträgt je nach der Individualität und der Gabe 60,3—96,3%

der Einfuhr. Im Harn gelangen 6,4—22,7% der eingeführten Menge zur Ausscheidung. — Zur Erklärung des Zustandekommens der Arsengewöhnung muß die Hypothese von CLOETTA abgelehnt werden. Die Resorption des As nimmt beim gewöhnten Tier nicht ab, der Darm wird also für das As nicht undurchlässig. Eine Gewöhnung der Schleimhäute des Magendarmkanals tritt aber insofern ein, als sie gegenüber der reizenden und nekrotisierenden Wrkg. des As eine gewisse Resistenz erlangen. Doch ist diese Gewöhnung nur eine beschränkte und bezieht sich nur auf gepulverten Arsenik; gegenüber gel. Natriumarsenit ist sie nicht hinreichend. — Beim nicht gewöhnten Hunde, dessen Schleimhäute durch innerlich gegebenen Arsenik geschädigt werden, ist infolgedessen die Resorption viel rascher und umfangreicher, so daß toxisch wirkende Mengen in kurzer Zeit aufgenommen werden. — Die erworbene Resistenz der Darmschleimhaut genügt, um das Zustandekommen einer akuten Arsenvergiftung zu verhüten, eine allgemeine Gewöhnung der Gewebezellen findet offenbar nicht statt. Festzustellen wäre noch, warum von der per os zugeführten As_2O_3 nur ein geringer Teil resorbiert wird. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **26.** 6—27. [13/1.*]; Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79.** 419—42. 18/2. Berlin. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Ernst Fraenkel, *Über die Behandlung von Hautaffektionen mit Thigasin „Henning“.* Thigasin ist eine Thigenolsalbe, welche neben den anderen wirksamen Bestandteilen als anästhesierenden, jucklindernden Stoff Acetonchloroform enthält. Über günstige Heilerfolge in der dermatologischen Praxis wird berichtet. (Hersteller: Chem. Lab. Dr. HENNING, Berlin.) (Münch. med. Wchschr. **63.** 254 bis 255. 15/2. Gießen. Reservelaz. I.) BORINSKI.

Arthur Schmitt, *Erfahrungen mit Salvarsannatrium in konzentrierter Lösung.* Vf. hat in zahlreichen Fällen Salvarsannatrium in stärkeren Konzentrationen angewendet. Er begann mit Mengen von 0,09 in 10 ccm W. und steigerte diese bis zu höchstens 0,45. Schwere oder beängstigende Nebenerscheinungen wurden nie beobachtet. (Münch. med. Wchschr. **63.** 270—71. 22/2. Nürnberg.) BORINSKI.

Menzer, *Zur Tetanusfrage.* Die Fragen, ob das Tetanusantitoxin nur antitoxisch wirkt, und ob der Tetanus wirklich nur eine Vergiftung mit örtlich gebildeten Toxinen ist, werden folgendermaßen beantwortet: Es spricht manches dafür, daß der menschliche Tetanus oft zu einer Allgemeininfektion mit septischen Bakterien und vielleicht auch mit Tetanusbacillen führt. Das Tetanusantitoxin hat wahrscheinlich neben der antitoxischen noch eine bakteriolytische Komponente. Seine Anwendung bei ausgebrochenem Tetanus ist nutzlos, wenn nicht sogar in manchen Fällen nachteilig. (Dtsch. med. Wochenschr. **42.** 218—20. 24/2. Bochum.) BORINSKI.

A. Montuori und **R. Pollitzer**, *Über die Gewöhnung an niedere Temperaturen und über den Erkältungstod.* Bei langsamer Unterkühlung von Warmblütern (Meerschweinchen) enthält das Blut Stoffe, welche die Tiere zu erhöhtem Widerstand gegen niedrige Tempp. befähigen. Intraperitoneale Injektion des Serums solcher Tiere an normale Meerschweinchen verhindert, daß deren Körpertemp. beim Abkühlen (auf ca. 8°) merklich sinkt, während normale nicht vorbehandelte Tiere eine Erniedrigung der Körpertemp. von 2—2½° zeigen. Erfolgt die Akühlung sehr rasch u. intensiv, so bilden sich im Serum Stoffe, die eine Hypothermie begünstigen. Die B. der kältewidrigen Substanzen steht im Zusammenhang mit der Funktionstüchtigkeit des zentralen Nervensystems. Curarisierte und cocainisierte Tiere, sowie Tiere mit zerstörtem Rückenmark sind nicht imstande, kältewidrige Stoffe zu bilden. Die abrupte Abkühlung lähmt diese Schutzwirkung offenbar in ähnlicher

Weise wie die toxische oder mechanische Schädigung des Nervensystems. (Arch. d. Farmacol. sperim. **20.** 392—405. 1/11. 1915. Rom. Physiol. Inst. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

U. Friedemann und **Steinbock**, *Zur Ätiologie der Ruhr.* Die Erfahrungen über den Nachweis der spezifischen Ruhrerreger werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die Agglutinationsreaktion gegenüber dem SHIGA-KRUSEschen Bacillus ist spezifisch und deshalb diagnostisch verwertbar, wenn nur die grobklumpige Form der Agglutination berücksichtigt wird. Von den serologisch untersuchten, größtenteils von dem östlichen Kriegsschauplatz kommenden klinischen Ruhrfällen erwiesen sich auf Grund der Serumprüfung 77,3% als SHIGA-KRUSEsche Dysenterien, während bakteriologisch nur in 11,3% dieser Fälle die Diagnose gestellt werden konnte. (Dtsch. med. Wochenschr. **42.** 215—18. 24/2. Berlin. Infektionsabt. d. RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.) BORINSKI.

P. Schmidt, *Zur Frage der Brauchbarkeit der Serumagglutination bei Ruhr.* Da über die diagnostische Brauchbarkeit der Serumagglutination bei Ruhr in letzter Zeit Zweifel geäußert worden sind, wurde eine Reihe auf diese Frage bezügliche Unterss. vorgenommen, welche zu folgenden Ergebnissen führten: Die unspezifischen Verklebungen von Dysenterie- und Pseudodysenteriebacillen mit dem Serum nichtruhrkranker Personen stellen eine Wrkg. ganz bestimmter Normalsera auf gewisse Stämme nach Art mancher Colistämme dar. Die verklebende Fähigkeit solcher Sera scheint durch aktive Immunisierung, z. B. mit Typhus- oder Cholerabacillen etwas gesteigert zu werden. Die Annahme, daß es sich hierbei um eine wirkliche Mitagglutination gerade mit KRUSE-SHIGAschen Bacillen bei Typhusgeimpften handelt, ist abzulehnen, da auch die völlig normalen Sera Nichtgeimpfter das gleiche Verhalten zeigen können. Um einigermaßen zuverlässige Serumagglutinationen bei Ruhr zu erzielen, ist eine sorgfältige Prüfung der benutzten Kulturen mit zahlreichen Normalseren erforderlich. Auch bei guter Auslese selbst der Dysenterie-KRUSE SHIGAschen Stämme sind die Ergebnisse von $^1/_{50}$ Verdünnung nur nach kürzeren Beobachtungszeiten (ca. 2—3 Stunden) oder bei 20stündiger Beobachtung nur die Werte von $^1/_{100}$ ab zuverlässig. Den positiven Agglutinationen mit Pseudodysenteribacillen scheint erst von der Verdünnung $^1/_{100}$ an innerhalb 2stündiger Beobachtung eine Bedeutung zuzukommen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **81.** 57—62. 22/2. Gießen. Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Karl Kisskalt, *Untersuchungen über Konstitution und Krankheitsdisposition. Die Kurve der Giftdisposition.* (Vgl. Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **78.** 489. 500. 524.) Es sollte festgestellt werden, inwieweit die Disposition für ein bestimmtes Gift bei Tieren, die unter gleichen Verhältnissen gehalten wurden und auch nach dem verschiedenen Gewichte in Gruppen geteilt werden konnten, voneinander abweicht. Als Gift wurde Coffein gewählt, als Versuchstiere dienten weiße Ratten. Es wurde gefunden, daß die tödliche Dosis bei großen Tieren um 0,22, bei mittleren um 0,26, bei kleineren um 0,23 liegt. Ratten von gleicher Größe und gleicher Lebensbedingung besaßen eine verschiedene Disposition für Coffeinvergiftung, doch ist die Grenze sehr gering. Die widerstandsfähigsten vertragen um 22% mehr als die empfindlichsten. Beziehungen zwischen Giftwirkung und Oberfläche konnten nicht festgestellt werden. Es bestätigte sich das vom Vf. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **48.** 500) schon früher vermutete Gesetz, daß die Widerstandsfähigkeit von Tieren von gleicher Art und von gleichem Alter verschieden ist, daß aber eine mittlere Widerstandsfähigkeit am häufigsten vorkommt, und daß Abweichungen nach oben und unten um so seltener sind, je bedeutender

sie sind. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **81.** 42—56. 22/2. Königsberg. Hyg. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Carl Lange, *Ein neuer Nährboden für die Choleradiagnose.* (Vgl. Dtsch. med. Wochenschr. **41.** 1119; C. **1915.** II. 967.) Für die Choleradiagnose wird ein Nährboden folgender Zus. empfohlen: 6 Tle. stark alkal. Agar (40 ccm 10%ig. Soda auf 1000 lackmusneutralem Agar) werden heiß mit 1 Tl. 5%ig. Reisstärkekleisters (mit kochendem W. verkleistert und dann in der Autoklave behandelt) vermischt, und große Drigalskischalen damit gegossen. Für jeden Stuhl empfiehlt sich Beimpfen einer Serie von 2—3 Platten. Die Choleravibrionen machen sich nach 14—20 Stdn. durch einen deutlichen Hof und durch charakteristisches Wachstum bemerkbar. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. **81.** 138—53. 22/2. Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. exper. Therapie.) BORINSKI.

E. E. A. M. de Negri, *Untersuchungen zur Kenntnis der Corynebakterien, gleichzeitig ein neuer Beitrag zur Ätiologie des malignen Granuloms.* Eine Anzahl Stämme von Corynebakterien aus bösartigen Geschwülsten und aus Tripperausfluß wurden eingehend untersucht. Dabei stellte sich weitgehender Polymorphismus heraus, besonders unter Heranziehung neuer Nährböden, des von SABOURAUD für Züchtung von Gonokokken angegebenen und von sterilem menschlichen Harn, dem 1% Pepton zugegeben war. Unter den Formen, deren Zusammenhang mit der des Corynebakteriums durch Einzellkulturen sichergestellt wurde, befanden sich auch Blastomyceten, die schließlich auch im Gewebe bösartiger Geschwülste nachgewiesen werden konnten. Die Corynestämme werden als Varianten der Blastomyceten aufgefaßt, und der Mikroorganismus, dem alle beschriebenen Formen zugehören und für den nunmehr die Bezeichnung *Mycobacterium granulomatis maligni* vorgeschlagen wird, ist zu den Fungi imperfecti, einer Übergangsklasse zwischen Schizomyceten und Fungi, zu rechnen. Es bestehen starke Gründe, ihn in ursächlichen Zusammenhang mit der B. der bösartigen Geschwülste zu bringen, während die von verschiedenen Forschern für einen Zusammenhang dieser mit Tuberkulose geltend gemachten Gründe der Kritik nicht Stand halten. (Folia microbiologica. Holländische Beiträge zur gesamten Mikrobiologie **4.** Heft 2. Sep. 69 SS. u. 8 Tafeln. 1/3. Utrecht. Pathol. Inst. d. Reichs-Univ.) SPIEGEL.

Pharmazeutische Chemie.

W. Dieterich, *Über Granugenol Knoll.* Mitteilung über günstige Heilerfolge mit dem genannten Präparat. (Vgl. WERNER, Pharm. Zentralhalle **56.** 479; C. **1915.** II. 1116.) (Münch. med. Wchschr. **63.** 253—54. 15/2. Mannheim. Reservelazarett V.) BORINSKI.

