

Chemisches Zentralblatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,
herausgegeben
von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Prof. Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. E. Förster.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter: Dr. E. ALZBELD in Leipzig. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Tirschenreuth i. Bayern. — Dr. P. BORINSKI in Berlin. — Dr. G. BUGGE in Konstanz (Bodensee). — Dr. H. BUSCH in Frankfurt a. M. — Prof. Dr. A. BYX in Charlottenburg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Prof. Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. W. M. FISCHER in Riga. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. E. FRÖLICH in Riga. — Dr. C. GRIMME in Hamburg. — Dr. E. GEOSCHUFF in Berlin. — Dr. M. GUGGENHEIM in Grenzach (i. Baden). — Dr. J. HELLE in New York. — Dr. K. HENLE in Rudolstadt. — Dr. F. HÖHN in Berlin. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. ELISE JUNG in Lichterfelde b. Berlin. — Dr. M. KEMPE in Berlin-Wilmersdorf. — Reg.-Rat Dr. MAI in Berlin. — Prof. Dr. J. MEYER in Berlin. — Dr. M. PELÜCKE in Nowawes bei Potsdam. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Dr. O. RIESSER in Frankfurt a. M. — Prof. Dr. P. RONA in Berlin. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Bentheim (Hannover). — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. H. SCHÖNFELD in Berlin-Wilmersdorf. — Prof. Dr. L. SPIEGEL in Charlottenburg. — Dr. H. STEINHOBT in Aussig. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Schierstein a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublin.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

89. Jahrgang (5. Folge. 22. Jahrgang) 1918. I.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 40 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Piccard (A.), Hypothese der Existenz eines dritten einfachen radioaktiven Körpers in der Plejade des Uraus 153.
Scheringa (K.), Hypothese von Prout und das periodische System 153.
Hill (A. E.), Inkonzanz d. Löslichkeitsprod. 153.
Le Bas (G.), Atomvolumina beim absoluten Nullpunkt 154. — Molekularrefractionen gewisser Elemente u. einfacher Verb. 155.
Tinker (F.), Kolloidale Membran: Ihre Eigenschaften und ihre Funktion im osmot. System 154.
Kruyt (H. R.) u. Spek (J. van der), Mechanismus des Ausflockungsprozesses 154.
Richards (T. W.) und Richter (H. W.), Fehlen der therm. Hysteresis im Kupfer-

Konstantan-Thermoelement zwischen 30 u. 100° 155.

Washburn (E. W.) und Parker (K.), Messung der elektrolyt. Leitfähigkeit. Telephonempfänger als Anzeigeelement beim Arbeiten mit der Wechselstrombrücke 155.
Prins (H. J.), Geschichte der Katalyse 155.

Anorganische Chemie.

Hart (E.), Darst. von SO₂ 156.
Merrill (P. W.), Wellenlängen der stärkeren Linien im Heliumspektrum 156.
Weinland (R. E.) und Gruhl (P.), Verb. der arsenigen Säure mit Jodiden mehrwertiger Metalle 156.
Smith (G. Mc P.) u. Ball (T. R.), Heterogene Gleichgewichte zwischen wss. u. metall.



Lsgg. Umsetzung zwischen gemischten Salzlösungen u. flüss. Amalgamen u. a. 157.
 Stock (A.) und Somieski (C.), Siliciumwasserstoff. Bromierung des Monosilans, SiH_4 . Über SiH_3Br und SiH_2Br_2 158.
 Stock (A.), Somieski (C.) u. Wintgen (R.), Siliciumwasserstoffe. Disiloxan, $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$; zur Kenntnis des Tetrachlormonosilans, SiCl_4 , u. des Hexachlordisiloxans, $(\text{SiCl}_2)_2\text{O}$ 160. — Oxomonosilan, SiH_2O , (Prosiloxan) 162.
 Stock (A.), Zur Nomenklatur der Siliciumverb. 163.
 Balarew (D.), Hydrat eines Salzes, welches sich aus dem Lösungswasser bei Erhöhung der Temp. abscheidet 163.
 Kolthoff (I. M.), Dissoziationskonstante von Quecksilberhydroxyd 163.
 Jaeger (F. M.), Über Pasteurs Prinzip betreffend den Zusammenhang zwischen molekularer und kristallinom. Dissymmetrie. Racem. u. optisch-aktive Komplexsalze des dreiwertigen Rhodiums 164. — Racem. u. optisch-aktive Komplexsalze der Rhodiumoxalsäure 165.
 Jaeger (F. M.) u. Mees (R. T. A.), Komplexsalze der Ferrimalonsäure 167.
 Jaeger (F. M.) u. Kahn (J.), Über einige isomere komplexe Cis- und Transdiäthylendiaminsalze des Kobalts und über das Triäthylendiaminzinkchlorid 167.

Organische Chemie.

Prins (H. J.), Condensation von ausschließl. offen ungesättigten Systemen 168.
 Jorissen (W. P.), Molekularassoziation bei Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoffverb. abgeleitet aus dem Kp. und dem Molekulargewicht bei der Siedetemperatur 170. — „Dichtigkeitszahlen“ von Groshans 170.
 Kauffmann (H.), Sättigungszustand von Chromophoren 170.
 Gutmann (A.), Einw. von Arsenit- und Cyanidsulfid auf Unterchlorigsäureester 170.
 Evans (P. N.) und Albertson (J. M.), Die Äthylschwefelsäurereaktion 170.
 Grüttner (G.) und Krause (Erich), Kernhalogenierte Siliciumkohlenwasserstoffe und ihre Anwendung zu Synthesen 171. — Einige gemischte Zinntetraalkyle und Trialkylzinnhalogenide 173.
 Grüttner (G.), Hexaalkyldistanane, ein Beitrag zur Atomverkettung des Zinns 175.
 Krause (Erich), Einfache Cadmiumdialkyle 176.
 Jones (L. W.) und Werner (L. F.), Aliphat. Hydroxylammoniumsalze und Hydroxamsäuren mit Halogensubstituenten 178.
 Taylor (H. S.) und Close (H. W.), Katalytischer Einfluß von Säuren bei der Lactonbildung. Valerolacton 179.
 Curtius (T.), Jansen (J.), Colosser (R.), Donselt (W.) und Kyriacou (N. C.), Besondere Rkk. bei der Umlagerung der Carbonsäureazide 179.
 Jaeger (F. M.), Zwei kristallisierte isomere d-Fructosepentaacetate 183.

