Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I. Nr. 19. 10. Mai.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Zur Kenntnis einiger physikalischer Eigenschaften von Elementen und einfachen Verbindungen.* Vf. erörtert auf Grund der vorhandenen Literatur die Regelmäßigkeiten und Unstetigkeiten, welche eine Reihe physikalischer Eigenschaften (Kp., kritische Temp., Verdampfungswärme, F., Schmelzwärme, Brechungsvermögen, DE., Diffusionskoeffizient von Metallen gegen Hg, Absorptionskoeffizient von Gasen, Schallgeschwindigkeit) der Elemente und einfacher homologer Verbb. unter Bezugnahme auf das periodische System zeigen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **94**. 1—22. 18/1. 1916. [13/10. 1915.] Breslau. Pharmaz. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

W. Kossel, *Über Molekülbildung als Frage des Atombaus.* Die Periodizität des Verhaltens, die früher allen Verss. über Atomstruktur in erster Linie zugrunde gelegt wurde, ist durch die Resultate der letzten Jahre stark in den Hintergrund gedrängt worden. Die Gesetze der Röntgenstrahlenspektren stellen vielmehr sicher, daß wir in den Elementen eine kontinuierliche Reihe von Bauten gleicher Art vor uns haben, in denen von Schritt zu Schritt gleichartige Änderungen der Dimensionen sich vollziehen. Die periodischen Phänomene stellen nur die Äußerungen der Anordnungen der äußersten unter den Bestandteilen des Atoms dar. Vf. gibt zunächst an, welche Voraussetzungen über die Bestandteile des Atombaus er zugrunde legt. Hier ist besonders von den typisch unperiodischen Annahmen die Zählung der Elektronen im Atom zu nennen, die auf den Tatsachen der Röntgenstrahlenstreuung beruht. Wird nun die Valenzbetätigung in polaren Verbb. völlig als Elektrovalenz, als Austausch bekannter Elektronenzahlen, aufgefaßt, so führt, wie gezeigt wird, der Gang der Valenz im periodischen System zu einem sehr einfachen Satz, nach dem die sehr scharfen Valenzcharaktere der Elemente, die ein Edelgas umgeben, als Folge des Betrebens aufzufassen sind, die Elektronenzahl dieser naheliegenden stabilen Atomform durch Addition oder Abgabe von Elektronen zu erreichen oder doch wenigstens nicht darüber hinauszugehen. Als Konsequenz dieser Feststellung ergibt sich die Frage, bis zu welchem Grade der Aufladung allein die Kräfte zu liefern vermag, die in einem polaren Molekül zwischen den Bestandteilen wirken.

Dementsprechend behandelt der zweite Teil der Arbeit die Molekülbildung selbst. Es wird untersucht, ob die denkbar einfachste Darstellungsweise für polar konstituierte Verbb., die den Atomen lediglich eine ihrer Hauptvalenz entsprechende Ladung zuschreibt, von allen speziellen Annahmen über die Gestalt der Atome aber absieht, indem sie sie als glatte Kugeln idealisiert und die Ladung in den Mittelpunkt verlegt, das Verhalten derartiger Moleküle wiederzugeben vermag. Die Konsequenzen eines solchen Bildes sind trotz seiner Einfachheit schon mannigfaltig — sie beziehen sich in erster Linie auf Aufbau und Eigenschaften anorganischer Komplexe. Es wird hier zunächst der Fall des Ammoniums u. daran das Verhältnis der Auffassung des Vfs. zu anderen, besonders zur ABEGGschen Theorie der komplexen Verbb. erläutert. Dann wird der allgemeine Fall der komplexen

Verbb. aufgestellt und die wichtigsten Klassen an Beispielen erläutert. Hierunter liefert der spezielle Fall der Hydroxyde wegen des charakteristischen Übergangs von basischer zu saurer Funktion ein Beispiel von besonderer Deutlichkeit. Es werden die Konsequenzen der erwähnten Auffassung für die Einlagerung von W. und NH_3 behandelt, in denen, wie schon bei den Hydroxyden, eine eigentümliche Folgerung, die die vorgeschlagene, gewöhnliche Feldkraft verwendende Theorie von jeder Einzelkrafthypothese unterscheidet, zutage tritt. Die charakteristischen Folgerungen werden schließlich verdeutlicht, indem die Eigenschaften des benutzten Schemas in einfachster Form zahlenmäßig verfolgt werden. (Ann. der Physik [4] **49**. 229—362. 7/3. 1916. [27/12. 1915].) BYK.

Dorothy A. Hahn und **Mary E. Holmes**, *Die Valenztheorie von J. Stark vom chemischen Standpunkt aus.* Die Arbeit schildert die Entw. der Valenztheorie von STARK, die die Atome und Moleküle aus positiv geladenen Atomen und aus Elektronen aufbaut. Die positiven Ladungen werden nicht als gleichmäßig verteilt auf den Atomen, sondern als an einzelnen Stellen der Oberfläche konz. angesehen. Vff. beschreiben die Eigentümlichkeiten der ungesättigten, gesättigten und gelockerten Elektronen. Es wird zwischen einfacher und mehrfacher Sättigung unterschieden, je nachdem ein Elektron mit seinen Kraftlinien an ein einziges oder an mehrere Atome gebunden ist. Durch mehrfache Sättigung werden die Molekularverbb. und weiterhin auch der krystallinische Aufbau erklärt. Vff. behandeln dann die elektrische Dissoziation in Metallen, Gasen und in Lsgg. vom Standpunkt der STARKschen Theorie aus. Auf optischem Gebiet wird auf eine Anzahl Berechnungen der Wellenlängen von Bandenspektren hingewiesen, die von ungesättigten, gesättigten u. gelockerten Valenzelektronen herrühren. Angedeutet werden Anwendungen der Theorie auf chromophore Gruppen, Fluorescenz und die Beziehung der Verteilung der positiven Ladungen auf der Oberfläche der Atome zum periodischen System der Elemente. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2611—26. Dez. [28/5.] 1915. Mount Holyoke College. South Hadley, Massachusetts.) BYK.

Győző Zemplén und **Béla Pogány**, *Untersuchungen über die innere Reibung von Flüssigkeiten.* III. Mitteilung. *Innere Reibung und Gleitung tropfbarer Flüssigkeiten.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **38**. 71; C. **1912**. II. 83.) Die Vff. haben mit dem ZEMPLÉNschen App. zur Unters. der inneren Reibung von Gasen die innere Reibung von W. untersucht unter Anwendung der Ablenkungsmethode für Bewegungen, bei denen die Umdrehungsdauer der äußeren Kugel zwischen 0,17 sec und 9300 sec variierte. Den Koeffizienten der inneren Reibung des W. haben sie bei 18° zu $\eta_{18} = 0{,}010562$ gefunden. Sie haben durch graphische Bearbeitung ihrer Versuchsdaten den Nachweis erbracht, daß die von ZEMPLÉN bezüglich des Drehungsmomentes der inneren Reibung abgeleitete und schon bei Gasen geprüfte Gesetzmäßigkeit auch bei W. besteht. Im untersuchten Geschwindigkeitsgebiete trat keine Turbulenz auf; sollte jedoch das REYNOLDSche Kriterium auch auf den Flüssigkeitsraum zwischen den zwei Kugelflächen anwendbar sein, so müßte die Turbulenz schon eingetreten sein. Aus den Versuchsdaten ergibt sich, daß das sogen. RAYLEIGH-LAMBsche Kriterium, das die Gültigkeitsgrenze der Formeln für die langsamen Bewegungen angibt, bei W. wenigstens der Größenordnung nach stimmt, während es bei den Gasen einen im Vergleich zum wirklichen 50-, bezw. 100 mal kleineren Wert ergab. Durch Auswertung der mit Kugeln mit verschiedenen Radien ausgeführten Verss. schlossen die Vff., daß bei den ganz langsamen Bewegungen der Koeffizient der Gleitung $\lambda < 0{,}008$ cm, also praktisch zu vernachlässigen ist. (Ann. der Physik [4] **49**. 39—70. 4/2. 1916. [23/12. 1915].) BYK.

H. T. Beans und **Herbert E. Eastlack**, *Die elektrische Synthese von Kolloiden.* Die spezifische Leitfähigkeit von metallischen Hydrosolen mittlerer Konzentration ist, soweit sie dem Kolloid als solchem zuzuschreiben ist, nach Berechnungen aus verläßlichen Daten von einer Größenordnung von 10^{-10} reziproken Ohm oder beträgt ungefähr 0,0001 von der Leitfähigkeit des W. Die Oxydation von Metall, d. h. die B. von Ionen, die sich während der elektrischen Dispersion von Pt in W. vollzieht, ist beträchtlich größer als beim Au. Auf elektrischem Wege erhaltene Pt-Sole in W. von einer Leitfähigkeit, die weniger als $1,2 \times 10^{-6}$ reziproke Ohm beträgt, sind viel stabiler als ähnliche Au-Sole. Der in diesen Pt-Solen gebildete freie Elektrolyt, den man von dem zu unterscheiden hat, der adsorbiert werden kann und relativ wenig mit der Leitfähigkeit zu tun hat, entspricht einer Elektrolytkonzentration von 0,0001—0,0003-n. Die Anwesenheit von Cl-, Br-, J- oder OH-Ionen bei Konzentrationen von (angenähert) 0,00005—0,005-n. hat eine deutlich stabilisierende Wrkg. auf Au-Sole und liefert eine schnelle und zuverlässige Methode zur Darst. dieser Sole. Die stabilisierende Wrkg. kann nicht durch Dispersion von Au in reinem W. unter späterem Zusatz des Elektrolyten bewirkt werden. Die obere Grenze der möglichen Elektrolytkonzentration für ein bestimmtes Anion scheint etwas von der niederschlagbildenden Wrkg. des Kations abzuhängen. Die untere Grenze der Elektrolytkonzentration, die für die B. eines roten Sols erforderlich ist, ist in einem weiten Bereich von der Konzentration des gebildeten Sols unabhängig. Durch Elektrophorese wird nachgewiesen, daß die Partikeln in all diesen roten Solen negativ geladen sind. Bei Hinzufügung von F-, NO_3-, SO_4- oder ClO_3-Ionen in gleichen Konzentrationen wird die stabilisierende Wrkg. nicht beobachtet. Diese Wrkg. scheint mit der Fähigkeit des Ions, stabile Verbb. mit Au zu bilden, in engem Zusammenhange zu stehen. Jedoch konnte kein Au in dem Filtrat entdeckt werden, das man nach Koagulation des Sols erhielt. Der Gehalt an Au-Verb., der zur Stabilisierung erforderlich ist, scheint außerordentlich gering zu sein. Vermutlich besteht die elektrische Synthese von Kolloiden in einer mechanischen Dispersion des Metalls, der die B. eines kolloidalen Komplexes zwischen dem verteilten Metall und bestimmten in dem Medium enthaltenen Ionen folgt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2667—83. Dezember [27/9.] 1915. Chemical Laboratories of Columbia University. New York.) Byk.

J. Carvallo, *Experimentaluntersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit einiger reiner Flüssigkeiten.* Fortsetzung (vgl. S. 354). (Vgl. Ann. Phys. [9] **1**. 171; C. **1914**. II. 560.) Ausführliche Wiedergabe der schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 717; **156**. 1882; C. **1910**. II. 1798; **1913**. II. 569) referierten Unterss. über die Wrkg. des Lichts auf die Leitfähigkeit von fl. SO_2 und über die elektrische Reinigung dieser Substanz. (Ann. Phys. [9] **2**. 142—84. August 1914.) Byk.

Charles Watkins und **Harry C. Jones**, *Leitfähigkeit und Dissoziation einiger seltenerer Salze in wässeriger Lösung.* Die untersuchten Salze waren: *Natriumbromat*, *Natriumsulfocyanat*, *Natriumthiosulfat*, *Natriumdithionat*, *Natriumpyrophosphat*, *Trinatriumphosphat*, *Mononatriumphosphat*, *Natriumwolframat*, *Natriumformiat*, *Natriumchromat*, *Natriumbichromat*, *Kaliumferricyanid*, *Ammoniumjodat*, *Monoammoniumphosphat*, *Ammoniumchromat*, *Ammoniumthiocyanat*, *Lithiumchromat*, *Rubidiumjodid*. Die Unterss. erstreckten sich über ein Temperaturintervall von 0 bis 35°. Soweit als möglich wurden die Dissoziationsgrade berechnet, sowie auch deren Temperaturkoeffizienten. Von der Regel, daß die Dissoziation mit steigender Temp. abnimmt, wurden drei Ausnahmen gefunden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2626—36. Dez. [29/5.] 1915. Johns Hopkins Univ. Department of Chemistry.) Byk.

H. L. Trumbull, *Molekulargewichte von Gasen nach einer Verdampfungsmethode.* Die zur Messung des Betrages der Verdampfung von W. dienende Methode bestand darin, daß man W. aus einem kleinen Verdampfungsgefäß in das durch P_2O_5 trocken gehaltene Gas hineindiffundieren ließ. Nach einer vom Vf. entwickelten Theorie soll die Verdampfungsgeschwindigkeit entsprechend GRAHAMs Gesetz der Quadratwurzel der D. des über dem W. befindlichen Gases umgekehrt proportional sein. Bei den Verss. wurden Gasatmosphären von Luft, CO_2 und H_2 angewandt. Für die Verhältnisse der Diffusionsgeschwindigkeiten wurden die Werte erhalten: H_2/Luft 3,39, H_2/CO_2 4,83, Luft/CO_2 1,42. Nach GRAHAM berechnet sich in diesen drei Fällen aus den Mol.-Geww. 3,79, 4,67, 1,24. Vf. will das Wärmegefühl, das CO_2 auf der Hand erzeugt, durch die Verlangsamung der Verdampfung des W. aus der Haut erklären. Weiterhin sollen die höheren Erdtempp. in früheren geologischen Epochen mit der langsameren Diffusion in eine CO_2-reiche Atmosphäre hinein zusammenhängen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2662—67. Dezember [27/9.] 1915. Seattle, Washington.) BYK.

K. Birkeland, *Sind die Korpuskularstrahlen der Sonne, welche in die Erdatmosphäre eindringen, positiv oder negativ?* Vf. bespricht die für die Erklärung des *Nordlichtes* aufgestellten Theorien u. weist nach, daß die Theorie von STÖRMER, nach der es sich bei den Strahlen des Nordlichtes um positiv geladene Teilchen handelt, nicht richtig ist. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **41**. 22—37. 15/1.; 109—24. 15/2. 1916. [Okt. 1915.] Helouan, Ägypten.) BUGGE.

A. B. Wood und **W. Makower**, *Der Rückstoß des Radiums D aus Radium C.* Es gelang dem Vf., durch magnetische Ablenkung der α-Strahlen des Radiums C unter Verwendung von SCHUMANN-Platten den Rückstoßstrom aus Radium C (*Radium D*) photographisch sichtbar zu machen. Das Photogramm zeigt zwischen den beiden Linien, welche den α-Strahlen vor u. nach Einschaltung des magnetischen Feldes entsprechen, eine schwächere dritte Linie, die durch die direkte Einw. der Rückstoßteilchen hervorgerufen wird. Die Ra D-Teilchen, welche von der Oberfläche des aktivierten Drahtes ausgehen, gehen durch das Magnetfeld in einer Bahn, deren Krümmungshalbmesser doppelt so groß ist wie derjenige der Bahn der α-Teilchen aus Ra C. Ra D wird, ebenso wie Ra B, mit einer einzigen positiven Ladung ausgeschleudert. (Philos. Magazine [6] **30**. 811—15. Dez. 1915. Manchester. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

Edward P. Hyde, *Bestimmung der wahren Temperatur fester Körper aus dem Schnittpunkt der logarithmischen Isochromaten im sichtbaren Spektrum.* (Vgl. E. BENEDICT, Ann. der Physik [4] **47**. 641; C. **1915**. II. 685.) Das von E. BENEDICT angegebene Kriterium ist nicht unter allen Umständen eine hinreichende Bedingung für schwarze oder graue Strahlung. Es ist leicht möglich, daß eine Strahlungsquelle gänzlich selektiv ist, und daß ein schwarzer oder grauer Körper bei einer gewissen Temperatur trotzdem genau die gleiche Energieverteilung im sichtbaren Spektrum besitzt; d. h. die Isochromaten des mit der Strahlungsquelle verglichenen grauen oder schwarzen Körpers schneiden sich in einem Punkte. (Ann. der Physik [4] **49**. 144—48. 22/2. 1916. [25/10. 1915.] Cleveland. Ohio Nela Research Lab.) BYK.

C. G. Barkla und **G. Shearer**, *Über die Geschwindigkeit der von X-Strahlen ausgetriebenen Elektronen.* Wenn die *Elektronen* in der Korpuskularstrahlung aus Substanzen, die X-Strahlen ausgesetzt werden, unter den gleichen Bedingungen ausgetrieben würden wie die durch ultraviolettes Licht ausgetriebenen Elektronen,

so müßten nach den Verss. von HUGHES (Philos. Magazine [6] **24**. 380; C. **1912**. I. 1955) deutliche Unterschiede in den Geschwindigkeiten bei verschiedenen Substanzen zu erwarten sein. Sorgfältige Verss. der Vff. haben gezeigt, daß derartige Unterschiede nicht vorhanden sind. Die höchste Austreibungsgeschwindigkeit hängt nicht von der Natur der Substanz ab, aus der das Elektron herausgeschleudert wird. Die „K"- und „L"-Elektronen, die aus einer Substanz unter der Einw. von X-Strahlen emittiert werden, besitzen, obwohl sie in bezug auf ihre Entstehung u. ihre Zugehörigkeit zu einer bestimmten charakteristischen fluorescenten X-Strahlung verschieden sind, annähernd die gleiche Emissionsgeschwindigkeit. Nur in einem Fall wurde eine Differenz von 8% beobachtet. (Philos. Magazine [6] **30**. 745—53. Dez. 1915. Edinburgh. Univ.) BUGGE.

W. Seitz, H. Alterthum und **G. Lechner**, *Wärmeausdehnung und Kompressibilität von Flüssigkeiten bei tiefen Temperaturen.* 1. Teil. *Wärmeausdehnung.* Das spezifische Volumen der Fll. bei Drucken, die gleich oder kleiner als eine Atmosphäre sind, wurde in seiner Abhängigkeit von der Temp. nach der Dilatometermethode gemessen. Die Dilatometer waren nach Art der Einschlußthermometer aus Boraxglas hergestellt. Die Temp. wurde bis —38° mit einem Hg-Thermometer, bis —125° mit Pentanthermometern gemessen. Vff. besprechen eingehend die bei der Berechnung der Messungen erforderlichen Korrektionen. Untersucht wurden in dem angegebenen Temperaturbereich *Isopentan, Ä., Methylalkohol, A.,* CS_2. Der Temperaturkoeffizient des Wärmeausdehnungskoeffizienten wird bei tiefen Tempp. merkwürdigerweise für Methylalkohol, A. und CS_2 negativ. (Ann. der Physik [4] **49**. 85—92. 4/2. 1916. [2/12. 1915.] Aachen.) BYK.

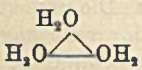
W. Seitz und **G. Lechner**, *Wärmeausdehnung u. Kompressibilität von Flüssigkeiten bei tiefen Temperaturen.* II. Teil. (Vgl. vorst. Ref.) An den Vorunterss. auch dieser Arbeit war **H. Alterthum** beteiligt. Zur Unters. der Kompressibilität dienten Piezometer, die infolge der erforderlichen niedrigen Tempp. gewisse Eigentümlichkeiten besaßen. Für die Druckmessungen wurden Federmanometer benutzt. Die untersuchten Substanzen waren *Pentan, Ä., Methylalkohol, A.,* CS_2. Tabellarisch zusammengestellt sind die Kompressibilitäten bei konstanter Temp. für 8 Einzeltempp. zwischen +14 u. —111° und für Drucke zwischen 0 u. 1000 Atmosphären. Hieraus werden zur Ergänzung der in der vorigen Arbeit bestimmten Wärmeausdehnungskoeffizienten bei Atmosphärendruck auch diejenigen für verschiedene höhere Drucke bis zu 1000 Atmosphären berechnet. Auch hier ergab sich bei tiefen Tempp. vor allem unter höherem Druck eine Zunahme des Wärmeausdehnungskoeffizienten mit abnehmender Temp. (Ann. der Physik [4] **49**. 93—115. 4/2. 1916. [2/12. 1915]. Aachen.) BYK.

L. Ubbelohde und **E. Koelliker**, *Zur Kenntnis des Innenkegels der Bunsenflamme.* (Vgl. auch UBBELOHDE und DOMMER, Journ. f. Gasbeleuchtung **57**. 757; C. **1914**. II. 1379.) I. Teil. Die Unterss. sind im wesentlichen physikalischen Inhalts und behandeln die Vorgänge in der Bunsenflamme, die zur B. der als Innenkegel bezeichneten Brennfläche führen und seine Form bedingen. Außerdem wird der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit, der Diffusion und Konvektion eingehend behandelt. Die eigentümliche Kegelform wird durch die parabolische Geschwindigkeitsverteilung im Brennerrohr erklärt. An der Basis, sowie an der Spitze des Kegels treten anormale Verhältnisse auf, die bedingen, daß der Kegel an der Spitze abgerundet ist, und daß er innerhalb gewisser Konzentrationsänderungen des Frischgases und innerhalb bestimmter Strömungsgeschwindigkeiten am Brennerrand haftet. Das Abblasen des Kegels wurde als eine Folge der Ver-

mischung des dem Brenner entströmenden Gases mit sekundär an der Basis hinzutretenden Gasen erkannt. Weiter werden Erklärungen gegeben, warum und in welcher Form die Brennfläche durch das Brennerrohr hindurchschlägt.

II. Teil. Vff. untersuchten weiter den Einfluß des Druckes auf die Verbrennung im Innenkegel der Bunsenflamme. Zu diesem Zwecke wurde eine Bunsenflamme in einem unter Druck stehenden Gefäß unterhalten und in der Flamme die Gaszus. oberhalb des Innenkegels, die Temp. und die Entzündungsgeschwindigkeit ermittelt. Benutzt wurden die für die Beleuchtungstechnik wichtigen Gase, besonders CO, außerdem H, CH_4, Acetylen, Bzl. und Bzn. Die Ergebnisse der Arbeit werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die unvollkommene Verbrennung in der Fläche des Innenkegels wird bei steigendem Druck zurückgedrängt und daher die Einstellung des Gleichgewichts besser, wodurch unter Druck die Temp. der Flamme erhöht wird. Für eine CO-Luftflamme findet die größte aus Gasanalysen berechnete Temperatursteigerung bei Druckerhöhung zwischen 0 und 2 Atmosphären absoluter Zählung statt. Bei weiterer Drucksteigerung wird die Temperaturerhöhung immer kleiner und nähert sich einer bestimmten Grenze, welche die höchst erreichbare Temp. dieser Gasluftmischung darstellt. Sie beträgt bei CO-Luft ca. 2000°. Die Entzündungsgeschwindigkeit der Gase nimmt oberhalb 1 Atmosphäre absol. mit steigendem Druck ab. Die Abnahme der Entzündungsgeschwindigkeit mit steigendem Druck ist für jedes Gas oder jeden Dampf verschieden. (Journ. f. Gasbeleuchtung **59**. 49—57. 22/1. 65—69. 29/1. 82—86. 5/2. 98—104. 12/2. Chem.-Techn. Inst. d. Techn. Hochschule zu Karlsruhe.) PFLÜCKE.

W. Wilde und **A. Bogorodski**, *Über die Gefrierpunktsdepression.* Beim Lösen gewisser Verbb. erhält man statt der n. Depression = K eine Größe iK. Die anormale Depression muß auf die Erhöhung der Zahl der Molküle zurückgeführt werden. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß z. B. reiner HCl und reines W. keine Elektrolyte sind, wohl aber das Gemisch, ist man zu der Annahme gezwungen, daß beim Lösen von SS. in W. Bildung von Komplexverbb. erfolgt, mit „basischen" Eigenschaften, auf Kosten der H-Atome des W. Fl. W. kann man sich als ein „Trioxylen" (I.) vorstellen, und zwar in Übereinstimmung mit der *Oxonium-* u. *Hydroniumtheorie.* Die Struktur eines Hydroniumhydrats, worin die metallische Gruppe des Hydroniums enthalten ist, kann man als die Ursache der Leitfähigkeit betrachten. Bei Einw. von HR oder MOH kann folgendes eintreten:

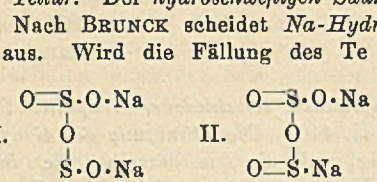
I. 

$$(H_2O)_3 + HR = H_3O \cdot R + H_3O \cdot OH \qquad (H_2O)_3 + MOH = H_2MO \cdot OH + H_3O \cdot OH.$$

Die dissoziierende Wrkg. ist also in diesem Falle eine gegenseitige. Vff. lösten CuO in reiner Essigsäure: $CuO + 2CH_3 \cdot COOH = Cu(OOC \cdot CH_3)_2 + H_2O$. Im Falle, wenn sich das gebildete W. an das Cu-Acetat addiert, müßte die n. Depression (38) erhalten werden. Vff. erhielten jedoch bei 2 Versuchen die Depression $K = 51{,}4$ und $52{,}3$; i ist also gleich 1,37. Wollte man die Erscheinung auf eine Dissoziation von CuO zurückführen, so müßte man annehmen, daß 40% des CuO dissoziiert sind. Die Erhöhung der Molekülzahl ist vielmehr durch die B. von Cu-Acetat und W. bedingt, welche sich zu einem Hydrat vereinigen können. Letzteres dissoziiert in das wasserfreie Salz und W., bezw. das Hydratwasser wird durch Essigsäure ersetzt unter B. eines sauren Salzes. Das W. selbst bildet mit Essigsäure essigsaures Hydronium, und diese Verb. ruft die Gefrierpunktsdepression hervor. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 373—79. 10/4. 1915. Physik.-chem. Lab. Univ. Kasan.) SCHÖNFELD.

Anorganische Chemie.