C. Mannich und **F. Schirmer**, *Neurokardin.* Dieses von der Pharmazeutischen Industrie-Gesellschaft m. b. H. in Frankfurt a. M. in den Handel gebrachte Mittel, angeblich ein Nerventonicum von anscheinend universeller Anwendbarkeit, ist ein künstlich rot gefärbter, mit Salicylsäure haltbar gemachter, wss. Auszug aus der Kawa-Wurzel. (Apoth.-Ztg. **31.** 79. 16/2. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Franz Jaeger, *Über synthetisch hergestellte Wehenmittel.* Die wirksamsten Bestandteile des Secale cornutum sind das p-Oxyphenyläthylamin, das β-Imidazolyläthylamin und das Ergotoxin. Auf Grund von Verss. mit den beiden erstgenannten Stoffen — das Ergotoxin mußte von vornherein ausscheiden, weil es die

Gangrän erzeugende Substanz des Secale ist — gelangte Vf. zur Darstellung einer „*Tenosin*“ genannten Zusammensetzung. (Hersteller: Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co.) Am wirksamsten erwies sich ein Präparat, welches 0,002 p-Oxyphenyläthylamin u. 0,0003—0,0005 β-Imidazolyläthylamin enthielt. Diese Mengen wurden später noch verringert, und das jetzige Tenosin enthält nur 0,0001 β-Imidazolyläthylamin und 0,003 p-Oxyphenyläthylamin. Das Präparat soll nur subcutan oder intramuskulär, nie aber intravenös injiziert werden. (Dtsch. med. Wochenschr. **42.** 194—96. 17/2. München.) BORINSKI.

Radwansky, *Theacylon, ein neues Diureticum.* Theacylon, ein von E. MERCK, Darmstadt, hergestelltes Acetylsalicyltheobromin, erwies sich nach den Beobachtungen des Vfs. als ein wertvolles Diureticum. (Münch. med. Wchschr. **63.** 271. 22/2. Neu-Ulm.) BORINSKI.

Fritz Mayer, *Die Bedeutung der Ultrafiltration für die Gewinnung von Arzneimitteln und die klinische Wirkung des Opiumultrafiltrates Holopon.* Die Ultrafiltration, d. h. die Trennung von Kolloiden und Krystalloiden mittels gallertartiger Membranen, ermöglicht die Befreiung therapeutisch geeigneter Drogen von ihren Schlacken (Harzen, Fetten, Wachsen, Eiweißstoffen, Bakterien etc.) und die Herst. eines von jeder Nebenwirkung freien, auch für Injektionszwecke geeigneten Präparates. Ein nach diesem Prinzip gewonnenes Opiumpräparat wird von den Chemischen Werken vorm. Dr. HEINRICH BYK, Oranienburg, unter dem Namen Holopon, in den Handel gebracht. Es ist eine klare, hellbraune Fl., von der 10 Tle. einem Teil Opium entsprechen. Zur subcutanen, intramuskulären und intravenösen Injektion kann es ohne weitere Behandlung verwandt werden. Die bisherigen Erfahrungen waren günstig. (Dtsch. med. Wochenschr. **42.** 224—25. 24/2. Berlin. II. med. Klinik d. Kgl. Charité.) BORINSKI.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Zahnwohl* ist eine Pfefferminzzahnpaste. — *Modenol* werden Ampullen genannt, welche eine Arsen-Quecksilbersalicylatlsg. enthalten und als Ersatz für das Enesol dienen sollen. — *Sapofen* ist ein mit Harzseife in Lsg. gebrachtes Teeröl, welches beim Verdünnen mit W. eine Emulsion gibt. Es ist ein ungiftiges, nicht ätzendes Desinfektionsmittel. Dunkelbraune, klare, teerartig riechende Fl., D. 1,03—1,05, l. in jedem Verhältnis in A., l. im gleichen Volumen Ä. und PAe. Enthält etwa 20% Kresol-Phenol. — *Thyangol*-Pastillen enthalten 0,03 g Anästhesin, 0,08 g Phenacetin, je 0,0015 g Thymol, Menthol und Eucalyptusöl; sie sollen bei allen Arten von Halsbeschwerden Verwendung finden. — *Toramin* ist das Ammoniumsalz des Malonsäuretrichlorbutylesters; soll bei Erkrankungen der Atmungsorgane gute Dienste leisten. — *Artamin*, Phenylcinchoninsäure-NEUMANN, soll als Gicht- und Rheumatismusmittel das Atophan ersetzen. — *Carbovent* ist der geschützte Name für eine besonders zum innerlichen Gebrauch bestimmte Tierkohle. — *Choleval in fester Form* ist ein kolloidales, 10% Ag enthaltendes Silberpräparat mit gallensaurem Na als Schutzkolloid. Braunes, lichtempfindliches, in W. ll., schwach alkal. reagierendes Pulver. — *Corypinol*, ein neues Schnupfenmittel, ist eine Kombination von Coryfin mit Ol. Pini pumilion. — *Allphen* ist ein Alliumpräparat, welches sämtliche Bestandteile von Allium sativum in unveränderter Form enthalten soll. Kommt mit anderen Arzneistoffen gemischt als Allphen-N, Allphen-P, Allphen-Mikroklysma und Allphen-Makroklysma in den Handel; soll bei Darmkatarrh etc. Verwendung finden. — *Enterosan* ist eine in verd. SS. wl. Kalkverb. der Gerbsäure mit einem Gehalt von etwa 15% Kalk und 85% Gerbsäure; eignet sich zur Bekämpfung von Durchfall jeglicher Art. — *Granugenol*-KNOLL ist der geschützte

Name für das granulierende Wundöl KNOLL (C. 1915. II. 1116). — *Trisalven* wird eine Kombination von $HgCl_2$ mit Phenolcampher genannt; soll zur sexuellen Desinfektion dienen.

Arsenkuren Marke „Silbe" gehen von 3 Präparaten aus, von Natriumarsenit, Natriummethylarsinat und Natriumkakodylat (Arsen-, Methylarsen- und Kakodylkur). Jede dieser Kuren, die auch mit Lecithin in den Handel kommt, besteht aus 12 steigenden und fallenden Dosen in Ampullenform. — *Chlorival* wird eine Einreibung gegen Rheumatismus, Nervenschmerzen etc. genannt. — *Galyl* ist ein als Salvarsanersatz dienendes, von MOUNEYRAT dargestelltes Arsenderivat, das als Tetraoxydiphosphoraminodiarsenobenzol bezeichnet wird. Enthält 35,3% As und 7,2% P und ist ein gelbes, in W. unl., in verd. Sodalsg. ll. Pulver. — *Katacid*-Tabletten (S. 576) besitzen nach FR. LEVY nicht die angegebene baktericide Wrkg. — *Peraquin*-Salbe wird eine mit Peraquin „fest" (einer H_2O_2-Carbamidverb.) u. reinster Vaseline hergestellte, unbegrenzt haltbare Salbe genannt. — *Antoxycocain*, ein Schweizer Ersatzpräparat für Novocain-Suprarenintabletten Höchst ist chemisch identisch mit Novocain. — *Ergotin*-MERCK ist ein nach besonderem Verf. dargestellter Extrakt, der alle wirksamen kontraktionserregenden und blutstillenden Bestandteile des Mutterkorns in unveränderter Form enthält. Entspricht genau der vierfachen Menge bester Droge. Dunkelbraunrote, klare, sterilisierte Fl. — *Brassicamin* wird ein neues Mittel gegen Asthma, Bronchitis, Keuchhusten etc. genannt. Als Bestandteile werden Extr. Thymi, Eucalypti und Brassicae angegeben. — *Kalzan* wird ein neues Kalkpräparat in Tablettenform genannt; jede Tablette enthält 0,5 g Calcium-Natriumlactat. — *Antifluenzol* sind 20 Acetylsalicylsäuretabletten (0,5 g), *Antidiarrhoin* 20 salicylgerbsaures Wismut enthaltende Tabletten, *Euronervin* 15 Lecithin-Bromsalztabletten, *Antifrostol* ist ein organisches Jodpräparat in Vaseline, *Antiulcusol* ist trocknes basisches Aluminiumacetat mit Bleistearat, *Antigonorrhin* ist ein Silberpräparat. Alle diese Präparate sind in Gelatinekapseln verpackt. — *Digitotal* ist ein neues, alle wirksamen Bestandteile der Digitalisblätter enthaltendes Digitalispräparat. — *Glykopon* wird ein dem Pantopon ähnliches Opiumpräparat genannt, welches die Gesamtalkaloide des Opiums als glycerophosphorsaure Salze enthält. — *Jodsolvin* wird ein neues Jodpräparat genannt, welches an Stelle von Josorptol (Sapogen. Jodi) in der Veterinärpraxis Anwendung finden soll. — *Polygalysat*, zuerst *Senegalysat* genannt, ist ein analog dem Digitalysat usw. hergestelltes Dialysat aus Rad. Senegae. (Pharmaz. Ztg. **60**. 627. 26/9.; 635. 29/9.; 651. 6/10.; 667—68. 13/10.; 673. 16/10.; 699. 27/10.; 716. 3/11.; 735. 10/11.; 750. 17/11.; 766. 24/11.; 816. 15/12.; 823. 18/12.; 833. 22/12. 1915.)
DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

O. A. Derby, *Spekulationen über die Entstehung des Diamanten.* Vf. hält für möglich, daß der Diamant ein sekundäres Mineral ist, das aus einer C-haltigen Lsg. auskrystallisierte. Diese Lsg. löste das Gestein auf, in dem der Diamant vorkommt, und das machte Platz für ihn. (Journal Geology **20**. 451—57; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 411—12. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

V. H. Gottschalk und H. A. Buehler, *Oxydation von Sulfiden.* Die Autoren bestätigen 1. ihre Beobachtungen, daß Sulfide bei Ggw. von Markasit oder Pyrit eine gesteigerte Löslichkeit besitzen, zeigen 2., daß es sich um eine ergänzende Schutzwirkung gegen die Oxydation von Pyrit und Markasit handelt, beweisen 3. das Vorhandensein eines Unterschiedes von auf elektrischem Wege erregter Kraft zwischen den verschiedenen natürlichen Mineralien, 4. daß die Mineralien,

falls sie einander berühren und feucht sind, als Batterien wirken, und 5., daß ein solcher Kontakt ein wichtiger Faktor bei dem allgemeinen Prozeß der Verwitterung der natürlichen Mineralien ist. Die Ergebnisse der Verss. sind im Original nachzulesen. (Economic Geology 7. 15—34; Ztschr. f. Krystallogr. 55. 412. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

J. Stark, *Neuere Ansichten über die zwischen- und innermolekulare Bindung in Krystallen.* Im vorstehenden Sammelreferat werden zunächst die Ansichten von GROTH u. von A. JOHNSEN wiedergegeben; dann werden vom physikalischen Standpunkt die Folgerungen dargelegt, zu welchen die vom Vf. aufgestellte Valenzhypothese hinsichtlich der zwischen- und innermolekularen Bindung führt. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik 12. 279—96. 28/10. [15/9.] 1915. Aachen. Techn. Hochschule. Phys. Inst.) BUGGE.

H. Steinmetz, *Über das Vorkommen der Basisfläche am Quarz.* Die sehr seltene Basisfläche fand sich an einem aus dem Simplontunnel stammenden Krystalle und ist augenscheinlich eine Ätzfläche. Der Krystall dürfte eine Zwillingsverwachsung eines rechts- und eines linksdrehenden darstellen. (Ztschr. f. Krystallogr. 55. 376—77. 15/2. München.) ETZOLD.

F. Rinne, *Die Entstehung der kieseritischen Sylvinhalite durch geothermale Pressungsmetamorphose.* Vf. setzte Steinsalz, Sylvin und Gemische beider starkem Drucke aus und erhielt als Schlußprod. recht gut zusammenhaltende, durchsichtige oder durchscheinende Tafeln, die aus zusammengeschweißten, natürlich nicht parallel liegenden Teilen bestehen. Zum Vergleich werden kieseritische Sylvinhalite von Schierstedt abgebildet, die in ihrer Flaserstruktur und auch im Dünnschliffe an manche Gneise erinnern und nach alledem durch geothermale Pressungsmetamorphose entstanden sein dürften. (N. Jahrb. f. Mineral. 1916. I. 1—9. 15/2. Leipzig.) ETZOLD.

E. Billows, *Analyse venetianischer Mineralien. Allophan* vom Monte Civillina. Das in einer verlassenen Bleiglanzgrube gefundene erdige, im Innern weißliche oder bräunliche, mit einer glasigen, himmelblauen, etwas ins Grüne fallenden, äußeren Kruste versehene Mineral hat Härte 3, D. 1,94 u. Zus. 1. — *Analcim*, aus Drusen eines Augitporphyrits im Val dei Zuccanti hat Härte 5, D. 2,24 u. Zus. 2. — *Heulandit* von demselben Fundort zeigt Härte 3,5, D. 2,17 und Zus. 3. — *Arduinit* von demselben Fundort, der gut bekannte, sogenannte rote Natrolith, zeigt sich bei neuer Unters. als neues Mineral (vgl. KOECHLIN, TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 33. 193; C. 1915. I. 499). D. 2,26. Zwei Analysen geben das unter 4. stehende Mittel.

	SiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3+Mn_2O_3$	Cr_2O_3	ZnO	CuO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	28,01	37,17	1,42	Sp.	0,79	0,64	0,23	—	—	32,08	100,34
2.	54,08	20,95	1,78	—	—	—	0,40	14,01	1,02	7,82	100,06
3.	57,96	15,78	2,04	—	—	—	8,10	2,16	0,21	14,67	100,92
4.	49,40	14,57	2,43	—	—	—	6,57	11,77	1,54	13,85	100,13.

(Analisi di alcuni min. d. Veneto, Padua 1912; Ztschr. f. Krystallogr. 55. 389—90. 15/2. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

O. Mügge, *Einfache Schiebungen am Hausmannit und dessen optische Eigenschaften.* Vf. fand, daß die bisher nur einmal erwähnte Zwillingslamellierung am Hausmannit eine häufige Erscheinung ist, und führt dieselbe auf einfache — von ihm auch künstlich erzeugte — Schiebung, verbunden mit, soweit Gelegenheit ge-

boten war, Fortwachsung zurück. Weder beim Glühen, noch beim Abschrecken entstehen Lamellen, wohl aber bildet sich bei ersterem eine durch Schmelzung entstandene abhebbare Haut, die, wie der Hausmannit, schon bei schwachem Erhitzen völlig undurchsichtig wird, u. Mk. aus einem Aggregat stark doppelbrechender Krystalle mit zahllosen, sich durchkreuzenden Zwillingslamellen besteht und bei der Unveränderlichkeit des Mn_3O_4 zwischen 940 u. 1300° jedenfalls selbst aus dem Schmelzfluß auskrystallisierter Hausmannit ist. Dagegen, daß die Häutchen Mn_2O_3 sein könnten, sprechen die abweichenden Eigenschaften des natürlichen Mn_2O_3, nämlich des Braunits. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1916**. 73—78. 15/2. Göttingen.) ETZOLD.

W. T. Schaller, *Eine Studie über die Rutilgruppe.* Die Mineralien Rutil, Kassiterit, Mossit, Tapiolit, Ixiolit, Iserin, Ainalit, Ilmenorutil u. Strüverit sind alle tetragonal mit *c* von 0,6354—0,6723 und bilden verzerrte Zwillingskrystalle nach {101}, verlängert parallel der Ecke *s* {111}—*s'* {1$\bar{1}$1}. Sie sind sämtlich Salze einer Reihe ähnlicher, allgemein als isomorph betrachteter SS. [$H_2(NbO_3)_2$, $H_2(TaO_3)_2$, $H_2(TiO_3)$, $H_2(SnO_3)$ Metazinnsäure, u. $H_2(AsO_3)_2$ Metaarsensäure] u. werden als isomorphe Mischungen von gewissen hauptsächlichen Bestandteilen betrachtet, nämlich Ferroniobat, $Fe(NbO_3)_2$, Ferrotantalat, $Fe(TaO_3)_2$ (Tapiolit), Ferrotitanat, $Fe(TiO_3)$, Titanyltitanat, $(TiO)(TiO_3)$ (Rutil), Stannylstannat, $(SnO)(SnO_3)$ (Kassiterit) u. Ferrostannat, $Fe(SnO_3)$. Weniger wichtige, nur in geringer Menge auftretende Bestandteile sind: Zinkarseniat, $Zn(AsO_3)_2$, Zinkstannat, $Zn(SnO_3)$, Ferroarseniat, $Fe(AsO_3)_2$, Mangantantalat, $Mn(TaO_3)_2$, Stannyltantalat, $(SnO)(TaO_3)$, und Titanylvanadat, $(TiO)(VO_3)_2$. Unter Annahme isomorpher Mischungen von im wesentlichen zweien dieser Hauptbestandteile wurden die vorliegenden Analysen der angeführten Mineralien studiert und gezeigt, daß sie aus Mischungen von im wesentlichen zweien der hauptsächlichen Bestandteile (s. oben) bestehen. Dieses Ergebnis ist so augenfällig, daß nach Ansicht des Vfs. von allen hierher gehörigen Mineralien für bestimmte Mineralarten überhaupt nur die drei folgenden gehalten werden können: Tapiolit, $Fe(TaO_3)_2$ oder $FeO \cdot Ta_2O_5$, Rutil, $(TiO)(TiO_3)$ oder TiO_2, Kassiterit, $(SnO)(SnO_3)$ oder SnO_2. Als Ergänzung kann der Name Ilmenorutil für solche Unterarten Geltung haben, die beträchtliche Mengen von Fe, Ta, Nb und Ti enthalten. BRÖGGERS Mossit ist dann nur ein Niobtapiolit. Nigrin u. Iserin sind nur Eisenrutile, Ainalit ist ein Tantalkassiterit, u. Strüverit dasselbe wie Ilmenorutil. Nach dem Vorherrschen eines Elementes kann man noch von Niob-, Tantal-, Titan-, Eisen- und Zinnilmenorutil sprechen. (U. St. Geol. Surv. Bulletin **509**. 9—39; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 398—402. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

W. T. Schaller, *Cuprodescloizit von Californien.* Das Mineral kommt als Überzug auf Erzproben von Camp Signal, San Bernardino County vor, enthält 21% V_2O_5, ist gut krystallisiert in mkr., quadratischen u. rechteckigen Täfelchen. Dicke Platten zeigen schwachen Pleochroismus in gelben Tönen. Doppelbrechung nicht sehr hoch. (U. St. Geol. Surv, Bulletin **509**. 88; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 402. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

W. T. Schaller, *Die Zusammensetzung der Phosphoritmineralien.* Zu den Journ. Washington Acad. Sc. 1. 151; C. **1914**. II. 160 angeführten Formeln werden die für *Fluorapatit*, $9CaO \cdot 3P_2O_5 \cdot CaF_2$, u. *Hydroxyapatit*, $9CaO \cdot 3P_2O_5 \cdot CaO \cdot H_2O$, zugefügt. (U. St. Geol. Surv. Bulletin **509**. 98; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 403. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

T. L. Watson, *Vanadin und Chrom in Rutil und der Einfluß des Vanadins auf die Färbung.* Von THORNTON ausgeführte Analysen ergaben die Ggw. von

Vanadin u. Chrom in folgenden Mineralien: 1. Roter Rutil aus der Feldspatphase des Syenits, Roseland Nelson Co., Virginia. 2. Sehr dunkler Rutil aus Nelsonit von Warwick, nordwestlich von Rose's Mill, Nelson Co., Virginia. 3. Fast schwarzer Rutil von Krageröe; Norwegen. 4. Schwarzer Ilmenit von demselben Fundort wie 2. Die Menge des Vanadins überwiegt die des Chroms. Es erscheint möglich, daß das Vanadin einen stärkeren färbenden Einfluß auf das Eisen ausübt.

	V_2O_3	Cr_2O_3	FeO		V_2O_3	Cr_2O_3	FeO
1.	0,15	0,02	2,35	3.	0.55	0,39	0,81
2.	0,20	0,07	1,68	4.	0,24	0,07	—

(Journ. Wash. Acad. Sc. 2. 431; Ztschr. f. Krystallogr. 55. 405. 15/2. Referent SCHALLER.) ETZOLD.

A. F. Rogers, *Notizen über seltene californische Mineralien.* Den beschriebenen Mineralien wird eine Analyse des *Krokydoliths* von Santa Clara Co. beigefügt.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O (a. d. Diff.)	H_2O
50,65	0,90	19,21	21,70	0,79	0,39	4,93	1,43.

(School of Mines Quarterly 33. 373—81; Ztschr. f. Krystallogr. 55. 408. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

D. S. Martin, *Die Benennung zweier Mineralabarten. Schernikit* ist vorgeschlagen für die faserig-prismatische, nelkenfarbige Muscovitabart, die bei Haddam Neck, Connecticut, vorkommt. — *Winchellit* ist die nierenförmige Abart des Mesoliths (von der WINCHELL gezeigt hat, daß es nicht Thomsonit ist) von Grand Marais, Lake Superior. (Annals New York Acad. Sciences 21. 189—90; Ztschr. f. Krystallogr. 55. 408. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

G. A. Koenig, *Neue chemische und mineralogische Beobachtungen.* 1. *Aurobismuthinit*, eine neue Art. Körnig dicht mit zahlreichen (prismatischen?) Spaltungsebenen. Anscheinend eine vollkommene Spaltenfüllung. Fundort unbekannt. Farbe lichtgrau, weich, etwas verschmierend im Mörser. Formel $(Bi,Au,Ag_2)_5S_6$. Durch Reiben mit Quecksilber läßt sich kein Gold ausziehen. — 2. *Stibiobismuthinit* von Nacozari, Sonora, Mexiko. Aggregate von langprismatischen Krystallen mit der gewöhnlichen polysynthetischen Struktur und Spaltbarkeit. Formel $(Bi,Sb)_4S_7$. — 3. Krystallisierter *Seladonit*, aus der Nähe von Vail, Arizona, in Basalttuff. Kleine Prismen von 0,01 mm Länge und 0,0005 mm Breite. Pyramidale Ausbildung, auch tafelförmiger Typus. Unter W. blaßolivengrün, in der Luft bläulich. Formel $(K_2,H_2Mg,Fe)_3(Fe_2,Al_2)(SiO_3)_6 + 1,24H_2O$. — 4. *Natrojarosit* von der Mine San Toy, Santa Eulalia, Chihuahua, Mexiko. Aggregate von strohgelben, hexagonalen Stufen mit starkem Seidenglanz. — 5. *Mimetit.* Fundort wie 4. Kleine, sechsseitige Prismen mit pyramidalen Endformen. Flächen uneben, Farbe honiggelb.

	Bi	Au	Ag	Sb	S	Summe
1.	69,50	12,27	2,32	—	15.35	99,44
2.	69,90	—	—	8,12	21,92 (a. d. Diff)	—

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	As_2O_5	PbO	K_2O	Na_2O	H_2O	SO_3	$PbCl_2$
3.	54,73	7,56	13,44	5,30	5,76	—	—	7,40	—	6,40	—	—
4.	—	—	50,94	—	—	—	—	2,02	4,20	11,73	30,43	— [1]
5.	—	—	—	—	—	22,6	67,6	—	—	—	—	9.8.

[1]) Dazu 0.69 Unl.

(Journ. Acad. Nat. Science Philadelphia **15**. 405; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 409 bis 410. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

T. L. Watson und **J. W. Watson**, *Ein Beitrag zur Geologie und Mineralogie von Graves Mountain, Georgia.* Analysen von 1. *Pyrophyllit*, 2. *Lazulith*, 3. *Cyanit*.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2O	MgO	CaO	FeO	P_2O_5	Summe	D.
1.	64,90	26,88	1,18	5,69	0,17	0,74	—	—	99,57	2,659
2.	6,05	33,92	—	5,83	9,08	3,12	3,99	38,25	100,24	2,958
3.	39,14	59,52	1,09	—	0,40	0,18	—	—	100,33	3,282.