Hudson (C. S.), Beziehung zwischen der chem. Konstitution und dem opt. Drehungsvermögen der Phenylhydrazide von gewissen Säuren der Zuckergruppe 183.
 Hudson (C. S.) und Sawyer (H. L.), Darst. von reiner kristallin. Mannose u. über ihre Mutarotation 184
 Lifschitz (J.) und Kritzman (L.), Farb-isomerie und Salzbildung bei Imidoviolursäuren 185.
 Datta (R. L.) und Chatterjee (N. R.), Halogenierung. Direkte Jodierung von KW-stoffe mittels J und HNO_3 188.
 Datta (R. L.) und Prosad (N.), Jodierung mittels Jodstickstoff oder mittels Jod in Ggw. von NH_3 188.
 Franzen (H.), Wegrzyn (H.) und Kritschewsky (M.), Über Bromide Schiffischer Basen 189.
 Kolthoff (I. M.), Entmischung im System Anilin-Wasser-Glycerin 190.
 Dimroth (O.), Leichtlin (H.) u. Friedemann (O.), Über den Mechanismus der Kupplungsreaktion 191.
 Schrader (E.), Über Hydrazide und Azide von Sulfo-carbonsäuren. Umlagerung des o-Sulfamidobenzoylazids 194.
 Kauffmann (H.), Über die Fluoreszenz von Cyanverb. 195.
 Gruse (W. A.) und Aeree (S. F.), Die Rkk. von Ionen und Molekeln der Säuren, Basen und Salze; Inversion von Menthon durch Na-, K- und Lithiumäthylat 197.
 Semmler (F. W.), Jonas (K. G.) und Roemisch (P.), Unters. des Ammoniakgummiöles und synthet. Verss. zur Aufklärung seiner Bestandteile 197.
 Semmler (F. W.), Jonas (K. G.) und Oelsner (K.), Synthet. Verss. in der monocycl. Sesquiterpenreihe 198.
 Grüttner (G.), Krause (Erich) u. Wiernik (M.), Neue heterocyclische Systeme. Diäthylcyclopentamethylenzinn, Dimethylcyclopentamethylenzinn und ihre Spaltungsprod. 199.
 Dheré (C.), Baudoux (L.), Schneider (A.) u. Koller (P.), Krystallisation des sauren Hämochromogens 201.
 Hartridge (H.), Herst. starker Lsgg. von Hämoglobin und von Farbenfiltern aus Hämoglobinverb. 202.
 Auwers (K. v.), Über Phenylhydrazone, Semicarbazone und Anile 203.
 Mathews (J. H.), Krause (E. L.) u. Bohannon (L. Van), Zur Thermochemie des Pyridins 207.
 Freund (M.) und Speyer (E.), Über das Thebain 207.
 Emde (H.), Bau und Raumformel der Chinasäure 208.

Physiologische Chemie.

Boutwell (P. W.), Phytinsäure des Weizenkerns und einige ihrer Salze 208.
 Gadamer (J.), Über das Wachs einer wilden Biene Südbrasilens 208.

Mirande (M.), Über das Metachromatin und das Chondrom bei Chara 209.
 Coupin (H.), Über die saure Ausscheidung der Wurzeln 209.
 Kastle (J. H.) und Buckner (G. D.), Beweis der Tätigkeit von Oxydasen innerhalb der wachsenden Pflanze 210.
 Küster (E.), Ursachen und Symptome der Unterernährung bei den Pflanzen 210.
 Heard (W. N.), Das Ca und P des Blutes und eine Annahme über die Natur des Gerinnungsvorgangs 210.
 Weil (E.) und Felix (A.), Über das Wesen der Fleckfieberagglutination 211.
 Kopaczewski (W.), Über das Gift der Muräne 211. — Über das Serum der Muräne. Giftigkeit und physikal. Eigenschaften des Serums 211.
 Klose (F.), Toxin- und Antitoxinverss. mit einem zur Gruppe der Gasödembacillen gehörenden Anaeroben 212.
 Halliburton (W. D.) und Drummond (J. C.), Nährwert von Margarinen und Butterersatzmitteln in Beziehung zu ihrem Gehalt an der fettlöslichen akzessorischen Wachstumssubstanz 212.
 Boer (S. de), Einfluß der Atmung auf den Austausch von SO_4 zwischen Blutkörpern und Plasma und seine Wrkg. auf die Ausscheidung von SO_4 212.
 Milroy (T. H.), Der die Rk. regelnde Mechanismus vor und nach Blutverlust 213.
 Löwenstein (E.) und Neuschloss (S.), Unterss. über die Chininausscheidung im menschlichen Harn 213.
 Löwenstein (E.) und Kosian (W.), Experimentelle Unterss. über die Chininausscheidung im Harn 213.
 Pigorini (L.), Zum Studium der physiolog. Lsg. für die Gewebe von Bombyx mori und der Funktion des pulsierenden Gefäßes 214.
 Friedberger (E.) und Joachimoglu (G.), Über die vermeintliche Anaphylatoxinbildung aus Stärke 214.
 Oppenheim (M.), Anaphylakt. Anfall nach Milchinjektion 215.
 Mc Cartney (E.) u. Ransom (F.), Natriumcitrat und die Wrkg. gewisser Drogen auf das Froeschherz 215.
 Giemsa (G.) und Halberkann (J.), Verh. des Chinins im menschlichen Organismus 215.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Ströszner (E.), Über die Regenerierung von Nährböden 216.
 Herwerden (M. A. van), Über das Volutin und seine chem. Zus. 216.
 Richet (H.) und Cardot (H.), Regelmäßige und unregelmäßige Antiseptica 216.
 Bokorny (T.), Über die Trockensubstanzvermehrung der Hefe ohne Lüftung 217. — Dünnschicht und Hefenvermehrung. Wissenschaftliche Grundlagen zu diesem Thema 217.
 Hansen (E. C.), Über den Kreislauf der