L. Tschugajew und **W. Chlopin**, *Über das Reduktionsvermögen der hydroschwefligen Säure. 1. Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf metallisches Selen und Tellur.* Der *hydroschwefligen Säure* kommt die Formel I., beziehungsweise II. zu. Nach BRUNCK scheidet *Na-Hydrosulfit* aus *Telluriten* und *Seleniten Te* und *Se* aus. Wird die Fällung des Te in alkalischem Medium vorgenommen, so löst sich der abgeschiedene schwarze Nd. des Te teilweise in überschüssigem Hydrosulfit mit violetter, für die Polytelluride charakteristischer Farbe auf. Fein gepulvertes Te wird von einer alkal. Hydrosulfitlsg. bei 70—80° mit anfänglich violetter Farbe gel.; die Lsg. entfärbt sich allmählich. Beim Abkühlen der Lsg. scheiden sich farblose Nädelchen oder prismatische Krystalle aus, swl. in k. Alkali, leichter l. in W. Die Krystalle zersetzen sich sofort an der Luft unter Abscheidung von Te. Am zweckmäßigsten verwendet man für diesen Versuch ein Gemisch von 0,1 dg Te, 0,4 dg $Na_2S_2O_4$ und 4 ccm 10% NaOH. Zwecks Reindarst. der Te-Verb. wurde eine besondere Vorrichtung konstruiert (s. im Original). Die Krystalle haben die Zus. *Na_2Te*; sie stellen ein *Hydrat des Natriumtellurids* dar. Bei 2—3-stünd. Kochen der Krystalle mit *Benzylchlorid* oder mit einer Lsg. des *Chlorids von Dimethylphenylbenzylammonium* bildete sich *Dibenzyltellurid*, $Te(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$; schwachgelbe Nadeln; F. 53 53,5°; ll. in Ä., A., Chlf., unl. in W.; wenig flüchtig mit Wasserdampf; färbt sich an der Luft dunkel unter Abscheidung von Te; zeigt schwachen Knoblauchgeruch. Die Mutterlauge von der Na_2Te-Darst. enthielt, neben Na_2TeO_3, Na_2SO_3 u. Na_2S. Die B. von Na_2Te erfolgt in der Weise, daß zunächst Te in NaOH gel. wird unter B. von Polytelluriden, die durch Hydrosulfit reduziert werden:



$$Na_2S_2O_4 + Na_2Te_2 + 4NaOH = 2Na_2SO_3 + 2Na_2Te + 2H_2O.$$

Mit Rücksicht auf die große Unbeständigkeit des $Na_2S_2O_4$ wurde dieses bei der Darst. von Na_2Te durch Rongalit ersetzt (1 g Te, 6 g Rongalit, 40 ccm 10% NaOH). — *Se* verhält sich gegenüber Hydrosulfit und Rongalit ganz analog. Die B. von *Na-Selenid* wurde durch Überführen in *Dibenzylselenid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2Se$, bewiesen. — *S* wird in einer alkal. Hydrosulfit- oder Rongalitlösung höchstens in einer Menge von 8,5% gelöst. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 364—72. 10/4. 1915.) SCHÖNFELD.

A. W. Browne und **O. R. Overman**, *Die Oxydation des Hydrazins.* Teil VII. *Die Rolle der salpetrigen Säure bei der Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure.* (Teil VI: HALE, NUNEZ, Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 1555; C. **1911**. II. 1769.) Aus den angestellten Verss. folgt, daß kein Anzeichen einer merklichen B. von salpetriger S. oder Salpetersäure erhalten ist bei der Behandlung von Ammoniumsulfat in schwefelsaurer Lsg. mit Oxydationsmitteln wie H_2O_2, Kaliumchlorat, Kaliumpersulfat, $KMnO_4$, $Fe(OH)_3$, KJO_3, HgO und $HgCl_2$ unter den von BROWNE und SHETTERLY (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 783; C. **1909**. II. 1116) für die Oxydation des Hydrazins angegebenen Bedingungen. Ferner wurde gefunden, daß Ammoniumsulfat in stark schwefelsaurer Lsg. bei langer Behandlung mit Oxydationsmitteln wie H_2O_2, $KClO_3$ oder Kaliumpersulfat nur wenig angegriffen wird. Die Ausbeute an *Stickstoffwasserstoffsäure* aus Hydrazinsulfat, H_2SO_4 und H_2O_2 wird durch Zusatz von Ammoniumsulfat nicht erhöht, sondern eher verringert. Kaliumnitrit oxydiert Hydrazinsulfat in H_2SO_4 bei vergleichbaren Bedingungen

unter B. größerer Mengen von Stickstoffwasserstoffsäure und kleineren Mengen von NH_3, als dies bei der Einw. von H_2O_2 auf Hydrazinsulfat der Fall ist. Aus den experimentellen Resultaten, sowie aus verschiedenen Betrachtungen folgt, daß die Theorie von SOMMER (Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 71; C. **1914**. I. 1329) über die B. von Stickstoffwasserstoffsäure u. Ammoniak durch Oxydation von Hydrazin mittels Oxydationsmitteln, die keinen N enthalten, aller Wahrscheinlichkeit nach unhaltbar ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 285—302. Februar 1916. [26/8. 1915.] Ithaca, N. Y. CORNELL Univ. Dept. of Chem.) STEINHORST.

A. **Lang**, *Zur Kenntnis der Oxydationsprodukte verschiedener Graphite.* (Vgl. Montan. Rundschau [2] **18**. 101; C. **1915**. II. 446.) Die *Reinigung der Graphite* mittels schmelzendem Alkali ist nicht zulässig, weil die Zus. derselben sich dabei ändern kann. Vf. reinigt daher nur mit HCl, HF usw. Die *Oxydation des Graphits* mit Übermangansäure gibt Graphitsäuren von schwankender Zus.; die Zus. ist bedeutend gleichmäßiger bei Oxydation mit einer Mischung von konz. H_2SO_4, rauchender HNO_3 und $KClO_3$. Es existieren zwei blättchenförmige *Graphitsäuren*, welche sich in Farbe und Zus. unterscheiden. Die Graphitsäuren aus Acheson-, Ceylon-, russischem Hochofengraphit sind gelb, die aus sibirischem, italienischem, koreanischem, Gußeisengraphit grün gefärbt; die ersteren sind reicher an Kohlenstoff und ärmer an Sauerstoff als die anderen. Die alte Einteilung der Graphite nach LUZI kann hier nicht oder nur mit Einschränkung herangezogen werden; denn die künstlichen (nicht aufblähbaren) Graphite gaben Graphitsäuren von annähernd gleicher Zus. wie die aufblähbaren natürlichen Sorten. Eine Ausnahmestellung unter den künstlichen Graphiten nimmt der Gußeisengraphit ein, der in seinem Verh. sich dem nicht aufblähbaren, natürlichen anschließt. Am Licht verlieren die Farben der Graphitsäuren an Intensität. Durch längeres Auswaschen gehen die Graphitsäuren in eine kolloide Modifikation über. Bei weiterer Oxydation durch ein stärkeres Oxydationsmittel werden die Graphitsäuren dunkler u. schmutziger und nehmen schließlich einen erdigbraunen Ton an; ebenso bei andauerndem Erhitzen auf 120—130°. In beiden Fällen findet eine weitergehende Oxydation unter Abbau statt. (Montan. Rundschau **19**. 1—3. 1/1. Brünn. Chemisch-technol. Lab. d. deutschen techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

J. **Stark**, *Das neutrale Atom und das positive Atomion als Träger des Banden- und des Serienspektrums des Wasserstoffs.* Es wird aus einer Reihe von Tatsachen das Resultat gewonnen, daß der Träger des Wasserstoffserienspektrums das positive H-Atom, derjenige des H-Bandenspektrums das neutrale H-Atom ist. Vf. betrachtet dieses Resultat nicht als eine unmittelbar erwiesene Tatsache, sondern lediglich als sehr wahrscheinlich. Der Kanalstrahlen-Dopplereffekt tritt beim Serienspektrum, nicht hingegen beim Bandenspektrum auf. Der Träger des Serienspektrums kommt also in beträchtlicher Zahl als bewegtes Teilchen in den Kanalstrahlen vor, derjenige des Bandenspektrums dagegen nicht. Hieraus wird auf die Verschiedenheit der Träger beider Spektren geschlossen. Aus dem maximalen Kanalstrahlendopplereffekt läßt sich für die H-Serienlinie die maximale Geschwindigkeit ihres Trägers ermitteln, aus dieser u. dem Kathodenfall dann werden die M. des Trägers der Serienlinie bestimmt, wenn man die Ladung kennt, mit der er beim Durchlaufen des Kathodenfalls beschleunigt wurde. Man erhält so als Wert für die M. des Trägers die M. des Wasserstoffatoms, und zwar für alle Linien der Serie (H_α, H_β, H_γ, H_δ, H_ε). Für die Wasserstoffbandenlinien erhält Vf. das gleiche Resultat nach einer anderen Methode. Diese besteht in der Messung derjenigen Halbweite von Spektrallinien, welche ihren Ursprung ausschließlich in der Verbreiterung infolge der thermischen Bewegung der Linienträger als Gasmoleküle

in der Sehlinie gemäß dem DOPPLERschen Prinzip hat. Von den beiden Individuen, deren M. gleich der des Wasserstoffatoms ist, dem neutralen Wasserstoffatom und dem positiven Wasserstoffion, ist das erstere der Träger des Banden-, das letztere der Träger des Serienspektrums. Die neutralen Gebilde, die als bewegte Teilchen in den Kanalstrahlen vorkommen, sind Quantenpaare, Atomion-Elektron, die während ihrer infolge der thermischen Zusammenstöße nur kurzen Lebensdauer nicht die Zeit finden, sich zu neutralen Atomen zu vereinigen. Vf. bespricht weiter von dem entwickelten Standpunkt aus die Anregung der ruhenden Serien- und Bandenlinien durch den Stoß von Kathoden- und Kanalstrahlen. Die H-Bandenlinien in den Kanalstrahlen werden nicht durch den Stoß der sekundären Kathodenstrahlen, sondern unmittelbar durch den Stoß der Kanalstrahlen zur Emission gebracht. (Ann. der Physik [4] **49**. 179—200. 22/2. 1916. [21/12. 1915]. Aachen. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

M. Rózsa, *Die quantitativ chemischen Beziehungen der Hydrothermalmetamorphose des Hauptsalzes im Staßfurter Kalisalzlager.* (Forts. von Ztschr. f. anorg. Ch. **91**. 299; C. **1915**. I. 1338; vgl. auch Ztschr. f. anorg. Ch. **92**. 297; **93**. 146; C. **1915**. II. 555. 1153.) Vf. erörtert die quantitativ chemischen Verhältnisse der *hydrothermalen Umwandlung des Hauptsalzes in Hartsalz im Staßfurter Kalisalzlager* eingehender. Ein dem heutigen *Hutkainit* entsprechendes Zwischenprod. ist in den meisten Teilen des Lagers ausgeschlossen. Auch die zumeist unverändert gebliebenen Mengen- und Lagerungsverhältnisse des Kieserits bestätigen die Annahme, daß die Umwandlung ohne Zwischenprodd. erfolgt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **94**. 92—94. 18/1. 1916. [20/11. 1915.] Budapest. II. Städt. chem. Lab.) GROSCHUFF.

P. B. Davis und **Harry C. Jones**, *Die Viscositäten der Lösungen von Caesiumsalzen in Lösungsmittelgemischen.* Untersucht wurde CsCl in W., 25, 50, 75%ig. wss. Methylalkohol bei 15, 25, 35°, wss. Äthylalkohol, wss. Aceton für die gleichen Tempp. u. Konzentrationen. Die gleichen Versuchsreihen wurden auch für $CsNO_3$ ausgeführt, soweit die Löslichkeiten dies beim Chlorid und Nitrat gestatteten. Beide Salze setzen die Viscosität von W. u. der 25%ig. Gemische aller benutzten Lösungsmittel mit W. herab, während die Viscosität der 75%ig. Gemische steigt. Die 50%ig. Gemische zeigen ein etwas komplizierteres Verhalten. Hier treten verschiedentlich negative Effekte auf, derart, daß die Viscosität des Lösungsmittelgemisches durch Zusatz des Cs-Salzes sinkt. Im Verhältnis zu den früher studierten Rb-Salzen rückt der Übergangspunkt zwischen positivem und negativem Effekt nach den Aceton-reicheren Mischungen. Erklärt werden die Veränderungen der Viscosität durch die je nach der Konzentration wechselnde Molekulargröße der Lösungsmittelmoleküle und das Atomvolumen der gelösten Substanz, die auf die innere Reibung einen mechanisch zu übersehenden Einfluß ausüben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2636—42. Dez. [30/8.] 1915. Baltimore.) BYK.

N. L. Bowen, *Das ternäre System: Diopsid-Anorthit-Albit.* Vf. untersuchte *Gemische von Diopsid* mit verschiedenen *Gliedern der Plagioklasreihe* nach dem Abschreckverf. der thermischen Analyse, indem er die Gemische [vom Vf. je nach der Natur des Plagioklases als haplobasaltisch, haplodioritisch (haplo = einfach) usw. bezeichnet] aus Na_2CO_3, Al_2O_3, MgO, $CaCO_3$, SiO_2 zusammenschmolz u. nach längerem Erhitzen auf konstante Temperaturen bis zum Eintritt des Gleichgewichts behufs optischer Unters. durch plötzliche Abkühlung die entstandenen Phasen fixierte. Wenngleich an der Zus. der untersuchten Gemische 5 Oxyde (SiO_2, Al_2O_3, MgO, CaO u. Na_2O) beteiligt sind, so können doch alle auftretenden Phasen quantitativ durch die 3 Komponenten Albit, Anorthit (F. 1550°), Diopsid

(F. 1391,5°) ausgedrückt werden. Das binäre System Anorthit-Albit (vgl. BOWEN, Ztschr. f. anorg. Ch. **82**. 283; C. **1913**. II. 990). — Das binäre *System Diopsid-Anorthit* ist ein gewöhnliches eutektisches System mit einem eutektischen Punkt bei 1270° und 42% Anorthit. — Das binäre *System Diopsid-Albit* hat gleichfalls eutektischen Charakter. Die Lage des eutektischen Punktes (wahrscheinlich 1085° und 97% Albit) konnte nicht genau bestimmt werden, da die große Zähigkeit der albitreichen Schmelzen die Erreichung des Gleichgewichts verhinderte. — Das ternäre System zerfällt, wie zu erwarten, in zwei durch eine ternäre Grenzkurve getrennte Gebiete, das Diopsid- und das Plagioklasgebiet. Ein ternärer eutektischer Punkt ist nicht vorhanden. — Weiter diskutiert Vf. die Ergebnisse der einfachen künstlichen Schmelzen für petrologische Fragen u. zeigt, daß kaum noch Grund zu einem Zweifel darüber besteht, daß die Krystallisation die Differenziation der subalkalischen Reihe der *Eruptivgesteine* beherrscht. (Ztschr. f. anorg. Ch. **94**. 23—50. 18/1. 1916. [14/7. 1915.] Washington, D. C. CARNEGIE-Inst. Geophysical Lab.) GROSCHUFF.

Manne Siegbahn und **Wilhelm Stenström**, *Über die Hochfrequenzspektra (K-Reihe) der Elemente Cr bis Ge.* Zur Erzeugung der charakteristischen Strahlung wurde das betreffende Element an die gekühlte Antikathode einer Röntgenröhre angebracht. Als Fenster für diese sehr weichen Strahlen diente ein 0,05 mm dickes Al-Blech. Die Elemente wurden im allgemeinen in mehreren Kombinationen untersucht, um an demselben Spektrogramm Linien von verschiedenen Elementen messen zu können. Die Übereinstimmung der an verschiedenen Platten gemessenen Linien ist sehr gut; die Abweichungen sind von der Größenordnung 0,1—0,2%. Ge wurde als Oxyd an der gefeilten Cu-Antikathode gerieben. Untersucht wurden die Elemente und Legierungen: *Messing*, *Nickelin*, *Kobalt*, *Eisen*, *Chromeisen*, *Spiegeleisen*, *Manganeisen*, *Neusilber*, *Germanium*, *Zink*. Die Wellenlängen der charakteristischen Strahlungen werden für die untersuchten Elemente zusammengestellt. Die Werte von $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ (λ Wellenlänge) und die Ordnungszahlen der betreffenden Elemente genügen einer linearen Beziehung, und zwar für ihre sämtlichen 4 Komponenten. (Physikal. Ztschr. **17**. 48—51. 15/2. [8/2.] Lund. Physik. Inst.) BYK.

O. Hönigschmid, *Über die Atomgewichte der Isotopen Thorium und Ionium.* Für die Bestimmung des At.-Gew. des *Thoriums* benutzte Vf. die Methode von T. W. RICHARDS (Analyse der Halogenverb.); als Ausgangsmaterial diente *Thoriumbromid*, das nach einem schon beim Uranobromid angewendeten Verf. (vgl. Monatshefte f. Chemie **36**. 51; C. **1915**. I. 649) hergestellt, sublimiert und geschmolzen wurde. Zur Analyse wurden die Verhältnisse $ThBr_4 : 4Ag$ und $ThBr_4 : 4AgBr$ ermittelt, und zwar das erste mittels gravimetrischer Titration unter Zuhilfenahme des Nephelometers, das zweite auf rein gravimetrischem Wege durch Wägung des im ersten Falle gebildeten AgBr. Als Mittel von 24 Analysen ergab sich für das *At.-Gew. des Thoriums* der Wert 232,151 (mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm$0,0165). Zur Darst. eines vollkommen reinen Thorium-Ioniumpräparates aus einem Rohoxalat, das aus den Rückständen der St. Joachimsthaler Uranfabrik erhalten worden war, wurde die Jodatmethode von R. J. MEYER mit der Oxalatmethode von B. BRAUNER kombiniert. Das so gereinigte Th-Io-Präparat erwies sich spektroskopisch als völlig identisch mit den reinsten Thoriumfraktionen, die für die oben beschriebene At.-Gew.-Best. des reinen Th verwendet worden waren. Das *Thorium-Ioniumbromid* unterschied sich vom gewöhnlichen Thoriumbromid nur durch seine sehr starke Aktivität sowie durch sein intensives blauviolettes Leuchten im Dunkeln. Die Analysen ergaben für das At.-Gew. des aus

Uranpecherz isolierten Thoriums einen Mittelwert von 231,505 ± 0,0135; dieser Wert ist also um 0,65 At.-Gew.-Einheiten kleiner als der des gewöhnlichen, aus uranarmem Monazit gewonnenen Thoriums. Die Erniedrigung des At.-Gew. ist bedingt durch die Beimischung des *Ioniums*, dessen At.-Gew. auch nach der Zerfallstheorie niedriger sein muß: Io = U — 2He = 238,18 — 8 = 230,18. Auf Grund des ermittelten At.-Gew.-Wertes würde der Gehalt an Ionium in dem untersuchten Th-Io-Präparat etwa 30% betragen. Damit ist also in einem zweiten Fall gezeigt worden, daß Isotope trotz weitgehender Gleichheit der chemischen und physikalischen Eigenschaften verschiedene At.-Geww. besitzen. (Ztschr. f. Elektrochem. **22**. 18—23. 1/1. 1916. [18/10. 1915.] Wien. Inst. f. Radiumforschung.) BUGGE.

Gilbert N. Lewis, Elliot Q. Adams und **Edith H. Lanman**, *Elektrische Überführung in Amalgamen.* Ein elektrischer Strom, der durch gelöstes Na- oder K-Amalgam fließt, bewirkt eine Überführung von gelöstem Metall in Richtung des negativen Stromes. Die Anzahl der pro Farad mitgeführten Äquivalente beträgt $2{,}9 \times 10^{-6}$ in Na-Amalgam von 3,24 Atom-% u. $0{,}29 \times 10^{-6}$ in K-Amalgam von 0,577 Atom-%. In K-Amalgam von 2,16 Atom-% ist der Betrag $3{,}6 \times 10^{-6}$. Eine Erklärung dieser Überführung wird dargelegt und auf die Beziehung von Überführungszahl zur elektrischen Leitfähigkeit hingewiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2656—62. Dez. [2/10.] 1915. Chemical Laboratory of the University of California.) BYK.

A. Schidlof und **A. Karpowicz**, *Die Eigenschaften des mechanisch zerstäubten Quecksilbers und die Ladung des Elektrons.* Bezüglich des Teiles der Arbeit, der sich mit den Unterss. von EHRENHAFT beschäftigt, sei auf S. 135 verwiesen. — Der Korrektionskoeffizient K des Gesetzes von STOKES-CUNNINGHAM ergab sich für *Quecksilber*tröpfchen zu $8{,}29 \times 10^{-6}$; dieser Wert stimmt überein mit dem für die etwas größeren Öltröpfchen gefundenen Koeffizienten. Der Wert der *Ladung des Elektrons* wurde zu $e = 4{,}818 \times 10^{-10}$ E.S.E. gefunden (mit einem möglichen Fehler von etwa $\pm 0{,}015 \times 10^{-10}$). Letzterer Wert stimmt gut überein mit dem Wert von MILLIKAN, etwas weniger gut mit dem früher mittels Öltröpfchen erhaltenen (vgl. SCHIDLOF, MURZYNOWSKA, S. 652). (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **41**. 125—48. 15/2. 1916. [Okt. 1915.] Genf. Univ. Phys. Lab.) BUGGE.

Alex Müller, *Ausdehnungsmessungen an Gold und an krystallisiertem Quarz zwischen 18 und 520° nach der Methode von Fizeau.* Die Ausdehnungsmessungen ergaben:

Bereich	$\frac{l - l_0}{l_0} \cdot 10^6$
	Gold
0—520	$14{,}157 \cdot t + 0{,}002150 \cdot t^2$
	Quarz parallel der Achse
0—360	$7{,}067 \cdot t + 0{,}008362 \cdot t^2$
360—450	$3628 + 13{,}00\ (t - 360) + 0{,}01852\ (t - 360)^2 + 0{,}00006721\ (t - 360)^3$
500—540	$5893 + 23{,}07\ (t - 500) + 0{,}1031\ (t - 500)^2$

(Physikal. Ztschr. **17**. 29—30. 1/2. [Januar.] Zürich-Göttingen.) BYK.

Eugen Posnjak, E. T. Allen und **H. E. Mervin**, *Die Sulfide des Kupfers.* (Thermische und chemische Unterss. von POSNJAK u. ALLEN, mkr. und krystallographische von MERVIN. Die Mitteilung bildet einen Teil einer allgemeinen physikochemischen Unters. der Kupfersulfid- und Kupfer-Eisensulfidmineralien, die unter

Mitwirkung von L. C. GRATON u. verschiedenen Geologen der HARVARD-Universität ausgeführt wird.) (Vgl. ferner POSNJAK, Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2475; C. 1915. I. 1019.) *Cuprosulfid* (*Chalcocit, Kupferglanz*). Die Cuprosulfide, welche man durch Schmelzen von Kupfer u. Schwefel erhält, bestehen niemals aus reinem Cuprosulfid, sondern enthalten immer einen Überschuß von Schwefel. Diese Prodd. stellen feste Lsgg. von Cupro- und Cuprisulfid dar. Sie sind mkr. homogen und ändern ihre Farbe und ihre D. kontinuierlich mit der Zus.; bei Zunahme des Schwefelgehaltes werden sie dunkler, und die D. nimmt ab. Die spezifischen Volumina liegen, innerhalb der Fehlergrenzen, auf der geraden Linie, die die spez. Volumina von Cupro- u. Cuprisulfid vereinigt. Reines Cuprosulfid (F. 1130° ± 1°) erhielten Vff. durch Erhitzen im Vakuumofen bis zum F. Bei 1200° findet keine Dissoziation statt. Die $D.^{25}_{4}$ von künstlichem Cuprosulfid (5,785) ist praktisch identisch mit der des reinsten natürlichen Minerals (5,783). Cuprosulfid schmilzt in H_2S-Atmosphäre bei 1096°, Schwefeldampf bei 1057°; der niedrigere F. ist durch gel. Cuprisulfid, dessen Menge mit steigendem Schwefeldampfdruck zunimmt, bedingt. Wenn Cuprosulfid in H_2S-Atmosphäre auf verschiedene Tempp. (unterhalb des F.) erhitzt wird, so nimmt der Schwefelgehalt mit sinkender Temp. zu (jeder Temp. entspricht ein bestimmter Schwefelgehalt), bis bei 358° ± 5° Cuprisulfid vorhanden ist. *Feste Lösungen von Cupro- und Cuprisulfid* können auch durch Erhitzen zusammengepreßter Pulver der beiden Sulfide auf 100° dargestellt werden. Auch in der Natur kommen bisweilen, wie Analysen natürlicher Chalcocite zeigten, solche feste Lsgg. vor. In Zusammenhang hiermit diskutieren Vff. die Möglichkeit, daß das von ALLEN, CRENSHAW und JOHNSTON früher untersuchte Mineral *Pyrrhotin* statt einer festen Lsg. von Ferrosulfid und Schwefel eine feste Lsg. zweier Sulfide sein könnte; ein zweites Eisensulfid ist bisher nicht mit Sicherheit bekannt geworden.

Cuprosulfid ist dimorph. Die Umwandlungstemp. (etwa 91°) wird von der Größe der Körner erheblich beeinflußt. Bis 8% zunehmende Mengen von gelöstem Cuprisulfid erhöhen die Umwandlungstemp. bis etwa 93°; bei höherem Cuprisulfidgehalt bleibt die Umwandlung ganz aus, kann aber nach Beimengung von Bournonit (etwa 15%) wieder beobachtet werden. — In der Natur wurde Cuprosulfid bisher lediglich in rhombischer Form gefunden. Künstlich konnten rhombische Krystalle nicht in krystallographisch meßbarer Größe erhalten werden; eine Identifizierung ist dann oft durch Ätzverss. möglich. Meßbare künstliche Krystalle erhielten Vf. auf trockenem Wege nur oberhalb 250°, auf nassem Wege durch mehrtägiges Erhitzen einer Mischung von Cuprochlorid u. 10%ig. Natriumsulfidlsg. bei 250°, sowie durch langes Erhitzen von natürlichem und künstlichem Cuprosulfid mit gesättigtem H_2S-Wasser („Umkrystallisieren") bei 200, 170 u. 125°; sie sind alle isometrisch. Die in der Literatur wiederholt als *rhombisches Cuprosulfid beschriebenen, bei Einw. von Ammoniumsulfid auf Kupfer entstehenden Krystalle* haben in Wirklichkeit die *Zus.* $Cu_7(NH_4)S_4$ u. sind nicht rhombisch, sondern tetragonal. Ferner diskutieren Vff. die *Unterscheidung primärer und sekundärer Chalkociterze.*

Cuprisulfid (*Covellin, Kupferindig*). Cuprisulfid bildet sich aus Cuprosulfid u. H_2S oder Cu und H_2S unterhalb 358°; hexagonal, optisch positiv; tiefblau, in dünnen Platten pleochroitisch blau und grün; $D.^{25}_{4}$ 4,652 (von reinem, natürlichem Covellin 4,683 und 4,676). Bei der Fällung von Cuprisalzen mit H_2S bildet sich dunkelgrünes *amorphes Cuprisulfid*; die in der Literatur vorhandenen Angaben, daß ein Gemisch von Cupri- und Cuprosulfid fällt, sind nicht zutreffend. Beim Erhitzen auf 150° wird der Nd. dunkelblau und wahrscheinlich krystallinisch. Gut krystallisiertes Cuprisulfid erhält man ferner beim Erhitzen von Cuprisalzen mit H_2S in geschlossenem Rohr auf 250°, sowie durch Einw. von Eisenalaunlsg. auf

Chalkopyrit bei 200°. Behandelt man Cuprosulfid mit verd. S. in Ggw. von O_2, so bildet sich Cuprisulfid nach der Gleichung:

$$Cu_2S + 2H^{\cdot} + O = CuS + Cu^{\cdot} + H_2O.$$

Erhitzt man Lsgg. von Cuprisalzen mit einem Überschuß von Natriumthiosulfat, so wird Cuprisulfid und Schwefel gefällt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **94**. 95 bis 138. 18/1. 1916. [13/8. 1915.] Washington, D. C. Geophysical Lab. CARNEGIE Inst.)
GROSCHUFF.

Organische Chemie.