(Bull. Philos. Soc. Univ. Virginia, Scient. ser. 1. 200—21; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 411. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

O. C. Farrington, *Neue Mineralien aus den Favas von Brasilien. Geraesit* ist ein s. Bariumaluminiumphosphat, saurer als Gorceixit. *Minasit* ist ein wasserhaltiges Aluminiumoxyd, das eine Lücke in der Reihe der wasserhaltigen Aluminiumoxyde ausfüllt und eine wichtige Parallelität zwischen den wasserhaltigen Oxyden von Eisen und Aluminium zeigt. (Geol. Soc. America. Cambridge, Mass. Bull. **23**. 728; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 412. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

J. E. Spurr, *Theorie der Erzablagerung.* Nach der Theorie haben metallführende Lsgg., von denen Erze abgesetzt werden, in der Zone der Differentiation der feuerflüssigen Magmen ihren Ursprung, diese Zone ist im unteren Teile der Krystallisationszone. Als Hauptzonen der Erzablagerung werden unterschieden: A. Pegmatitzone (Sn, Mo, W. usw.) mit charakteristischen Gangmineralien, wie Topas, Turmalin, Muscovit, Beryll usw. — B. Freigold-Goldpyritzone mit grobem Quarz als Gangart (hauptsächlich Goldzone). — C. Kupferhaltige Pyritzone (hauptsächliche Kupferzone). — D. Silberhaltige Pyrit- und goldhaltige Arsenkieszone (hauptsächlich Arsenzone). Auch Kupferkies, Jamesonit, Ni- und Co-Erze. Häufig keine Gangart. — E. Sphaleritzone (hauptsächliche Zn-Zone). — F. Ag-haltige Bleiglanzzone (hauptsächliche Pb-Zone). — G. Au- und Ag-Zone (als höchst bewegliche Verbb.). Als vergesellschaftete Elemente treten auf: Sb, Bi, As, Te, Se. Charakteristische Mineralien sind Silbertelluride und -selenide, Goldtelluride, grünes Ag-haltiges Fahlerz und Tennantit, Polybasit, Stephanit, Silberglanz (hauptsächlich Ag- und Au-Zone). — In den Zonen A, B und G ist die gleichzeitig entstandene Gangart sehr reich an metallischen Mineralien, in den Zonen D, E und F ist das Gegenteil der Fall. Die Zonen B und G sind Quarzgänge, die Zonen D, E, F sind gediegene Sulfidgänge mit wenig oder keiner Gangart. (Economic Geology **7**. 485—92; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 413—14. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

B. S. Butler und **H. S. Gale**, *Alunit, eine kürzlich entdeckte Lagerstätte bei Marysvale, Utah.* Der Alunit findet sich als Ausfüllung einer mächtigen Spalte u. ist teils feinkörnig von porzellanähnlichem Aussehen (1.), teils grobkrystallinisch mit schwach durchscheinenden Krystallen, die eine bestimmte Spaltbarkeit erkennen lassen (2.).

	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	P_2O_5	K_2O	Na_2O	H_2O unter 110°	H_2O über 110°	SiO_2	Summe
1.	34,40	Sp.	36,54	0,50	9,71	0,56	0,11	13,08	5,28	100,18
2.	37,18	Sp.	38,34	0,58	10,46	0,33	0,09	12,90	0,22	100,10.

(U. St. Geol. Surv. Bulletin **511**. 64; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 403. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

H. G. Ferguson und A. M. Bateman, *Geologischer Bau von Zinnlagerstätten.* Die allgemeine Verknüpfung von Granit und Zinn wird bestätigt. Die Mineralien der Zinnlagerstätten sind charakteristisch für pneumatolytische Zonen oder solche aus tiefen Gängen. Fluorhaltige Mineralien sind beinahe überall zugegen und Bormineralien sind gemein. Wolfram- und Kupfererze und auch Erze von Bi, Ag, Pb und Zn sind gewöhnliche Begleiter. Die Wrkg. der zinnführenden Lsg. besteht in der Zufuhr von F, Al, Zn, Fe und wahrscheinlich auch SiO_2 und in der Wegführung der Alkalien (aber nicht von Li! SCHALLER). Kassiterit kann sich bilden: 1. als ursprünglicher Bestandteil von Granit und Pegmatit, 2. als Prod. von Pneumatolyse und pneumatolytischer Metasomatose, 3. als wirkliches kontaktmetamorphes Mineral, 4. kann er abgesetzt werden als hydrothermale B., 5. unter Luftdruck in den Absätzen von h. Quellen. (Economic Geology **7**. 209—62; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 412—13. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

J. T. Singewald, *Einige genetische Beziehungen bei Zinnlagerstätten.* Bei einer Übersicht über die Zinnvorkommen zeigt Vf., daß alle Stufen existieren bei der B. von Zinnlagerstätten von der magmatischen Bildungsweise zur pneumatolytischen, dann zur hydatopneumatolytischen und endlich zur hydrothermalen. (Economic Geology **7**. 263—79; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 413. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

V. Lenher, *Der Transport und die Ablagerung des Goldes in der Natur.* Pyrit fällt kein Au aus einer alkalisulfidischen Au-Lsg. aus, aber die Erzablagerungen entstehen aus solchen Lsgg., wenn man sie der Luft aussetzt. Die alkalisulfidischen Au-Lsgg. können wichtige Faktoren beim Transport und der Ablagerung von Au in der Natur sein. (Economic Geology **7**. 744—50; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 414—15. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

G. P. Merrill, *Ein neuer Meteoreisenfund von Perryville, Perry County, Missouri.* Gewicht 17,386 kg. D. 7,61. Oktaedrit, aber mit sehr feiner Krystallisation. Analysen: 1. [besonders interessant, weil die seltenen Elemente bestimmt wurden (vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **35**. 509; C. **1913**. II. 303)], 2. Schreibersit, $(Fe,Ni,Co)_3P$, eigens getrennt.

	Fe	Ni	Co	Cu	Mn	P	S	Si	C	Fe_2O_3
1.	89,015	9,660	0,545	0,025	0,000	0,365	0,002	0,003	0,015	0,370
2.	54,10	34,13	0,30	—	—	14,00				

	Ir	Pd	Pt	Ru
1.	Sp. —0,00028	Sp.	Sp. —0,00016	Sp. —0,00014.

(Proc. U. St. Nat. Mus. **43**. 595—97; Ztschr. f. Krystallogr. **55**. 407. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

R. P. Anderson und J. Riffe, *Reagenzien für die Gasanalyse.* II. *Chromchlorür.* (I. Mitteilung vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 587; C. **1915**. II. 723.) Die Verss. der Vff. ergaben, daß die Herst.-Methoden nach OTTO VON DER PFORDTEN und JANNASCH und MEYER aus Chromoacetat kein haltbares Reagens liefern, wogegen durch direkte Reduktion von violettem Chromchlorid eine beständige Lsg. erhalten wurde (genaue Vorschrift s. Original!). Die Lsg. absorbiert energisch Sauerstoff, die Absorption ist jedoch nicht vollständig, so daß das Reagens nur dann gebraucht werden sollte, wenn die gleichzeitige Anwesenheit

von CO_2 und H_2S die Anwendung anderer Lsgg. verbietet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 24—26. Januar 1916. [31/7. 1915]. Ithaka, New York. CORNELL Univ.) GRIMME.

A. Quartaroli, *Magnetochemie. — Anwendung in der analytischen Chemie.* Mit dem Namen *Magnetochemie* hat PASCAL eine Zusammenstellung von Unterss. bezeichnet, welche die chemische Zus. und Konstitution der Körper in Beziehung zu ihren magnetischen Konstanten setzen. Nach einem kurzen Überblick über die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiete kommt Vf. zu seinen Verss., die magnetischen Eigenschaften für die quantitative Analyse nutzbar zu machen. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die magnetische Methode in zahlreichen quantitativen Analysen mit Erfolg angewendet werden kann, namentlich wenn es sich um die Trennung magnetischer Elemente von anderen handelt. Man braucht dazu einen Elektromagnet, der ein Intensitätsfeld von 15000—20000 Gauß gibt. Die Methode beruht darauf, daß auch ziemlich konz. Lsgg. der gewöhnlichen Salze (Alkali-, Ammonium-, Erdalkali- u. a. Salze), welche diamagnetisch sind, im allgemeinen eine magnetische Verteilung zeigen, welche von der des W. kaum abweicht, während der Unterschied zwischen der Verteilung konz. Lsgg. magnetischer Salze und der Verteilung des W. Hunderte von Malen größer ist. Die Methode der Best. mit Hilfe eines im Original abgebildeten App., welche Vf. vorschlägt, läßt sich im Referat nicht kurz wiedergeben. (Gazz. chim. ital. 45. II. 406—23. 18/11. 1915. Pisa. Chem. Lab. d. Techn. Inst.) POSNER.

C. Lane, *Dunkle Härteskala.* Es wird eine dunkle Härteskala vorgeschlagen, die zweckmäßig sein soll, da ein weicheres Mineral auf einem härteren einen Strich zurückläßt, und ein schwarzer Strich leicht sichtbar ist. Die empfohlene Skala ist: 1. Graphit, 2. Antimonit, 3. Bleiglanz, 4. Eisen (weiche Nägel), 5. Kupfernickel, 6. Magnetit. (Geol. Soc. America, Cambridge, Mass. Bull. 23. 725; Ztschr. f. Krystallogr. 55. 412. 15/2. Ref. SCHALLER.) ETZOLD.

H. C. Moore, *Schnelle Kontrollmethode zur Bestimmung von Schwefel in Pyritasche.* 1,3738 g fein gepulverte Pyritasche werden in einem 50 ccm-Eisentiegel mit 7 g gepulvertem Natriumperoxyd gemischt, die Mischung mit Peroxyd dünn überschichtet und bedeckt zunächst über kleiner Flamme, dann bei starker Hitze geschmolzen. Nach dem Abkühlen Tiegel + Inhalt im 400 ccm-Becherglase mit 50 ccm W. übergießen u. Lsg. nach Entfernen des Tiegels mit wenig HCl zwecks Lsg. von vorhandenem Fe versetzen, übergießen in einem 500 ccm-Meßkolben, zugeben von 0,4—0,5 g Al-Pulver, bis zur Reduktion des Fe schütteln und überschüssiges Al durch Erhitzen in Lsg. bringen. Nach dem Abkühlen zur Marke auffüllen, durch trocknes Filter filtrieren, 200 ccm Filtrat im 600 ccm-Becherglase auf 450 ccm verd., 1 ccm konz. HCl zugeben und k. mit 25 ccm 5%ig. $BaCl_2$-Lsg. unter beständigem Schütteln fällen. 1 Stde. absitzen lassen, filtrieren, Nd. glühen und wägen. ($BaSO_4$: 4) $\times$ 100 = % S. In mehreren Tabellen bringt Vf. Beweise für die Brauchbarkeit seiner Methode durch Vergleich mit Kontrollanalysen nach anderen Methoden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 26—28. Jan. 1916. [26/8. 1915]. Atlanta, Georgia. ARMOUR Fertilizer Works.) GRIMME.

A. Hutin, *Beziehungen zwischen der Gesamtphosphorsäure und der löslichen Phosphorsäure „Wasser und Citrat" in einigen Böden des mittleren Perus.* Zur Best. des citratlösl. P_2O_5 wurde das Verf. von DYER angewandt. Die Werte beziehen sich auf Gramme P_2O_5 in 1000 g feiner, trockner Erde. 1. bedeutet Boden, 2. Untergrund. I. Gesamt-P_2O_5, II. l. P_2O_5, III. Verhältnis von II. zu I.

	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
I.	2,02	1,73	2,79	2,55	2,73	1,61	2,25	2,02	2,48	2,23	2,72	1,74
II.	0,78	0,97	0,10	0,07	1,37	0,81	1,10	0,90	1,08	0,98	1,45	0,74
III.	0,386	0,560	0,047	0,029	0,501	0,500	0,480	0,440	0,435	0,439	0,533	0,425.

(Ann. Chim. analyt. appl. **20.** 31. 15/2. 1915.) DÜSTERBEHN.

A. S. Behrman, *Schnellmethode zur Untersuchung von Kalkstein für landwirtschaftliche Zwecke.* Für landwirtschaftliche Zwecke benötigt man zur Bewertung von Kalkstein den Gehalt an unl. Rückstand u. durch NH_3 fällbaren Verbb., den Gehalt an $CaCO_3$ und an $MgCO_3$. Zu ihrer Best. verfährt Vf. wie folgt: 1 g der fein gepulverten Probe wird in einem 200 ccm PHILLIPSschen Becher mit 500 ccm $^1/_2$-n. HCl und 5 Tropfen 3%ig. H_2O_2 unter Bedecken mit einem Porzellantiegel $^1/_2$ Stde. auf 86° erwärmt u. dann abgekühlt. Zugeben von 5 g trocknem NH_4Cl, lösen durch Umschütteln, zugeben von etwas maceriertem Filtrierpapier und versetzen mit 25 ccm $^1/_2$-n. NH_3 unter gelindem Schütteln, mit Gummistopfen verschließen und nach kräftigem Durchschütteln $^1/_4$ Stde. stehen lassen. Möglichst schnell durch aschefreies Filter im 350 ccm-Kolben filtrieren und Nd. mit 10%ig. neutraler NH_4NO_3-Lsg. auswaschen, veraschen u. wägen (unl. Rückstand + Al_2O_3 + Fe_2O_3). Filtrat mit $^1/_2$-n. HCl titrieren, Indicator Methylorange. — Aus dem HCl-Verbrauch berechnet man die Carbonate in Lsg., aus diesem Werte und dem Gesamtcarbonatgehalt [100 — (unl. Rückstand + NH_3 Fällung)] läßt sich der Prozentgehalt an $CaCO_3$ u. $MgCO_3$ berechnen wie folgt: X = g $CaCO_3$, Y = g $MgCO_3$, A = g $CaCO_3$ + g $MgCO_3$, B = g CO_3 in beiden Carbonaten. $X + Y = A$; $0{,}59946\ X + 0{,}71157\ Y = B$. A und B sind bekannt (1 ccm $^1/_2$-n. HCl = 0,015 g CO_3). Es ergeben sich die Gleichungen:

$$X = \frac{0{,}71157\ A - B}{0{,}11212} \quad \text{und:} \quad Y = \frac{B - 0{,}59946\ A}{0{,}11211}.$$

Vf. gibt zahlreiche Belege für die Brauchbarkeit seiner Methode. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8.** 42—45. Januar 1916. [19/4. 1915]. Lexington, Kentucky. Chem. Lab. d. Univ.) GRIMME.