Hefenarten in der Natur 217. — Über der Oberfläche des Bodens gelegene Herde der Alkoholhefen 217. — Ober- und Unterhefe. Über Variation u. Erblichkeit 217. 218. — Tötende Wrkg. des Äthylalkohols auf Bakterien und Hefen 218. — Grundlinien zur Systematik der Saccharomyeeten 218.
 Salus (G.), Zur Paraglutination 218.
 Pfenninger (W.), Beeinflussung der Agglutininproduktion 218.
 Feldmann (I.), Über choleraähnliche Vibrionen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Mutationsvorgänge 219.
 Schmitz (K. E. F.), Ein neuer Typus aus der Gruppe der Ruhrbacillen als Erreger einer größeren Epidemie 219.
 Nicolle, Raphael (A.) und Debains (E.), Über den Eberthsen Bacillus und die Paratyphusbacillen: Allgemeine Merkmale von 70 Stämmen. Agglutination von 54 Stämmen in Ggw. von 54 Seren immunisierter Kaninchen. Agglutination von 70 Stämmen in Ggw. von Seren immunisierter Pferde 219. 220.
 Verzár (F.), Über spontane agglutinierende Typhusbacillen 222.
 Smit (J.), Kapselbildung bei Dextranlactokokken 222.
 Zironi (A.), Biochem. Aktivität der agglutinierten Bakterien 222.
 Friedemann (U.), Über das Bacterium tumefaciens 223.
 Gaethgens (W.), Unterss. über die Erreger des Gasbrandes und des malignen Ödems 223.
 Müller-Thurgau (H.) und Osterwalder (A.), Zur Kenntnis der Mannitbakterien im Wein 224.
 Will (H.), Über das Vork. von lebens- und vermehrungsfähigen Zellen in alten Kulturen von Sproßpilzen 224.
 Kossowicz (A.), Bakterien der Fleischkonserven-Bombage 225.
 Blöch (M.), Unterss. über die Zoogloea ramigera auf Grund von Reinkulturen 225.
 Trommsdorff (R.) und Hofer, Über die Wachstumsbedingungen der Abwasserpilze Leptomitium und Sphaerotilus 226.
 Zeissler (J.), Reinzüchtung pathogen. Anaerobier (Fränkelscher Gasbacillus, Bacillus des malignen Ödems) 226.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Adam (A.), Desinfektion von Obst und Gemüse mittels Desazon 226.
 Bindseil, Haltbarkeit der Typhusbacillen an Nahrungs- und Genußmitteln 227.
 Stooff (H.), Verwendung von kalifeldungen- u. kochsalzhaltigen Trinkwasser zur Kaffee- und Teebereitung 227.

Medizinische Chemie.

Jacobitz (E.), Über Fleckfieber u. über die Weil-Felixsche Rk. 228.
 Wischo (F.) und Freiburger (F.), Haltbar-

- keit der Dakinschen Natriumhypoehloritlösung 228.
- Schottelius (M.), Betalysol und Kresotinkreol 228.
- Sachs (T.), Über eine gleichmäßige, stets gebrauchsfertige Salicylquecksilberemulsion (Hg Olinal) 228.
- Lissauer (M.), Zur Frage des Salvarsantodes 228.
- Pijper (A.), Ein Fall von Nocardiasis 229.
- Uhlenhuth (P.) und Kuhn (P.), Übertragung der Weilschen Krankheit durch die Stallfliege (*Stomoxys calcitrans*) 229.
- Cazin und Krongold (S.), Benutzung des Eau de Javel des Handels bei der Behandlung infizierter Wunden 229.
- Löwenstein (E.), Wrkr. des Chinins auf die Halbmondformen der Malaria 229.
- Manninger (R.), Komplementbindungsvers. bei Schafpocken 230.
- Weleminsky (F.), Behandlung von Psoriasis mit Tuberkulomucin 230.
- Arzt (L.), Vers. einer Salvarsantherapie der menschlichen Wut 230.
- Heidenheim, Serumbehandlung bei Icterus infectiosus 230.
- Bieling (R.), Über die Wrkg. des Isoctylhydrocupreins (Vu in) auf die Gasbrandgifte 230.

Pharmazeutische Chemie.

- Eder (R.), Über Arzneimittelsynthese 230.
- Frerichs (G.), Mannheim (F.) und Rick (F.), Besprechung des Deutschen Arzneibuches. 5. Ausgabe 231.
- Stephan (A.), Über Boluphen 231.
- Jodfortan 231.
- Leitner (P.), Über Theazylon, ein neues Diureticum Theazylon 231.
- Rapp, Haltbarkeit von Digitalispräparaten des Handels 231.
- Pabst, Über Tinctura Jodi 232.

Agrikulturchemie.

- Weis (A.), Über Lagerung und Selbsterwärmung der Maiskeime 232. — Über den Ölgehalt der Maiskeime 232.
- Bahr (L.), Zehnjährige Erfahrungen mit „Ratin“ 232.
- Rodt (V.), Eisenbisulfidbildung im Boden 233.
- Gerlach (M.), Die Behandlung der Jauche 233.
- Strell (M.), Verwertbarkeit von Abwässerklärschlamm als Düngemittel 233.
- Saillard (E.), Samen der Zucker üben 233.

Mineralogische und geologische Chemie.

- Lacroix (A.), Zus. der Opbite in den Pyrenäen und die Arten ihrer Umwandlung 234. — Peridotite der Pyrenäen und die anderen sie begleitenden feldspatfreien Intrusivgesteine 234.
- Boeke (H. E.), Best. der Temp. geolog. Vorgänge 234.
- Doelter (C.), Über einige Erzlagerstätten Serbiens 235.

- Mixer (W. G.) und Haigh (F. L.), Penfelfsche Probe für Kohlenstoff 235.
- Sörensen (S. P. L.) und Palitzsch (S.), Messung der Wasserstoffionkonzentration des Meerwassers 235. — Über einen neuen Indicator, α -Naphtholphthalein, mit Umschlag in der Nähe des Neutralpunktes 236.
- Nelson (B. E.), Direkte mikroskopische Zählung von Bakterien des Wassers 235.
- Horn (M.), Best. der Härte, des Kalks und der Magnesia salz eicher Wässer 235.
- Tribondeau (L.), Einige Farbstoffe und Färbeprozesse 236.
- Ferguson (J. B.), Jodometr. Best. von SO_2 und den Sulfiten 237.
- Bers (G. H. C. van), Best. von Ammoniakstickstoff mit Formaldehyd 238.
- Swanson (C. O.) u. Tague (E. L.), Stickstoff in Aminoform, durch Formoltitrierung bestimmt, in Beziehung zu einigen anderen Faktoren der Wertbest. im Weizenmehl 238.
- Spaeth (E.), Vergiftung mit Kieselfluorwasserstoffsäure und über den Nachw. dieser in Leichenteilen 238.
- Harned (H. S.) Titration einig. zweiwertig Metallsulfate nach d. Leitfähigkeitsmethode 239.
- Koppel (J.), Spezifische Reagenzien der analyt. Chemie 239.
- Kunz-Krause (H.), Best. des Schmelzpunktes von Paraffin 239.
- Steenbergen (H. D.), Salicylsäurebest. in Nahrungsmitteln 239.
- Weber (K.), Unters. von Harnsedimenten mittels des Tuscheverfahrens 240.
- Posner (C.), Unters. von Harnsedimenten mittels des Tuscheverf. 240.
- Heiduschka (A.) u. Faul (M.), Quantitative Best. des Morphins und über die Löslichkeit des Morphins in Ammoniak 240. — Mekonsäure und ihr Verh. bei der Best. des Morphins im Opium 242.
- Kindborg (E.), Zur Technik des Gono kokkennachweises 243.
- Michaelis (L.), Über kombinierte Eiweiß-Säureagglutination 243.
- Hirsch (S.), Über den Ausfall der Wassermanschen Rk. bei Malaria 243.
- Wasicky (R.), Ersatz von Radix Ratanhiae durch einheimische Gerbstoffdrogen u. die biolog. Bewertung der adstringierenden Wirkung 243.
- Taege (K.), Quantitativer Wassermann 244.
- Wolf (G.), Über Ätiologie der Weil-Felixschen Rk. 244.
- Salomon (H.) u. Charnass (D.), Über die Differentialdiagnos. zwischen Ulcus, Carcinom und Perniciosa auf Grund der Urobilinogenausscheidung im Stuhle 244.
- Aldershoff (H.), Kontrolle eines Antityphusimpfstoffs 245.
- Cope (W. C.) u. Barab (J.), „Nitron“ als gravimetr. Reagens für die Analyse von in Sprengstoffen benutzten Substanzen 245.