I. **Ostromysslenski**, *Über die Kondensation von Alkoholen mit Aldehyden in Gegenwart wasserentziehender Stoffe und über den Mechanismus dieses Vorganges.* Aus *Acetaldehyd* u. *Alkohol* kann in Ggw. wasserentziehender Stoffe *Erythren* erhalten werden (vgl. S. 780). Auch *Paraldehyd* liefert unter denselben Bedingungen Erythren mit ebensogroßer Ausbeute. Die Rk. besitzt allgemeinen Charakter und eignet sich zur Darst. von *Diolefinen* bestimmter Zus. u. Struktur. Auf analogem Wege kann z. B. *Piperylen* dargestellt werden. Das Erythren bildet sich bei dieser Rk. als Endresultat einer ganzen Reihe von Zwischenrkk. Die von IPATJEW beobachtete B. von Erythrenspuren bei der katalytischen Dehydratation von *Alkohol* zu *Äthylen* verläuft zweifellos durch dieselben Zwischenphasen. (Ein Teil des A. wird in Aldehyd umgewandelt, der mit A. nach der Formel:

$$C_2H_5OH + CH_3\cdot CHO = 2H_2O + CH_2 : CH\cdot CH : CH_2$$

reagiert.) Die B. von Erythren aus A. und Aldehyd erklärt Vf. folgendermaßen: Zunächst bildet sich aus A. und Aldehyd *Oxyäthyläther*, darauf *Butylenglykol* und *Crotonylenalkohol*, letzterer geht in *Methylallen* über, das durch Isomerisation in *Erythren* umgewandelt wird:

$$\begin{array}{ccccccc} CH_3\cdot CHO + C_2H_5OH = & CH_3\cdot CH(OH)\cdot O\cdot C_2H_5 & \longrightarrow & CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2OH & & & \\ & & & \downarrow & & & \\ CH_2 : CH\cdot CH : CH_2 & \longleftarrow & CH_3\cdot CH : C : CH_2 & \longleftarrow & CH_3\cdot CH : CH\cdot CH_2OH. & & \end{array}$$

Nach DE LEEUW (Ztschr. f. physik. Ch. **77**. 284; C. **1911**. II. 850) bildet sich aus A. und Aldehyd ein Oxyäthyläther. In Übereinstimmung damit fand Vf., daß beim Vermischen der beiden Verbb. anfänglich Wärme gebunden wird; nach einiger Zeit erhitzt sich das Gemisch in ziemlich bedeutendem Betrage, was auf eine chemische Rk. hinweist. Die B. von Oxyäthyläther kann also als die erste Phase bei der Darst. von Erythren betrachtet werden. Der nach JACOBSEN dargestellte Oxyäthyläther siedet bei derselben Temp., wie ein 24 Stdn. auf 40° erwärmtes äquimolekulares Gemisch von A. und Aldehyd Beide Körper liefern Erythren unter denselben Bedingungen und mit gleicher Ausbeute. Der Oxyäther spielt jedoch bei der Erythrendarst. aus A. und Aldehyd gar keine Rolle, da die Rk. bei 360—440° ausgeführt wird, und der Oxyäther beim Erhitzen, namentlich in Ggw. von W., in A. und Aldehyd gespalten wird. Verss. ergaben, daß Ggw. von W. (bis 40%) den Vorgang äußerst begünstigt. Beim Vermischen von Paraldehyd mit A. wird ein Wärmeeffekt nicht beobachtet; es bildet sich also kein Oxyäther; trotzdem liefert das Gemisch Erythren mit noch höherer Ausbeute, als bei Anwendung von Acetaldehyd. Vf. wirft nun die Frage auf, welches C-Atom des A. sich bei der Kondensation mit dem Aldehyd mit letzterem verkettet. Die Frage wurde in folgender Weise beantwortet: Im Falle, wenn sich mit dem Aldehyd das die OH-Gruppe tragende C-Atom des A. verbindet, müßte man bei Anwendung von *Isopropylalkohol* statt A. *Isopren* bekommen:

$$CH_3\cdot CHO + (CH_3)_2\cdot CHOH \rightarrow CH_3\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2OH \rightarrow CH_2 : CH\cdot C(CH_3) : CH_2.$$

Erfolgt dagegen die Kondensation am C-Atom der Methylgruppe der Alkohole, so müßte man *Piperylen* bekommen:

$$CH_3 \cdot CHO + (CH_3)_2 \cdot CHOH \longrightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2.$$

Ein Gemisch von Isopropylalkohol und Aldehyd liefert nun in guter Ausbeute ausschließlich *Piperylen*. Das C-Atom der Aldehydgruppe verbindet sich also bei dieser Kondensation mit dem C-Atom der Methylgruppe der Alkohole. Folglich verläuft die B. von Erythren bei dieser Rk. entweder über 1,3-Butylenglykol oder über Δ'-Butenol. Erythren bildet sich bei dieser Rk. als ein Isomerisationsprod. des Methylallens, welches aus Δ'-Butenol nicht entstehen kann. Die Kondensation erfolgt also unter intermediärer B. von *Butylenglykol*. Letzteres liefert unter denselben Bedingungen *Erythren* mit einer Ausbeute von 60—70%. Butylenglykol spaltet bei der Umwandlung in Erythren die beiden H_2O-Moll. nicht gleichzeitig ab, sondern er geht zunächst in *Crotonylenalkohol* über, der unter Verlust von 1 Mol. W. in Erythren übergeführt wird. Auch *Ester des Crotonylenalkohols* können in *Erythren* umgewandelt werden mit einer Ausbeute von 60—70%. (Untersucht wurde das *Acetat*.) Dieser A. müßte eigentlich bei der Dehydratation Methylallen liefern; letzteres wird also unter den Reaktionsbedingungen isomerisiert zu Erythren. Es ist tatsächlich gelungen, die Kondensation von A. und Aldehyd an dieser vorletzten Phase zu unterbrechen und *Methylallen* in Form von *Äthylacetylencarbonsäure* vom F. 50° zu isolieren, und zwar auf folgendem Wege: Chemisch reines Al_2O_3 besitzt viel geringere Isomerisationsfähigkeit, als andere weniger reine Tonerden, z. B. „Argilla pura". Das unter Anwendung von reinem Al_2O_3 als Katalysator erhaltene Roherythren enthielt sehr viel Methylallen, $CH_2 \cdot CH : C : CH_2$. Durch Erhitzen des Rohprod. mit Na auf 42° wurde *Äthylacetylennatrium*, $C_2H_5 \cdot C : CNa$, erhalten (gelbe bis braune, an Tabak erinnernde Fasern, bezw. amorph). Bei Einw. von trocknem CO_2 geht letzteres in *Äthylacetylencarbonsäure*, $C_2H_5 \cdot C : C \cdot COOH$, über. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1494—1506. 27/9. 1915. Moskau.) SCHÖNFELD.

I. Ostromysslenski und **P. Rabinowitsch**, *Neue Methode zur Darstellung von Piperylen*. (Vgl. vorst. Ref.). Bei der Kondensation von *Propyl- oder Isopropylalkohol* mit *Acetaldehyd* in Ggw. von Tonerde bei ca. 400° bildet sich ausschließlich *Piperylen;* sie entspricht der Formel:

$$(CH_3)_2CHOH + CH_3CHO = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2 + 2H_2O.$$

Darst. von Piperylen. Die Rk. wurde in einem App. ausgeführt, der später beschrieben werden soll; Katalysator: „Argilla pura"; 60 g Isopropylalkohol + 44 g Aldehyd + 25 g W. werden während ca. 6 Stdn. über den Katalysator geleitet bei einer Temp. von 400—435°; die flüchtigen Reaktionsprodd. wurden über Br aufgefangen; nach Dest. des überschüssen Br blieb *Piperylentetrabromid* vom F. 114,5° zurück. Das aus dem Bromid mit Zinkstaub und A. gewonnene *Piperylen* zeigt den Kp. 42—43°. Isopren konnte in den Reaktionsprodd. nicht nachgewiesen werden. Auch Propylalkohol liefert unter den gleichen Reaktionsbedingungen Piperylen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 1507—9. 27/9. 1915. Moskau.) SCHÖNFELD.

St. Minovici und **Th. Zenovici-Eremie**, *Über einige neue Oxydationsprodukte des Cholesterins*. (Bull. de l'Acad. Roum. **4**. 194—205. 12/10. [5/11.*] 1915. — C. **1916**. I. 461.) DÜSTERBEHN.

N. Kondyrew und **D. Fomin**, *Über die Einwirkung von Schwermetallsalzen auf Organomagnesiumverbindungen*. Bei Einw. einiger *Schwermetallsalze* auf *Organo-*

magnesiumverbb. werden letztere unter B. von *KW-stoffen* zers.; das Metallsalz wird reduziert, in manchen Fällen bis zum Metall. Die Zers. der Organomagnesiumverb. führt zur B. von 2 KW-stoffen, eines gesättigten und eines ungesättigten. Aus C_2H_5MgX bildet sich C_2H_4 und C_2H_6; aus C_3H_7MgX bildet sich C_3H_6 und C_3H_8. Aus C_6H_5MgX bildet sich dagegen *Diphenyl*, aus $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot MgX$ *Ditolyl*. — *Einw. von CuCl, CuBr, CuJ, CuCN, CuCNS.* Am besten läßt sich die Rk. zwischen *CuJ* und C_2H_5MgJ verfolgen. Bei Zusatz von CuJ zur farblosen Lsg. des C_2H_5MgJ-Ätherates verfärbt sich das Salz u. wird schließlich schwarz; gleichzeitig findet Gasentw. statt. Analog verhalten sich die übrigen Cu-Salze. Am energischsten reagiert CuCl, am wenigsten energisch CuJ. Aceton wirkt auf die Reaktionsprodd. nicht ein. Das über Br geleitete Gas lieferte $C_2H_4Br_2$, $C_3H_6Br_2$ und $C_4H_8Br_2$. Das durch Br nicht absorbierte Gas war *Äthan*. Der schwarze, während der Rk. gebildete Nd. enthält $MgHlg_2$, Cu u. Ä. — Die *Einw. von* $CuBr_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ verläuft analog. Bei Einw. von $CoCl_2$ auf C_3H_7MgBr bildet sich z. B. C_3H_8 usw. $FeCl_3$, $Fe(CNS)_3$, $Cr(CNS)_3$ und $Mo(CNS)_3$ reagieren sehr energisch. Aus C_2H_5MgBr und $FeCl_3$ erhält man C_2H_4 und C_2H_6. — Ebenso energisch verläuft die Rk. zwischen den Schwermetallsalzen und den aromatischen Organomagsiumverbb. Aus C_6H_5MgBr und $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot MgBr$ erhält man *Diphenyl* und *Ditolyl* in bedeutender Menge. Nach JOZITSCH erhält man bei Einwirkung von *Chloral oder Benzophenon* auf *Organomagnesiumverbindungen ungesättigte Kohlenwasserstoffe.* Vff. haben die Reaktionen nachgeprüft und gefunden, daß neben den ungesättigten KW-stoffen auch *gesättigte Kohlenwasserstoffe* gebildet werden. Aus Chloral, bezw. Benzophenon und C_2H_5MgBr erhält man neben C_2H_4 auch C_2H_6. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 190—98. 14/2. 1915. Chem. Lab. Forstinst. Ljesnoje.) SCHÖNFELD.

Henry Stanley Raper, *Der Verlauf der Oxydation gewisser Fettsäuren mit verzweigter Kette.* Es wird ein Oxydationsschema angegeben, das die bisher erhaltenen Resultate beim Abbau von am α-C-Atom methylierten Fettsäuren, wie *Isobuttersäure*, *α-Methylbuttersäure* und *α-Methylvaleriansäure* im Organismus erklären soll. Es wird auch angewandt auf am γ-C-Atom methylierte Carbonsäuren, wie z. B. γ-Methylvaleriansäure, die durch β-Oxydation in α-Methylfettsäuren übergehen können. Das Prinzip besteht in der Anwendung der β-Oxydationsregel (KNOOP) mit der Voraussetzung, daß das C-Atom der Methylgruppe, das in β-Stellung zur Carboxylgruppe ist, früher oxydiert wird als das β-C-Atom der Hauptkette. An Stelle der bei normaler Kette entstehenden β-Ketosäuren entstehen Derivate des Halbaldehyds der Malonsäure:

$$R-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}H-COOH \longrightarrow R-\overset{\overset{CHO}{|}}{C}H-COOH.$$

Diese Derivate gehen vermutlich analog der Instabilität der Derivate der β-Ketonsäuren unter Verlust von 1 Mol. CO_2 in den normalen Aldehyd der nur 1 C-Atom niedrigeren S. über, der selber wieder durch CANNIZZAROsche Rk. oder Oxydation die entsprechende normale S. gibt:

$$R-\overset{\overset{CHO}{|}}{C}H-COOH \longrightarrow R-CH_2-CHO \longrightarrow R-CH_2-COOH.$$

Es würde also entstehen aus *Isobuttersäure: Propionsäure*, aus *α-Methylbuttersäure: n-Buttersäure* und aus *α-Methylvaleriansäure: n-Valeriansäure.* Als experimentelle Stütze dieser Hypothese eines möglichen biochemischen Prozesses konnte unter den Oxydationsprodd. des Ammoniumisobutyrats mit Wasserstoffsuperoxyd

Propionaldehyd und unter denen des Ammonium-α-methylbutyrats Butylaldehyd nachgewiesen werden. Direkte Isolierung gelang nicht wegen des gleichzeitigen Entstehens von Ketonen von der Oxydation der α-C-Atome, aber die Aldehyde konnten in die entsprechenden SS. übergeführt und als Silbersalze nachgewiesen werden. Bei der Oxydation von α-Methylbuttersäure konnte auch immer *Acetaldehyd* nachgewiesen werden, sein Auftreten ist aber vorläufig nicht erklärbar. Man kann das Schema auch auf die Propionsäure anwenden, da sie als α-methylierte Carbonsäure aufgefaßt werden kann.

Experimentelles. Die Oxydation von *Ammoniumisobutyrat* mit H_2O_2 auf dem Wasserbade bei 70° ergibt: *Aceton*, identifiziert als Aceton-p-nitrophenylhydrazon, *Propionsäure*, isoliert als $C_3H_5O_2Ag$, Spuren von *Ameisensäure*. — Die Oxydation von *Ammonium-α-methylbutyrat* unter analogen Bedingungen gibt: *Methyläthylketon*, isoliert als p-Nitrophenylhydrazon vom F. 124—124,5°, *Buttersäure*, isoliert als Ag-Salz, *Methylbernsteinsäure* vom F. 115°. (The Biochemical Journ. 8. 320—27. Aug. [6/7.] 1914. University of Leeds.) FRANCK.

Percy Brigl, *Synthetische Beiträge zur Kenntnis der Cerebronsäure* Aufgabe der Arbeit war, die genauere Struktur der *Cerebronsäure*, $C_{25}H_{50}O_3$, aufzuklären. Die S. besitzt eine acetylierbare Hydroxylgruppe, die der Carboxylgruppe benachbart ist, da die Cerebronsäure beim Erhitzen mit Chloral auf 160° unter Bildung eines *Chloralides*, $C_{27}H_{49}O_3Cl_3$, reagiert, eine Reaktion, die für α-Oxysäuren nach WALLACH (vgl. LIEBIGS Ann. **193**. 1) charakteristisch ist. Um die Struktur der Kohlenstoffkette zu bestimmen, mußte die Cerebronsäure möglichst ohne Änderung der Kohlenstoffkette in ein Derivat übergeführt werden, dessen Konstitution auf anderem Wege einwandsfrei festgelegt war. Zu diesem Zwecke wurde das *n-Pentakosan* dargestellt. Da die völlige Reduktion von *Cerebronsäure* nicht zu einwandsfreien Resultaten führte, sollte die Konstitution auf einem anderen Wege durch Synthese der *α-Oxypentakosylsäure* sicher gestellt werden. Der Vergleich der erhaltenen synthetischen Prodd. mit der Cerebronsäure und dem aus ihr gewonnenen KW-stoffe konnte nicht zum völligen Abschluß gebracht werden.

n-Pentakosan, $C_{25}H_{52}$, gewonnen aus dem n-Pentakosanon-9 mittels Reduktion nach KRAFFT durch Verwandeln in das Chlorid mit PCl_5 und dessen Behandlung mit HJ u. P, perlmutterglänzende, weiße Blättchen vom F. 55,5—56°. — *n-Pentakosanon-9* (*Cetyloctylketon*), $CH_3(CH_2)_{15}\cdot CO\cdot CH_3(CH_2)_7$, erhalten aus dem Amid der Bromcetyloctylessigsäure durch Behandeln mit starkem Alkali unter Abspaltung von NaBr und NaCN, weißes Pulver vom F. 66°; das *Semicarbazon*, $C_{26}H_{53}ON_3$, F. 39—41°. — Das *Amid der Bromcetyloctylessigsäure*, $[CH_3(CH_2)_{15}][CH_3(CH_2)_7]:CBr\cdot CONH_2$, hergestellt aus der Cetyloctylessigsäure über das Bromid der α-Bromsäure, das nicht analysiert wurde; l. in Ä., CH_3OH und A., F. 49—51°. — *Cetyloctylessigsäure*, $[CH_3(CH_2)_{15}][CH_3(CH_2)_7]:CH\cdot COOH$, erhalten durch Erhitzen der Cetyloctylmalonsäure auf 180° ca. 15 Min., weißes Pulver aus CH_3OH, F. ca. 52°; das *Silbersalz*, $C_{26}H_{51}O_2Ag$, wurde analysiert. Erhitzen der Säure in Form ihres Bariumsalzes mit Natriummethylat nach J. MAI (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 2133; C. **1889**. II. 679) zwecks Abspaltung von CO_2 ergab ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten KW-stoffen, aus dem das n-Pentakosan zu schwer zu isolieren schien; das *Bariumsalz*, $(C_{26}H_{51}O_2)_2Ba$, durch Versetzen einer w. CH_3OH-Lsg. der S. mit methylalkoh. Baryt gewonnen. — *Cetyloctylmalonsäure*, $[CH_3(CH_2)_{15}]\cdot[CH_3(CH_2)_7]:C:(COOH)_2$, hergestellt aus dem Äthylester der Cetylmalonsäure; der erhaltene Ester wurde sofort verseift, und die S. zuerst in Form des Ba-Salzes isoliert; die durch HCl in Freiheit gesetzte S. hat den F. 68°; mikrokrystallinische Nadeln aus wenig Eg.; das *Ba-Salz* hat die Formel $C_{27}H_{50}O_4Ba$. — *Cetylmalonsäureäthylester*, $C_{23}H_{44}O_4$, aus der Cetylmalonsäure nach dem Verf. von HANS MEYER

(vgl. Monatshefte f. Chemie **22**. 417; C. **1901**. II. 527) mittels Thionylchlorid dargestellt; weiße, etwas fettig sich anfühlende Masse vom F. 22°.

Bei der Synthese der *1-Oxy-n-tetrakosan-1-carbonsäure* oder *α-Oxypentakosylsäure*, $CH_3(CH_2)_{22}\cdot CHOH\cdot COOH$, wurde vom primären *Dokosylalkohol* (vgl. WILLSTÄTTER, MAYER u. HÜNI, LIEBIGS Ann. **378**. 102; C. **1911**. I. 554), der aus der Erucasäure erhältlich ist, ausgegangen. Nach Verwandlung in das Jodid, *1-Joddokosan*, wurde mittels der Malonsäuresynthese über die *Dokosylmalonsäure* die *n-Tetrakosylsäure* dargestellt. Zur Überführung dieser S. in die nächsthöhere Oxysäure erwies sich das von NEF (LIEBIGS Ann. **280**. 291; C. **94**. II. 731) angegebene Verf. am besten, nämlich Isonitrile auf das Säurechlorid einwirken zu lassen, wobei Additionsverbb. entstehen, die durch Verseifung in substituierte Amide von α-Ketosäure übergehen. Das Verf. wurde zuerst an der leichter zugänglichen höheren Fettsäure, der Behensäure, studiert. *Behensäurechlorid* wurde mittels Äthylcarbylamin in das *Äthylamid der α-Ketotrikosylsäure* übergeführt. Dieser Körper verhielt sich bei der Verseifung zur freien Ketosäure sehr resistent. Es wurde deshalb das Ketosäureamid durch Reduktion in das *Äthylamid der α-Oxytrikosylsäure* übergeführt. Letzteres ergab dann unter Anwendung saurer Verseifungsmittel die freie Oxysäure. Analog dem bei der Behensäure erprobten Verf. wurde die *Tetrakosylsäure* über das Äthylamid der *α-Ketopentakosylsäure* und das *Äthylamid der α-Oxypentakosylsäure* in die *α-Oxypentakosylsäure* übergeführt. — *1-Joddokosan*, $C_{22}H_{45}J$, gewonnen durch Erhitzen von Dokosylalkohol mit P u. J auf 145—155°, F. 48,5—50° (vgl. H. MEYER, L. BROD u. W. SOYKA, Monatshefte f. Chemie **34**. 1113; C. **1913**. II. 1461). — *Dokosylalkohol* wurde aus der Erucasäure durch Reduktion in konz. äth. Lsg. mit Pt u. H und Behandlung des Äthylesters der erhaltenen Behensäure mit Na nach BOUVEAULT und BLANC erhalten, recht wl. in k. CH_3OH u. A. — *Dokosylmalonsäure*, $CH_3(CH_2)_{21}\cdot CH(COOH)_2$, gewonnen durch Erhitzen von Joddokosan mit Malonester u. einer Lsg. von Na in absol. A. und darauffolgender Verseifung, F. 126°, weißes, mikrokrystallinisches Pulver aus Eg.; der *Äthylester der Dokosylmalonsäure*, $C_{29}H_{56}O_4$, F. 48,5—49°. — *n-Tetrakosylsäure*, $C_{24}H_{48}O_2$, Darst. durch halbstündiges Erhitzen der Dokosylmalonsäure auf 175—185°, aus Aceton + Chlf. umkrystallisiert, zeigen sie den F. 85°. — *Behensäurechlorid*, $C_{22}H_{43}OCl$, gewonnen durch Erhitzen von Behensäure mit Thionylchlorid, F. 40°; das von H. MEYER beschriebene Behensäurechlorid vom F. 73—75° ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Zersetzungsprod. des Behensäurechlorids. — *Äthylamid der α-Ketotrikosylsäure*, $CH_3(CH_2)_{20}CO\cdot CO\cdot NHC_2H_5$, erhalten durch Erhitzen von Behensäurechlorid mit Äthylcarbylamin auf 100° und darauffolgendem Behandeln mit wasserhaltigem Aceton. Pulver vom F. 91—92°, in der Kälte schwer l. in fast allen organ. Lösungsmitteln, außer Chlf., in der Wärme wesentlich besser, Nadeln aus A.; das Amid läßt sich schwer verseifen. Die Resistenz gegen verseifende Agenzien ließ vermuten, daß es sich hier nicht um das wahre Ketosäureamid handle, sondern um Kondensations- oder Polymerisationsprodd.; jedoch ließ sich durch Behandeln mit Phenylhydrazinacetat das *Phenylhydrazon*, $C_{31}H_{55}ON_3$, herstellen. Schwach gelb, F. ca. 96—98°. — *Äthylamid der α-Oxytrikosylsäure*, $CH_3(CH_2)_{20}CHOH\cdot CO\cdot NHC_2H_5$, erhalten aus dem vorhergehenden Amid durch Reduktion mit Aluminiumamalgam, F. 113—115°. Auch dieser Körper ließ sich schwer verseifen. Erst nach Herst. der Acetylverb. u. Behandeln derselben mit Eg.-HCl u. darauffolgender Verseifung der Acetylverb. mit schwachem Alkali ergab sich die entsprechende Oxysäure. — *Äthylamid der α-Ketopentakosylsäure*, $C_{27}H_{53}O_2N$, Darst. analog den Derivaten der Trikosylsäure, F. 94—95,5°. — *Äthylamid der α-Oxypentakosylsäure*, $C_{27}H_{55}O_2N$, F. 115—117°. — *α-Oxypentakosylsäure*, $C_{25}H_{50}O_3$, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100°, Versetzen mit konz. HCl und abermaligem Erhitzen in einem Druckgefäß auf 100°, schließlich

durch Verseifen der Acetylverb. durch alkoh. KOH gewonnen, mikrokrystallinisches Pulver aus Aceton, F. 102—104°.

Unter *Cerebronsäure* wird die aus Cerebron durch fraktionierte Krystallisation erhaltene S. vom F. 99—100° verstanden (vgl. THIERFELDER, C. **1905**. I. 1718). Die von LEVENE und Mitarbeitern (vgl. LEVENE u. WEST, Journ. of Biol. Chem. **14**. 257; C. **1913**. I. 2045) beschriebene *i-Cerebronsäure* vom F. 84° ist nach Ansicht des Vfs. keine Cerebronsäure. Er schlägt für dieselbe in Anlehnung an die Neurostearinsäure von THUDICHUM den Namen *Neurosäure* vor. Die Cerebronsäure ist wahrscheinlich die d-Form der synthetisch erhaltenen Oxypentakosylsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. **95**. 161—94. 6/11. [15/10.] 1915. Physiolog.-chem. Inst. d. Univ. Tübingen.) PFLÜCKE.

Ad. Grün und H. Schönfeld, *Über Glyceride der Linolsäure.* Die Unters. bezweckte die Darst. *gemischter linolsäurehaltiger Glyceride.* Die Rk. zwischen Glycerinhalogenhydrinen u. Linolaten konnte nur beschränkte Verwendung finden, da die Salze der Linolsäure schlecht oder gar nicht krystallisieren u. sich leicht verändern. Nur das K-Salz wurde krystallisiert erhalten. Die Synthese der gemischten Triglyceride gelang unter Anwendung der von GRÜN u. SCHACHT ausgearbeiteten Methode: Einw. von Diglycerid auf das Anhydrid der Fettsäure (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1778; C. **1907**. I. 1777). Die gemischten Linolsäureglyceride unterscheiden sich von den Glyceriden der gesättigten Fettsäuren u. der Ölsäure durch die größere Löslichkeit in Fettlösungsmitteln und durch tiefere FF. Die s. Linolsäureglyceride schm. höher als die asymmetrischen.