A. Monnier, *Verwendung von Titansesquichlorid in der qualitativen Analyse.* Benutzt wird eine 0,8%ig. Lsg. von $TiCl_3$. I. Einw. von $TiCl_3$ auf einige anorganische Verbb. Die Chloride des Pt, Ir und Pd werden in neutraler oder schwach salzsaurer Lsg. in der Hitze unter Abscheidung von schwarzem Metall reduziert. — Lsgg. von Goldchlorid werden augenblicklich in der Kälte reduziert; es entsteht eine im durchfallenden Licht blaue, im auffallenden Licht rot reflektierende Fl., die mit der Zeit einen graublauen Nd. abscheidet. Die Rk. ist empfindlich und charakteristisch; sie gestattet den Nachweis des Au in Ggw. von Pt und Ir, wenn in der Kälte und in salzsaurer Lsg. gearbeitet wird. — Die mit HCl oder verd. H_2SO_4 angesäuerten Lsgg. der Alkaliwolframate geben in der Kälte sofort eine intensive, charakteristische Blaufärbung. — Die angesäuerten Lsgg. der Alkalivanadate entfärben sich und nehmen in der Hitze eine blaßblaue Färbung an. — Die Chromate und Dichromate werden zu grünen Chromsalzen reduziert. — Die Lsgg. der SeO_2 werden bereits in der Kälte unter Abscheidung von rotem Se reduziert. — Die Lsgg. der TeO_2 werden in der Kälte langsamer reduziert als diejenigen der SeO_2, dagegen tritt in der Hitze sofort Abscheidung von schwarzem Te ein. — Die wss. k. Lsgg. von SO_2 färben sich auf Zusatz von $TiCl_3$ gelb und scheiden in der Hitze freien S ab. Die Sulfite und Hyposulfite werden gleichfalls unter Abscheidung von S reduziert.

II. Einw. von $TiCl_3$ auf einige organische SS. Die Rk. wird in der Siedehitze in den neutralen, nicht zu verd. Lsgg. der Alkalisalze vorgenommen. — *Ameisensäure.* Die Alkaliformiate geben einen schwarzvioletten, voluminösen Nd. von basischem Salz. — *Essigsäure.* Dieselbe Rk. wie bei den Formiaten. Der abfiltrierte Nd. entfärbt sich an der Luft rasch durch Oxydation. — *Oxalsäure.* Die Lsgg. der Alkalioxalate färben sich zunächst gelb und scheiden bei fortgesetztem Kochen einen bräunlichgelben Nd. ab. — *Bernsteinsäure.* Es entsteht ein grauvioletter, voluminöser Nd. — *Weinsäure.* Die neutralen Tartrate geben einen schwach bläulichgrau gefärbten Nd., die sauren Tartrate nur eine graublaue Trübung. — *Citronensäure.* Es entsteht eine prächtige, charakteristische Violettfärbung, die nach einiger Zeit an der Oberfläche der Fl. wieder verschwindet, am Boden des Reagensrohres aber einige Tage erhalten bleibt. — *Milchsäure.* Verdünntere Lsgg. der Alkalisalze färben sich bläulich, sehr konz. braunviolett, doch verblaßt die letztere Färbung bald. — *Benzoesäure.* Gibt einen voluminösen, tief grünbraunen Nd. — *Salicylsäure.* Gibt einen etwas grünlichgelb gefärbten Nd. — *Gerbsäure.* Gibt einen voluminösen, orangeroten Nd.

Der obige charakteristische Nachweis der *Citronensäure* gelingt auch in Ggw. von Ameisen-, Essig-, Bernstein-, Milch- und Benzoesäure. Die Ggw. von Citronensäure verhindert andererseits die B. von Ndd. bei diesen SS., und es erscheint nur die charakteristische Violettfärbung. Die Ggw. von Oxalsäure und Salicylsäure stört dagegen die obige Citronensäurereaktion; in Ggw. von Oxalsäure erscheint eine gelbe Färbung und eine ebensolche Trübung, in Ggw. von Salicylsäure eine braungrüne Färbung. (Ann. Chim. analyt. appl. **20**. 1—4. 15/1. 1915. Genf.)
DÜSTERBEHN.

R. M. West, *Die Bestimmung der Feuchtigkeit in Sirupen nach der Calciumcarbidmethode.* Die direkten Methoden zur Best. des Wassergehaltes (Trocknen an der Luft oder in einem inerten Gase, im Vakuum, durch Stehenlassen über wasserentziehenden Substanzen, durch Dest. mit Petroleum etc.) liefern bei Sirupen wenig brauchbare Resultate, da dieselben in der Regel andere flüchtige Verbb. enthalten, welche so mit als W. bestimmt werden. Vf. bestimmt deshalb die Menge Acetylen, welche durch eine gewogene Menge Sirup aus Calciumcarbid in Freiheit gesetzt wird, u. berechnet daraus den Gehalt an W. Ein brauchbarer App. wird an der Hand einer Abbildung beschrieben; dieserhalb muß auf das Original verwiesen werden, desgleichen wegen des reichhaltigen Tabellenmaterials. Die Methode des Vfs. eignet sich vor allen auch zur Unters. solcher Substanzen, welche bei höheren Tempp. Zers. erleiden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 31—35. Januar 1916. [4/6. 1915]. St. Paul, Minnesota. Abteil. f. landwirtsch. Chemie d. Dept. of Agriculture. Univ. of Minnesota.)
GRIMME.

W. H. Waggaman, *Schnellmethode zur Bestimmung von Kohlensäure.* Vf. beschreibt an der Hand einer Abbildung einen praktischen App. zur CO_2-Best. mittels h. Zers. in einem inerten Gas (durch KOH gewaschenes Leuchtgas). Die gebildeten Gase gelangen durch einen schrägen Rückflußkühler in ein System von Absorptionsapparaten, dessen erster $AgSO_4$ zwecks Bindung von Cl u. HCl enthält, im zweiten wird Wasserdampf durch konz. H_2SO_4 zurückgehalten, der dritte enthält konz. KOH, der vierte gesättigte Ba(OH)-Lsg. Nach Beendigung der Rk. wird Luft durch das ganze System geblasen. — Der App. eignet sich auch zur schnellen Best. des C-Gehaltes von organischen Verbb. um so mehr, als der App., wenn die Best. einmal im Gange ist, keiner Beaufsichtigung mehr bedarf. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 41. Jan. 1916. [2/7. 1915]. Washington, D. C. Bureau of soils.)
GRIMME.

H. Pellet, *Über die Bestimmung des reduzierenden Zuckers in Gegenwart einer mehr oder weniger großen Menge von Saccharose.* Vf. weist neuerdings auf die Brauchbarkeit und die Vorzüge der von ihm ausgearbeiteten neuen Methode (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **31.** 183; C. **1914.** I. 225) hin. Vgl. auch MAQUENNE, S. 362. (Ann. Chim. analyt. appl. **20.** 169—75. 15/8. 1915.) DÜSTERB.

Vl. Stanek, *Die Bestimmung des Kohlenstoffes der organischen Nichtzuckerstoffe im Saturationsschlamme.* Es wird die gesamte organische Substanz des Saturationsschlammes mit Chromsäure und Schwefelsäure verbrannt und die CO_2 aufgefangen und gewogen. Die verwendete Apparatur wird an Hand einer Abbildung eingehend nach Einrichtung und Handhabung beschrieben. Ferner wird der im Schlamme enthaltene Zucker mittels FEHLINGscher Lsg. bestimmt, die diesem entsprechende Menge CO_2 berechnet u. von dem Gesamt-C in Abzug gebracht. Der Unterschied entspricht dem C in Form organischer Nichtzuckerstoffe. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **40.** 201—6. Februar. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

C. A. Browne, *Die Grenzen der Genauigkeit der Zuckeranalyse.* Es wird die Zahl von 0,05 Zuckergraden als Grenze der Genauigkeit angesehen, bis zu der am gewöhnlichen Saccharimeter abgelesen werden kann. Es entsteht dann die Frage, ob man Fehler, die geringer sind als dieser Betrag, beachten soll. Vf. unterscheidet 12 Fehler, die bei der Zuckerunters. unterlaufen können, nämlich: Feuchtigkeitsverlust während des Mischens u. während des Auswägens, Fehler an den Normalgewichten, Niederschlagsvolumen bei der Klärung, Fällung der Lävulose bei der Klärung, Fehler im Inhalte von Normalkolben, unvollkommenes Mischen des Kolbeninhaltes, Verdunstung während des Filtrierens, Fehler in der Länge der Polarimeterröhren, Fortlassen des $KHCrO_4$, Temperaturunterschiede und Mängel in den Saccharimeterskalen. Vf. bespricht die einzelnen Fehler und ihre Einflußnahme auf die Ergebnisse und gelangt zu folgenden 3 Regeln zur Verminderung des Gesamtendfehlers bei der polarimetrischen Unters. von Zuckerfabrikserzeugnissen: Es sollen alle Kalibrierungsfehler an App. so niedrig und so genau ausgeglichen wie irgend möglich gehalten werden. — Es sind alle zu vermeidenden Fehler, auch wenn sie klein sind, zu beseitigen. — Es sind alle nicht zu vermeidenden Fehler auf das kleinste Maß zu verringern. (Ztschr. Ver. Dtschr. Zuckerind. **1916.** 73 bis 98. Februar 1916. [20/11.* 1914.] New Orleans. Am. Chem. Society.) RÜHLE.

G. W. Knight und G. Formanek, *Die Bestimmung von Sucrose in kondensierter Milch.* Die Probe wird kurze Zeit auf 100° erhitzt, nach dem Abkühlen im Exsiccator gewogen und mit W. in einen 500 ccm-Meßkolben gespült, bis zur Lsg. geschüttelt u. aufgefüllt. Zwei aliquote Teile von 50 u. 100 ccm der Lsg. werden in 200 ccm-Kolben zunächst mit 5%ig. Phosphorwolframsäurelsg. (1,7 ccm für je 10 ccm Milch), nach dem Umschütteln mit 25%ig. neutraler Pb-Acetatlsg. (2,1 ccm für je 10 ccm Milch) versetzt, kräftig umgeschüttelt u. zur Marke aufgefüllt. Zum Filtrat wird unter beständigem Schütteln in Portionen von 0,1 g krystallisiertes Kaliumoxalat gegeben, bis sich die Fl. in einen dicken Nd. und eine klare Lsg. trennt. Hierfür sind ca. 0,5 g nötig. Filtrieren durch ein gehärtetes Filter, welches 3—5 g Fullererde enthält (die ersten 10 ccm wegschütten), u. bei 20° polarisieren. Ablesung der verd. Lsg. × 4, verringert um die Ablesung der stärkeren Lsg. = direkte Polarisation (*P*), korrigiert um das Volumen des Nd. — Je 50 ccm der Filtrate werden in 100 ccm-Kolben nach Zusatz von 5 ccm 38,8%ig. HCl über Nacht bei 20—25° stehen gelassen. Nach Zusatz von 5 Tropfen Phenolphthaleinlsg. mit konz. NaOH neutralisieren, Rotfärbung durch Zugeben von 5 Tropfen $^1/_{10}$-n. HCl beheben und auffüllen. Im 400 mm-Rohr polarisieren. Korrigierte

Invertpolarisation = Ablesung der schwächeren × 4, verringert um Ablesung der schwächeren Lsg. (P^1). % Sucrose = $\frac{26000\ (P-P^1)}{W\,(141{,}7-T/_2)}$, wobei W = angewandte Menge Milch u. T = Temp. in Zentigraden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 28—31. Januar 1916. [1/7. 1915.] Port of New York U. S. CUSTOMS Service.) GRIMME.