Technische Chemie

- Thumm (K.), Kolkwitz (R.) und Schiemenz (P.), Unters. im Bereiche des Flutkanals der Unstrut in der Zeit vom 3. bis 8. Juli 1915 245. — Über das Schicksal der Zuckerfabrikabwässer in Wipper und Unstrut 245.
- Marsson (M.) und Weldert (R.), Abwässer der Ammoniakgewinnung aus Koksogengasen 246.
- Johannsen (O.), Anfänge des Hüttenwesens — in den nordischen Ländern 246.
- Goerens (P.), Über das Gefüge ristelliger Schienen 246.
- Simmersbach (O.), Herst. von Ferromangan im Hochofen 246.
- Biggar (E. B.), Nickel. Canadas Anteil an der Weltproduktion 247.
- Kühl (H.), Mineralfett enthaltende „Handseifen“ 247.
- Micksch (K.), Cumaronharz 247.

Patente.

- Krohmer (F.) u. Schätzle (A.), Zur Nachbildung von Modellen usw. geeigneter Lederersatzstoffe 247*.
- Beck (P.), Entfernen von Gasen aus Gasgemischen 247*.
- Sarason (L.), Stabilisierung von Dispersoiden 247*.
- Wiesmann (B.), Fluorsalze 247*.
- North Kommandit-Gesellschaft, Siliciumcarbid im elektrischen Ofen 248*.
- Teisler (E.), Herst. von Flußsäure aus Bisulfat und Flußspat 248*.
- Norsk-Hydro-Elektrisk Kvaestof-aktieselskab, Verarbeitung verd. nitroser Gase auf Ammoniumnitrat 248*.
- Still (C.), Verarbeitung von Gaswasser auf verdichtetes Ammoniakwasser 249*.
- Siemens & Halske, Regenerierung von Zinnchloridlösungen 249*.

- Krause (G. A.), Sehr fein verteiltes Zinn-oxyd aus Stannatlaugen 249*.
- Gesellschaft für angewandte Photographie, Metallabscheidungsverf. und -vorrichtung 249*.
- Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Salz der Fructosediphosphorsäure 249*.
- Bauer (H.), Technisch reine Naphthensäuren 250*.
- Chemische Werke Grenzach Akt.-Ges., Am Stickstoff entmethylierte Derivate von Alkaloiden der Cocain- und Atropin-Gruppe, ihre Derivv. und Salze 250*.
- Bernard (Albert), Nachfolger Einhorn-Apotheke, In Wasser l. Derivv. des Succinimidquecksilbers 250*.
- Cassella (L.) & Co., Nachchromierbare Farbstoffe der Triphenylmethanreihe 250*.
- Nathó (F.), Imprägnierungsmasse für Leder, Gewebestoffe usw. 251*.
- Kirchbachsche Werke, Schmiermittelersatz 251*.
- Aktiebolaget Lux, Herstellung einer Lösung von Acetylen in Spiritus 251*.
- Vereinigte Cöln-Rottweiler Pulverfabriken, Gewinnung der in den Blättern der Palmen, in Hanf, Flachs, Jute, Sisal, Ramie u. a. enthaltenen Zellstoffasern 251*.
- Harburger chemische Werke Schön & Co. und Daitz (W.), Radiermittel 251*.
- Berglund (E. S.), Gewinnung von Zink 252*.
- Fürstenhaupt (F.), Verf. zum Schärfen von Feilen auf chem. Wege 252*.
- Laessig (H.), Entkeimung von Milch und anderen eiweißhaltigen Flüssigkeiten 252*.
- Deutsches Nahrungsmittelwerk Eichloff, Speisewürze aus Magermilch 252*.
- Wolf (A.), Spritzmetallüberzüge aus Eisen etc. 252*.
- Maschinenfabrik Petry & Hecking, Erbbrennen von langsam bindendem Stuckgips 252*.

Namenregister.

- | | | | |
|---|-------------------------------------|--|---|
| Acrée, S. F. 197. | Bieling, R. 230. | Close, H. W. 179. | Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 249. |
| Adam, A. 226. | Biggar, E. B. 247. | Colosser, R. 180. | |
| Aktiebolaget Lux 251. | Bindseil 227. | Coope, W. C. 245. | |
| Albertson, J. M. 170. | Blöch, M. 225. | Coupin, H. 209. | Faul, M. 240. 242. |
| Aldershoff, H. 245. | Boeke, H. E. 231. | Curtius, T. 179. | Feldmann, I. 219. |
| Arzt, L. 230. | Boer, S. de 212. | Daitz, W. 251. | Felix, A. 211. |
| Auwers, K. v. 203. | Bohnson, Van L. 207. | Datta, R. L. 188. | Ferguson, J. B. 237. |
| Bahr, L. 232. | Bokorny, T. 217. | Debains, E. 219. 220. | Franzen, H. 189. |
| Balarew, D. 163. | Boutwell, P. W. 208. | Deutsches Nahrungsmittelwerk Eichloff 252. | Freiberger, F. 228. |
| Ball, T. R. 157. | Buckner, G. D. 210. | Dhéré, C. 201. | Frierichs, G. 231. |
| Barap, J. 245. | Cardot, H. 216. | Dimroth, O. 190. | Freund, M. 207. |
| Bandoux, L. 201. | Mc Cartney, E. 215. | Doelter, C. 235. | Friedberger, E. 214. |
| Bauer, H. 250. | Cassella, L. & Co. 250. | Donselt, W. 181. | Friedemann, O. 191. |
| Beck, P. 247. | Cazin 229. | Drummond, J. C. 212. | Friedemann, U. 223. |
| Berglund, E. S. 252. | Charnass, D. 244. | Edr, R. 230. | Fürstenhaupt, F. 256. |
| Bernard (Albert) Nachf. Einhorn-Apoth. 250. | Chatterjee, W. R. 188. | Emde, H. 208. | Gadamer, J. 208. |
| Bers, G. H. C. van 238. | Chem. Werke Grenzach Akt.-Ges. 250. | Evans, P. N. 170. | Gächters, W. 223. |
| | | | Gerlach, M. 233. |