Experimentelles. *Linolsäure* wurde nach ROLLET (Ztschr. f. physiol. Ch. **62**. 416; C. **1909**. II. 1984) aus Mohnöl dargestellt. Um beim Arbeiten mit Linolsäure und ihren ungesättigten Derivaten diese Verbb. gegen Einw. der Luft zu schützen, wurde eine besondere (im Original abgebildete) Vorrichtung konstruiert. — *K-Linolat*, $C_{18}H_{31}O_2K$, aus Linolsäure in A. und alkoh. KOH; weiße, krystallinische M., sll. in A., l. in W.; zers. sich oberhalb 200°; färbt sich gelb an der Luft. — *α,α-Dilinolein*, $C_{39}H_{68}O_5$, erhalten durch Erhitzen von K-Linolat mit der ber. Menge *α,α*-Dichlorhydrin auf 120—140° im H-Strom unter häufigem Umschwenken; neutrales, helles Öl. — *α,α-Ditetrabromstearin*, $C_{39}H_{68}O_5Br_8$, entsteht mit geringer Ausbeute (10%) beim Zufließenlassen von Br in CCl_4 zu *α,α*-Dilinolein in CCl_4 unter starker Kühlung; die Temp. steigt während der Rk. nicht über —5°; HBr-Entw. wurde nicht wahrgenommen; die Hauptmenge des Reaktionsprod. ist ölig und besteht vielleicht aus einem isomeren Ditetrabromstearin. Das feste Diglycerid wurde durch Digerieren des Reaktionsprod. mit A. von 50° gewonnen. Ditetrabromstearin bildet ein weißes, krystallinisches Pulver, F. 71°; identisch mit dem weiter unten beschriebenen Diglycerid. — *9,10,12,13-Tetrabromstearinsaures Kalium*, erhalten durch Behandeln von Linolsäuretetrabromid in A.-Ä. mit alkoh. KOH; F. 171° aus A.; krystallinisch; ll. in h., swl. in k. A. — *α,α-Di-9,10,12,13-tetrabromstearin*, $CH_2(OCOC_{17}H_{31}Br_4)\cdot CH(OH)\cdot CH_2OCOC_{17}H_{31}Br_4$, erhalten durch 10-stdg. Erhitzen von tetrabromstearinsaurem K mit Dichlorhydrin im H-Strome auf 120—140°; weißes, krystallinisches Pulver, F. 71—72°; ll. in Ä.; ll. in w. A. — Überführung von Ditetrabromstearin in *α,α*-Dilinolein. Für diese Verss. kamen nur solche Br-abspaltende Mittel in Betracht, die nicht gleichzeitig verseifend wirken. Mit KJ in An- oder Abwesenheit von Thiosulfat, bezw. Cu oder kolloidalem Ag konnte die Verb. nicht entbromt werden. Die Entbromung gelang unter folgenden Bedingungen: 6 g Ditetrabromstearin, 30 g *Acetessigester* und 10 g *KJ* wurden gelinde erhitzt. Die Lsg. färbt sich momentan violettrot und entfärbt sich nach Zusatz von Thiosulfat; nach 10-stdg. Erhitzen ist die Rk. vollendet. Die JZ. des Reaktionsprod. (nach Auswaschen, Trocknen, Dest. des Acet-

essigesters im Vakuum usw.) war 120, das Prod. war also nicht ganz reines *Dilinolein;* die Verb. enthielt aber nur Spuren von Hlg und reagierte neutral. — Gemischte linolsäurehaltige Glyceride. — *Linolsäureanhydrid*, erhalten durch Erhitzen von Linolsäure u. Essigsäureanhydrid während 4 Stdn. auf 140—150° im Einschmelzerohr; das Anhydrid kann durch Dest. nicht gänzlich von der Essigsäure befreit werden; dies gelang aber auf folgendem Wege: Das Öl wird nach Dest. der Essigsäure im Vakuum in absol. A. gel. und mit wenig 96%ig. A. versetzt, wodurch das Anhydrid ausfällt; hellgelbes Öl, l. in absol. A., Ä., Chlf., Lg.; reagiert neutral; JZ. 182,80; VZ. 213,1. — *α-Linoleo-α',β-distearin*, $CH_2(OCOC_{17}H_{31})CH(OCOC_{17}H_{35})CH_2(OCOC_{17}H_{35})$, erhalten durch 10-stdg. Erhitzen von 3 g Linolsäureanhydrid mit 6 g α,β-Distearin auf 140—160° unter 8 mm H-Druck; weiße Krystalle, F. 33,5—34°; JZ. 57,46. — *β-Linoleo-α,α'-distearin*, $CH_2(OCOC_{17}H_{35})CH(OCOC_{17}H_{31})CH_2(OCOC_{17}H_{35})$, erhalten durch 10-stdg. Erhitzen von Linolsäureanhydrid mit α,α'-Distearin auf 160—170° im CO_2-Strome unter Evakuieren; F. der krystallisierten Substanz 41°; F. der geschm. und wiedererstarrten M. 36°; weiße, weiche Krystalle; l. in Lg., Ä., Chlf. — *α-Linoleo-α',β-dipalmitin*, $CH_2(OCOC_{17}H_{31})CH(OCOC_{17}H_{33})CH_2(OCOC_{17}H_{33})$; B. analog aus Linolsäureanhydrid und α,β-Dipalmitin; weiche, undeutliche Kryställchen; F. 11,5—13°. — *β-Linoleo-α,α'-dipalmitin*, B. analog; weiße, flockige Krystalle; F. 28—29°; ll. in Ä., Lg., Chlf. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 37—39. 1/2. 46—48. 8/2.) SCHÖNFELD.

Arthur James Ewins, *Einige neue, physiologisch wirksame Derivate des Cholins.* (Vergl. Biochem. Journ. 8. 44 und 209; C. 1914. II. 1036.) Im Zusammenhang mit den früheren Unterss. des Vf. und um eventuell die Konstitution des *Muscarins* aufzuklären, hat Vf. eine Reihe von *Cholinderivaten* dargestellt, die von H. H. DALE auf ihre physiologische Wrkg geprüft wurden. Außer den im experimentellen Teil beschriebenen waren es *Lactylcholin*, *Cholinsalpetrigsäureester*, *Cholinsalpetersäureester*, *Cholinmethyläther*, *Cholinäthyläther*, *Trimethyl-β-bromäthylammoniumbromid*, *Trimethyl-β-chloräthylammoniumbromid.* Der Äthyläther des Cholins, $OH \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, war der Wrkg. des natürlichen Muscarins am ähnlichsten. Ebenso waren Cholinsalpetrigsäureester und *Trimethyl-β-aminoäthylammoniumhydroxyd* sehr ähnlich. Überall aber war die Curarewrkg. ausgesprochener als beim natürlichen Prod. Die weiter unten beschriebenen Derivate des *Formolcholins* waren schwächer, der mit dem Cholinäthylester isomere *Formolchinolinpropylester* war der wirksamste dieser Reihe.

I. $\begin{matrix} OH \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ OH \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > O$

II. $\begin{matrix} OH(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 \text{——} O \end{matrix}$

III. $OH \cdot (CH_3)_2N < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}$

Experimentelles. 1. *Formylcholin*, $OH \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot OCH$, durch Kochen von Cholinchlorid in Ameisensäure (D. 1,22) am Rückflußkühler während 3 Stdn. — *Formylcholinplatinchlorid*, $[N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot OCH]_2PtCl$, orangerote Oktaeder vom F. 255—256° aus W. — *Formylcholinaurichlorid*, $[N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot OCH]AuCl_4$ goldgelbe Platten aus W. vom F. 175°. — 2. *Cholinpropylester*, $OH \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_3H_7$, aus β-Jodäthylpropyläther und alkoh. Lsg. von Trimethylamin. — *Platinichlorid*, $(C_8H_{20}ON)_2PtCl_6$, orangerote Prismen, F. 246°. — 3. *Cholinäther* (I.), aus β,β-Dijodäthyläther aus Trimethylamin in A. — *Jodid* aus 95% A. in rechtwinkligen Platten, Kp. 275°. — *Chlorid*, rhombische Platten, F. 280°. — *Platinichlorid*, aus W. in Gruppen von schmalen Prismen, unl. in A., F. 226° u. Zers. — *Aurichlorid.* Goldgelbe, rhombische Platten, F. 269°, zwl. in h. W. — 4. *Trimethyl-β-cyanäthylammoniumhydroxyd*, $OH \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$, aus β-Chlor-

propionitril u. Trimethylamin in alkoh. Lsg. — *Chlorid*, Prismen aus A., F. bei 228 bis 229° u. Zers., hygroskopisch, zwl. in k. A. — *Platinichlorid*, braungelbe Okta- oder F. 249—250° u. Zers., zwl. in h. W. — *Aurichlorid*, goldgelbe Nadeln, schm. bei 213—214°. — 5. *Trimethyl-β aminoäthylammoniumhydroxyd*, $OHN(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; durch Erhitzen von Cholinsalpetrigsäureester mit einem Überschuß von alkoh. NH_3 während mehrerer Stdn. auf 100°. — *Aurichlorid*, aus h. verd. HCl, gelbbraune, rechtwinklige Prismen, schm. bei 263°, zwl. in k., zll. in h. W. — 6. *N-Dimethyloxazoliniumhydroxyd* (II.) wurde erhalten bei dem Vers., ein Oxycholin von der Formel III. darzustellen. Enthält aber 1 Mol. H_2O weniger und wird durch Acetanhydrid nicht angegriffen. Aus Dimethylaminomethylalkohol u. Äthylenchlorhydrin unter Kühlen. Das Reaktionsprod. wird mit alkoh. Mercurichlorid gefällt, der voluminöse Nd. mit H_2S zersetzt u. folgende Salze dargestellt: *Aurichlorid*, goldgelbe Prismen aus W., F. 279°, wl. in k. W., zl. in h. W. — *Platinchlorid*, orangerote, rechtwinklige Prismen aus h. W., F. bei 237—238°. — *Mercurichloridverb.*, $C_5H_{12} \cdot ON \cdot 2HgCl_2$, hexagonale Prismen aus W., schm. bei 244 bis 245°. — 7. Derivate des *Formocholins* (SCHMIDT und LITTERSCHEID, LIEBIGS Ann. **337.** 37; C. **1905.** I. 152) aus Trimethylamin und den entsprechenden Jodmethyläthern: a) *Formocholinmethyläther*, $OH \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2O \cdot CH_3$, aus Trimethylamin u. Jodomethylmethyläther. — *Jodid*, aus A. + Ä., glänzende, hygroskopische Platten, F. 84°. — *Platinchlorid*. säulige Aggregate von orangeroten, rhombischen Prismen, schm. unter Zers. bei 234°, wl. in k. W., zll. in h. W. — *Aurichlorid*, goldgelbe Nadeln aus W., F. 135—136°. — b) *Formocholinäthyläther*, $OH \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, aus Jodomethyläthyläther und $N(CH_3)_3$. — *Jodid*, glänzende Plättchen, F. 94°. — *Platinichlorid*, breite, regelmäßige, orangerote Krystalle aus h. W., F. 241—242°; wl. in k. W., unl. in A. — *Aurichlorid*, goldgelbe Plättchen vom F. 138—139°. — c) *Formocholinpropyläther*, $OH \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2O \cdot C_3H_7$, aus Jodomethylpropyläther und Trimethylamin. — *Jodid* aus A. + Ä. in langen, feinen Nadeln vom F. 108°. — *Platinchlorid*, lange, dünne, orangerote Nadeln vom F. 236 bis 237°, ll. in h. W., wl. in k. W., unl. in A. — *Aurichlorid*, goldgelbe Blätter aus h. W., schm. bei 114°. — d) *Formocholinbutyläther*, $OH \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2O \cdot C_4H_9$, aus Trimethylamin und Jodomethylbutyläther. — *Jodid*, glänzende, farblose Platten vom F. 98°. — *Platinchlorid*, orangerote Oktaeder aus h. W., F. bei 243—244°, unl. in A., ll. in h. W. — *Aurichlorid*, goldgelbe Blättchen aus h. W., schm. bei 81°. — *Jodomethyläthyläther*, $J \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, nach HENRY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26.** Ref. 934) dargestellt, $Kp._{30}$ 44°. — *Jodomethylpropyläther*, analog dargestellt, $Kp._{28}$ 61 bis 62°. — *Jodomethylbutyläther*, analog dargestellt; $Kp._{20}$ 78—80°. (Biochem. Journ. **8.** 366—73. August [10/7.] 1914. Wellcome. Physiological Research Lab. Herne Hill, S. E.) FRANCK.

Frederick Bates und **Richard F. Jackson**, *Die Konstanten des Quarzkeilsaccharimeters und die spezifische Drehung von Rohrzucker.* Teil I: *Die Konstanten für das 26 Gramm-Normalgewicht.* Zur Herst. reinster Rohrzuckerlsgg. wurde reinster Handelszucker im gleichen Gewicht dest. W. aufgelöst, mit Al_2O_3 geklärt und filtriert. Die klare Lsg. wurde im Vakuum bis zur Konzentration von 80% eingedampft. Der Sirup wurde unter ständiger Bewegung zur Krystallisation gebracht. Die durch Zentrifugieren abgetrennten und mit A. gewaschenen Krystalle wurden noch wiederholt umkrystallisiert. Bei der Prüfung des erzielten Reinheitsgrades wurde besonders auf reduzierende Substanzen geachtet. Die Beseitigung der anhaftenden Feuchtigkeit erforderte insofern Vorsicht, als eine Caramelbildung vermieden werden mußte. Die Drehung der Lsgg., die etwa 26 g dieses Zuckers in 100 g enthielten, wurden bei 20 ± 0,05° genau bestimmt, und zwar für die gelbgrüne Linie (λ = 5461 ANGSTRÖM) einer Hg-Lampe. Aus den Bestst. an diesen

n. Lsgg., die ziemlich genau einer Drehung um 100° entsprechen, berechnen sich die spezifischen Drehungen $[\alpha]^{20,0}_{\lambda = 5892,5\,A.}$ = 66,529° und $[\alpha]^{20,0}_{\lambda = 5461\,A.}$ = 78,342°. Die Drehung der Quarzkeile wurde mit der der Zuckerlsgg. verglichen. (Journal of the Washington Academy of Sciences 6. 25—31. 19/1. Washington. Bureau of Standards.) BYK.

Gilbert N. Lewis, *Die Dissoziation von Kohlenoxysulfid.* (Vgl. LEWIS und LACEY, S. 145.) Vf. hatte irrtümlicherweise angegeben, daß das Gleichgewicht mit abnehmender Temp. zugunsten von CO verschoben wird. In Wahrheit gilt das für zunehmende Temp. Hiernach berechnet sich die Bildungswärme von COS aus fl. S. und CO zu +11000 cal. und nicht, wie früher angegeben, zu —11000 cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2786. Dezember 1915.) BYK.

Maurice Copisarow, *Trinitrotoluol.* Es werden zusammenfassend an Hand der einschlägigen Literatur die chemischen und physikalischen Eigenschaften des *2,4,6-Trinitrotoluols* besprochen, ferner die Bedingungen, die für seine vorteilhafte Darst. erfüllt sein müssen, die Abfallprodd., insbesondere die Abfallsäuren, und die Nebenprodd. der Fabrikation (vgl. nachfolg. Ref.). (Chem. News **112**. 247—48. 19/11. 1915. Manchester.) RÜHLE.

Maurice Copisarow, *Die Einwirkung von Alkalien auf Trinitrotoluol.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bespricht zusammenfassend an Hand der darüber vorliegenden Literatur die Umsetzungen, die Trinitrotoluol in Ggw. von Alkalien erleidet, und die in der B. von Additions-, Substitutions- und Kondensationsprodd. bestehen. Bei einem nach GREEN, DAVIES und HERSFALL (Journ. Chem. Soc. London **91**. 2076; **93**. 1721; C. **1908**. I. 642) angestellten Vers. der Einw. von KOH auf 2,4,6-Trinitrotoluol stellte Vf. bei einer niedrigsten Temp. von —65° eine von Orangerot in Tiefrot übergehende Färbung fest. (Chem. News **112**. 283—84. 10/12. 1915. Manchester.) RÜHLE.

E. Orlow, *Färbung der Gemische von Anilin mit aromatischen Nitroverbindungen.* Bemerkungen zu den Angaben von BIRON und MORGULEWA (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 1598; C. **1915**. II. 268). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**. 185—90. 14/2. 1915. Charkow. Technol. Inst.) SCHÖNFELD.

R. von Walther und **W. Grieshammer**, *Beiträge zur Kenntnis der aromatisch-aliphatischen Diazoaminoverbindungen. Über Arylazodicyandiamide.* Wie HANTZSCH nachgewiesen hat, lassen sich die bis jetzt bekannten beständigen aliphatischen Diazoaminoverbb., wie Nitramid oder Diazourethan nicht mit Aminenkuppeln, um Verbb. mit der Atomgruppe N : N·NH zu gewinnen. Die Vff. haben nun versucht, die gleiche Gruppe dadurch einzuführen, daß sie reine Diazosalze z. B. auf Guanidin und ähnliche Verbb. zur Einw. brachten. Tatsächlich lassen sich die einfacheren aromatischen Diazosalze mit Guanidin ganz normal kuppeln unter B. beständiger Verbb. Diese Verss. sind noch nicht veröffentlicht. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß, ebenso wie das basische Guanidin, auch das saure *Dicyandiamid* u. seine Abkömmlinge normale Diazoverbb. ergeben. Das Dicyandiamid kuppelt mit aromatischem Diazotat in alkal. Lsg. Auf Säurezusatz fällt die unl. Diazoaminoverb. aus. Wird das Filtrat von neuem alkalisch gemacht und wieder angesäuert, so entsteht eine frische Fällung. Der Vorgang läßt sich öfters wiederholen. *Cyanamid* kuppelt in derselben Weise wie Dicyandiamid. Auch *Dicyandiamidin* kuppelt in alkal. Lsg. Die Diazoaminoverbb. des Dicyandiamids besitzen sauren Charakter. Sie addieren jedoch ebenso wie Diazoaminobenzol HCl.

Die freien Verbb. geben beim Kochen mit W. Dicyandiamid und Schmieren, aber (mit Ausnahme des Anthranilsäurekörpers) kein Phenol und niemals Amin. Sie haben demnach anscheinend die Konstitution eines Benzolazodicyandiamids, CN·NH·C(:NH)NH·N:NC_6H_5. Der Wasserstoff der Diazoaminogruppe läßt sich durch Metall, sowie durch positive Gruppen wie Methyl und Benzyl ersetzen. Beim Kochen der Methylverb. des p-Toluolazodicyandiamids mit verd. H_2SO_4 entstehen Kresol und Monomethyltoluidin. Es sind also wahrscheinlich zwei isomere Methylverbb. entstanden. Im übrigen sind die Benzolazodicyandiamide nicht sehr reaktionsfähig. Die Spaltung verlief in wss. oder schwachsaurer Suspension normal, während in alkoh. Suspension mit HCl ein *Phenylguanylharnstoff*, NH_2·CO·NH·C(:NH)NHC_6H_5, entstand. Derselbe konnte auch aus Phenylcyanguanidin mit Salzsäure erhalten werden. In äth. Suspension liefert das Benzolazodicyandiamid beim Einleiten von HCl ein Hydrochlorid, das mit W. unter Stickstoff- und Chlorwasserstoffabgabe in *Phenylcyanguanidin*, NC·NH·C(:NH)NHC_6H_5, übergeht. Auf diesem Wege wurden verschiedene Arylcyanguanidine dargestellt. Mit zunehmender Aciditäit scheint die Fähigkeit der Arylazodicyandiamide, mit HCl Additionsverbb. zu geben, abzunehmen.

Benzolazodicyandiamid (*1-Phenyltriazen-2-cyanamidimidmethan*), $C_8H_8N_6$ = NC·NH·C(:NH)·NH·N:N·C_6H_5. Aus Benzoldiazoniumchloridlsg. mit Dicyandiamid und Alkali Prismen aus A. von 60°. Zers. sich bei 123° unter Verpuffung, sll. in Alkalien, Ammoniak und Pyridin, l. in w. A. und Eg., unl. in absol. Ä. und W. Reib- und Stoßbeständig. Verpufft mit konz. H_2SO_4. Zerfällt beim Kochen mit W. in Dicyandiamid, Stickstoff, wenig Phenol und Schmieren. Mit 15%ig. Salzsäure entsteht ein Salz des Phenylguanylharnstoffs. — $NaC_8H_7N_6$. Gelbe Nadeln aus A. Ziemlich beständig beim Erhitzen. — NH_4-Salz. Prismen aus A., ll. in A. — Ag-Salz. Gelbes Pulver. Verpufft beim Erhitzen. — Pb-Salz. Gelb. — Co-Salz. Blaurot. — Fe^{III}-Salz. Gelb. — Fe^{II}-Salz. Rostbraun, an der Luft gelbbraun werdend. — *2-Phenyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan*, $C_9H_{10}N_6$ = NC·NH·C(:NH)·N:N·N(CH_3)C_6H_5. Aus dem Na-Salz vorstehender Verb. beim Erwärmen mit Methyljodid in A. oder beim Schütteln mit Dimethylsulfat und W. Gelbe Nadeln aus A. Zers. sich bei 167—168°, l. in w. A. und Bzl., wl. in W., Eg. und Alkali. — *2-Phenyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan*, $C_{15}H_{14}N_6$ = NC·NH·C(:NH)·N:N·N(CH_2·C_6H_5)C_6H_5 Aus dem Na-Salz des Benzolazodicyandiamids mit Benzylchlorid und A. Farblose, verfilzte Nadeln aus A. Zers. bei 165—166°. — *2-Phenyl-2-p-nitrobenzyltriazen-1-cyanamidimidmethan*, NC·NH·C(:NH)N:N·N(CH_2·C_6H_4·NO_2)C_6H_5. Analog mit p-Nitrobenzylchlorid. Farblose Nadeln aus Essigester. Zers. bei 162°, l. in A. und Chlf., wl. in Bzl., swl. in W.

p-Toluolazodicyandiamid (*1-p-Tolyltriazen-2-cyanamidimidmethan*), $C_9H_{10}N_6$ = NC·NH·C(:NH)·NH·N:N·C_6H_4·CH_3. Aus diazotiertem p-Toluidin und Dicyandiamid. Gelbe Rhomben aus A., swl. in Bzl. — Na-Salz. Gelbe Nadeln aus absol. A., zll. in A. — *2-p-Tolyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan*, $C_{10}H_{12}N_6$ = NC·NH·C(:NH)·N:N·N(CH_3)C_6H_4·CH_3. Aus vorstehender Verb. mit Alkali und Dimethylsulfat. Gelbe Nadeln aus A. oder 90%ig. Essigsäure. Zers. bei 155—158°, unl. in W., wl. in Bzl. Gibt beim Erhitzen mit 3%ig. Schwefelsäure. Methyl-p-toluidin und geringe Mengen p-Kresol. — *2-p-Tolyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan*, $C_{16}H_{16}N_6$ = NC·NH·C(:NH)·N:N·N(CH_2·C_6H_5)·C_6H_4·CH_3. Aus dem Na-Salz des Toluolazodicyandiamids und Benzylchlorid in sd. A. Farblose, verfilzte Nadeln aus A. Zers. bei 163°, unl. in W., l. in w. A. — *2-p-Tolyl-2-p-nitrobenzyltriazen-1-cyanamidimidmethan*, NC·NH·C(:NH)·N:N·N(CH_2·C_6H_4·NO_2)·C_6H_4·CH_3. Analog mit p-Nitrobenzylchlorid. Gelbliche Nadeln. Zers. bei 158°, wl. in Bzl., A. u. Essigester. Das p-Toluolazodicyandiamid liefert beim Erwärmen mit p-Toluidin und Anilinhydrochlorid nur Aminoazo-p-toluol, aber kein Umlage-

rungsprodukt. — *o-Toluolazodicyandiamid* (*1-o-Tolyltriazen-2-cyanamidimidmethan*), $NC \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus diazotiertem o-Toluidin und Dicyandiamid. Gelbe Nadeln aus A. Zers. bei 114°, wl. in Bzl., l. in W. — Na-Salz. Gelbe Nadeln, ll. in w. absol. A., wl. in Bzl. und Lg. — *2-o-Tolyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan*, $C_{10}H_{12}N_6 = NC \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus der vorstehenden Verb. mit Alkali und Dimethylsulfat. Gelbliche Blättchen aus Bzl. Zers. bei 152°, l. in w. A. u. Bzl., wl. in Ä., unl. in W. — *2-o-Tolyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan*, $C_{16}H_{16}N_6 = NC \cdot NH \cdot C(:CH) \cdot N:N \cdot N(NH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus dem Na-Salz des Toluolazodicyandiamids u. Benzylchlorid in sd. A. Gelbliche, verfilzte Nadeln aus A. Zers. bei 160°. — *m-Toluolazodicyandiamid* (*1-m-Tolyltriazen-2-cyanamidimidmethan*), $NC \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus diazotiertem m-Toluidin und Dicyandiamid. Gelbe Nadeln aus A. Zers. bei 115°, unl. in W., swl. in Bzl., l. in w. A. — *2-m-Tolyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan*, $NC \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N:N \cdot N(CH_3)C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus vorstehender Verb. mit Alkali und Dimethylsulfat. Gelbe Nadeln aus Bzl. Sintert über 130°. Zers. über 148°, ll. in A., swl. in W. — *2-m-Tolyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan*, $C_{16}H_{16}N_6 = NC \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N:N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)C_6H_4 \cdot CH_3$. Analog mit Benzylchlorid. Fast farblose Nadeln oder Prismen aus A. Zers. bei 153°, unl. in W., l. in A. u. Bzl. — *p-Chlorbenzolazodicyandiamid* (*1-p-Chlorphenyltriazen-2-cyanamidimidmethan*), $C_8H_7N_6Cl = NC \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot N:N \cdot C_6H_4Cl$. Aus diazotiertem p-Chloranilin und Dicyandiamid. Gelbe Rhomben aus A. Zers. bei 140° bei langsamer Erhitzung. Bei schnellem Erhitzen zwischen 150 u. 160° Verpuffung. — Na-Salz. Gelbe Nadeln aus A. — *2-p-Chlorphenyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan*, $C_9H_9N_6Cl = NC \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N:N \cdot N(CH_3)C_6H_4Cl$. Aus vorstehender Verb. mit Alkali u. Dimethylsulfat. Gelbe Nadeln aus A. Zers. zwischen 160 u. 170° nach vorheriger Bräunung, ll. in w. A., l. in Bzl., swl. in Ä., unl. in W. — *2-p-Chlorphenyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan*, $C_{15}H_{13}N_6Cl = NC \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N:N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)C_6H_4Cl$. Analog mit Benzylchlorid. Farblose, verfilzte Nadeln. Zers. bei 170—175°. Bei der Reduktion des p-Chlorbenzolazodicyandiamids konnte mit Sicherheit nur p-Chloranilin isoliert werden. — *p-Brombenzolazodicyandiamid* (*1-p-Bromphenyltriazen-2-cyanamidimidmethan*), $C_8H_7N_6Br = NC \cdot NH \cdot C(:NH)NH \cdot N:N \cdot C_6H_4Br$. Aus diazotiertem p-Bromanilin und Dicyandiamid. Rhomben aus A. Zers. bei 160°, unl. in W., Ä. u. Bzl., wl. in A. — *2-p-Bromphenyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan*, $C_9H_9N_6Br = NC \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N:N \cdot N(CH_3)C_6H_4Br$. Aus vorstehender Verb. mit Alkali und Dimethylsulfat. Gelbe Nadeln. Zers. bei 185°, ll. in w. A., l. in Bzl., unl. in W. und Ä. — *2-p-Bromphenyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan*, $C_{15}H_{13}N_6Br = NC \cdot NH \cdot C(:NH)N:N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)C_6H_4Br$. Analog mit Benzylchlorid. Farblose, verfilzte Nadeln. Zers. bei 186°, unl. in W., wl. in Bzl., l. in w. A. — *Benzolazodicyandiamid-o-carbonsäure* (*o-Carbonsäure des 1-Phenyltriazen-2-cyanamidimidmethans*), $C_9H_8O_2N_6 = NC \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus diazotierter Anthranilsäure und Dicyandiamid. Gelbe Krystallwarzen aus Methylalkohol. Zers. bei ca. 98°, ll. in w. A., unl. in W., swl. in Bzl., Ä., Chlf. Liefert beim Kochen mit W. Dicyandiamid u. Salicylsäure. — Na-Salz. $Na_3H(C_9H_6O_2N_6)_2$. Krystalle aus Methylalkohol + Bzl., wl. in absol. A., Bzl., ll. in Methylalkohol, sll. in W. — Silbersalz, $Ag_3H(C_9H_6O_2N_6)_2$. Gelber, gallertartiger Nd. Verpufft beim Erhitzen.