Margarete Sachse, *Untersuchungen über die Bedeutung des Colinachweises im Wasser und der Eijkmanschen Methode.* An der Hand einer kurzen Literaturübersicht wird gezeigt, daß zurzeit die Ansichten über den Wert des Colinachweises für die hygienische Beurteilung eines Trinkwassers noch sehr geteilt sind. Eine Reihe von Unterss., welche zur Klärung dieser Frage beitragen sollten, führten zu folgenden Ergebnissen: Aus den Resultaten der chemischen Analyse läßt sich kein Schluß auf den Ausfall der EIJKMANschen Probe ziehen. Diese ist bei den einzelnen Wässern nicht konstant, sondern wechselt in kurzer Zeit. Auch andere Bakterien aus der Coligruppe können bei 46° eine positive Rk. hervorrufen. Die Keimzählung u. die EIJKMANsche Probe ergeben nicht immer das gleiche Resultat. In einer ganzen Anzahl von Fällen wurde durch das Berkefeldfilteranreicherungsverf. (HESSE, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 74. 515; C. 1915. I. 415) ein positives Ergebnis erzielt, während die EIJKMANsche Rk. negativ ausfiel. In einzelnen Fällen blieb auch die Gasbildung aus, wo mit dem Kulturverf. noch Colibacillen gefunden wurden. Bacterium Coli kann sich im W. ziemlich lange halten; um so länger, je mehr das W. vor Licht geschützt ist. Ubiquität ist nicht vorhanden. — Vf. kommt zu dem Schluß, daß dem Colinachweis im W. eine gewisse Bedeutung, die aber nicht überschätzt werden darf, zukommt. Fehlerquellen können sich durch atypische Stämme, seltener durch andere Mikroorganismen ergeben. Die EIJKMANsche Methode arbeitet in einer großen Zahl von Fällen zuverlässig, zuweilen aber versagt sie. Die Zuverlässigkeit läßt sich durch Filtration mittels Berkefeldfilter erhöhen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 81. 15—41. 22/2. Stade. Medizinaluntersuchungsamt.) BORINSKI.

Technische Chemie.

W. Bach, *Die Sterilisation des Wassers nach dem Chlorgasverfahren.* An Stelle der Sterilisation des W. durch Chlorkalk wird die Verwendung von Chlorgas empfohlen, welches dem ersteren gegenüber den Vorzug der unbegrenzten Haltbarkeit und großer Reinheit besitzt. Infolge einer höheren Desinfektionswrkg. stellt es sich auch billiger als der Chlorkalk. 1 kg fl. Cl hat etwa dieselbe sterilisierende Wrkg. wie 8 kg Chlorkalk. Während dieser bei Zusatz von größeren Mengen dem W. den Geruch u. Geschmack von Cl erteilt, besitzt Chlorgas diese Eigenschaft nicht. Die Apparatur (Chlorgassterilisierungsapp. der Firma Triton, Gesellschaft für Wasserreinigung und Wasserversorgung, Berlin) ist außerordentlich einfach und klein. Je nach der Beschaffenheit des zu behandelnden W. können mit 0,5—2 kg fl. Cl 8000 cbm W. sterilisiert werden. Die Keimzahl des W. kann je nach der Zusatzmenge von Cl um 95—100% herabgesetzt werden. Colibakterien, Cholera-, Typhus- oder Ruhrkeime sind im Reinwasser nicht mehr nachzuweisen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 59. 118—19. 10/2.) BORINSKI.

Edward Bartow und **F. W. Mohlman**, *Abwasserreinigung durch Lüftung in Gegenwart von aktiviertem Schlamm.* II. (I. Mitteilung vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 318; C. 1915. II. 246.) Beschreibung einer praktischen Anlage für den Großbetrieb. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Journ.

of Ind. and Engin. Chem. **8.** 15—17. Januar 1916. [13/12. 1915]. Urbana. Wasserwerk.) GRIMME.

Edward Bartow und W. D. Hatfield, *Düngerwert von aktiviertem Schlamm.* (Vgl. das vorst. Ref.) Bericht über Kulturverss. mit aktiviertem, entfettetem Schlamm bei Weizen, Radieschen und Lattich. Der aktivierte Schlamm erwies sich als ausgezeichneter Stickstoffdünger. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8.** 17—20. Januar 1916. [31/8. 1915*.] Urbana. Wasserwerk.) GRIMME.

P. Rohland, *Die technische Verwertung unserer städtischen, landwirtschaftlichen industriellen Abfallprodukte. VI.* (V. S. 494.) Es wird die technische Verwertung von Tierkadavern u. Schlachtabfällen, sowie von Müll, die Verarbeitung städtischer Abwässer auf Fett und die Verwendung von Abfallschwefelsäure, der Abfälle von Hefeextraktfabriken und von Brauereihefe u. a. besprochen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **22.** 18—22. 30/1. Stuttgart.) RÜHLE.

G. Frerichs, *Beiträge zur Kenntnis der Fetthärtung durch katalytische Anlagerung von Wasserstoff.* Nach BEDFORD und ERDMANN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **87.** 425; C. **1913.** II. 240) wird bei der *Hydrogenisation von ungesättigten Fetten in Ggw. von Nickeloxyden* die H-Übertragung nicht durch metallisches Ni, sondern durch verschiedene Oxydationsstufen des Ni, besonders durch ein *Nickelsuboxyd*, bewirkt. Um vor allem die Frage zu entscheiden, ob reines *metallisches Ni als H-Überträger* wirken kann, wurden folgende Verss. ausgeführt. Kompaktes Ni (ein Spatel aus „Reinnickel" und Ni aus Nickelcarbonyl) wurde in fl. Paraffin oder in Öl auf einem Tonteller zu einem feinen Pulver geschliffen. Mit diesem Pulver konnte bei 180—190° eine Reihe von Fetthärtungsverss. mit Erfolg durchgeführt werden. Oxydfreies Ni wirkt also unzweifelhaft als H-Überträger. Die Angabe von IPATIEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 1290; C. **1907.** I. 1721), daß Nickeloxyd bei der H-Anlagerung unter Druck nur unbedeutend reduziert werde, ist unrichtig. Tatsächlich wurden bei seinen Verss. große Mengen Ni gebildet. — Die Annahme der B. von Nickelsuboxyd bei der Fetthärtung ist durch nichts gerechtfertigt; auch ist es zweifelhaft, ob ein Nickelsuboxyd überhaupt existiert. — Nach SCHÖNFELD (Seifensieder-Ztg. **14.** 945; C. **1914.** II. 897) vermag *Nickelborat*, insbesondere das $^1/_2$ Stde. mit H bei ca. 300° behandelte Salz, auf Fette wasserstoffübertragend einzuwirken. In Übereinstimmung mit NORMANN ist Vf. der Ansicht, daß diese Wrkg. dem gebildeten metallischen Ni zukommt. — Die Tatsache, daß sich das trocken aus Ni-Oxyden reduzierte Ni nicht so fein im Öle verteilt wie das trocken aus dem Borat reduzierte oder das aus NiO im Öl erhaltene Metall, kann nicht darauf zurückgeführt werden, daß das trocken aus Ni-Oxyd hergestellte Ni unwirksam sei, sondern darauf, daß das unter verschiedenen Bedingungen erhaltene Ni eine verschiedene Korngröße u. Oberfläche hat. Es ist nicht möglich, Ni-Metall einmal aus Borat oder aus Oxyd im Öl und das andere Mal trocken aus NiO in gleicher Weise herzustellen. Damit erklärt sich die verschiedenartige Wrkg. des Ni. Nur bei gleicher Feinheit der Ni-Teilchen ist die gleiche Wrkg. zu erwarten. Sind diese Bedingungen vorhanden, so ist es einerlei, auf welche Weise der Ni-Katalysator gewonnen wurde. Ein wegen der feinen Verteilung höchst wirksames Ni-Metall erhält man, wenn man in einer Ni-Salzlsg. Kieselgur verrührt, das Ni als Carbonat oder Hydroxydul fällt und den Nd. trocken mit H reduziert. — Die Einwände, die ERDMANN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **91.** 469; C. **1915.** II. 443. 929) gegen die Ausführungen von MEIGEN u. BARTELS (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89.** 290; C. **1914.** I. 2074) und NORMANN und PUNGS (Chem.-Ztg. **39.** 29; C. **1915.** I. 405) über die Feststellung der elektrischen Leitfähigkeit in den zur Härtung

verwendeten Nickeloxydkatalysatoren macht, sind nach Unterss. des Vfs. hinfällig. Vf. hat Härtungsverss. mit 0,5—1% NiO ausgeführt und durch die elektrische Leitfähigkeit die B. von Ni feststellen können. Auch die Angaben von SIEGMUND und SUIDA (Journ. f. prakt. Ch. [2] 91. 442; C. 1915. II. 247) über die mangelnde elektrische Leitfähigkeit in den gebrauchten Nickeloxydkatalysatoren sind unrichtig und auf unzweckmäßige Versuchsanordnung zurückzuführen. Das Nichterkennen der elektrischen Leitfähigkeit kann übrigens das Nichtvorhandensein von Ni-Metall nicht beweisen. Um die Feststellung der Leitfähigkeit zuverlässig zu machen, müssen die Verunreinigungen ohne Veränderung des Metalls beseitigt werden, und das kann mit Hilfe eines Magneten in der von NORMANN und PUNGS angegebenen Weise leicht geschehen. Die B. von Ni bei der Härtung mit Ni-Oxyden erfolgt immer und ist von der Art des Öles unabhängig.

Auch die Schlußfolgerungen, welche SIEGMUND und SUIDA, sowie ERDMANN aus den D.D. der gebrauchten Katalysatoren gezogen haben, sind irrtümlich. Die D. des metallischen Ni kann nicht erreicht werden, weil der zur Härtung verwendete Katalysator Verunreinigungen enthält. Die Ggw. von metallischem Ni läßt sich ferner durch Überführen in Nickelcarbonyl und Zers. des letzteren durch Erhitzen nachweisen. Verss. ergaben, daß weder Ni_2O_3, noch NiO mit CO bei 80—90° Nickelcarbonyl liefern. In den gebrauchten Ni-Oxydkatalysatoren kann man aber das Ni mittels CO bereits bei 30° mit Sicherheit nachweisen. Die ERDMANNsche Hypothese über die B. von *Nickelsuboxydhydrüren*, welche als H-Überträger wirken sollen, ist nicht wahrscheinlich und unbewiesen. Auch die Behauptung, daß das Öl die Reduktion von Ag_2O und CuO zu den Metallen verhindere, beruht auf einem Irrtum. Die in Öl reduzierten Oxyde leiten vorzüglich und lassen sich zu blankem Metall polieren. — *Nickelsalze* werden ebenso wie Nickeloxyd bei der Fetthärtung zu metallischem Ni reduziert, welches als H-Überträger wirkt. Dies gilt nicht nur für organische Salze, sondern auch für das im H-Strome erhitzte *Nickelborat* (vgl. l. c.). Nicht mit H behandeltes Borat wirkt nicht H-übertragend. Mit dem unveränderten Salze konnte Vf. nicht einmal bei 250—260° eine härtende Wrkg. feststellen. Das mit H behandelte NiB_2O_4 reduziert $FeCl_3$, Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure. Durch die Carbonylprobe läßt sich darin Ni nachweisen. $^1/_2$-stündiges Erhitzen im H-Strome bei 300° genügt nicht, um das Borat in einen wirksamen Katalysator umzuwandeln; dieser entsteht erst nach längerem Erhitzen des Ni-Borats bei 300—400° in H. — Auch das von C. und G. MÜLLER zum Patent angemeldete *Nickelsilicat* wirkt an sich nicht als H-Überträger. Beim Erhitzen des Salzes bei ca. 300° in H entsteht ein Gemisch von Ni und SiO_2, das ein sehr guter Katalysator ist. Dieses Gemisch ist ziemlich genau das gleiche wie ein mit Hilfe von Kieselgur hergestellter Ni-Katalysator. (Arch. der Pharm. 253. 512—60. 8/1. 561—73. 5/2. 1916. [30/10. 1915.] Bonn.) SCHÖNFELD.