- Ges. f. angew. Photo-
graphie 249.
Giemsas, G. 215.
Goereus, P. 246.
Grüttner, G. 171. 173.
175. 199.
Gruhl, P. 156.
Gruse, W. A. 197.
Gutmann, A. 170.
Harned, H. S. 239.
Haigh, F. L. 235.
Halberkann, J. 215.
Halliburton, W. D. 212.
Hansen, E. C. 217.
218.
Harburg. chem. Werke
Schön & Co. 251.
Harned, H. S. 239.
Hart, E. 156.
Hartridge, H. 202.
Heard, W. N. 210.
Heidenheim 230.
Heiduschka, A. 240.
242.
Herwerden, M. A. van
216.
Hill, A. E. 153.
Hinderer, R. 208.
Hirsch, S. 243.
Hofer 226.
Horn, M. 235.
Hudson, C. S. 183. 184.
Jacobitz, E. 228.
Jaeger, F. M. 164.
165. 167. 183.
Jansen, T. 179.
Jeutter, A. 195.
Joachimoglu, G. 214.
Johannsen, O. 246.
Jonas, K. G. 197. 198.
Jones, L. W. 178.
Jorissen, W. P. 170.
Kahn, J. 167.
Kastle, J. H. 210.
Kauffmann, H. 170.
195.
Kindborg, E. 243.
Kirchbachsche Werke
251.
Klose, F. 212.
Kolkwitz, R. 245.
Koltthoff, I. M. 163.
190.
Kopaczewski, W. 211.
Koppel, J. 239.
Kosian, W. 213.
Kossowicz, A. 225.
Krause, E. 171. 173.
176. 199.
Krause, E. L. 207.
Krause, G. A. 249.
Kritschewsky, M. 189.
Kritzmann, L. 185.
Krohmer, F. 247.
Krongold, S. 229.
Kruyt, H. R. 154.
Kühl, H. 247.
Kuhn, P. 229.
Küster, E. 210.
Kunz-Krause, H. 239.
Kyriacou, N. C. 182.
Lacroix, A. 234.
Laessig, H. 232.
Le Bas, G. 154. 155.
Leichtlin, H. 191.
Leitner, P. 231.
Lifschitz, J. 185.
Lissauer, M. 228.
Löwenstein, E. 213.
229.
Lutz, L. 195.
Mannheim, E. 231.
Manninger, R. 230.
Marsson, M. 246.
Maschinenfabrik Petry
& Hecking 252.
Mathews, J. H. 207.
Mees, R. T. A. 167.
Merrill, P. W. 156.
Michaelis, L. 243.
Milroy, T. H. 213.
Mirande, M. 209.
Mixter, W. G. 235.
Muksch, K. 247.
Müller-Thurgau, H.
224
Nathó, F. 251.
Nelson, B. E. 235.
Neuschloss, S. 213.
Nicolle 219. 220.
Norsk-Hydro-Elek-
trisk Kvaestofak-
tieselskab 248.
North Kommandit-Ge-
sellschaft 248.
Oelsner, K. 198.
Oppenheim, M. 215.
Osterwalder, A. 224.
Palitzsch, S. 235. 236.
Pabst 232.
Parker, K. 155.
Pfenninger, W. 218.
Piccard, A. 153.
Pigorini, L. 214.
Pijper, A. 229.
Posner, C. 240.
Prins, H. J. 155.
168.
P'rosad, N. 188.
Ransou, F. 215.
Raphael, A. 219. 220.
Rapp 231.
Richards, T. W. 155.
Richtet, C. 216.
Richter, H. W. 155.
Rick, F. 231.
Rott, V. 233.
Roensch, P. 197.
Sachs, T. 228.
Saillard, E. 233.
Salomon, H. 244.
Salus, G. 218.
Sarason, L. 247.
Sawyer, H. L. 184.
Schätzle, A. 247.
Scheringa, K. 153.
Schiemenz, P. 246.
Schmitz, K. E. F.
220.
Schneider, A. 201.
Schottelius, M. 228.
Schrader, E. 194.
Semmler, F. W. 197.
198.
Siemens & Halske
249.
Simmersbach, O. 246.
Smit, J. 222.
Smith, G. Mc. P. 156.
Sörensen, S. P. L. 235.
236.
Somieski, C. 158. 160.
162.
Spach, E. 238.
Spek, J. van der 154.
Speyer, E. 207.
Steenbergen, H. D. 239.
Stephan, A. 231.
Still, C. 249.
Stock, A. 158. 160.
162. 163.
Stoof, H. 228.
Strell, M. 233.
Strószner, E. 216.
Swanson, C. O. 238.
Taege, K. 244.
Tague, E. L. 238.
Taylor, H. S. 179.
Teisler, E. 248.
Thumm, K. 245.
Tinker, F. 154.
Tribondeau, I. 236.
Trommsdorff, R. 226.
Uhlenhuth, P. 229.
Vereinigte Cöln-Rott-
weil Pulverfabr. 251.
Verzár, F. 222.
Washburn, E. W. 155.
Wasicky, R. 243.
Weber, K. 241.
Wegrzyn, H. 189.
Weil, E. 211.
Weinland, R. F. 156.
Weis, A. 232.
Weldert, R. 246.
Weleminsky, F. 230.
Werner, L. F. 178.
Wiernik, M. 199.
Wiesmann, B. 247.
Will, H. 224.
Wintgen, R. 160. 162.
Wischo, F. 229.
Wolff, A. 252.
Wolff, G. 244.
Zeissler, J. 226.
Zironi, A. 222.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse:

17. Januar 1918.

- 4 f. 5. L. 4858. Kollodium-Überzug von Glührümpfen, Herstellung des —. Rudolf Langhans, Berlin. 20/11. 1917.
8 f. 5. G. 44344. Wasch- und Reinigungsmittel, Verfahren zur Herstellung von —. Gewerkschaft Sanssouci, Mittweida i. S. 25/8. 1916.
16. b. K. 64120. Düngemittel. Paul Kessler, Kleefeld. 15/5. 1917.
941 11. H. 71231. Vakuumpfäß. Christian Hinkel, Berlin. 8/11. 1916.
55 f. 13. K. 62694. Mit Blattmetall belegte Papiere, Verfahren zur Herstellung von —. Berthold Kaufmann, Nürnberg. 29/8. 1916.

Klasse:

21. Januar 1918.

- 12 e. 1. D. 33354. Vorrichtung zum Wiederlösen aus Flüssigkeiten, insbesondere Steinkohlenteer, ausgeschiedener Bestandteile. Dampfkessele- u. Gasometerfabrik A.-G., vorm. A. Wilke & Co., Braunschweig. 31/3. 1917.
21 b. 14. P. 35163. Brennstoffelementanoden, Verfahren zur periodischen Rückbildung von —. Dr. Michael Póány und Dr. Georg von Hevesy, Budapest. 22/9. 1916.
21 g. 20. G. 45053. Verhütung der Zersetzung von Metallen. Verfahren zur — insbesondere von metallenen Flüssigkeitsbehältern. Joh. Alb. Gaarz, Rüstingen. 31/3. 1917.