Benzolazodicyandiamid liefert beim Eindampfen der alkoh. Suspension mit konz. Salzsäure Phenylguanylharnstoff (s. unten), und analog verhalten sich die übrigen Arylazodicyandiamide. — *p-Chlorphenylguanylharnstoff*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$. Aus p-Chlorbenzolazodicyandiamid beim Eindampfen mit A. und konz. Salzsäure. Farblose Rhomben aus Wasser, F. 125°, l. in Bzl., W., A., wl. in Ä. — Hydrochlorid, $C_8H_9ON_4Cl,HCl$. Farblose Prismen aus absol. A.,

F. 172—173°, ll. in W. u. absol. A., swl. in Bzl. u. Ä. — $(C_8H_9ON_4Cl,HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Prismen. — Ag-Salz, ll. in SS. und Ammoniak. — *Pikrat*, $C_8H_9ON_4Cl$, $C_6H_3O_7N_3$, F. 195°. — *Chlorphenylacetylguanylharnstoff*, $C_{10}H_{11}O_2N_4Cl = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot N(CO \cdot CH_3)C_6H_4Cl$. Aus p-Chlorphenylguanylharnstoff beim Lösen in Essigsäureanhydrid. Farblose Prismen aus Essigester, F. 150—151°, swl. in W., A., Chlf., wl. in Bzl., l. in Essigester. — *Phenylguanylharnstoff*, $C_8H_{10}ON_4 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus Benzolazodicyandiamid beim Eindampfen mit A. und konz. Salzsäure. Farblose, sechskantige Prismen aus W., F. 62—63°, l. in W., A., Bzl., wl. in Ä. — $C_8H_{10}ON_4,HCl$. Farblose Prismen aus W., F. 174—175°, l. in W. und A., swl. in Bzl. und Ä. — *Pikrat*, $C_8H_{10}ON_4,C_6H_3O_7N_3$. Krystalle aus Wasser, F. 181—182°. — *p-Tolylguanylharnstoff*, $C_9H_{12}ON_4 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Aus p-Toluolazodicyandiamid beim Eindampfen mit A. und konz. Salzsäure. Farblose, zu Sternen angeordnete rechteckige Blättchen aus W., F. 143°, ll. in W. und A., swl. in Bzl. und Ä. — Hydrochlorid. Farblose Prismen aus W., F. 167—168°, ll. im W. und A., swl. in Bzl. und Ä. — *o-Tolylguanylharnstoff*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Analog dargestellt. Farblose Oktaeder aus Bzl. + A. oder aus W., F. 136°, ll. in A. und W., wl. in Bzl. — Hydrochlorid. Farblose Nadeln aus W., F. 73—74°, ll. in W. und A., wl. in Bzl. — *m-Tolylguanylharnstoff*, $C_9H_{12}ON_4 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Analog dargestellt. Sechskantige Blättchen aus W., F. 97—98°, ll. in W. und A., l. in Bzl. — Hydrochlorid. Farblose Prismen, F. 183—184°. — *p-Bromphenylguanylharnstoff*, $C_8H_9ON_4Br = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br$. Aus p-Brombenzolazodicyandiamid beim Eindampfen mit A. und konz. Salzsäure. Farblose Prismen aus 80%ig. A. Sintert bei 145°, F. 152°, wl. in k. W., sll. in w. A. — $C_8H_9ON_4Br,HCl$. Farblose Blättchen. Sintert bei 165°, F. 170°, ll. in W. und A. — *Phenylguanylharnstoff-o-carbonsäure*, $C_9H_{10}O_3N_4 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Aus Benzolazodicyandiamid-o-carbonsäure beim Erwärmen mit A. und konz. Salzsäure. Fast farblose Prismen oder Nadeln aus Eg. Sintert bei 250°. Zers. bei 275—280°. — $Ag_2C_9H_8O_3N_4$, unl. in Ammoniak. Der oben beschriebene *Phenylguanylharnstoff* entsteht auch aus *Phenylcyanguanidin* beim Eindampfen mit verd. Salzsäure. Die bei der Darst. des Phenylcyanguanidins als Zwischenprod. entstehende *Methylverb. der Cyanamidophenylthiocarbaminsäure* liefert beim Eindampfen mit verd. Salzsäure *Phenylmethylmercaptobiuret*, $C_9H_{11}ON_3S = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NC_6H_5)SCH_3$. Farblose Nadeln aus A., F. 156°.

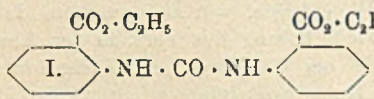
Benzolazodicyandiamid liefert in äth. Suspension beim Einleiten von HCl-Gas das schon bekannte *Phenylcyanguanidin*, $C_8H_8N_4 = NC \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$. Krystalle aus W. oder A. Analog verhalten sich die anderen Arylazodicyandiamide. — *p-Tolylcyanguanidin*, $C_9H_{10}N_4 = NC \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Analog aus p-Toluolazodicyandiamid. Farblose, rechteckige Blättchen, F. 207—208°, l. in W., A. und Alkali. — *m-Tolylcyanguanidin*. Analog aus m-Toluolazodicyandiamid. Farblose, rechteckige Blättchen, F. 193—194°, wl. in Bzl., l. in W., A. u. Alkali. — *p-Chlorphenylcyanguanidin*, $C_8H_7N_4Cl = NC \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. Analog aus p-Chlorbenzolazodicyandiamid. Farblose, rechteckige Blättchen, F. 197—198°, l. in W., A. und Alkali. — *p-Bromphenylcyanguanidin*, $NC \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. Analog aus p-Brombenzolazodicyandiamid. Farblose, rechteckige Blättchen aus A., F. 196—197°, l. in W., A. und Alkali.

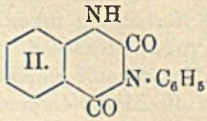
Dicyandiamidin liefert in alkal. Lsg. mit Benzoldiazoniumchlorid *Benzolazodicyandiamidin* (*1-Phenyltriazen-2-carbaminoiminomethan*), $C_8H_{10}ON_6 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot N:N \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus Pyridin + A. Zers. bei 176 bis 177° l. in Pyridin, swl. in W., A., Ä., Bzl., Chlf., l. in überschüssigen SS. und Alkalien. — Hydrochlorid. Gelbe Prismen. Zers. bei ca. 92°. Wird von W. teilweise gespalten. Liefert bei der Spaltung mit alkoh. Salzsäure nur Dicyan-

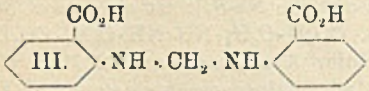
diamidin u. Schmieren. — *Pikrat*, $C_8H_{10}ON_6,C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. Über 70° langsame Zers. Nicht unzers. umkrystallisierbar. *Cyanamid* liefert in alkal. Lsg. mit Benzoldiazoniumchlorid das schon bekannte *Benzolazocyanamid* (*1-Phenyl-2-cyantriazen*, $C_7H_6N_4$ = $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot CN$. Zers. bei 70°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 92. 209—55. 5/11. 1915. Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

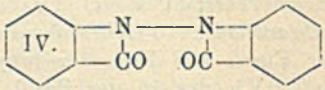
Gustav Heller, *Über die Konstitution des Anthranils.* 10. Mitteilung. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1183; C. **1915**. II. 400.) Verss., die *Carbonylbisanthranilsäure* zu erhalten, waren erfolglos. Ihr *Diäthylester* (I.) wird durch Einw. von Phosgen auf Anthranilsäureester gewonnen. Die aus ihm beim Verseifen primär entstehende S. ist nicht beständig, sondern geht sofort unter Abspaltung von W. in das *3-[o-Carboxyphenyl]-2,4-diketotetrahydrochinazolin* (II.) über. Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und Na-Acetat auf Methylendianthranilsäure (III.) erhielten HELLER und FIESSELMANN (LIEBIGS Ann. **324**. 125; C. **1902**. II. 1253) neben dem sauren Na-Salz einer diacetylierten Methylendianthranilsäure Acetanthranilsäure. Da die Aufarbeitung unter Zusatz von W. erfolgte, war zu vermuten, daß primär andere Prodd. entstehen. Bei einer Wiederholung des Vers. in der Absicht, ein Methylenbisanthranil darzustellen, wurde bei der Einw. von Essigsäureanhydrid allein auf die Methylendianthranilsäure *Acetanthranilsäure* erhalten. Ein Methylenbisanthranil entsteht nicht. Das erwähnte saure Na-Salz ist ein *saures Salz der Acetanthranilsäure.* o-Hydrazobenzoesäure, $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, gibt bei der Einw. von Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von 2 Mol. W. *Bisanthranil* (IV.), das in der Regel etwas Indazolylbenzoesäurelacton (vgl. CARRÉ, C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 663; C. **1905**. I. 1099) enthält. Dieselben Prodd. entstehen bei der Einw. von Eg. auf o-Azoxybenzaldehyd, während BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 1974; C. **1911**. II. 544) das bei der letzteren Umsetzung erhaltene Reaktionsprod. als ein Gemisch von Indazolylbenzoesäure und ihrem Lacton angesprochen und infolgedessen das Bisanthranil übersehen hat. Läßt man auf das Bisanthranil bei Zimmertemp. Alkali einwirken, so geht es allmählich in Lsg. unter B. von *Indazolylbenzoesäure* (V.), wobei als Zwischenprod. eine Verb. von der Formel VI. auftreten dürfte. Bisanthranil scheint schon bei gewöhnlicher Temp. allmählich in das *Indazolylbenzoesäurelacton* (VII.) überzugehen; diese Umwandlung erfolgt sofort beim Erhitzen oder bei der Einw. gewisser Reagenzien. Charakteristisch ist der leichte Übergang des Bisanthranils in o-Azobenzoesäure, die bei der Einw. von CrO_3 in Eg. bei 60—70° quantitativ erfolgt, während Indazolylbenzoesäure und ihr Lacton sehr viel schwieriger oxydiert werden. Aus den Essigsäureanhydridmutterlaugen, die bei der Darst. des Bisanthranils aus o-Hydrazobenzoesäure abfallen, scheidet sich beim Stehen eine S. aus, die bei kurzem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Bisanthranil liefert und als *Anthranilo-acetanthranilsäure* (VIII.) anzusprechen ist. Sie scheint eine Rückverwandlung in Hydrazobenzoesäure nur in sehr geringem Grade zuzulassen und gibt bei der Einw. von verseifenden Mitteln Indazolylbenzoesäure und deren Lacton. — Die aus der 4-Chlor-2-nitrobenzoesäure gewonnene *4,4'-Dichlor-2,2'-hydrazobenzoesäure* wird auf die Fähigkeit der Bisanthranilbildung untersucht; in diesem Falle erfolgt die Umlagerung aber noch leichter, so daß beim Erhitzen der Hydrazoverb. mit Essigsäureanhydrid das *Dichlorindazolylbenzoesäurelacton* (IX.) entsteht. — Benzolsulfoanthranilsäure entsteht nach PAWLEWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1684; C. **1905**. I. 1540) aus Anthranilsäure und Benzolsulfochlorid in sd. Xylol, besser nach SCHRÖTER und EISLEB (LIEBIGS Ann. **367**. 104; C. **1909**. II. 698) in alkal. Lsg. Bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf Anthranil in der Wärme wird nach HELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 4184; C. **1904**. I. 279) das *o-Benzolsulfaminobenzoylanthranil* (Benzolsulfodianthranil, X.) erhalten, das von SCHRÖTER

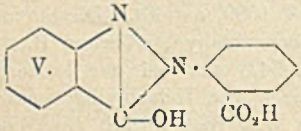
und EISLEB nach vier verschiedenen Methoden gewonnen und Benzolsulfoanthranoylanthranilsäure-o-anhydrid genannt wurde. Dieselben Autoren haben ferner *Dibenzolsulfodianthranilid* (XI.) durch Erhitzen von Benzolsulfoanthranilsäurechlorid mit Pyridin dargestellt. Die monomolekulare Verb. scheint demnach im Gegensatz zu anderen leicht zugänglichen Acylanthranilen keine Existenzfähigkeit oder wenigstens keine Bildungsfähigkeit zu besitzen. Zu dieser Auffassung führt auch die Beobachtung, daß bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf Anthranilsäure in Pyridinlsg. zwei Ausweichsprodd., nämlich das Benzolsulfaminobenzoylanthranil und das Dibenzolsulfodianthranilid, entstehen. — Der Vf. erörtert ausführlich die *Konstitutionsformel des Anthranils;* dieses reagiert im wesentlichen in der Lactamform (XII.), in einigen Fällen in der Anthroxanform (XIII.); beide Formen stehen zueinander in dem Verhältnis einer Tautomerie besonderer Art und befinden sich im Anthranil im Gleichgewicht (vgl. HELLER, Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. **62**. 46; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2418; C. **1910**. II. 975; **1911**. II. 1222).

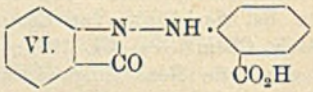


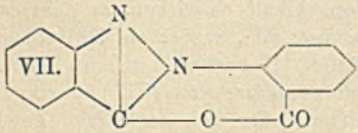


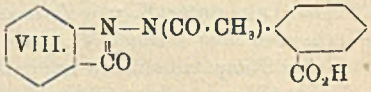


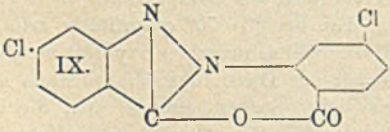


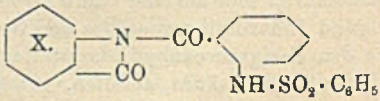




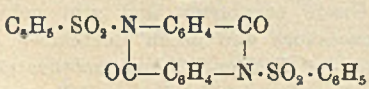


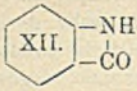


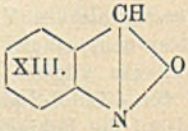




XI.







(Experimentell zum großen Teil mitbearbeitet von **Hermann Heine**.) *Carbonylbisanthranilsäureäthylester* (I.). Aus Anthranilsäureäthylester in absol. Ä. mittels Phosgen in Toluol. Nadeln aus A., F. 135°; ll. in h. A., Bzl., Lg., wl. in Ä. — *3-o-Carboxyphenyl-2,4-diketotetrahydrochinazolin* (II.). Beim Kochen der alkoh. Lsg. des Esters mit wss. KOH. Stäbchen aus Eg., F. 292—293° (Zers.); l. in h. Eg., A., swl. in W. und Bzl.; wird beim Erwärmen mit NaOH oder wss. Sodalsg. auf dem Wasserbade nicht verändert; Essigsäureanhydrid wirkt nicht ein. — Erwärmt man Methylendianthranilsäure mit Essigsäureanhydrid auf dem

Wasserbade und läßt die Lsg. im Vakuumexsiccator neben KOH eindunsten, so erhält man *Acetanthranil.* — *Saures acetanthranilsaures Natrium* (vgl. LIEBIGS Ann. 324. 125; C. 1902. II. 1253). Aus 1,8 g Acetanthranilsäure u. 1,2 g wasserfreiem Na-Acetat in h. Eg. Krystallpulver. — *Bisanthranil* (IV.). Beim Erwärmen von o-Hydrazobenzoesäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade oder beim Erhitzen von Anthraniloacetanthranilsäure mit Essigsäureanhydrid oder neben Indazolylbenzoesäurelacton beim Erwärmen von o-Azoxybenzaldehyd mit Eg. Nadeln aus Lg.; schm. bei 180—181°, wird bei weiterem Erhitzen allmählich von obenher wieder fest u. zeigt schließlich den F. 295° des Indazolyllactons; ll. in organischen Lösungsmitteln; l. in NaOH unter B. von Indazolylbenzoesäure; gibt beim Kochen mit Eg. und etwas W. Indazolylbenzoesäurelacton. Gibt in Eg. mit CrO_3 bei 60° o-Azobenzoesäure. — *Anthraniloacetanthranilsäure* (VIII.). Neben Bisanthranil beim Erwärmen von o-Hydrazobenzoesäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Körnige Aggregate aus Essigsäure, Nadeln aus A., Körner aus Bzl.; schm. gegen 197° unter B. von Indazolylbenzoesäurelacton; ll. in A. u. Eg., zwl. in Bzl., wl. in W. und Lg. Geht beim Erwärmen mit W. oder 50%ig. Essigsäure teilweise in Indazolylbenzoesäurelacton, beim Stehen mit W. in Indazolylbenzoesäure über. Wird aus der Lsg. in verd. Soda beim sofortigen Ansäuern unverändert gefällt. Bei längerer Einw. des Reagenses entsteht Indazolylbenzoesäure neben einem dunkelbraunen Prod. — *4-Chlor-2-nitrobenzamid*, $C_7H_5O_3N_2Cl$. Man setzt diazotiertes 4-Chlor-2-nitranilin mittels Kaliumkupfercyanürlsg. um und verseift das aus W. umkrystallisierte Nitril durch Erwärmen mit 85%ig. H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Nadeln aus A., F. 172°; sll. in A., wl. in Ä., Bzl., Lg. — Durch Kochen mit 50%ig. H_2SO_4 erhält man aus dem Amid die *4-Chlor-2-nitrobenzoesäure.* — *4,4'-Dichlor-2,2'-hydrazobenzoesäure*, $HO_2C \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$. Beim Eintragen von Zinkstaub in eine Lsg. von Chlornitrobenzoesäure in 33%ig. NaOH. Nadeln aus A., schwärzt sich gegen 250°, schm. bei 267° (Zers.); zl. in h. A., wl. in Bzl. — *4,4'-Dichlor-2-indazolylbenzoesäurelacton* (IX.). Aus Dichlorhydrazobenzoesäure und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Nadeln aus Bzl., F. 355°; wl. in organischen Lösungsmitteln. — *Dichlorindazolylbenzoesäure.* Aus dem Lacton mittels verd. NaOH auf dem Wasserbade. Nadeln aus A., zeigt den F. 335° des Lactons; ll. in h. Eg. und A., wl. in Bzl.; geht teilweise beim Kochen mit Eg., schneller bei Zugabe von 50%ig. H_2SO_4 in das Lacton über. — Läßt man zu einer Lsg. von Anthranilsäure in Pyridin Benzolsulfochlorid unter Kühlung durch eine Kältemischung hinzutropfen u. überläßt das Reaktionsgemisch zunächst bei 0° und dann bei Zimmertemp. sich selbst, so erhält man das *o-Benzolsulfaminobenzoylanthranil* (X.) und das *Dibenzolsulfodianthranilid* (XI.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 523—48. 11/3. [24/1.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. u. Pharmaz. d. Univ.)

SCHMIDT.

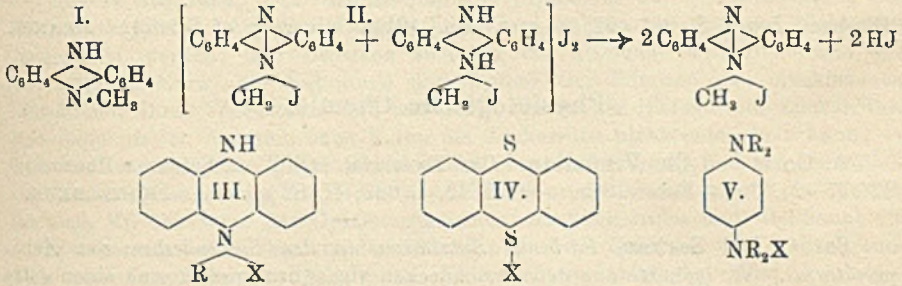
L. Barthe, *Antipyrinmethylarsinat.* Zur Darst. des Antipyrinmethylarsinats, $CH_3 \cdot AsO(OH)_2 \cdot 2C_{11}H_{12}ON_2 \cdot 4H_2O$, versetzt man eine w. verd.-alkoh. Lsg. von Methylarsinsäure mit einer konz. alkoh. Lsg. von 2 Mol. Antipyrin, kocht einige Sekunden, filtriert und dunstet das Filtrat im Vakuum über H_2SO_4 ein. Sehr lange, voluminöse, stark doppeltbrechende, monokline (A. DUFFOUR) Krystalle, $a:b:c = 1{,}139:1:1{,}176$, $\beta = 116° 34'$, färben sich mit der Zeit am Licht und an der Luft rötlich, l. in W. von 20° zu 28,50%, l. in A., opt.-inakt. Die wss. Lsg. gibt die Rkk. des Antipyrins, mit Mercuronitrat jedoch einen schwärzlichen Nd. — Zur Best. des As muß man in folgender Weise verfahren. Man versetzt die w. wss. Lsg. des Antipyrinmethylarsinats mit überschüssiger Natronlauge, läßt erkalten, gießt die Fl. vom abgeschiedenen Antipyrin ab, entzieht ersterer den Rest des Antipyrins durch Ausschütteln mit Chlf. und engt die Fl. auf dem Wasserbade stark ein. Den Rückstand bringt man in einen Rundkolben, zerstört die organische

Substanz in üblicher Weise durch konz. H_2SO_4, verd. mit W., entfernt etwa vorhandene SO_2 durch einen Luftstrom, neutralisiert mit NH_3, säuert mit HCl wieder an und fällt mit H_2S. — Zur Best. des Antipyrins fällt man dieses mit Pikrinsäure, trocknet Filter samt Nd. bei 75—80° und wäscht so lange mit wasserfreiem Ä., bis dieser farblos abläuft. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **22**. 9—12 Januar-Februar 1915.) DÜSTERBEHN.

St. Minovici und V. Th. Bentze, *Über eine Synthese der Diazine und von neuen Derivaten des Chlorals und Bromals.* (Bull. d. l'Acad. Roum. **4**. 185—94. 12/10. [5/11.*] 1915. — C. **1916** I. 476.) DÜSTERBEHN.

A. Hantzsch, *Über meri-chinoide Salze.* Das aus *Methylphenazoniumsalzen* entstehende grüne *Jodid* ist in Übereinstimmung mit KEHRMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 282; C. **1914**. I. 795) als ein *meri*-chinoides Trijodid zu betrachten. Der Nachweis der grünen Methylphenazoniumsalze als *meri*-chinoider Verbb. ist dadurch erbracht worden, daß sie aus Methyldihydrophenazin durch 1 Mol. Hlg. entstehen und durch ein zweites Mol. quantitativ zu den gewöhnlichen Methylphenazoniumsalzen oxydiert werden. — *N-Methyldihydrophenazin* (I.), erhalten durch Digerieren von Methylphenazoniumsalz (am besten das methylschwefelsaure Salz) mit verd. HCl u. Zinkstaub, zweckmäßig in Ggw. von $PtCl_4$, in einem CO_2-Strome; weiße Nädelchen; wird an der Luft leicht oxydiert; F. 164° in einer luftfreien Atmosphäre; bei Luftzutritt schm. die Verb. oberhalb 130°; färbt sich an der Luft graugrün, in saurer Atm. grün; farblos l. in A., Ä., Bzl., Chlf., unl. in W. und Lg.; die Lsgg. färben sich an der Luft rot, die Salze (z. B. Hydrochlorid) sind farblos. Die Verb. ist in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe l. Die Salze, namentlich die Lsgg. in W. oder A. färben sich an der Luft grün, werden also zu den *meri*-chinoiden Salzen oxydiert. 2 Mol. Methylhydrophenazin addieren 1 Mol. J oder Br unter B. der grünen Salze: $2C_{13}H_{12}N_2 + J_2 = C_{26}H_{24}N_4J_2 \longrightarrow C_{13}H_{11}N_2J + C_{13}H_{13}N_2J$. Analog entsteht aus den Komponenten in Chlf. das grüne, *meri*-chinoide *Bromid*, $C_{26}H_{24}N_4Br_2$; leichter l. in W., A. u. Chlf. als das Jodid. Der Nachw., daß diese auch in Lsg. grünen Salze als *meri*-chinoide Formen durch ein zweites Mol. Br oder J in die *holo*-chinoiden Salze übergehen, läßt sich, am besten beim Bromid, folgendermaßen erbringen: Das Bromid wird in h. luftfreiem A. gel., mit frisch ausgekochtem W. versetzt und mit Jodlsg. bis zur Gelbfärbung titriert. Diese Oxydation läßt sich nur in Ggw. von W. durchführen. Aus alkoh. Lsg. erhält man durch J das schwarzgrüne *meri*-chinoide *Trijodid*, $C_{13}H_{11}N_2J_3$ (vgl. KEHRMANN, S. 56). Das Trijodid läßt sich aus der wss. Lsg. der *holo*-chinoiden Methylphenazoniumsalze durch HJ oder angesäuerte J-KJ-Lsg. als Dihydrat fällen, es wird aber durch W. vollständig in *holo*-chinoides Jodid und HJ umgewandelt (II.). Dies läßt sich schon daran erkennen, daß sich das grüne Salz in W. (swl.) mit gelber Farbe löst; die grüne alkoh. Lsg. wird bei Zugabe von O-freiem W. gelb u. hinterläßt beim Eindunsten braunrotes *holo*-chinoides Jodid. Ähnlich wie HJ bei der B. des KEHRMANNschen Trijodids wirkt HCl auf *Methylphenazoniumchlorid*, wobei letzteres nach der Formel: $2C_{13}H_{11}N_2Cl + 2HCl \longrightarrow C_{26}H_{24}N_4Cl_2 + Cl_2$ reagiert u. teilweise durch das gebildete Cl zers. wird. — *holo-chinoides Methylphenazoniumchlorid* wird aus der wss. oder alkoh. Lsg. des Jodids durch Digerieren mit AgCl in kleinen Krystallen gewonnen, die meist durch *meri*-chinoides Chlorid grünlich gefärbt sind und aus alkoh. Lsg. durch Ä. hellorange gefällt werden. Leitet man in die gelbe konz. alkoh. Lsg. des *holo*-chinoiden Salzes HCl bis zur Sättigung ein, so scheiden sich tiefgrüne Krystalle des salzsauren *meri*-chinoiden Chlorids, $C_{26}H_{24}N_4Cl_2 \cdot HCl$, aus; verliert über Natronkalk HCl. Aus dem *holo*-chinoiden Chlorid, Bromid und methylschwefelsauren Salz, nicht aber aus dem Jodid u. Per-

chlorat, bilden sich beim Erhitzen auf über 100° wenigstens teilweise die entsprechenden *meri*-chinoiden Salze, da sie dabei grün werden und sich dann mit grüner Farbe lösen. Das gelbe Chlorid verwandelt sich in Chlf.-Lsg., besonders rasch beim Sieden in das grüne *meri*-chinoide Chlorid. — Die freie *meri*-chinoide *Base* konnte *aus den grünen Methylphenazoniumsalzen* durch Kali (vgl. KEHRMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 346; C. **1913**. I. 1034) nicht gewonnen werden; es entstehen neben Phenazin unbestimmte Zersetzungsprodd. Es ließ sich aber nachweisen, daß die *Base der meri-chinoiden Phenazoniumsalze* in *Phenazin* und *Hydrophenazin*, die der *meri*-chinoiden Methylphenazoniumsalze in Methylphenazoniumsalz und *Methyldihydrophenazin* zerfällt. Die molare Leitfähigkeit der wss. Lsgg. der grünen Salze nimmt nämlich bei steigender Verd. stark zu, was auf Hydrolyse hinweist. Die hydrolytisch abgespaltenen Basen lassen sich aus der wss. Lsg. der *meri*-chinoiden Salze durch Ä. oder Bzl. entziehen. Es wurde auf diese Weise ein Gemisch von Phenazin und Hydrophenazin gewonnen. Die *meri*-chinoide, den grünen Salzen entsprechende Base existiert also, im Gegensatz zu Chinhydron, auch im festen Zustande nicht, sondern zerfällt spontan in die Komponenten. Unter denselben Bedingungen wird die grüne Lsg. der *meri*-chinoiden Methylphenazoniumsalze gelb und hinterläßt *holo*-chinoides Salz; mit Ä. läßt sich Methylhydrophenazin extrahieren. Diese Verss. bestätigen auch die völlige Verschiedenheit der *meri*-chinoiden Salze von den chromoisomeren Acridinsalzen (vgl. KEHRMANN, S. 56).