Carl Louis Schumann, *Polymerisation von chinesischem Holzöl.* Ausgiebige Literaturzusammenstellung über Herkunft, chemische Zus. und Gelatinierung von chinesischem Holzöl. Das zu den Verss. des Vfs. benutzte Öl hatte folgende Konstanten: SZ. 4,7, VZ. 190,9, Jodzahl (WIJS) 167,7, n_D^{20} = 1,5182, $D.^{15,5}$ 0,9402, Fettsäuren 95,1%, Oxysäuren 1,7%. Zur Best. der Eläomargarinsäure benutzt Vf. das Verhalten derselben gegen verd. A. bei 0°. 5 g Öl werden verseift, und die in gewohnter Weise isolierten Fettsäuren in 40 ccm absol. A. gel. Nach dem Abkühlen auf 0° und tropfenweisem Zugeben von 14—14,5 ccm k. W. unter beständigem Umschwenken erwärmen auf 5° und bei 0° über Nacht stehen lassen. Die Eläomargarinsäure fällt in rhombischen Tafeln aus und wird im eisgekühlten Trichter abgesaugt. Vom Filtrat unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade

das Lösungsmittel abdestillieren, zurückbleibende Fettsäuren durch abermalige Dest. mit absol. A. entwässern und wägen. Differenz zwischen Einwage und Rückstand = Eläomargarinsäure, wobei eine Korrektion von 0,132 g für im Filtrat gel. bleibende S. zu machen ist. Enthält ein polymerisiertes Holzöl in 5 g weniger als 0,132 g Eläomargarinsäure, so gibt man vor der Verseifung 0,5 g rohes Öl von bekanntem Gehalte an Eläomargarinsäure zu. — Im Gegensatz zu SCHAPRINGER stellte Vf. fest, daß bei der Gelatinierung von Holzöl durch Erhitzen an der Luft sich mehr oder weniger große Mengen von Oxydationsprodd. bilden, welche im weiteren Verlaufe als positive Katalysatoren für die Polymerisation wirken. Das Versuchsöl wurde beim Erhitzen unter Einblasen von Luft bei 150° in $2^1/_2$ Stdn., bei 200° in weniger als 1 Stde. fest, beim Erhitzen in offener Schale ohne Luftzufuhr dauerte die Gelatinierung ca. 30 Stdn. Zusatz von gelatiniertem Öl zu Rohöl bewirkte selbst in inerter Atmosphäre relativ schnelle Polymerisation. Zusatz von reduzierenden Metallen verhindert die Polymerisation nicht, wenn nur die Erhitzung hoch genug ist. — Die Gelatinierung von Holzöl ist bedingt durch B. eines dimolekularen Triglycerids infolge Auflösung der Hälfte der ungesättigten Bindungen des Eläomargarinsäuretriglycerids. Die Unlöslichkeit der neuen Verb. bewirkt im Verfolg die Gelatinierung. Das DRP. Nr. 211405 will die Polymerisation und somit die Gelatinierung durch rasches Erhitzen über die Polymerisationstemp. verhindern. Die Gelatinierung wird verhindert, jedoch findet in weitem Maße nach Unters. des Vfs. Polymerisation statt, denn das so behandelte Öl hat nur noch eine Jodzahl von 80,0—84,6 und enthielt ca. 75% in A. und leichtem PAe. unl. Triglycerid vom Mol.-Gew. 1692—1814. Dieses Triglycerid gelatiniert beim Erhitzen sofort. Zusatz von 25% Rohöl zum überhitzten Öl bedingt bei der Erhitzung Gelatinierung. Wird Holzöl in Ggw. von Naphthalin erhitzt, so wirkt letzteres als Lösungsmittel für die Eläomargarinsäure und verhindert die Gelatinierung, aber nicht die Polymerisation. Das gleiche ist der Fall beim Erhitzen von Holzöl mit Harz. Die Mischung bleibt fl., obwohl weitgehende Polymerisation stattgefunden hat. Die Wichtigkeit dieser Tatsache für die Firnisindustrie wird eingehend besprochen. Holzölharzfirnis trocknet infolge der niedrigen Jodzahl des Polymerisationsprod. relativ langsam, gibt aber ausgezeichnete, sehr schwer verseifbare Lacküberzüge. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 5—15. Januar 1916. [21/10. 1915.] Ann Arbor. Univ. für Michigan.) GRIMME.

Patente.

Kl. 2c. Nr. 290738 vom 25/4. 1913. [11/3. 1916].

Theodor Schlüter, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Chlorcalcium enthaltenden Mehlen verschiedener Art.* Es wird eine stark chlorcalciumhaltige Mehlmischung zu einer Paste verarbeitet, diese läßt man bis zur Vermahlbarkeit ruhen und vermahlt sie wieder zu Mehl, das für den Gebrauch mit anderem Mehl weiter vermischt werden kann.

Kl. 12k. Nr. 290747 vom 18/6. 1914. [15/3. 1916].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Chlorammonium.* Man erhält *Chlorammonium*, wenn man auf Alkalichloride in Ggw. einer beschränkten Menge W. Schwefelsäure und Ammoniak einwirken läßt. Unter dem Einfluß der Reaktionswärme scheidet sich Alkalisulfat weitgehend ab, worauf der gebildete Salmiak beim Abkühlen der Mutterlauge ohne weiteres auskrystallisiert.

Kl. 12o. Nr. 290558 vom 29/1. 1914. [7/3. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Isopropenylacetylen*, $CH_2 : C(CH_3)\cdot C \vdots CH$, seinen Homologen und Analogen, darin bestehend, daß man *3-Methylbutinol*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot C \vdots CH$, sowie seine Homologen und Analogen bei höherer Temp. mit wasserentziehenden Agenzien behandelt. — *Isopropenylacetylen*, aus *3-Methylbutinol* durch Einw. von entwässertem Magnesiumsulfat bei 250°, bildet eine farblose, leicht bewegliche Fl. von eigentümlich süßlichem Geruch, Kp. 32—32,5°; $n_D^{20} = 1,4158$, gibt mit ammoniakal. Silberlsg. einen weißen, mit ammoniakal. Kupferoxydullsg. einen gelben Nd. — Der *KW-stoff* $CH_3\cdot CH : C(CH_3)\cdot C \vdots CH$, aus *Methylpentinol*, ist eine leicht bewegliche, farblose, süßlich riechende Fl.; Kp. 67—69°; $n_D^{20} = 1,4332$. — *Cyclohexenylacetylen*, $\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot C \vdots CH \\ | \qquad\qquad \| \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH \end{matrix}$, aus *Cyclohexanolacetylen* und fein verteilter Tonerde bei 220°, ist eine petroleumähnlich riechende Fl.; Kp. 148 bis 151°; $n_D^{20} = 1,4922$.

Kl. 12p. Nr. 290599 vom 22/9. 1914. [7/3. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Isatin und Resorcin.* Es wurde gefunden, daß *Isatin* sich mit *Resorcin* in Ggw. alkal. Kondensationsmittel zu einem farblosen, unschmelzbaren und in den üblichen Lösungsmitteln unl., anscheinend hochmolekularen Prod. vereinigt. Als Kondensationsmittel kommen in Betracht die Ätzalkalien u. Erdalkalien, kohlensaure Alkalien, schwach alkal. reagierende Salze, wie die Alkaliphosphate u. -sulfite, ferner Pyridin, Piperidin u. andere. Die Kondensation erfolgt in wss. Lsg. bereits in der Kälte, rascher in der Wärme, u. ist beendet, sobald die orangerote Farbe des Isatins verschwunden ist. Die Lsg. des Prod. in konz. Schwefelsäure ist braun. Die Lsgg. mit verd. Natronlauge oder Sodalsg. liefern mit Diazokörpern lebhaft gefärbte Azofarbstoffe. — Das Kondensationsprod. aus Isatin und Resorcin soll sowohl als Ausgangstoff zur Herst. von Farbstoffen als auch von pharmazeutischen Präparaten Verwendung finden.

Kl. 12p. Nr. 290600 vom 12/12. 1914. [8/3. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 285579; früheres Zus.-Pat. 287801; C. 1915. II. 1033.)

Isaak Abelin, Emil Bürgi und **Mendel Perelstein**, Bern, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von salzartigen Doppelverbindungen der ω-Methylsulfosäuren von Aminen und Purinderivaten.* Es werden an Stelle der ω-Methylsulfosäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters Alkalisalze von ω-Methylsulfosäuren anderer carbo- oder heterocyclischer Amine, bezw. die entsprechenden freien ω-Methylsulfosäuren und Alkaliverbb. von basischen Purinabkömmlingen verwendet. — *Coffeinverb.* des Natriumsalzes der *ω-Methylsulfosäure des Anilins*, Zers.-Punkt 250° unter Gasentw. u. Rotfärbnng. — *Coffeinverb.* des Natriumsalzes der *ω-Methylsulfosäure des p-Toluidins*, beginnt bei 233° sich zu verändern; vollständige Zers. unter Rotfärbung und Gasentw. tritt bei 236—237° ein. — *Theophyllinverb.* des Natriumsalzes der *ω-Methylsulfosäure des Anilins*, zers. sich bei 216—217° unter Gasentw. und Rotfärbung. — *Theophyllinverb.* des Natriumsalzes der *ω-Methylsulfosäure des p-Toluidins*, zers. sich bei 219—220° unter Rotfärbung u. Gasentw. — *Coffeinverb.* des Natriumsalzes der *ω-Methylsulfosäure des p-Phenetidins*, zers. sich bei 225—226° unter Rotfärbung u. Gasentw. — *Theophyllinverb.* des Natriumsalzes der *ω-Methylsulfosäure des p-Phenetidins*, zers. sich bei 210—211° unter Rotfärbung u. Gasentw. — *Coffeinverb.* des Natriumsalzes der *ω-Methylsulfosäure des β-Naphthylamins*, zers. sich bei 231° unter Gasentw. u. Rotfärbung. — *Theophyllinverb.* des Natriumsalzes

der *ω-Methylsulfosäure des β-Naphthylamins*, zers. sich bei 217° unter Gelbfärbung u. Gasentw. — *Coffeinverb.* des Natriumsalzes der *ω-Methylsulfosäure des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolons*, zers. sich bei 198—199° unter Gelbfärbung und Gasentw. — *Theophyllinverb.* des Natriumsalzes der *ω-Methylsulfosäure des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolons*, zers. sich bei 190—191° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung.

Kl. 12p. Nr. 290703 vom 17/12. 1913. [10/3. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung substituierter Chinolin-4-carbonsäuren*, dadurch gekennzeichnet, daß man molekulare Mengen von *Isatin* und *Ketonen* bei Ggw. von überschüssigem, wss. Ammoniak kondensiert und die so erhaltenen *Amide* verseift. — *2-Methylchinolin-4-carbonsäureamid* (aus *Isatin*, *Aceton* und wss. Ammoniak durch Erhitzen unter Rückfluß) bildet farblose, weiße Nadeln, F. 239°; geht beim Verseifen mit 60%ig. Schwefelsäure in *2-Methylchinolin-4-carbonsäure*, F. 240°, über. — *Tetrahydromesoacridincarbonsäureamid* (aus *Isatin*, *Cyclohexanon* und wss. Ammoniak bei 130—150° unter Druck). Farblose Blättchen, F. 265°, l. in Eg., die Verseifung liefert die Tetrahydromesoacridincarbonsäure, F. 284—286°. — *2-Phenylchinolin-4-carbonsäureamid* (aus *Isatin*, *Acetophenon* und wss. Ammoniak unter Druck bei 130°). Farblose Nadeln (aus A.), F. 199°, geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 130° und höher in *2-Phenylchinolin-4-carbonsäure*, F. 205°, über. — *2-p-Tolyl-3-phenylchinolin-4-carbonsäureamid* (aus *Isatin*, *p-Methyldesoxybenzoin* und wss. Ammoniak bei 130° unter Druck). Farblose Blättchen, F. 299°. Durch Verseifung gewinnt man aus dem Amid die *2-p-Tolyl-3-phenylchinolin-4-carbonsäure*, F. 304°. — Auf die gleiche Weise wird durch Kondensation von *Isatin* mit *p-Methoxydesoxybenzoin* durch überschüssiges Ammoniak das *2-p-Methoxyphenyl-3-phenylchinolin-4-carbonsäureamid*, F. 314°, erhalten, das verseift die entsprechende S., F. 291°, ergibt.

Kl. 12q. Nr. 290601 vom 24/11. 1914. [7/3. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 286433; C. 1915. II. 640.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Oxytriarylmethancarbonsäuren.* Bei dem Verf. des Hauptpat., welches darin besteht, daß man Mischungen aus 2 Mol. einer aromatischen o-Oxycarbonsäure und 1 Mol. eines aromatischen Aldehyds mit Chlorzink in Ggw. von Phosphoroxychlorid behandelt, kann man die aromatischen Aldehyde durch die entsprechenden Benzalhalogenide oder ihre Kernsubstitutionsprodd. ersetzen. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Kondensation von *Benzalchlorid* mit *o-Kresotinsäure.*

Kl. 12q. Nr. 290740 vom 4/7. 1914. [11/3. 1916].