Chemisches Zentralblatt.

1918 Band I.

Nr. 5/6.

6. Februar.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Piccard, *Die Hypothese der Existenz eines dritten einfachen radioaktiven Körpers in der Plejade des Urans*. Bisher kennt man in der Uranplejade die beiden Isotopen U_I und U_{II} . Vf. nimmt in dieser Plejade noch ein drittes Element an, das er *Actinuran* (AcU) nennt u. folgendermaßen charakterisiert: Es gehört nicht zur Uran-Radiumfamilie, sondern bildet den Anfang der Actiniumfamilie. Es hat, ebenso wie U_I und Thorium, eine sehr lange Lebensdauer. Sein At.-Gew. ist größer als das des U_I , also größer als alle bekannten At.-Gew. Unter Aussendung eines α -Strahles wandelt sich das AcU -Atom um in das bisher unter dem Namen UY beschriebene Element, das beim weiteren Zerfall die Glieder der Actiniumfamilie erzeugt. Durch die Annahme der Existenz des AcU werden verschiedene bisher unaufgeklärte Widersprüche vermieden, u. a. der folgende: Erhöht man das At.-Gew. des Ra (226.0) um 12 Einheiten, entsprechend 3 α -Teilchen, so gelaugt man zu einem At.-Gew. 238,0 für das U_I ; alle Bestimmungen des At.-Gew. des Urans haben aber höhere Werte als 238,0 ergeben. Dies kann erklärt werden, wenn man dem U_I das At.-Gew. 238,0 und dem AcU ein höheres At.-Gew., z. B. 240, zuerkennt. Alles in der Natur vorkommende Uran wäre dann ein Gemisch von den drei Isotopen U_I , U_{II} und AcU . Das At.-Gew. des U_{II} (234,0) fällt analytisch nicht ins Gewicht, da die Menge des U_{II} nur 0,4% von der des U_I ausmacht; die Analyse würde also einen Mittelwert zwischen $U_I = 238,0$ u. $AcU \sim 240$ geben, der näher an 238 liegen würde, da U_I in größerer Menge anwesend ist als AcU . (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 44. 161—64. 15/9. 1917.) BUGGE.

K. Scheringa, *Über die Hypothese von Prout und das periodische System*. Nach Besprechung der Verss., um die Abweichungen der Atomgewichte der Elemente von der PROUTSchen Hypothese zu erklären, macht Vf. einen neuen; dieser besteht in der Annahme, daß der Wasserstoff nicht einheitlich ist, sondern aus zwei Isotopen von etwas verschiedenem Atomgewicht besteht. Die meisten Elemente sollen aus der leichteren Modifikation aufgebaut sein; hingegen Be, Mg, Si und Cl aus der schwereren. Bei den Atomen von höherem Gewicht sollen die beiden Isotopen des Wasserstoffs nebeneinander vorkommen können. (Chemisch Weekblad 14. 953 bis 955. 13/10. [Sept. 1916.] Alkmaar.) BYK.

Arthur E. Hill, *Die Inkonstanz des Löslichkeitsproduktes. II.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1186; C. 1910. II. 1793.) Vf. bestimmte die Löslichkeit von Salzen in Wasser (bei 25°) bei Zusatz gewisser Elektrolyte. Untersucht wurden: Silberbromat mit Essigsäure, Tetramethylammoniumjodid mit Kaliumhydroxyd und Ammoniumhydroxyd, Thallochlorid mit Essigsäure und Bleichlorid mit Essigsäure. Die Löslichkeit dieser Salze nimmt im allgemeinen schon bei Zugabe sehr geringer Mengen des zweiten Elektrolyten ab; eine Ausnahme macht nur das Bleichlorid, das anfangs eine leichte Zunahme der Löslichkeit zeigt, der dann eine ausgesprochene Abnahme folgt. Durch Berechnungen, unabhängig von dem zugrunde

gelegten Verdünnungsgesetz, läßt sich zeigen, daß das Prod. der Ionen des sättigenden Salzes — das Löslichkeitsprod. — in den in Betracht kommenden Fällen abnimmt, wenn die Gesamtkonzentration zunimmt. Geht man bei der Berechnung von einem Verdünnungsgesetz aus, so ergibt sich für den Wert des Löslichkeitsprod. je nach der Wahl der benutzten Formel Abnahme, Zunahme oder Konstanz. Die Formel von ARRHENIUS (Ztschr. f. physik. Ch. 31. 218) kann nur mit Vorbehalt Anwendung finden, da sie nur in erster Annäherung Gültigkeit hat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 218—31. Febr. 1917. [28/11. 1916.] New York. N. J. Univ. HAVEMAYER Chemical Lab.)

BUGGE.

Gervaise Le Bas, *Die Atomvolumina beim absoluten Nullpunkt.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Atomvolumina beim absol. Nullpunkt werden aus den DD. bei 17 und bei -185° durch Extrapolation ermittelt. H in Verb. hat das Atomvolumen 2,340 beim absol. Nullpunkt. Die relativen Volumina der hauptsächlich übrigen Atome sind: C = 4H, N = 4H, Cl = 6H, O₂ = 5H, >O = 3H. Das Verhältnis des kritischen Volumens zum Volumen beim absol. Nullpunkt ergibt sich zu 4,11. Das Volumen beim absol. Nullpunkt ist das Dreifache der Molekularrefraktion. Da die letztere die Ausdehnung des Atomkernes angibt, so folgt, daß die Atomhülle doppelt soviel Raum einnimmt wie der Kern. Die Kerne sind wahrscheinlich lichtundurchlässig im Gegensatz zu der dielektrischen Hülle. (Chem. News 116. 1—2. 6/7. 1917.)

BYK.

Frank Tinker, *Die kolloidale Membran: Ihre Eigenschaften und ihre Funktion im osmotischen System.* (Chem. News 116. 16—17. — G. 1917. II. 792.) BYK.