Konstitution der sogen. *meri*-chinoiden Salze. Diese sind vielleicht keine Additionsprodd., sondern einheitliche monomolare Verbb. mit einem ungesättigten N- oder S-Atom, z. B. im Sinne der Formeln III., IV., V. Zugunsten dieser Auffassung, wonach *Chinhydrone* und *meri*-chinoide Salze verschieden konstituiert sind, spricht die *Lichtabsorption* dieser Stoffe. Die Absorption wird beim Übergang von *Chinon* in seine Mol.-*Additionsprodd. mit Phenolen* einfacher, beim Übergang der gelben *Phenazoniumsalze* in die grünen Salze wird sie komplizierter. Die gelben *Methylphenazoniumsalze* sind dem *Phenazin* optisch ähnlich; beide zeigen im Ultraviolett nur ein einziges Band u. absorbieren im Sichtbaren nur allgemein. Die grünen Salze (s. Tafeln im Original) zeigen 2 Bänder und absorbieren auch im Sichtbaren anders. Ganz anders ändert sich die Absorption des Chinons bei der B. von *chinhydron*artigen Additionsprodd. Letztere zerfallen in Lsg. teilweise in die Komponenten; deshalb stellt das von LIFSCHITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 1734; C. **1915**. II. 1132) aufgenommene Absorptionsbild der *Chinhydron*lsg. nur die Absorption eines Gleichgewichtes *Chinhydron* ⇌ *Chinon* + *Hydrochinon* dar. Diese Kurven entfernen sich umso mehr von der des Chinons, je mehr man durch Erhöhung der Hydrochinonkonzentration auch die des Chinhydrons vergrößert. Da auf diese Art chinonfreie Lsgg. nicht dargestellt werden können, so bestimmte Vf. die

Absorption einer *Phenochinon*lsg. (Chinon in viel Phenol, das durch etwas Chlf. verflüssigt worden war). Die Absorption dieser Lsg. ist zwar stärker als die des Chinons, aber viel einfacher. Da mit zunehmender Konzentration des Chinhydrons sich auch die Absorption des Gleichgewichts Chinhydron $\rightleftharpoons$ Chinon + Hydrochinon der des Phenochinons nähert, so ist anzunehmen, daß auch Chinhydron einfacher absorbiert, als Chinon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**. 511—23. 11/3. [22/1].) SCHÖNFELD.

Arthur Geake und **Maximilian Nierenstein**, *Die Einwirkung von Diazomethan auf Caseinogen.* (Vorläufige Mitteilung.) Gießt man eine äth. Lsg. von Diazomethan über trockenes Caseinogen, so beginnt eine langsame Gasentw., und man erhält schließlich ein Prod., das nicht mehr weiter methylierbar ist. Es enthält 3,5% mehr Methyl als die Ausgangssubstanz. Es ist bedeutend unlöslicher, so geht es z. B. in $^1/_{50}$-n. NaOH erst nach 20 Min. langem Schütteln in Lsg., ebenso löst verd. H_2SO_4 erst nach tagelangem Kochen auf dem Wasserbad. Die N-Best. nach KJELDAHL ergibt stets weniger als die nach DUMAS. Das Methylierungsprod. gibt noch die MILLONsche und die ADAMKIEWICZ-HOPKINSsche Rkk., letztere stärker als das Caseinogen. Es enthält 4,36% Methyl, davon 2,28% als N-Methyl. Elementaranalyse:

C	55,31%	N (KJELDAHL) .	14,84%	S	0,8 %
H	7,32 „	N (DUMAS) . .	15,49 „	P	0,755 „

(Biochem. Journ. **8**. 287—92. August. [4/6.] 1914. University of Bristol.) FRANCK.

Physiologische Chemie.

A. Goris und **Ch. Vischniac**, *Das Tormentol.* (Bull. d. Sciences Pharmacol. **22**. 17—24. Jan.—Febr. 1915. — C. **1915**. I. 681; II. 82.) DÜSTERBEHN.

Sarasi Lal Sarkar, *Färbende Substanzen in den Samendecken von Abrus precatorius.* Vf. isolierte aus den Samendecken von Abrus precatorius einen *roten Farbstoff* durch Extraktion mit W. Er ist auf Grund der nachfolgenden Rkk. der Ansicht, daß es ein *Tanninkörper* ist, denn er gibt mit $FeCl_2$ einen schwarzblauen Nd., mit Bleiacetat einen blauen Nd., ammoniakalische Kaliumferricyanidlsg. gibt tiefe Rotfärbung, die gefärbte wss. Lsg. wird durch Streifen von Hausenblase, die einen rotvioletten Ton annehmen, entfärbt. Gelatine fällt den Farbstoff aus, der Rückstand der verdampften wss. Lsg. schmeckt adstringierend. Vf. gibt auch Rkk. an, die den Körper als einen zu einer neuen Klasse von Tanninderivaten gehörenden kennzeichnen. (Biochem. Journ. **8**. 281—86. August [2/5.] 1915. Medical College. Calcutta.) FRANCK.

R. Fosse, *Gleichzeitige Gegenwart von Harnstoff und Urease in derselben Pflanze.* (Bull. d. Sciences Pharmacol. **22**. 70—72. März—April 1915. — C. **1914**. II. 51.) DÜSTERBEHN.

R. Weitz und **R. Lecoq**, *Beitrag zur Kenntnis der ölhaltigen Samen von Amoora Rohituka Wight et Arn. (Meliaceen).* Die Samen des in Indochina und den Malayischen Staaten weit verbreiteten, immer grünen Baumes enthalten 42,5 bis 43,5% eines zähflüssigen, gelbbraunen Öles von unangenehmem, leinölartigem Geruch und bitterem Geschmack. Die in der folgenden Tabelle unter I. aufgeführten Werte sind 1898 von CROSSLEY und LESUEUR, diejenigen unter II., bezw. III. angegebenen 1911, bezw. 1912 vom Imperial Institute London ermittelt wor-

den. Das Öl wird entweder durch h. Pressen der zerkleinerten Samen oder durch Auskochen derselben mit W. gewonnen.

	I.	II.	III.
D.[15]	0,936	0,929	0,931
E. der Fettsäuren	—	—	32,4°
SZ.	17,03	19,6	24,7
VZ.	189,70	193,0	192,3
Jodzahl	134,86	132,5	131,7
REICHERT-MEISZLsche Zahl	1,64	—	1,75
Lösliche flüchtige SS.	—	—	1,2
Unlösliche flüchtige SS.	—	—	0,55
HEHNERsche Zahl	92,23	—	92,4
Unlösliche Fettsäuren	—	—	91,0
Unverseifbares	—	—	1,4
Refraktometerzahl	64,5	—	—
Viscosität (in Sekunden bei 21°)	375,8	—	—

Das Öl dient in erster Linie als Material für die Seifenfabrikation. — Der makroskopische und mkr. Bau der Samen ist von den Vff. ausführlich beschrieben worden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **22**. 75—81. März—April 1915.) DÜSTERB.

Julius Stoklasa, *Über den Einfluß des Kaliumions auf die Entwicklung der Zuckerrübenpflanze.* Die Erörterungen und Verss. können im einzelnen nicht wiedergegeben werden; sie erstrecken sich auf die Anatomie und Biochemie des Samens, die Entw. der Keimlinge und Unters. der Pflanzen zu verschiedenen Zeiträumen ihres Wachstums und auf das K-Ion in der Biologie der Zuckerrübe. Das Ergebnis ist, daß sich ohne K-Ion die Zuckerrübe nicht entwickeln kann, u. daß das Na das K zwar physiologisch nicht zu ersetzen vermag, daß es aber mittelbar insofern wirksam ist, als es die K-Aufnahme erleichtert u. vergrößert. Ferner ist nach Vf. die Entw. des Gesamtorganismus der Zuckerrübe und überhaupt die Aufspeicherung des Zuckers in der Wurzel nicht vom Gewichte der Blätter, sondern von dem Chlorophyllgehalte des Chlorenchyms abhängig. Nun wurde gefunden, daß bei der Entw. von Chlorophyllapp., wo die Trockensubstanz der Blätter und Stiele die reichste Menge Chlorophyll enthält, der Organismus der Zuckerrübe die größte Menge K aus dem Boden aufzunehmen bestrebt ist; es steigt in den Blättern und Stielen der K-Gehalt zusammen mit dem Chlorophyllgehalte, bis sich die Assimilate in den Wurzeln abgelagert haben. Dann sinken beide Gehalte wieder. Es kommt also dem K bei den grundlegenden Vorgängen der Photosynthese eine hervorragende Bedeutung zu. Die autotrophe Assimilation des CO_2 scheint vom K-Gehalte des Chlorenchyms abhängig zu sein. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **44** 504—28. Prag. Chem.-physiolog. Vers.-Stat. an der K. K. böhm. techn. Hochschule.) RÜHLE.

G. Davis Buckner, *Wanderung von Mineralbestandteilen von Samen und Wurzelknollen gewisser Pflanzen während des Wachstums.* Die Unterss. wurden an der Gartenbohne (Phaseolus vulgaris), dem Mais (Zea mays) und der Kartoffel (Solanum tuberosum) ausgeführt und beschränkten sich auf die Verfolgung der Wanderung von P, Ca, K, Mg und Si. Die Verss. wurden derart ausgeführt, daß man die Samen zunächst keimen ließ und dann bei der Bohne in Probegläschen, deren Innenfläche mit Paraffin bedeckt war, beim Mais in Aluminiumbecher brachte und darin 18—22 Tage weiter wachsen ließ, bis die kleinen Pflänzchen Zeichen der Erschöpfung zeigten. Die Kartoffeln ließ man austreiben, bis sie weich wurden. Es wurden dann in den erschöpften Kotyledonen von Bohne und Mais und

in deren jungen Pflänzchen, sowie in den erschöpften Kartoffeln u. deren Trieben die Mineralstoffe bestimmt, deren Menge in den ungekeimten Samen u. Kartoffeln in anderen Proben bestimmt worden war. Es war außerdem nach Möglichkeit dafür gesorgt worden, daß während der Verss. keine Mineralbestandteile aus den Versuchsgefäßen oder in Form von Staub zu den Pflänzchen gelangen konnten. Die Verteilung der Mineralstoffe in % auf die Pflänzchen und Triebe und die Kotyledonen oder Kartoffeln (beide nach Erschöpfung) zeigt die Tabelle:

1. Bohnen.	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
Kotyledonen	47,20	54,53	45,67	45,07	40,82	—	—
Würzelchen	7,68	13,72	6,14	8,72	19,47	—	—
Oberer Stengel	5,78	3,99	4,62	6,07	6,90	—	—
Unterer Stengel . . .	15,00	18,51	16,24	12,31	9,45	—	—
Blätter	24,34	10,45	27,33	27,83	23,46	—	—
2. Mais.							
Kotyledonen	43,24	43,86	47,04	20,00	58,66	49,47	4,88
Blätter	26,38	30,02	28,71	35,74	19,84	2,54	3,44
Stengel	17,44	13,21	16,82	21,17	6,41	22,62	3,08
Würzelchen	12,94	12,91	7,43	23,09	15,09	25,37	88,60
3. Kartoffeln.							
Kartoffeln	67,13	42,02	65,68	64,43	12,41	—	—
Triebe	17,77	13,12	15,84	12,68	5,13	—	—

Das Hauptergebnis der Verss. ist die Feststellung, daß ein beträchtlicher Anteil der Mineralstoffe von den Samen und Knollen während des Wachstums der Pflänzchen und Triebe zurückgehalten wird, und zwar bei den Bohnen im Mittel 46,66%, dem Mais 38,16% und den Kartoffeln 50,33%; er dient dort wahrscheinlich zur Durchführung und Förderung jener enzymatischen Vorgänge, die mit dem Wachstumsvorgange verbunden sind. Große Schwierigkeiten hat die Wahl der Gefäße, in denen das Wachstum vor sich geht, bereitet. Es hat sich beim Mais gezeigt, daß die Summe der Mineralbestandteile des Pflänzchens (1,57% der lufttrocknen Substanz oder 7,4167 g Asche) die Gesamtasche des Maiskorns (1,40% der lufttrocknen Substanz oder 6,4680 g Asche) übersteigt (um 0,17% oder 0,9487 g); es ist dies zweifellos damit zu erklären, daß die Pflänzchen aus dem Al-Becher Fe und Al aufgenommen haben und auch durch Staub aus der Luft verschmutzt wurden. (Journ. of Agric. Research 5. 449—58. 13/12. 1915. Kentucky. Agric. Exp. Stat.) RÜHLE.

A. Goris, *Rolle der Glucoside bei den Pflanzen.* Vf. erörtert die bisher aufgestellten Hypothesen über die Rolle der Glucoside bei den Pflanzen und kommt dabei zu folgendem Ergebnis. Die Glucoside können als eine Form der Mobilisierung der Abfallprodd. der Zelltätigkeit betrachtet werden. Die Phenolreste, welche für die Pflanze störend oder schädlich sind, werden durch die Glucose l. gemacht und, in dieser Form diosmotisch, in die peripheren Teile der Rinde geführt. In zweiter Linie können die Glucoside zers. werden; der Zucker wird von der Pflanze aufgenommen, ohne daß man aber aus diesem Vorgang dem Glucosid die Rolle eines Reservestoffes zuschreiben kann. Die in Freiheit gesetzte Phenolkomponente wird oxydiert u. liefert die Phlobaphene und die verschiedenen Farbstoffe der Blätter, wie sie hauptsächlich im Herbst zu beobachten sind. Die Rolle der Glucoside als Nährstoffe der Pflanze reduziert sich demnach auf die Möglichkeit einer Ausnutzung des Kohlenhydratteiles des Glucosidmoleküls, doch ist diese

Rk. stets von untergeordneter Bedeutung. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **22.** 99 bis 110. März—April 1915. Paris. École sup. de Pharm.) DÜSTERBEHN.

J. Vintilesco, *Über die Rolle der Glucoside bei den Pflanzen.* Vf. unterzieht die Hypothese von GORIS (s. vorst. Ref.), wonach es sich bei den Glucosiden um Abfallprodd. der Pflanze handele, einer eingehenden Kritik. Nach seiner Ansicht fände sich bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse über die B. und die chemische Struktur der Glucoside kein Beweisgrund zugunsten der obigen Hypothese. Die Unterss. über die Ablagerung der Glucoside ließen keinen Schluß über die Rolle der Glucoside zu und die Verss. mit auf glucosidhaltigen Nährlsgg. kultivierten Schimmelpilzen lieferten nur unklare Aufschlüsse über das Schicksal der Glucoside in den Pflanzen. Die mit Hilfe der biochemischen Methode von BOURQUELOT ermittelten Veränderungen des Glucosidgehaltes und vor allem dessen Abnahme im Verlaufe der Vegetation und während des Trocknens der Pflanze ließen im Gegenteil den Schluß zu, daß die Glucoside vielmehr Substanzen seien, welche durch die sie hervorbringenden Pflanzen in einem gewissen Grade oder zu gewissen Zeiten ausnutzbar seien. (Buletinul de Chimie **17.** 128—38. Juli—Sept. 1915.) DÜSTERBEHN.

Evelyn Ashley Cooper, *Die Beziehungen zwischen Vitamin und Lipoiden.* Füttert man junge Kücken mit geschältem Reis, so entwickeln sich au ihnen Symptome der trockenen Form der Beri-Beri wie bei erwachsenen Vögeln, obwohl die infantile Beri-Beri meist den feuchten Typus zeigt. Vf. beschreibt eine Isolierungsmethode einer Substanz aus dem Herzmuskel, die in kleinen Dosen Polyneuritis bei Tauben heilt. Die Substanz ist sehr unbeständig und verliert ihre Wirksamkeit wenige Tage nach der Isolierung. Diese antineuritische Substanz kann aus dem alkoh. Extrakt der Fette und Lipoide durch Ä. getrennt werden. Bei der Isolierung der antineuritischen Substanz aus Gehirn kann nur ein Teil derselben durch Ausfällung mit Ä. aus dem alkoh. Extrakt gewonnen werden, der Rest wird aus den Phosphatiden durch Zugabe von Aceton erhalten. Reine Hirnphosphatide besitzen selbst nach Hydrolyse mit SS. keine antineuritische Wrkg. Damit ist bewiesen, daß dieser Mangel nicht auf unvollständiger Verdauung beruht. Ebensowenig wirken hydrolysiertes Protagon, Kephalin, Cholesterin oder Cerebron. Die Menge der antineuritischen Substanz kann aus Schaf- oder Ochsenhirn mit 95%ig. A. extrahiert werden. Vf. meint, daß das Vitamin nicht in der Konstitution der Lipoide des Hirns oder der Muskeln enthalten ist, sondern nur von ihnen adsorbiert und so aufgespeichert dem Organismus zugeführt wird. Der schädigende Einfluß lipoidfreier Nahrung beruht also nicht auf dem Mangel an Lipoiden, sondern auf der mechanischen Entfernung des Vitamins beim Extrahieren mit A.-Ä. (Biochem. Journ. **8.** 347—54. August [8/7.] 1914. LISTER Institute.) FRANCK.

M. Bornand, *Kostsatz des Soldaten.* Vf. bespricht die Anforderungen, die an die Ernährung der Soldaten gestellt werden müssen, u. gibt im Anschlusse daran verschiedene im englischen, französischen und schweizerischen Heere zur Anwendung kommende Kostsätze wieder. Das gewöhnliche Verhältnis der Nährstoffe, das dem Soldaten täglich geboten werden muß, ist: Eiweiß 140—150 g, Fett 55 bis 60 g, Kohlenhydrate 500—600 g; dazu treten noch Genußmittel, wie Kaffee, Tee, Alkohol. Der entsprechende Heizwert ist im Mittel 3400 Calorien. Kurz werden dann noch die Suppen-, Gemüse- und Fleischdauerwaren, die zur Beköstigung der Soldaten verwendet werden, im Hinblick auf die Anforderungen, denen sie genügen müssen, besprochen, sowie die Getränke, insbesondere das Wasser. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **7.** 14—36. Lausanne.) RÜHLE.

A. Desgrez, *Das ausgeschiedene mittlere Harnmolekül.* Wie BOUCHARD gezeigt hat, ist es möglich, auf kryoskopischem Wege das mittlere Gewicht der gesamten vom Organismus im Harn ausgeschiedenen Moleküle zu bestimmen. Der normale Wert beträgt 75—76. Er wird umso geringer sein, je vollständiger die Ernährung ist, und umso größer sein, je mehr die Ernährung zurückgeht. Die Best. des mittleren Harnmoleküls ist daher ein einfacher Weg, die Tätigkeit der Ernährungsprozesse zu messen. Die chemischen Spaltungs- und Oxydationsvorgänge werden umso vollständiger sein, je mehr das Mol.-Gew. sich dem Werte 60, d. i. dem Mol.-Gew. des Harnstoffes, nähert, ohne daß es jedoch möglich sein wird, einen vollständigen Abbau des Eiweißmoleküls der Nahrungsmittel bis zum Harnstoffmolekül zu erreichen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **22**. 159—68. Mai—Juni 1915. Paris. Med. Fak.) DÜSTERBEHN.

Ed. Justin-Mueller, *Über einen Fall von Lävulose im Harn.* Vf. berichtet über das Auftreten von Lävulose im Harn nach reichlichem Genuß von Korinthen und Feigen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **22**. 177. Mai—Juni 1915.) DÜSTERB.

Georges Rodillon, *Über die urologische Diagnose einer ungenügenden Nierentätigkeit.* Vf. zeigt, daß es möglich ist, durch genaue Best. der N-Substanzen und der Chloride im Harn eine ungenügende Nierentätigkeit zu diagnostizieren. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **22**. 56—64. Jan.—Febr. 1915. Sens-sur-Yonne.) DÜSTERBEHN.

Pellissier und **Chardet**, *Untersuchungen über die cyclischen Amine.* Vff. sind damit beschäftigt, die Umwandlung der aromatischen Aminosäure in die entsprechenden Amine zu studieren, die Rolle dieser Amine zu untersuchen und den bequemsten Weg zu ihrer Isolierung und Charakterisierung ausfindig zu machen. Der Nachweis u. die Charakterisierung der cyclischen Amine erfolgte durch Überführung der letzteren in krystallinische Azokörper. Das p-Oxyphenyläthylamin wurde nachgewiesen in den *therapeutischen Präparaten der verschiedenen Körperdrüsen*, den Verdauungsenzymen und ihren Prodd. und den verschiedenen Körperflüssigkeiten, mit Ausnahme des Blutes. Schließlich wird die Beziehung zwischen dem Tyrosin und den Tyrosaminen erörtert. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **22**. 82 bis 84. März—April 1915.) DÜSTERBEHN.

Grumme, *Zur Wirkung intern gereichten Jods auf die Hoden.* In Form von Jodtropon wurden an Kaninchen per os größere Jodmengen (bis 10 g in 10 Tagen) verabreicht, ohne daß an den Versuchstieren eine Verkleinerung der Hoden nachgewiesen werden konnte. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 412—18. 18/2. Frohde.) GUGGENHEIM.

Felix Wassermann, *Röntgenuntersuchung bei chronischer Bleivergiftung der Katze.* Vf. studierte die *Einw. des Bleies auf den Magendarmkanal* an Katzen, welchen per os und durch Inhalation Bleiweiß zugeführt wurde. In den meisten Fällen erfolgte zuerst eine geringe Gewichtszunahme, der sich ein rasch zunehmender Gewichtssturz anschloß. Bei Kohlenhydratnahrung wurde die 2-stdg. Dünndarmdurchwanderung bei den vergifteten Versuchstieren zur Norm gegenüber einer durchschnittlichen 3—5-stdg. Passagedauer bei normalen Tieren. Die Magenverdauung zeigte keine auffallenden Abweichungen. Die Dickdarmdurchwanderung verlangsamte sich bei zunehmender Vergiftungsdauer. Am charakteristischsten zeigte sich der Einfluß der Bleivergiftung auf den Verdauungstraktus in der Konfiguration des Röntgenbildes. Sämtliche Beobachtungen lassen sich durch die An-

nahme erklären, daß die Bleivergiftung die sympathische Innervation und den AUERBACH-MEISSNERschen Plexus schädigt, wodurch schließlich eine überwiegende Einw. des Vagus bedingt wird. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 383—411. 18/2. München. II. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

Johannes Biberfeld, *Zur Kenntnis der Kreislaufswirkung einiger Chinaalkaloide und ihres Verhaltens im Organismus.* Vf. untersuchte die pharmakologischen Eigenschaften von Chinin und Cinchonin und ihrer Ketoderivate Chinicin (Chinotoxin) und Cinchonicin (Cinchotoxin) an Fröschen und Kaninchen und an deren überlebenden Organen mit besonderer Berücksichtigung der Kreislaufswirkung. *Chinin* bewirkt am Kaninchen in einer Dosis von 2 mg bei kurzdauernder intravenöser Infusion Drucksenkung und Pulsverlangsamung, bei Dauereinlauf stark verd. Lsgg. blieben Höhe des Blutdruckes und Pulsfrequenz unverändert, oder sie nahmen ab, eine herz- oder gefäßtonisierende Wrkg. konnte nie beobachtet werden. Ähnliche Resultate gaben Verss. am Frosch und am isolierten Froschherzen. Letzteres wurde in einer Konzentration von 1 : 5000 meist deutlich geschädigt, Stillstand bei 1 : 2500, geringere Konzentrationen bis 1 : 40000 bedingten nie ein Anwachsen der Frequenz oder der Amplitude. Am isolierten Uterus verursacht Chinin in der Konzentration von 1 : 5000 bis 1 : 10000 Erschlaffung, ebenso am Darm. Kontrahierend wirkt es nur an den Muskelgefäßen und an der Muskulatur der Froschiris. *Cinchonin* zeigte ein völlig analoges Verhalten. *Chinicin* (vgl. FUSSENEGGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 3227; C. **1901**. I. 39) erwies sich am Kaninchen wenig giftig, letale intravenöse Dosis = 10—15 g; bei subcutaner Injektion bewirkten erst 0,2 g Sulfat Vergiftungserscheinungen. Auch Chinicin übte auf Gefäß-, Uterus- oder Darmmuskulatur stets eine erschlaffende, nie eine tonisierende Wrkg. aus. Antipyretische Eigenschaften konnten nicht festgestellt werden, wohl aber eine gewisse lokalanästhesierende Wrkg. *Cinchonicin* (vgl. MILLER und ROHDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1064) ist viel giftiger als Chinicin, letale Dosis für 1 kg Kaninchen bei subcutaner Verabreichung ca. 0,01 g, die Art seiner Wrkg. ist die gleiche wie die des Chinicins.

Der Abbau des Chinins im Organismus geht nicht über das *Chinolin.* Dieses würde im Organismus in Chinolinchinon (vgl. FÜHNER, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **55**. 27; C. **1906**. I. 1835) verwandelt, welches sich noch nach Injektion von 0,06 g Chinolinchlorhydrat im Harn leicht nachweisen läßt. Nach Injektion von Dezigrammen Chinin konnte jedoch im Harn nie Chinon festgestellt werden. — Nach Injektion von *Isochinolin* wird im Harn ein dem Chinolinchinon analoger Körper ausgeschieden. Kocht man den Harn mit konz. HCl, schüttelt ihn bei neutraler Rk. mit Ä. und diesen mit verd. HCl, so färbt sich die letztere gelb, auf Zusatz von NH_3 grün. Da nach Injektion von 0,5 g Papaverin-HCl und 0,6 g Narkotin-HCl und Morphium-HCl dieser Farbstoff im Harn nicht gefunden wird, erscheint ein Abbau dieser Alkaloide über das Isochinolin ausgeschlossen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **79**. 361—82. 18/2. Breslau. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

M. Piorkowski, *Jahresergebnisse der Forschungen auf bakteriologisch-serologischem Gebiete für 1915.* Bericht über die Fortschritte des Jahres 1915 auf dem genannten Gebiete. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **26**. 72—83. [19/2.] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Lindner, *Die Züchtung fetthaltiger Mikroben, ein Gegenwarts- und Zukunftsproblem.* Nach einer kurzen Besprechung der bisherigen Kenntnis der Eigenschaft

gewisser Mikroben, aus zuckerhaltigen Nährböden Fett zu bilden, geht der Vf. auf seine eigenen neueren Verss. über die Züchtung von Fettpilzen zum Zwecke der Fettbildung ein. (Umschau 19. 1027—32. 25/12. 1915.) PFLÜCKE.