Vereinigte Chemische Werke Aktiengesellschaft, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung eines gut krystallisierenden, nicht hygroskopischen Salzes des Cholins*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 1 Molekül *Cholin* mindestens 3 Moleküle *Borsäure* einwirken läßt. Beim Konzentrieren der Lsg. und Abkühlen erhält man die krystallisierte Verb. Man kann auch die Abscheidung des triborsauren Cholins dadurch herbeiführen, daß man die konz. wss. Lsg. des Salzes mit Lösungsmitteln, in denen das Salz unl. ist, z. B. A. versetzt. Die Verb. krystallisiert in glasharten, glänzenden Nadeln, F. weit über 300°. Sie soll für therapeutische Zwecke Verwendung finden, namentlich für die subcutane Behandlung von bösartigen Tumoren und tuberkulösen Erkrankungen.

Kl. 12q. Nr. 290808 vom 30/4. 1914. [15/3. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Aldehydammoniak*, dadurch gekennzeichnet, daß man Ammoniak auf *Acetaldehyd* in konz. wss. Lsg. oder die beiden Komponenten unverd. bei tiefen Temp. derart aufeinander einwirken läßt, daß das Ammoniak stets im Überschuß vorhanden ist. Man erhält so den Aldehydammoniak in sehr guter Ausbeute. Der *Aldehydammoniak* kann zur Beschleunigung der Vulkanisation von künstlichen oder natürlichen Kautschuken dienen.

Kl. 12q. Nr. 290814 vom 21/6. 1914. [15/3. 1916].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von 3-Nitro-2-aminoanthrachinon*, darin bestehend, daß man *2-Aminoanthrachinon* in einer Lsg. von konz. Schwefelsäure, zweckmäßig Monohydrat, bei niedrigen Temp. mit der berechneten Menge eines Nitrierungsmittels behandelt. Die neue Arbeitsweise hat gegenüber den bisher bekannten Verf. den Vorzug, daß man das *3-Nitro-2-aminoanthrachinon* vollkommen frei von dem isomeren *1-Nitro-2-aminoanthrachinon* erhält, und daß es nicht notwendig ist, vor der Nitrierung die Aminogruppe durch Acetylierung oder Carboxalkylierung festzulegen. Durch Reduktion, z. B. mit Schwefelnatrium, erhält man das *2·3-Diaminoanthrachinon*.

Kl. 18a. Nr. 290631 vom 31/10. 1913. [8/3. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 264018; C. 1913. II. 1183.)

Pierre Hugo Ledeboer, Brüssel, *Verfahren zur Gewinnung von titanfreiem Eisen aus titanhaltigen Eisensanden durch Mischen derselben mit Kohle und Erhitzen bis zur Verflüssigung des unreduziert gebliebenen Titans in Form eines Titanats ohne Schmelzen des reduzierten Eisens*, dadurch gekennzeichnet, daß ein von Kieselsäure möglichst befreites Titaneisenerz in feinpulveriger Form ohne Zusatz basischer Stoffe mit Kohle o. dgl. innig gemischt u. im Flammenofen durch eine reduzierende Flamme so hoch erhitzt wird, daß das reduzierte metallische Eisen noch nicht schmilzt, dagegen das sich hierbei bildende *Eisentitanat* fl. wird, worauf letzteres abgestochen wird.

Kl. 21b. Nr. 290748 vom 30/6. 1915. [11/3. 1916].

Hellesens Enke & V. Ludvigsen, Kopenhagen, *Galvanisches Element der Mercurioxydtype mit Zinkanode und alkalischem Elektrolyt*, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt konzentrierte Alkalilauge ist.

Kl. 22b. Nr. 290540 vom 14/11. 1913. [7/3. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung selenhaltiger Phthaleine und deren Halogenderivate*. Aus den mit Reduktionsmitteln behandelten Phthaleinen, den *Phthalinen*, entstehen bei Einw. von Selenhalogenverbb. in Lösungsmitteln, welche das Selenhalogenid nicht zersetzen, selenhaltige Prodd., welche sowohl als Farbstoffe, wie auch für therapeutische Zwecke von Bedeutung sind. — Das aus Fluorescein dargestellte Selenfluorescein bildet ein braunrotes Pulver, unl. in W., ll. in A., in konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe l., seine Alkalisalze sind sll. in W. mit roter Farbe. Durch Einführung von Brom und Jod entstehen aus den Selenfluoresceinen durch weitere Substitution im Resorcinkern die Selenbrom- oder Selenjodfluoresceine, deren Färbungen blauere Töne zeigen, als die der nicht halogenierten.

Kl. 22i. Nr. 290736 vom 13/11. 1913. [11/3. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines dem Gummiarabicum ähnlichen Klebstoffs*, darin

bestehend, daß man die Lsg. der l. *Stärke* unter Zusatz von wasserlöslichen Salzen organischer SS., wie Sulfo- oder Carbonsäuren, in Ggw. oder Abwesenheit von *Formaldehyd* vornimmt.

Kl. 23a. Nr. 290749 vom 7/11. 1914. [15/3. 1916].
(Die Priorität der italien. Anm. vom 14/11. 1913 ist beansprucht.)

Giacomo Bottaro, Genua, Italien, *Verfahren zur Abscheidung von Fettstoffen aus wss. Emulsionen, die unlösliches Erdalkalicarbonat oder -sulfit in fester, fein verteilter Form enthalten.* Es wird das unl. Carbonat oder Sulfit in wasserlösliches Bicarbonat oder Bisulfit umgewandelt und nach mechanischer Trennung der Fettstoffe von der wss. Salzlsg. aus der letzteren das saure Erdakalisalz durch Überführung in das unl., neutrale Salz (Carbonat, bzw. Sulfit) wieder ausgefällt.

Kl. 23b. Nr. 290563 vom 30/11. 1913. [7/3. 1916].

Friedrich Bergius, Hannover, und **Aktiengesellschaft für Petroleumindustrie**, Nürnberg, *Verfahren zur Entschwefelung von Kohlenwasserstoffen, wie Erdöl o. dgl.*, dadurch gekennzeichnet, daß die Kohlenwasserstoffe in flüssigem Zustande, vermischt mit Metalloxyden oder -hydroxyden, unter dem Druck eines Gases, und zwar vorzugsweise Wasserstoff, einer Erhitzung von über 200° C unterworfen werden.

Kl. 23c. Nr. 290750 vom 11/4. 1915. [15/3. 1916].

Heinrich Steffens, Zarkau b. Glogau, *Schmiermittel*, bestehend aus *Melasse*, die gegebenenfalls vollständig oder teilweise entzuckert sein kann. Die ablaufende Melasse gelangt in einen App., in dem sie nötigenfalls gekühlt und mechanisch o. dgl. gereinigt wird, wobei das etwa verdampfte W. durch W. oder verd. Melasse ersetzt wird.

Kl. 23f. Nr. 285984 vom 27/9. 1913. [18/3. 1916].

Weber & Seeländer, Maschinenfabrik, Helmstedt, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Seifenpulver.* Die breiige Seifenmasse wird mittels Preßluft auf gekühlte Platten geleitet und auf diesen ständig gewendet und bewegt, um die M. in körnigem Zustand erstarren zu lassen.

Kl. 26d. Nr. 290721 vom 11/7. 1911. [13/3. 1916].

C. Otto & Co., G. m. b. H., Dahlhausen a. Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung von Nebenprodukten aus Gasen von Brennstoffen, bei welchem die heißen Rohgase zur Abscheidung des Teers, eines Teiles des Ammoniaks und des Wasserdampfes mit in einer früheren Periode des Verfahrens abgeschiedenem, gekühltem und von Teer befreitem Kondensat gekühlt werden.* Es wird das bei der Kühlung erwärmte Kondensat dem gekühlten Gase in direkter Berührung entgegengeführt.

Kl. 29b. Nr. 290605 vom 27/1. 1914. [7/3. 1916].

Paul Hoering, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von als Ersatzstoff für Flachs, Hanf und Jute brauchbaren Fasern aus Cyperus papyrus L.*, dadurch gekennzeichnet, daß man die in geeigneter Weise geernteten Papyrusstauden in noch nicht völlig ausgetrocknetem Zustande zur Aufschließung der schwachgeholzten Fasern mit siedendem W., erforderlichenfalls unter Druck, behandelt und sie schließlich zur Beseitigung der Sprödigkeit mit Fetten oder ähnlich wirkenden Stoffen imprägniert..

Kl. 32a. Nr. 290606 vom 16/11. 1913. [8/3. 1916].

Ehrich & Graetz, Berlin, und **Emil Podszus**, Neukölln, *Verfahren zum gasdichten Einschmelzen von Metalldrähten in Quarzglas oder ähnlich schwer schmel-*

zende Gläser. Die Drähte aus Molybdän oder Molybdänlegierungen, am besten einer Legierung mit einigen Prozenten Wolfram, werden mit Hilfe einer verglasbaren Masse aus etwa 10 Teilen Kieselsäure, 1 Teil Tonerde und 1 Teil Bortrioxyd in das Quarzglas eingeschmolzen.

Kl. 40c. Nr. 290643 vom 17/10. 1914. [9/3. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 283965; C. 1915. I. 1104.)

Heinrich Specketer, Griesheim a. M., *Elektrischer Ofen zur Darstellung von Zink und anderen ähnlich sich verhaltenden Metallen.* Die Scheidewände des Ofenraumes sind mit Durchbrechungen versehen, oder ihr mittlerer Teil ist weggelassen. Hier tritt die Beschickung bei der Drehung des Ofens aus den Unterabteilungen ein, mischt sich und verteilt sich wieder in die verschiedenen Unterabteilungen.

Kl. 45i. Nr. 290610 vom 10/4. 1915. [8/3. 1916].

Matthias Bruck, Berlin, und **Georg H. Lénárt**, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zum Vertilgen von Pflanzenschädlingen unter Verwendung von fein verteiltem Schwefel.* Kolloidale Lsgg. von *Schwefel* werden auf die Pflanzen aufgebracht.

Kl. 45i. Nr. 290611 vom 12/12. 1913. [9/3. 1916].

J. D. Riedel, A.-Ges., Berlin-Britz, *Verfahren zur Herstellung eines Insektenvertilgungsmittels*, gekennzeichnet durch die Übertragung der aus Insektenpulver mit Bzl., Bzn., Ä., Petroläther u. dgl. hergestellten Extrakte auf leicht zerstäubbare Stoffe, z. B. Magnesiumcarbonat, und Entfernung des Extraktionsmittels durch Abdunsten.

Kl. 48d. Nr. 290647 vom 14/6. 1914. [9/3. 1916].

C. G. Tietzens Eidam, Bautzen i. Sa., *Eisenschutz für Kupfer und Kupferlegierungen gegen die zerstörende Einwirkung des Seewassers.* Es werden feine Eisen- oder Stahlspäne, Feilicht o. dgl. möglichst gleichmäßig verteilt auf die zu schützende Fläche aufgebracht und dauerhaft darauf befestigt. Das Aufbringen kann durch Aufwalzen oder Aufpressen erfolgen.

Kl. 53e. Nr. 290616 vom 3/2. 1915. [8/3. 1916].

Philipp Müller, Leipzig, *Verfahren und Vorrichtung zur Beseitigung fremder Gerüche aus Milch, insbesondere aus zu trocknender Milch.* Die Milch wird in einem Raum zerstäubt, in dem sich Torf (Moostorf) befindet.

Kl. 55f. Nr. 290586 vom 30/4. 1914. [7/3. 1916].

Johannes Klaesi, Rorschach, Schweiz, *Verfahren zur Herstellung von Kunstleder, Dichtungsmaterial und ähnlichen Erzeugnissen.* Trocken aufgeschlossenes Fasermaterial, wie z. B. Lederabfälle oder Cellulose, wird in Form eines dünnen Vlieses zwischen zwei endlosen siebartigen Förderbändern um einen Siebzylinder herumgeführt, dem von innen die Tränkungsflüssigkeit zugeführt wird.

Kl. 57b. Nr. 290719 vom 29/11. 1913. [10/3. 1916].

Klimsch & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zum stellenweisen Abschwächen, Verstärken oder Färben photographischer Schichten*, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel statt des W. Fll. verwendet, welche, ohne auszufließen oder sich zu verbreiten, allmählich in die Bildschicht eindringen, oder andere zur Verzögerung oder Verdickung dienende Mittel den wss. Lsgg. zusetzt. Als Verdickungs- oder Lösungsmittel wird Glycerin angewendet.

Schluß der Redaktion: den 20. März 1916.