H. R. Kruyt und Jac. van der Spek, *Der Mechanismus des Ausflockungsprozesses.* Ausflockung tritt ein, nach Definition des Vfs., wenn in der Fl. eine solche Konzentration des ausflockenden Ions herrscht, daß die zugehörige auf das einzelne Teilchen entfallende adsorbierte Menge a die elektrische Ladung des Teilchens so stark verkleinert, das völliges Ausflocken binnen 2 Stunden bewirkt wird. Vergleicht man zwei Sole miteinander, deren Kolloidkonzentrationen sich wie 1 : $\frac{1}{2}$ verhalten, daß also die Teilchenzahl pro Volumeinheit N , bzw. $\frac{1}{2} N$ beträgt, dann gilt als Gleichung der Adsorptionsisotherme: $a = k \gamma^{1/N}$. Die Menge Elektrolyt, die hinzugefügt werden muß, um diesen Zustand herzustellen, ist der Grenzwert. Dabei bedeutet k eine Konstante, γ die nicht adsorbierte Menge. Aus dieser Formel folgt, daß, da bei einwertigen Ionen der Grenzwert beträchtlich ist, die adsorbierte Menge klein gegen die nichtadsorbierte Menge sein soll. Bei zweiwertigen Ionen ist der Grenzwert viel kleiner, die adsorbierte Menge also größer; bei dreiwertigen ist das in noch stärkerem Maße der Fall. Der Grenzwert für ein zweiwertiges Ion soll beim Verdünnen des Sols merklich abnehmen, noch mehr der des dreiwertigen. Bei einwertigen Ionen soll dieser Effekt nur schwach ausgesprochen sein. Während sich die Theorie bei zwei- und dreiwertigen Ionen gut bewährte, war dies bei einwertigen nicht der Fall. Hier nahm der Grenzwert beim Verdünnen, statt abzunehmen, deutlich zu. Um dies zu erklären, geht Vf. auf die BROWNSCHE Bewegung der Teilchen ein. Die Verdünnung vermindert die Gelegenheit einer Berührung der Teilchen durch Zusammenstoß und wirkt so der Ausflockung entgegen. Andererseits hängt die Wrkg. eines Zusammenstoßes auch von der Anziehungskraft, bzw. Abstoßung zwischen den sich treffenden Teilchen ab. Die Anziehung ist um so größer, u. die Aussicht auf Ausflockung um so günstiger, je kleiner die elektrische Ladung gleichartiger Teilchen ist. Es wird nun abgeleitet, daß unter Umständen bei der Verdünnung die verringerte Aussicht auf Zusammenstoß der Teilchen durch ihre geringere Abstoßung beim Zusammenstoß überkompensiert werden kann, so daß sich dadurch die bei einwertigen Elektrolyten ge-

fundene Erscheinung erklärt. Die Beziehung zwischen Grenzflächenpotential und Elektrolytkonzentration bei Elektrolyten verschiedener Wertigkeit zeigt, daß ein solches Verhalten in der Tat zu erwarten ist. Beispiele hierfür bieten As_2S_3 und Fe_2O_3 als Sole mit K^+ , Ba^{++} , bzw. Al^{+++} als ausflockenden Ionen. (Chemisch Weekblad 14. 950—53. 13/10. Sept. 1917. Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) BYK.

T. W. Richards und H. W. Richter, *Über das Fehlen der thermischen Hysteresis im Kupfer-Konstantan-Thermoelement zwischen 30 und 100°*. Vf. untersuchten, ob ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement eine merkbare Veränderung seiner thermoelektrischen Wrkg. erfährt, wenn es plötzlichem Temp.-Wechsel unterworfen wird. Die Verss. ergaben das Fehlen jeglicher thermischen Hysteresis, selbst nach einer Temp.-Änderung von mehr als 70° nach oben und unten innerhalb 10 Minuten; dieses Thermoelement ist also in hohem Maße geeignet für sorgfältige colorimetrische Unterss., bei denen kleine Temp.-Unterschiede verglichen werden müssen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 231—35. Februar 1917. [23/11. 1916.] Cambridge. Mass. WOLCOTT GIBBS Lab. of HARVARD Univ.) BUGGE.

Edward W. Washburn und Karr Parker, *Die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit. II. Der Telephonempfänger als Anzeigerinstrument beim Arbeiten mit der Wechselstrombrücke*. Vf. halten einen geeignet konstruierten Telephonempfänger in jeder Hinsicht für das beste Instrument zum Anzeigen der Brückeneinstellung in einer Wechselstrombrücke, in die eine elektrolytische Zelle eingeschaltet ist. Besprochen wird: die Abstimmung des Telephons, die Änderung der Empfindlichkeit mit der Frequenz, die Voltempfindlichkeitskurve, die Best. des „Hörbarkeitsstromes“ eines Telephonempfängers u. die Verb. des Telephons mit der Brücke. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 235—45. Februar 1917. [20/11. 1916.] Urbana. Ill. Univ. Lab. of Phys. Chem.) BUGGE.

Gervaise Le Bas, *Die Molekularrefractionen gewisser Elemente und einfacher Verbindungen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 14. 324; C. 1907. II. 1371.) Für Gase setzt Vf. den Wert der früher definierten Einheitsstere gleich 0,85. Eine ungesättigte Doppelbindung zwischen zwei gleichartigen Atomen ist einer Stere äquivalent. Hingegen ist Doppelbindung zwischen ungleichartigen Atomen in dieser Beziehung ohne Einfluß. In diesem Sinne ist auch W. ungesättigt, dessen Formel mit der des Äthylens verglichen und folgendermaßen gegeben wird: $\begin{matrix} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & O & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{matrix}$ Wasserstoffsperoxyd wird auf Grund seiner Brechung die Formel $H_2O : O$ zugeschrieben. Die Refraktionsäquivalente einer Anzahl Elemente stehen in dem folgenden einfachen Verhältnis: $C = 4HO = 2H$; $N = 3HCl = 7H$. (Chem. News 115. 277—78. 15/6. 1917.) BYK.

H. J. Prins, *Geschichte der Katalyse*. BOESEKEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 102; C. 1901. I. 1263) (vgl. S. 168) hat bei Unterss. über die FRIEDEL-CRAFTSsche Bk. eine Anschauung über das Wesen der Katalyse entwickelt, wonach die Zwischenprodd. zur Katalyse in keiner näheren Beziehung stehen, vielmehr die Ursache der Katalyse in einer „Dislokation“ der Atome gesucht wird. Diese Dislokation sieht Vf. mit der von ihm angenommenen Aktivierung als identisch an. Insofern diese Aktivierung bei ihm in der Theorie der gegenseitigen Aktivierung der Moleküle näher begründet wird, glaubt er eine allgemeine Theorie der Katalyse gefunden zu haben. Die Auffassung von BOESEKEN über die Rolle der Zwischenprodd. teilt Vf. nicht. Diese sollen allerdings nicht die Ursache der Katalyse sein, wohl aber ihre Folge. Die Katalyse ist vielmehr eine Affinitätswrkg., bei der die

eintretenden Veränderungen noch geringer sind als diejenigen, die in der B. von Zwischenprod. ihren Ausdruck finden. Eine solche Auffassung wird nur durch Annahme der Teilbarkeit der Valenz möglich, aber diese läßt sich auch durch eine energetische Betrachtung begründen. Sofern die katalytische Wrkg. im allgemeinen einen chemischen Prozeß zur Folge hat, wird auch die Induktion von Rkk. durch andere gleichzeitig verlaufende verständlich. (Chemisch Weekblad 14. 1000—4. 3/11. [23/10.] 1917. Zaandam.)
BYK.