William John Tulloch, *Der Mechanismus der Bakterienagglutination durch spezifische Sera.* Vf. kommt auf Grund seiner Unters. zu folgenden Ergebnissen: In Ggw. von Salzen mit ein- und zweiwertigen Kationen verhalten sich unsensibilisierte Organismen wie „nicht rigide" Kolloide, während sie sich sensibilisiert solchen Reagenzien gegenüber wie „rigide" Kolloide verhalten. Die Faktoren, die die spezifische Agglutination bestimmen, werden durch die Ggw. von H-Ionen und OH-Ionen merklich beeinflußt. Diese Ionen wirken zweifach hemmend: einmal verhindern sie die Flockung, und andererseits verhindern sie die Vereinigung von Antigen und Antikörper. Der Charakter des Elektrolyten ist ohne Einfluß auf den Titer des Serums, vorausgesetzt, daß er genügend l. ist und keine Hydrolyse erleidet. Werden Bakterienemulsionen in Salzlsgg. aufgeschwemmt angewendet, so variiert der präcipitierende Wert des Elektrolyten mit der Wertigkeit des Kations, bei Säuresuspensionen dagegen mit der des Anions. Die Wrkg. der Salze mit mehrwertigen Kationen ist eigentümlich dadurch, daß sie ebenso wirksam im Präcipitieren von unsensibilisierten Organismen sind wie im Ausflocken von sensibilisierten Organismen. Eine bestimmte Erklärung dafür kann nicht gegeben werden, doch liegt es nahe, anzunehmen, daß das Ausflockungsphänomen unter diesen Umständen von einem besonderen physikalischen Zustande der Metallhydroxyde abhängt. Da unsensibilisierte Organismen sich gegenüber Elektrolyten wie frisches Eiweiß verhalten, sensibilisierte dagegen denaturiertem Eiweiß ähneln, so nimmt Vf. eine Verwandtschaft der Sensibilisierung mit der Denaturierung an. (Biochem. Journ. 8. 293—319. August [15/5.] 1914. Durham College of Medecine. New Castle-on-Tyne.) FRANCK.

Pharmazeutische Chemie.

A. Goris, *Herstellung des Catguts.* Catgut wird aus dem Dünndarm des Hammels gewonnen. Der gröblich gereinigte Darm wird zunächst der Länge nach gespalten, die so gewonnenen Stücke, vom Vf. schlechtweg „Därme" genannt, werden in Na_2CO_3-Lsg. maceriert und mit Desinfektionsmitteln, wie H_2O_2 oder SO_2, behandelt, die resultierenden „Riemen" zu 2—5 zusammengedreht und getrocknet, wodurch die „Saiten" des Handels entstehen. Diese werden schließlich durch eine Reihe pharmazeutischer Operationen unter dem Gesichtspunkte der Sterilisation, wobei aber Haltbarkeit und Geschmeidigkeit erhalten werden müssen, zum Catgut verarbeitet.

Um die Bedingungen für die Gewinnung eines einwandfreien Materials sicherzustellen, wurden Desinfektionsverss. angestellt mit Saiten des Handels sowohl für sich, als nach Aufenthalt in Nährbouillon mit Kulturen, mit solchen, die aus den Därmen selbst, und mit solchen, die aus in H_2O_2 sterilisierten, im Augenblick der Drehung aber mit Mikrobenkulturen infizierten Riemen hergestellt waren. Als Desinfektionsmittel dienten J, äth. Öle (Wacholderöl und Eucalyptol), Tyndallisation durch je 10 Stdn. langes Erhitzen an 5 Tagen auf 60° in A. von 90°, Erhitzen in wasserfreien Fll. und in den Dämpfen solcher. Es ergab sich, daß die Sterilisation bei gut, d. h. nach den Regeln der Asepsis, hergestellten Saiten leicht gelingt, dagegen sehr schwer, wenn diese mit Keimen, die widerstandsfähige Sporen bilden, infiziert sind. Man muß deshalb bei der Fabrikation von aseptischen Riemen ausgehen und deren Verarbeitung verantwortlichen Apothekern überlassen.

Für ihre Sterilisation ist es wichtig, daß die Därme alsbald nach Tötung des Tieres in tragbare Eisbehälter kommen und noch am gleichen Tage in antiseptische Lsgg. Ein Verweilen von 48 Stdn. in 50% H_2O_2 scheint genügend, um die Sterilisation der Riemen zu bewirken. Welche Sterilisationsart man schließlich für die fertigen Saiten anwenden soll, ist schwer zu entscheiden. Vf. ist am meisten für Tyndallisation, wobei, um den Faden geschmeidiger zu halten, dem A. 5—10% Glycerin und, wenn die Chirurgen sich nicht an dem Geruch stoßen, ferner 10% Eucalyptol zuzusetzen wären. (Ann. Inst. Pasteur **30**. 5—39. Januar. Paris. Inst. PASTEUR. Lab. von Prof. BORREL.) SPIEGEL.

A. Goris und **Ch. Vischniac**, *Studie über die chemische Zusammensetzung der destillierten Wässer.* Vff. haben einige destillierte Wässer dargestellt und sowohl die Menge des gelösten und nicht gelösten Öles, als auch die Zusammensetzung der beiden Öle ermittelt. — *Zimtwasser* (aus Ceylonzimt). 10 l Wasser enthielten 14,5 g gelöstes, blaßgelbes Öl mit einem Gehalt von 92% Zimtaldehyd, während der nicht aldehydische Rest die Reaktionen des Eugenols gab. Die Menge des nicht gel. rötlichen Öles betrug 10,5 g mit einem Zimtaldehydgehalt von 76%; der Rest enthielt gleichfalls Eugenol. Ein zweiter Vers. ergab 1,45 g gel. Öl pro l mit 92% Aldehyd u. etwas Eugenol und ca. 1 g nicht gel. Öl pro l mit 75% Aldehyd. *Thymianwasser.* 8,7 l W. lieferten 5 g Öl mit 46% Phenolen, in der Hauptsache aus Carvacrol bestehend, und 10 g etwas dunkler gefärbtes, nicht gel. Öl mit 32% Phenolen, welche ebenfalls nahezu ausschließlich aus Carvacrol bestanden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **22**. 65—67. März—April 1915.) DÜSTERBEHN.

Raoul Lecoq, *Erscheinungen von Unverträglichkeit, hervorgerufen durch die Gegenwart von Salicylsäure in Natriumsalicylat.* Nach den Beobachtungen des Arztes wurde Natriumsalicylat, welches 0,69 g freie Salicylsäure pro kg enthielt, von Kindern und Erwachsenen schlecht vertragen. Nach erfolgter Neutralisation durch $NaHCO_3$ hörte dieser Übelstand auf. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **22**. 84—86. März-April. 1915.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Erwin F. Smith und **Mary Katherine Bryan**, *Die Winkelblattfleckenkrankheit der Gurke.* Sie ist weit verbreitet in den östlichen und mittleren westlichen Staaten der Vereinigten Staaten und gekennzeichnet durch winkelförmige, braune Flecken, die, wenn sie trocken werden, aufbrechen und den Blättern ein rauhes Aussehen geben. Sie wird verursacht durch das Bakterium lachrymans, das ganz verschieden ist von dem von BURGER (Fla. Agr. Exp. Stat. Bul. 121. [1914]) beschriebene Bakterium, das die Gurkenfäule verursacht. Bordeauxbrühe scheint bei richtiger Anwendung ein Mittel gegen diese Krankheit zu sein. (Journ. of Agric. Research **5**. 465—75. 13/12. 1915. Bureau of Plant Ind. Lab. of Plant Pathology.) RÜHLE.

H. I. Waterman, *Der Saccharosegehalt von Kartoffeln in Beziehung zum Alter und der Vorbehandlung mit flüssiger Luft.* Vf. untersuchte, in Fortsetzung seiner Verss. über den Einfluß des Trocknens auf den Saccharosegehalt von Kartoffeln (vgl. Chemisch Weekblad **12**. 924; C. **1915**. II. 1208), den Einfluß zweier Faktoren auf diesen Prozeß, u. zwar 1. des Alters, 2. den Einfluß einer starken vorherigen Abkühlung. Alte Kartoffeln mit 0,25% direkt reduzierendem Zucker und 0,2% Saccharose enthielten nach Trocknen bei 40° 3,2% Saccharose; beim Trocknen bei 105° blieb der Saccharosegehalt unverändert, während die reduzierenden Zucker

in Stoffe umgesetzt wurden, welche FEHLINGsche Lösung nicht reduzieren. Der Trockenstoffgehalt vermindert sich beim Trocknen bei 40° u. nimmt beim Trocknen bei 105° zu. Die mit fl. Luft vorbehandelten Kartoffeln zeigen bei nachträglichem Trocknen bei 40° keine Zunahme des Saccharosegehaltes. (Chemisch Weekblad **13**. 122—27. [18/12. 1915.] 29/1. 1916. Dordrecht.) SCHÖNFELD.

W. T. Mc George, *Schicksal und Wirkung von Arsenik in Böden, die damit übersprengt wurden zum Schutze gegen Unkraut.* Es sollte auch der Einfluß des As auf das Pflanzenwachstum und auf Ammonifikation und Nitrifikation erforscht werden. Anscheinend besteht in der Anwendung einer Brühe von arsenigsaurem Na keine oder keine unmittelbare Gefahr für die Ernte. Bei Anbauverss. mit Hirse, Buchweizen und Erbsen zeigte sich, daß kleine Mengen As das Wachstum befördern; allerdings wird As von der Pflanze aufgenommen und tötet sie bei genügender Konzentration ab. Weiterhin zeigen die Verss. im ganzen, daß vom As keine nachteiligen Einww. auf die Organismen zu fürchten sind, auf die die Pflanze zur Erlangung ihres Bedarfes an N angewiesen ist. Es konnte auch festgestellt werden, daß das As allmählich seine giftigen Einww. auf die Pflanzen verliert, und zwar infolge des starken Bindungsvermögens des Bodens für As, wenn dieses in Form von arsenigsaurem Na verwendet wurde. Es beruht dies auf einem Ersatz oder einer Lsg. von Fe, Ca, Mg und Humusbestandteilen, zum Teil infolge einer Hydrolyse des gel. Na-Arsenits, und einer Verb. des As mit diesen zwei- und dreibasischen Elementen zu wl. Arseniten oder Arsenaten. Eine Folge dieser Bindung ist auch, daß sich das As in der Oberfläche des Bodens ansammelt und nicht in die unteren Teile eindringt, trotz der auswaschenden Wrkg. des Regens oder der Besprengung. (Journ. of Agric. Research **5**. 459—63. 13/12. 1915. Hawaii. Agric. Exp. Stat.) RÜHLE.

George P. Koch, *Die Wirksamkeit der Protozoen des Bodens.* (Vgl. S. 227.) Die angestellten Verss. haben ergeben, daß unter Bedingungen, wie sie in Gewächshäusern gegeben sind, kleine Ciliaten, Flagellaten und Amöben in aktiver Form im Boden vorkommen. Protozoen in aktiver Form scheinen aber im Freien in Böden mit normaler Feuchtigkeit nicht vorzukommen, und auch, wenn diese etwas höher ist, keine ausschlaggebende Bedeutung für den Boden zu besitzen. Alle Böden enthalten Cysten von Protozoen, die unter günstigen Bedingungen in aktive Form übergehen. Von diesen Bedingungen ist die Feuchtigkeit die wesentlichste; Temp., organische Stoffe u. die physikalischen Eigenschaften des Bodens kommen erst in zweiter Linie. Wegen weiterer Einzelheiten vgl. Original. (Journ. of Agric. Research **5**. 477—88. 13/12. 1915. New-Yersey. Agric. College and Exp. Stat.) RÜHLE.

Percy Edgar Brown, *Beziehung zwischen gewissen bakteriellen Betätigungen in Böden und ihrer Ertragsfähigkeit.* Wenn festgestellt werden kann, daß bestimmte Verfl. der Bodenbehandlung einzelne Wrkgg. bakterieller Tätigkeit und die Ernteerträge in ähnlicher Weise beeinflussen, so darf man auf einen Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen schließen und die experimentelle Best. der ersten zu einer Vorausschätzung der zweiten benutzen. Es wurden deshalb eingehende, über mehrere Jahre sich erstreckende Verss. auf einer Anzahl abgegrenzter Landparzellen angestellt. Sie konnten aus äußeren Gründen nicht so lange, wie beabsichtigt, ausgedehnt werden. Die Ergebnisse werden daher nur als vorläufige mitgeteilt. Unter dem Vorbehalte, daß spätere Unterss. sie bestätigen, läßt sich doch schon erkennen, daß die ammoniakbildende und salpeterbildende Kraft des Bodens, in gewissen Fällen auch die N-bindende, eine Anzeige für die verhältnis-

mäßige Ertragsfähigkeit geben. — Als Behandlungsarten waren verschiedene Formen der Fruchtfolge, Gründüngung, Stalldünger und Kalkung gewählt worden. (Journ. of Agric. Research 5. 855—69. 31/1. Iowa Agricultural Experiment Station.) SPIEGEL.

A. Stutzer und **W. Haupt**, *Neue Erfahrungen über die Wirkung von Kalkstickstoff. Die Wirkung der in Wasser nicht löslichen oder sehr schwer löslichen Stickstoffverbindungen des Kalkstickstoffs.* 1 kg Kalkstickstoff liefert nach Behandeln mit HCl-haltigem W. 24,1 g einer unl. N-haltigen Substanz, deren N-Gehalt ca. 7% beträgt. Mit dieser Substanz wurden *Düngungsverss.* mit Senf u. Hafer ausgeführt. Der unl. N des Kalkstickstoffs hat eine sehr gute Wrkg. ausgeübt; dieser Anteil ist also nicht als minderwertig zu betrachten. (Journ. f. Landw. **63**. 385 bis 387. 14/2. Agrik.-chem. Inst. Univ. Königsberg.) SCHÖNFELD.

O. Fallada, *Bericht über die im Jahre 1915 von der Versuchsstation des Zentralvereins für die Rübenzuckerindustrie Österreichs und Ungarns ausgeführten Anbauversuche mit verschiedenen Zuckerrübensamensorten.* Die früheren Verss. (vgl. Vf., Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **43**. 839; C. **1915**. I. 452) sind auch 1915 fortgesetzt worden. Es wird eingehend über die Anstellung u. Durchführung der Anbauverss. u. über die Unterss. der Rübenproben berichtet. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. **44**. 483—503.) RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Johnsen, *Die Deformation der Raumgitter durch Schiebung.* Vf. stellt 9 Gleichungen behufs Feststellung der notwendigen und hinreichenden Bedingungen zur Deformation des Gitters durch Schiebung auf, untersucht die möglichen Gitter und Gitterarten und zeigt an Beispielen das Verhalten schiebungsfähiger, den Formeln unterworfener Krystalle (Kalkspat, Aragonit, Diopsid, $BaCaCl_4 \cdot 4H_2O$ und Millerit. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1916**. 121—30. 15/3. Kiel.) ETZOLD.

W. T. Schaller und **R. K. Bailey**, *Aufschwellender Kaolinit.* Das aus dem östlichen Oklahoma stammende Mineral bildet kleine glitzernde oder seidenartig aussehende Klumpen. U. Mk. sieht man reine, homogene, hexagonale Plättchen, die vollständig denen des Kaolinits gleichen. Beim Prüfen der Schmelzbarkeit ergab sich eine starke, bisher noch an keinem Kaolinit beobachtete Aufschwellung, durch welche natürlich die Krystallgestalt beeinträchtigt wurde. Die Zus. aus 46,55 SiO_2, 38,90 Al_2O_3 und 14,04 H_2O (Glühverlust) kommt der theoretischen des Kaolinits sehr nahe, auch die optischen Eigenschaften zeigten, soweit sie geprüft werden konnten, keine Abweichung. Dabei ergab sich übrigens, daß die bei solchen Unterss. verwendeten Fll. selbst oft geprüft werden müssen, da sie mit der Zeit ihre Eigenschaften ändern. (Journal of the Washington Academy of sciences **6**. 67—68. 4/2. U. St. Geol. Surv.) ETZOLD.

J. Demesse und **G. Beaubourg**, *Über ein aus dem Schiefer von Saint-Champ (Ain) extrahiertes sulfuriertes Öl.* (Bull. d. Sciences Pharmacol. **22**. 28—31. Jan.-Februar. 1915. — C. **1914**. II. 848.) DÜSTERBEHN.

R. R. Ramsey, *Die Änderung des Emanationsgehaltes gewisser Quellen.* Vf. hat den Gehalt zweier Quellen in der Nähe von Bloomington, Indiana, an *Radiumemanation* neun Monate lang wöchentlich einmal bestimmt. In beiden Fällen nahm die Radioaktivität der Quellen mit der täglichen Ausflußmenge zu; die höchsten

Werte wurden während einer feuchten Periode gemessen. Die Radioaktivität dieser Quellen ist also offenbar darauf zurückzuführen, daß die Emanation während des Eindringens des W. in den Boden von dem W. gelöst wird. Kurze Zeit nach einem Regenfall zeigte z. B. eine der untersuchten Quellen in einer feuchten Periode einen Emanationsgehalt von ca. 2000 $\times$ 10^{-12} Curie. (Philos. Magazine [6] **30**. 815—18. Dez. 1915. Bloomington, Indiana. Univ.) BUGGE.

Analytische Chemie.

O. L. Barnebey, *Ein einfaches Bad zur Lösung von Proben in einer Atmosphäre frei von Sauerstoff.* Man stellt den die zu lösende Substanz enthaltenden Tiegel in eine größere Schale und stürzt über den Tiegel einen Trichter mit abgeschnittenem Rohr, durch ein in den Tiegel reichendes Rohr wird die zur Lsg. benutzte Fl. gegossen. Bei der Best. des Ferroeisens in Silicaten wird ein Platintiegel benutzt, durch den Trichter wird mittels eines Platinstabes gerührt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 374—75. Februar. Univ. of Wisconsin.) STEINHORST.

A. J. v. Eyndhoven, *Zur Naphthalinbestimmung im Leuchtgas.* Bei der von SCHLUMBERGER (vgl. Journ. f. Gasbeleuchtung **55**. 1257; C. **1913**. I. 625) modifizierten Naphthalinbest. von RUTTEN ist es zweckmäßig, die Titration der Pikrinsäure mit $^1/_{10}$-n. NaOH unter Anwendung von einigen Tropfen einer 1%ig. Lsg. von alizarinsulfosaurem Na als Indicator auszuführen. (Journ. f. Gasbeleuchtung **59**. 107—8. 12/2.) PFLÜCKE.

O. L. Barnebey, *Differentialjodiometrie.* Teil I. *Bestimmung von Perjodaten, Jodaten, Bromaten und Chloraten in Gemischen derselben.* Gewisse oxydierende Reagenzien können in Gemischen jodometrisch auf verschiedenem Wege bestimmt werden durch Regulierung der Konzentration der Reagenzien, besonders der S., der Temp. und der Reaktionsdauer. *Perjodat* reagiert mit Jodid in gesättigter Borsäurelsg., die genügend Borax enthält, um die Acidität auf einen geringen Wert zu verringern, unter B. von Jodat und freiem Jod. Jodat wirkt auf $^1/_{10}$-n. Jodid in $^1/_4$-n. Essigsäurelsg. ein, das freie Jod kann titrimetrisch bestimmt werden. In $^1/_5$-n. HCl, die $^1/_{10}$-n. Jodidlsg. enthält, wird *Bromat* vollständig zersetzt, das gebildete freie Jod ist titrimetrisch bestimmbar. 6-n. HCl in Ggw. von $^1/_{10}$ bis $^1/_5$-n. Jodid zersetzt *Chlorat* vollständig. Durch Alkalischmachen und nachheriges Ansäuern kann das Jod mit Thiosulfat titriert werden. Durch Kombination der verschiedenen Rkk. können Perjodat, Jodat, Bromat und Chlorat in Gemischen voneinander, sowie auch in Ggw. von Perchlorat bestimmt werden. In bezug auf die Einzelheiten der Ausführungen sei auf die Ausführungen des Originals verwiesen. Es sollen Verss. mit anderen Oxydationsmitteln angestellt werden. Die in Betracht kommende Literatur ist zusammengestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 330 bis 341. Februar 1916. [2/12. 1915.*] Madison. Univ. of Wisconsin.) STEINHORST.

Ed. Justin-Mueller, *Untersuchung über die Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harn, insbesondere in Gegenwart von Zucker.* Die Verwendung großer Kolben zum Erhitzen einiger ccm Harn bei der N-Best. ist unnötig und störend. Es genügen Kolben von 150—200 ccm, solange der Harn nicht eine gewisse Menge Zucker enthält. Beträgt der Zuckergehalt 60—70 g pro l, so ist ein Kolben von 200—250 ccm zu verwenden und der Zucker zuvor durch H_2O_2 zu oxydieren. Die Menge an H_2O_2 richtet sich nach dem Zuckergehalt des Harns; bei 10 ccm Harn sind für jedes Gramm Zucker pro l 2 ccm 12%ig. H_2O_2 zu verwenden. Ebenso

ist die Menge an konz. H_2SO_4, die normalerweise 5 ccm beträgt, nach dem vorhandenen Zuckergehalt zu vermehren, und zwar um nS/10, wobei S den Zuckergehalt in Grammen pro l angibt. — Man bringt in den Kolben 10 ccm Harn und 5 ccm einer 30%ig. Lsg. von neutralem Kaliumoxalat, darauf die berechnete Menge konz. H_2SO_4 und setzt nunmehr die zur Oxydation des vorhandenen Zuckers notwendige Menge H_2O_2 in kleinen Mengen zu. Man erhitzt über freier Flamme, bis der Schaum sich zu bräunen beginnt, stellt dann die Flamme kleiner, erhitzt weiter zum gelinden Sieden, bis die Gasentw. völlig aufhört, und beendigt die Best. in üblicher Weise. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **22.** 177—80. Mai-Juni 1915.) DÜSTERBEHN.

R. Delaunay und **O. Bailly**, *Über eine rasche Methode zur Prüfung des medizinischen Pepsins.* Als Material für die Prüfung des Pepsins eignet sich *Edestin* weit besser als Fibrin. Edestin ist ll. in verd. HCl; diese Lsg. wird durch Hitze nicht koaguliert, durch HNO_3 aber gefällt, ebenso durch Sättigen mit NaCl, während eine ungenügende Menge von NaCl nur eine unvollständige Fällung des Edestins aus der salzsauren Lsg. bewirkt. In 10%ig. NaCl-Lsg. ist Edestin bekanntlich ll. — Die Prüfung des Pepsins wird wie folgt ausgeführt. Man löst 0,5 g Edestin in 100 ccm 2,5‰ig. HCl u. filtriert. 20 ccm dieser Lsg. gibt man in ein Reagensrohr, hängt dieses in ein 50° h. Wasserbad, wartet bis Temperaturausgleich stattgefunden hat (etwa 10 Min.), trägt 0,02 g Pepsin in die Fl. ein, läßt das Ganze 15 Min. bei 50°, nimmt sodann das Reagensrohr aus dem Wasserbad heraus, hängt es rasch in ein großes Gefäß mit W. von 17° und setzt 30 Tropfen HNO_3 hinzu. Besitzt das Pepsin die vorgeschriebene Wirksamkeit, so darf nach stattgefundenem Temperaturausgleich nur eine leichte Opalescenz vorhanden sein, welche derjenigen entspricht, die durch einen Tropfen Milch in 20 ccm W. hervorgerufen wird. Geringwertigere Pepsine liefern eine Trübung oder gar eine Fällung. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **22.** 24—27. Jan.-Febr. 1915. Gentilly. Unters.-Lab. v. BYLA.) DÜSTERBEHN.

Hermann Stadlinger, *Analytische Erfahrungen auf dem Gebiete der Seifen und Waschpräparate.* Bericht über die Zus. einiger Seifenpulver u. Waschpulver und über die Bewertung von Schmierseifen. (Seifenfabrikant **35.** 90—92. 3/2. 115 bis 118. 10/2. 1915. Chemnitz.) SCHÖNFELD.

A. Sartory und **Ph. Lasseur**, *Einige Abänderungen der Methoden zum Färben der Granulationen, Sporen, Kapseln, Aureolen und Flagella bei den Bakterien.* Es werden einige Abänderungen von Färbemethoden beschrieben, durch welche es ermöglicht wird, die Granulationen, Sporen, Kapseln, Aureolen u. Flagella bei den Bakterien zu färben und zu erkennen. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **22.** 168—76. Mai-Juni. 1915.) DÜSTERBEHN.

T. C. N. Broeksmit, *Citrophen.* Zum *Nachweis von Citrophen* eignet sich die Rk. mit *K-Dichromat* (Violettfärbung). Bei Gemischen mit anderen Präparaten versagt die Rk. (vgl. S. 443). Enthalten die Gemische kein *Phenacetin*, so kann man Citrophen mit Hilfe der l. c. beschriebenen Dampfrk. nachweisen, unter Anwendung von *Na-Salicylat* statt Na-Acetat; bei Ggw. von Citrophen bildet sich Äthylsalicylat. Enthalten die Gemische *Phenacetin*, so kann das Citrophen folgendermaßen nachgewiesen werden: Ein Gemisch, das z. B. Pyramidon, Antipyrin, Migränin, Antifebrin, Citrophen, Phenacetin enthält, wird mit etwas W. geschüttelt; das Filtrat macht man ammoniakalisch und säuert mit verd. HCl wieder an; nach Schütteln mit $BaCO_3$ wird filtriert; das Filtrat versetzt man mit 1 Tropfen $K_2Cr_2O_7$; bei Ggw. von Citrophen entsteht eine rotbraune Färbung. Will man in

dem Gemisch *Phenacetin* nachweisen, so wird das Gemisch mit wenig W. versetzt und mit NH_3 alkal. gemacht. Der gewaschene Rückstand wird mit Na-Salicylat und H_2SO_4 erwärmt; nach Verdünnung mit W. tritt deutlicher Äthergeruch auf. (Pharmaceutisch Weekblad **53**. 77—79. 22/1. Haarlem.) SCHÖNFELD.

Technische Chemie.

Roland Graßberger, *Der gegenwärtige Stand der Trink- und Nutzwasserfrage.* (Vortrag auf der ordentlichen Generalversammlung des Vereins österr. Chemiker am 22/1. 1916.) Zusammenfassende Besprechung der einschlägigen Fragen einschließlich Wasserunters. und Beurteilung. (Österr. Chem.-Ztg. **19**. 29—30. 15/2. Wien.) RÜHLE.

Eugen Seel und **Albert Sander**, *Beiträge zur Kenntnis militärischer Ausrüstungsgegenstände.* II. *Chemische und physikalische Untersuchung feldgrauer Sommerstoffe.* (I. vgl. S. 186.) Die Vff. geben zunächst die Lieferungsbedingungen für feldgraue Sommerstoffe aus Baumwolle für die Sommeruniformen u. besprechen an Hand dieser ihre mit der Unters. solcher Stoffe gemachten Erfahrungen, wegen deren im einzelnen auf das Original verwiesen werden muß. Insbesondere gehen Vff. ein auf den Nachweis der zum Färben dieser Stoffe verwendeten Farbstoffe und auf das Wasserdichtmachen dieser Stoffe, wobei kurz auf die wichtigsten Verff. und deren Bewertung eingegangen wird. Die Unterss. haben ergeben, daß die geringe Festigkeit der untersuchten Stoffe auf den Gehalt an Schwefelsäure oder an hydrolysierbaren Sulfaten zurückzuführen ist, der seinerseits seine Ursache in fehlerhaftem Imprägnieren findet. Damit ist bewiesen, daß das Verbot der Militärverwaltung für Tonerdesulfat u. Alaun zum Wasserdichtmachen vollständig berechtigt ist; es ist dafür nur sulfatfreie essigsaure oder ameisensaure Tonerde zulässig. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 92—97. 7/3. [24/1.] Stuttgart.) RÜHLE.

Eugen Seel und **Albert Sander**, *Beiträge zur Kenntnis militärischer Ausrüstungsgegenstände.* III. *Licht- und Wetterechtheitsprüfungen feldgrauer und grauer Stoffe* (s. vorst. Ref.). Es wird die Entw. der Färbeverff. für feldgraue Mischfärbung und der gegenwärtige Stand der Färbtechnik u. die entsprechenden färbereitechnischen Fragen besprochen u. an Hand der Ergebnisse von Licht- u. Wetterechtheitsverss. an zahlreichen feldgrau und grau gefärbten, verschiedenartigen Stoffen die Brauchbarkeit der verschiedenen Färbeverff. und Arten der Färbung erörtert. Die Unterss. ergaben, daß der deutschen Textilindustrie sowohl für wollene Tuche als auch für baumwollene Ausrüstungsstücke zurzeit Farbstoffe und Färbeverff. zur Verfügung stehen, die ihr ermöglichen, der Militärverwaltung diese Waren in bester Echtheit zu liefern. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 125—29. 28/3. [24/1.] Stuttgart.) RÜHLE.

Alfred Ehrenzweig, *Die Erzeugung von Anilinschwarz mit Hilfe eines Diamins.* Die Erfahrungen des Vfs. auf dem Gebiete der *Anilinschwarzerzeugung* werden eingehend geschildert. Folgende Verff. werden beschrieben: 1. Ein Verf., bei welchem das Verhältnis 12 Mol. Anilin : 1 Mol. Diamin ein Diamin verwendet, welches mit einem Cu-Salz und Chlorat in molekularer Proportion auf Anilin oxydierend einwirkt (vgl. C. **1914**. I. 197). 2. Ein Verf., bei welchem das Verhältnis 6 : 1 ein Diamin gebraucht, welches als Katalysator wirkt und ohne die Notwendigkeit eines Chlorates Anwendung findet, und 3. ein Verf., bei dem das Verhältnis 3 Mol. Anilin zu 1 Mol. Diamin ein Diamin verwendet, welches lediglich durch An-

wendung von Chlorsäure oder Chlorat Anilin unmittelbar zu Schwarz oxydiert, ohne die Ggw. eines Cu- oder eines anderen Schwermetallsalzes zu benötigen. Über die Anwendung dieser Verff. in der *Färberei* vgl. im Original. (Ztschr. f. Farbenindustrie **14**. 41—42. 1/7.; 51—52. 1/9.; 59—60. 5/9.; 67—68. 12/9.; 75—76. 20/9.; 81—82. 15/10.; 96—97. 15/11.; 104—5. 15/12. 1915; **15**. 1—2. 1/1. 1916.) SCHÖNFELD.

W. F. Rittman, *Die Verwertung aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche aus Petroleum bei dem sogenannten „Cracking"-Prozeß entstehen.* Wird Petroleum dem „CRACKING"-Prozeß, d. h. der zers. Dest. unter hohem Druck ausgesetzt, so entstehen in der Hauptsache Toluol und Bzl. neben geringeren Mengen gesättigter niederer KW-stoffe, welche durch fraktionierte Dest. schlecht entfernt werden können, während die Trennung von Toluol und Bzl. relativ leicht gelingt. Die Arbeit des Vfs. bezweckt die Trennung des Toluols von den Verunreinigungen mittels chemischer Verff. Am aussichtsreichsten erschien die Herst. von nitriertem Toluol. Es werden zunächst die einzelnen Nitrotoluole besprochen und die wichtigsten Verff. zu ihrer Herst. mit besonderer Berücksichtigung der Trinitrotoluole. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. Von größter Wichtigkeit ist die Entfernung von in W. l. Prodd. aus den nitrierten Verbb. Dieses gelingt am besten beim Mononitrotoluol, dessen 3 Isomeren zwischen 218 u. 238° sd., während die in Frage kommenden Paraffin-KW-stoffe bei 110°, die ebenfalls entstehenden harzigen Prodd. über 300° sieden. Durch einfache Dest., am besten im Vakuum oder mit Dampf, ist demnach eine geeignete Reinigung der Mononitrotoluole gewährleistet. Olefine werden am besten durch Behandlung mit konz. H_2SO_4 entfernt. Die Nitrierung wird mit so viel Mischsäure ausgeführt, daß die B. von Dinitrotoluolen ausgeschlossen ist. Die wie oben angegeben gereinigten Mononitrotoluole werden bei 88° $^1/_2$ Stde. mit Mischsäure erhitzt [auf 50 g Nitrotoluol 107,6 g einer Mischung aus 1 Tl. HNO_3 (D. 1,5) und 2 Tln. H_2SO_4 (D. 1,84)]. Nach dem Abkühlen wird die überschüssige S. abgelassen u. das Rk.-Prod. mit W. gewaschen. Es resultiert ein genügend reines Trinitrotoluol (2,4,6) mit einem F. von 75°. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **7**. 1014—19. Dez. [10/10.] 1915. Chem. Sektion d. Petroleumabt. d. U. S. Bureau of Mines.) GRIMME.

W. F. Rittman, O. Byron und **G. Egloff**, *Thermale Reaktionen aromatischer Kohlenwasserstoffe in Dampfform.* Die Vff. haben den sogen. „CRACKING"-Prozeß auf aromatische KW-stoffe angewandt und die Rk.-Prodd. analysiert und dabei folgendes festgestellt: *Cymol* liefert Xylol, Toluol, Bzl., Naphthalin und Anthracen, *Xylol* Toluol, Bzl., Naphthalin u. Anthracen, *Toluol* Bzl., Naphthalin u. Anthracen, *Benzol* Naphthalin u. Anthracen, *Naphthalin* nur Anthracen, *Anthracen* keine wohldefinierten KW-stoffe, sondern Teer, Kohle und Gas. (Journ. of Ind and Engin. Chem. **7**. 1019—24. Dez. [8/9.] 1915. Chem. Sektion d. Petroleumabt. d. U. S. Bureau of Mines.) GRIMME.

W. F. Rittman und **T. J. Twomey**, *Gleichgewichtsverhältnisse der aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche bei der zersetzenden Destillation von Petroleum entstehen.* (Vgl. RITTMAN, BYRON und EGLOFF, vorst. Ref.) Durch exakte Verss. betreffend den Verlauf des „CRACKING"-Prozesses bei Petroleum wurde festgestellt: Toluol und Xylol entstehen stets nebeneinander, u. zwar letzteres in ca. der halben Ausbeute wie Toluol. Zur B. von Bzl. ist höhere Temp nötig. Die B. von Naphthalin beginnt, wenn die Toluol-Xylolbildung ihren Höhepunkt erreicht hat, ein Zeichen, daß Naphthalin ein Zers.-Prod. monocyclischer KW-stoffe ist. Anthracen entsteht bei höherer Temp. als Naphthalin. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **8**. 20—22.

Jan. [15/10.] 1915. Pittsburgh. Chem. Sektion d. Petroleumabt. des U. S. Bureau of Mines.) GRIMME.

H. Assel, *Über Zündmittel für das Sprengverfahren mittels flüssiger Luft.* Die Anwendung der bei anderen Sprengstoffen benutzten Zündmittel, Zündschnur, verschiedene Konstruktionen elektrischer Zünder, wie auch der Sprengkapseln hat ergeben, daß diese zum Teil für das Zünden von Sprengladungen fl. Luft nicht geeignet sind. Gut eignen sich solche Brückenglühzünder, bei denen als Zündsatz eine explosible Metallverb. benutzt wird, welche als Zündkopf die Platindrahtbrücke umgibt. Die Benutzung von Sprengkapseln ist nicht notwendig, bei ihrer Anwendung geht ein Hauptvorteil des Sprengverf. mittels fl. Luft verloren, die ungefährliche Entfernung eines etwaigen Versagers. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **11**. 58—59. Februar.) BLOCH.

B. Rassow, *Über russische Gewehrpatronen mit Explosivgeschossen.* Das Geschoß ist in Ansicht u. Querschnitt abgebildet. Es besteht aus einem Mantel aus Ni-Blech und einem Kern aus Weichblei. Dieser ist ausgehöhlt und enthält eine Sprengladung, auf der ein Schlagbolzen ruht, der beim Auftreffen des Geschosses den an der Spitze des Geschosses etwas über den Ni-Mantel herausragenden Zünder entzündet. Die gelbe Sprengladung besteht in der Hauptsache aus *pikrinsaurem Kalium;* außerdem enthält sie, wohl nur zum Zwecke des Stabilisierens des K-Pikrats, $MgCO_3$ und eine kleine Menge eines schwarzen, hochexplosiblen Stoffes, dessen chemische Art wegen der Geringfügigkeit der davon vorliegenden Menge nicht festgestellt werden konnte. Die Menge des K-Pikrats genügt völlig, um dem Geschosse eine starke explosive Wrkg. zu geben. (Ztschr. f. angew. Ch. **29**. 69. 29/2. [10/2.].) RÜHLE.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 291219 vom 28/6. 1907. [8/4. 1916].
(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 1/2. 1907 ist anerkannt.)

Maria Breker, Odenthal, Kr. Mülheim (Rhl.), *Brauverfahren.* Es wird die gewonnene Bierwürze mit wirksamer Malzpeptase, bezw. mit einer dieses oder ein anderes eiweißabbauendes Enzym in wirksamem Zustande enthaltenden Substanz unterhalb 65° zusammengebracht, um die Eiweißstoffe zu peptonisieren und damit Glutintrübung zu verhindern.

Kl. 6d. Nr. 291348 vom 12/7. 1914. [13/4. 1916].

Emil Weymar, Mühlhausen i. Th., *Verfahren zum Pasteurisieren von Flüssigkeiten, insbesondere von Bier, in Flaschen.* Der in den Pasteurisierraum eingeleitete Dampf saugt die mittels besonderer Rohre zugeleitete Luft des Raumes an und tritt mit ihr vermischt ein mit der Wirkung, daß durch diese Luft bei Beginn des Pasteurisierens eine Abkühlung des h. Dampfes eintritt, bis durch den wärmer werdenden Inhalt des Raumes auch das eintretende Gemisch von Dampf und Luft wärmer und die zum Pasteurisieren nötige Temp. erreicht wird.

Kl. 6d. Nr. 291349 vom 1/4. 1915. [11/4. 1916].

Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland, Berlin, *Verfahren zum Reifen von Spirituosen in Fässern.* Während des Lagerns werden die aufsteigenden

Dämpfe innerhalb oder außerhalb des Fasses mit als Katalysator wirkenden angekohlten Holzspänen oder Holzkohle in Berührung gebracht, ohne daß der Katalysator selbst mit Fl. in Berührung kommt.

Kl. 8m. **Nr. 291456** vom 26/4. 1914. [13/4. 1916].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung von echten Tönen auf der Wollfaser.* Man kann durch Behandeln der Wollfaser mit Dioxy-, bezw. Aminooxynaphthalinsulfosäuren und Kupfersalzen mit oder ohne Anwendung von anderen Metallsalzen wertvolle Töne, besonders Khakinuancen, erhalten. Die erzeugten Töne sind sehr lichtecht, echt gegen Wäsche und Walke. Die Faser ist gut durchgefärbt, und die Färbung reibecht. Man kann das Verf. auch unter Zusatz von anderen Salzen neben den Kupfersalzen ausführen und zweckmäßig auch oxydierende Stoffe, wie Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumperborat, der Flotte zusetzen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *1-Amino-8-naphthol-4-* und *-5-sulfosäure*, sowie von *2,8-Dioxynaphthalin-6-sulfosäure.*

Kl. 12i. **Nr. 290530** vom 16/8. 1914. [8/4. 1916].

Alexander van Baerle, Worms a. Rh., *Verfahren zur Herstellung gefällter amorpher Kieselsäure unter gleichzeitiger Gewinnung von schwefelsaurem oder schwefligsaurem Kalium oder Natrium.* Es werden Alkalisilicatlsgg. mit sauren Salzen organischer oder anorganischer SS., insbesondere mit Alkalibisulfat oder -bisulfit, versetzt. Die Ausfällung verläuft so langsam, daß eine reine *Kieselsäure* von guter Ab- und Adsorptionsfähigkeit erhalten wird.

Kl. 12i. **Nr. 291265** vom 30/6. 1914. [10/4. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 276344; C. **1914**. II. 445.)

Lucas Willem Damman, Zwolle, Niederl., *Verfahren zur Umwandlung von Steinsalz in voluminöses Konsumsalz*, dadurch gekennzeichnet, daß *Steinsalz* nach dem Feinmahlen mit einer Lsg. eines anderen hygroskopischen Salzes in W. oder einer anderen hygroskopischen Fl. angefeuchtet und gut vermischt wird. Um ein besonders leichtes, lockeres Salz zu erhalten, kann man auch noch Kohlenhydrate, z. B. Stärke, oder ähnliche Stoffe hinzusetzen, die eine weitere Volumvergrößerung des Salzes hervorrufen.

Kl. 12i. **Nr. 291417** vom 3/11. 1914. [15/4. 1916].

Werner Esch, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von Kaliumcarbonat* aus Kaliumsalzlsgg., Ammoniumcarbonat, bezw. dessen Komponenten Ammoniak und Kohlensäure u. Magnesiumsalzen. Die Umsetzung erfolgt in Ggw. solcher Mengen von geeigneten Magnesiumverbb., daß zusammen mit dem sekundären Magnesiumammoniumcarbonat sekundäres *Kaliummagnesiumcarbonat* abgeschieden wird, worauf diese Abscheidungen in bekannter Weise gespalten und auf *Kaliumcarbonat* weiterverbeitet werden.

Kl. 12p. **Nr. 291222** vom 10/6. 1914. [7/4. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 287802; C. **1915**. II. 1033.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von N-Alkylderivaten organischer Basen.* Nach dem Hauptpat. werden N-Methylderivate organischer Basen derart dargestellt, daß man primäre oder sekundäre Amine von mindestens 1 Mol. Formaldehyd für jede einzuführende Methylgruppe und, soweit die betreffenden Amine nicht gleichzeitig einen leicht oxydierbaren Substituenten, wie die Alkoholgruppe, im Mol. enthalten, in Ggw.

oxydierbarer organischer Verbb. auf höhere Tempp. erhitzt, wobei unter gleichzeitiger Methylierung der primären oder sekundären Aminogruppe die oxydable Gruppe oxydiert wird. Diese Rk. ist nicht nur im Falle der Methylierung mit Formaldehyd zu erreichen, sondern man kann jeden beliebigen *Alkyl-*, *Aralkyl-* oder *Arylrest* in die *Aminogruppe* einführen, wenn man statt Formaldehyd die entsprechenden anderen Aldehyde verwendet. Es können so z. B. *Acetaldehyd*, *Propionaldehyd*, *Benzaldehyd*, *Phenylacetaldehyd* zur Anwendung gelangen. Ebenso wie die intramolekulare Oxydation kann die Rk. auch bei Anwendung höherhomologer Aldehyde für intermolekulare Rkk. verwirklicht werden. So gelingt es z. B. durch Einw. von *Phenylacetaldehyd* auf *Dimethylamin* bei Ggw. von *Isopropylalkohol* in quantitativer Ausbeute *Dimethylphenyläthylamin* zu erhalten. — *Diacetonalkamin* (I.) gibt beim Erhitzen mit *Acetaldehyd* u. Salzsäure auf 115—120° *Diacetonäthylamin* (II.), basisches Öl von eigentümlichem Geruch, Kp_{15} 59—63°, farblos, sll. in den meisten Lösungsmitteln, verflüchtigt sich schnell an der Luft. — *Diacetonbenzylamin* aus dem *Di-*

I. $(CH_3)_2 \cdot C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$ II. $(CH_3)_2 \cdot C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ NH \cdot C_2H_5 \end{matrix}$

III. $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 \text{———} NH \end{matrix}$ IV. $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 \text{———} N(C_2H_5) \end{matrix}$

acetonalkamin (I.) durch Erhitzen mit *Benzaldehyd* in salzsaurer, alkoholischer Lsg. bei 110—115° unter Druck, basisch reagierendes Öl, $Kp._{15}$ 139—141°. — Aus salzsaurem *Dimethylamin* in alkoh. Lsg. entsteht beim Erhitzen mit *Phenylacetaldehyd* und *Isopropylalkohol* unter Druck auf 130° *Phenyläthyldimethylamin* (vgl. C. **1910**. I. 660 u. II. 197) neben *Aceton*. — *1-α-N-Äthylpyrrolidino-1-äthanon* (IV.) aus dem *α-Pyrrolidinäthan(1)ol* (III.) durch Erhitzen mit *Acetaldehyd* und konz. Salzsäure unter Druck auf 115—120°, stark basischer Körper, $Kp._{22}$ 65°, *Pikrat* F. 160°. Salzsaures *Piperidin* gibt beim Erhitzen mit *Acetaldehyd* u. *Isopropylalkohol* unter Druck auf 130° *N-Äthylpiperidin* (Kp. 128°, *Platinat* F. 202°) und *Aceton*.

Kl. 12q. Nr. 291317 vom 20/6. 1914. [12/4. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 269660; C. **1914**. I. 592.)

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Herstellung von in Wasser leicht mit fast neutraler Reaktion löslichen Derivaten kernsubstituierter Bismethylaminotetraminoarsenobenzole.* Man erhält beim Auflösen der *Kernsubstitutionsprodukte* des *Bismethylaminotetraminoarsenobenzols* in Wasser in Gegenwart von Bicarbonaten der Alkalien, bezw. des Ammoniums in W. ll. Derivate. Die wss. Lsgg. sind gelb bis braun gefärbt. Durch Einw. des Luftsauerstoffs tritt unter Dunkelfärbung Zers. ein. Die durch Zusatz von organischen Lösungsmitteln, z. B. A. zu den wss. Lsgg. erzeugten gelbbraunen bis braunen Ndd. sind vermutlich die entsprechenden *Carbaminate*. Die Lsgg. zeigen fast neutrale Rk., sind unter Luftabschluß unbegrenzte Zeit haltbar und eignen sich daher besonders zur therapeutischen Verwendung. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung des *2,2'-Dichlor-4,4'-bismethylamino-3,3',5,5'-tetramino-1,1'-arsenobenzols*, des *2,2',6,6'-Tetrachlor-4,4'-bismethylamino-3,3',5,5'-tetramino-1,1'-arsenobenzols*, des *2,2'-Dibrom-4,4'-bismethylamino-3,3',5,5'-tetramino-1,1'-arsenobenzols* u. des *2,2',4,4'-Tetramethylamino-3,3',5,5'-tetramino-1,1'-arsenobenzols*.

Das *2,2',6,6'-Tetrachlor-4,4'-bismethylamino-3,3',5,5'-tetramino-1,1'-arsenobenzol* (aus salzsaurer Lsg. durch Alkalien in gelben Flocken ausfallend, *Chlorhydrat* gelb, in W. l., *Sulfat* in W. unl.; beim Erhitzen Zers.) wird auf folgendem Wege erhalten: *2,6-Dichlor-1,4 diaminobenzol* wird zu *1-Amino-2,6-dichlor-1-acetylaminobenzol* acetyliert und die *1-Aminogruppe* gegen den *Arsensäurerest* ersetzt. Die so er-

haltene *4-Acetylamino-2,6-dichlorbenzol-1-arsinsäure* (unl. in k. W., ll. in h. W., A. und Alkalien, bei 250° noch nicht schm.) wird mit verd. Alkali zu *4-Amino-2,6-dichlorbenzol-1-arsinsäure* (F. 197°) verseift. Mit *Dimethylsulfat* methyliert, geht diese S. in die *4-Dimethylamino-2,6-dichlorbenzol-1-arsinsäure* (rötlich gefärbtes Pulver, unl. in verd. SS., k. W., Bzl. und Aceton, l. in Alkalien, in h. A. und in h. Essigsäure) über. Durch *Nitrierung* der S. erhält man *4-Methylnitramino-3,5-dinitro-2,6-dichlorbenzol-1-arsinsäure* (rotes Pulver, ll. in h. A., in Alkalien und Natriumacetatlsg., unl. in verd. Säuren, k. W. und Bzl., bei etwa 200° Zers.), die durch Reduktion in das *4,4'-Bismethylamino-3,3',5,5'-tetramino-2,2',6,6'-tetrachlor-1,1'-arsenobenzol* übergeführt wird. — Die Darst. des *2,2',4,4'-Tetramethylamino-3,3',5,5'-tetramino-1,1'-arsenobenzols* (*Chlorhydrat* gelbe Flocken) erfolgt durch Reduktion der *4-Methylnitramino-3,5-dinitro-2-methylaminobenzol-1-arsinsäure* (gelbes Pulver, l. in A., Aceton u. Eg, unl. in Chlf., Ä. und Bzl., beim Erhitzen verpuffend) mit Zinn und Salzsäure. Die *4-Methylnitramino-3,5-dinitro-2-methylaminobenzol-1-arsinsäure* wird durch Behandeln der *4-Methylnitramino-3,5-dinitro-2-chlorbenzol-1-arsinsäure* mit Methylaminlsg. erhalten.

Kl. 12q. Nr. 291457 vom 22/8. 1913. [13/4. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 262558; C. **1913**. II. 634.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung gerbender Stoffe.* Nach dem Verf. des Hauptpatents gelangt man zu gerbenden Stoffen derart, daß man *Phenole* oder *Phenolsulfosäuren* mit *Formaldehyd*, bezw. Formaldehyd entwickelnden Mitteln und Schwefelsäure, bezw. substituierten Schwefelsäuren in solchen Mengen, so lange u. unter derartig milden Bedingungen, insbesondere unter Vermeidung allzu lebhafter Wärmeentw., behandelt, daß ganz oder doch im wesentlichen in W. l. Kondensationsprodd. entstehen. Zu Prodd. von ganz ähnlichen Eigenschaften gelangt man, wenn man *Formaldehyd* oder *Formaldehyd* entwickelnde oder wie dieser wirkende Mittel statt auf die freien Sulfosäuren auf die *Salze von Oxysulfosäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe*, zweckmäßig unter Druck, in der Wärme zur Einw. bringt. Man erhält auf diese Weise Salze von in W. ll. amorphen, bezw. sirupösen, ganz oder fast farblosen SS., die in wss. Lsg. Leimlsg. fällen u. tierische Häute in ein brauchbares Leder verwandeln; die Alkalisalze dieser SS. sind in W. ll., geben mit Eisenchlorid Färbungen, kuppeln mit Diazoverbb., soweit sie noch unbesetzte o- oder p-Stellungen zum phenolischen Hydroxyl enthalten; sie fällen in neutraler Lsg. Leimlsg. nicht. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von gerbenden Stoffen aus den *Natriumsalzen* der *Phenolsulfosäure*, *Rohkresolsulfosäure*, *1-Oxynaphthalin-5-sulfosäure* einerseits und *Formaldehyd* andererseits.

Kl. 18b. Nr. 291401 vom 15/5. 1914. [15/4. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 290309; C. **1916**. I. 447.)

Heinrich König, Düsseldorf, *Verfahren zum Desoxydieren von Flußeisen, Stahl oder Kupfer durch Behandlung im flüssigen Zustande mit Gleichstrom*, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallbad außer dem Gleichstrom gemäß dem Hauptverf. einem zweiten als Lichtbogen wirkenden Gleichstrom zwecks Beheizung ausgesetzt wird.

Kl. 22h. Nr. 291299 vom 8/5. 1915. [11/4. 1916].
(Zus.-Pat. zu Nr. 290544; C. **1916**. I. 594.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Lacke aus Polymerisationsprodukten organischer Vinylester.* Es werden als Lösungsmittel Ketone, Nitro-KW-stoffe oder Aldehyde für sich allein oder im Gemisch mit anderen

Lösungs-, Verdünnungs- oder Quellmitteln verwendet. Diese Lösungsmittel haben ein viel größeres Lösungsvermögen für die polymerisierten organischen Vinylester, z. B. *Vinylacetat* oder *Vinylchloracetat*, als die nach dem Hauptpatent verwendeten Ester und gechlorten KW-stoffe.

Kl. 30h. Nr. 291405 vom 8/7. 1914. [15/4. 1916].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Überführung von Bakterienpräparaten in dauernd haltbare, zur Herstellung von gebrauchsfertigen Injektionsflüssigkeiten geeignete Trockenpräparate*, dadurch gekennzeichnet, daß man derartige, im besonderen glycerinhaltige Präparate mit entwässertem Natriumtetraborat vermengt.

Kl. 31c. Nr. 289591 vom 19/10. 1913. [8/4. 1916].

Theodor Goos, Kiel-Hassee, *Formmasse aus Lehm, Graphit, Schamotte, Sand und dergl. mit Dünger als Zusatz.* Der in Schlachthäusern abfallende Kuhpanzendung macht den Formsand besonders porös.

Kl. 48b. Nr. 291410 vom 14/8. 1914. [17/4. 1916].

Willy Kuhn, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zum Überziehen von metallischen Gegenständen mit Metallen mittels Behandlung mit Metallstaub mit oder ohne Beimischungen in der Hitze.* Es werden sowohl der Metallstaub als auch die Gegenstände einem Behälter kontinuierlich zugeführt und ihm kontinuierlich entnommen.

Kl. 48d. Nr. 291393 vom 30/5. 1914. [15/4. 1916].

Gustav Grüber, Iserlohn, *Verfahren und Einrichtung zum Beizen von Metallgegenständen.* Es gehen sowohl der Beizvorgang als auch die Reinigung der gebeizten Teile ganz selbsttätig in einer vollständig geschlossenen Kammer vor sich, der die zu beizenden Teile von außen trocken übergeben und der sie, abgespült und säurefrei, außen wieder entnommen werden.

Kl. 55b. Nr. 291379 vom 15/5. 1914. [15/4. 1916].

(Die Priorität der norwegischen Anm. vom 4/5. 1914 ist beansprucht.)

Sigvard Fredrik Lagermarck und **William Sverdrup**, Bön (Eidsvold), Norwegen, *Verfahren zum Unschädlichmachen des Harzes der für die Papierfabrikation bestimmten Holzcellulose mit Hilfe eines Füllstoffes, wie Talkum, Kaolin, Schwerspat o. dgl.* Der Füllstoff wird der Cellulose erst dann zugesetzt, wenn diese den Kocher verlassen hat und abgelaugt und ausgewaschen ist, aber zweckmäßig ehe das Verdünnungswasser zugesetzt wird.

Bibliographie.

Angersbach, A. L., Das Relativitätsprinzip in elementarer Behandlung. Weilburg 1915. 4. 9 SS.

Dolch, M., Zur Stickstofffrage. Wien 1916. 8. Mark 1,50.

Fahrion, W., Neuere Gerbemethoden und Gerbetheorien. Braunschweig 1915. 8. V u. 145 SS. Mark 4.

Hägglund, E., Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol. Braunschweig 1915. 8. 56 SS. Mark 2.

Sheppard, S. E., Lehrbuch der Photochemie. Deutsch von **M. Iklé**. Leipzig 1916. gr. 8. VIII u. 504 SS. mit 47 Figuren. Mark 16.

Schluß der Redaktion: den 24. April 1916.