Anorganische Chemie.

Edward Hart, *Darstellung von schwefliger Säure*. Kleine Mengen SO_2 für das Laboratorium werden am billigsten u. bequemsten durch Erwärmen von rauchender Schwefelsäure mit 30% SO_2 mit S in Stücken dargestellt. Dieser geht mit blauer Farbe in Lsg., aus der beim Erwärmen SO_2 , gemischt mit etwas SO_3 , entweicht. Wenn das SO_2 verbraucht ist, und der S schmilzt, hört die Entw. auf. Die verbleibende S. enthält nach Abkühlung nur wenig gel. S und ist noch für die meisten Zwecke verwendbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 376. März 1917.)
SPIEGEL.

Paul W. Merrill, *Wellenlängen der stärkeren Linien im Heliumspektrum*. Die Messungen wurden zum Teil (bei 9 Linien) auf die Cd-Linie 6438, 4696 reduziert; die übrigen 12 Linien wurden relativ ausgemessen. Vf. schätzt die Genauigkeit hierbei auf 0,003 Ångström. Die durch den Phasenwechsel der Interferenzmethode hervorgerufene Differenz der Messungen läßt sich eliminieren. Keine der vorgeschlagenen Serienformeln paßt sich den gemessenen Linien innerhalb der Genauigkeit der Verss. an. (Chem. News 116. 130—33. 14/9. 1917.)
BYK.

R. E. Weinland und Paul Gruhl, *Über Verbindungen der arsenigen Säure mit Jodiden mehrwertiger Metalle*. (Vgl. SCHREINEMAKERS u. DE BAAT, Chemisch Weekblad 14. 141. 203; C. 1917. I. 944. 945.) Vf. fanden, daß die Jodide einer Reihe von zweiwertigen Leicht- und Schwermetallen, sowie das Aluminiumjodid zur B. von Verbb. mit der arsenigen S. befähigt sind. Diese Verbb. scheiden sich aus den in der Hitze mit arseniger S. gesättigten, ziemlich konz. Lsgg. der betreffenden Jodide beim Erkalten aus, wobei die ersten Krystallisationen zuweilen etwas freie arsenige S. enthalten. Auch kleine Verunreinigungen mit dem Metalljodid und Metallarsenit kommen vor. Dargestellt wurden die folgenden Verbb.: $\text{BeJ}_2 \cdot 3 \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgJ}_2 \cdot 3 \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaJ}_2 \cdot 3 \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrJ}_2 \cdot 3 \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaJ}_2 \cdot 3 \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnJ}_2 \cdot 3 \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnJ}_2 \cdot 4 \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeJ}_2 \cdot 4 \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoJ}_2 \cdot 4 \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiJ}_2 \cdot 4 \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlJ}_3 \cdot 6 \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 18 (?) \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiJ} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Sämtliche Salze sind kleinkristallinisch, u. Mk. teilweise gut ausgebildete, sechsseitige Blättchen, teilweise ohne deutlich erkennbare Krystallform. Mit Ausnahme des blaßrötlichen Co-Salzes und des blaßgrünlichen Ni-Salzes sind alle anderen Verbb. farblos. Diese Verbb. zeigen im allgemeinen folgendes Verhalten. Im ganzen tritt bei ihnen der Charakter der Jodide vollständig zurück, sie gleichen vielmehr den Arseniten der betreffenden Metalle. An trockener Luft sind sie ziemlich beständig, allmählich färben sie sich aber doch gelb oder bräunlich, die der Erdalkalimetalle unter Oxydation der arsenigen S. zu Arsensäure, die des Fe und Mn unter Oxydation dieser Metalle. Die Salze des Fe, Mn und Al erleiden diese Zers. am raschesten. Erhitzen an der Luft beschleunigt diesen Vorgang. Im Vakuum über H_2SO_4 oder beim Erhitzen im H-Strom bei 100° verlieren sie ihr W. unter nur unbedeutender Zers. vollständig. An der Luft ziehen sie das W.

dann teilweise sofort oder allmählich wieder vollständig an. In W. sind die Verb. mit Ausnahme des Mg-Salzes swl. Beim Erhitzen mit W. werden die Salze, wie es scheint, teilweise in Jodid und As_2O_3 gespalten. Durch SS. und Alkalien werden sämtliche Salze beim Erwärmen zers.

Hinsichtlich ihrer Konstitution gehören diese Verb. zu den Oxohalogenosalzen von der Art der Fluoro- und chlorochromsauren Alkalisalze. Das Anion kommt durch Vereinigung der Moleküle der arsenigen S. mit dem oder den Jodatomen zustande, das Kation bilden die Alkali-, Erdalkali- oder zweiwertigen Schwermetalle, bzw. das Al. Die Wassermoleküle dieser Verb. sind mit dem Metallatom zu Aquokationen vereinigt.

Anhang. Verss., analoge Verb. des Antimonoxyds in wss. Lsg. darzustellen, mißlungen. Dagegen löst sich Sb_2O_3 in geschmolzenem KJ. Die erkaltete Schmelze bestand aus einer oberen graugrünen Schicht von KJ und einer unteren bernsteingelben, in k. und h. W. unl., krystallinischen Schicht. Gegen W., SS. und Alkalien ist der bernsteingelbe Körper beständig, durch Königswasser wird er allmählich zers., durch Weinsäure langsam gel. Die Analyse führte zur Formel $8Sb_2O_3 \cdot K_2O \cdot 2KJ$; es ist jedoch fraglich, ob hier eine Verb. oder ein Gemenge vorliegt. — Den obigen Verb. der arsenigen S. analoge Arsentrisulfidsalze ließen sich nicht darstellen. (Arch. der Pharm. 255. 467—81. 30/11. [2/10.] 1917.) DÜSTERBEHN.

G. Mc P. Smith und T. B. Ball, *Heterogene Gleichgewichte zwischen wässerigen und metallischen Lösungen*. III. Mitteilung. *Die Umsetzung zwischen gemischten Salzlösungen und flüssigen Amalgamen. Eine Untersuchung der Ionisationsbeziehungen von Natrium- und Kaliumchloriden und -sulfaten in Gemischen*. (Vgl. SMITH, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 39; C. 1913. I. 1161.) Vf. ermittelten den Wert des Ausdruckes C_c des Massenwirkungsgesetzes für das Gleichgewicht zwischen Natrium- und Kaliumamalgamen:
$$\left[\frac{(KHg_m)(Na-Salz)_c}{(NaHg_a)(K-Salz)_c} = C_c \right]$$
. Dieser Wert hängt von der Konzentration der Amalgame ab. Der Einfluß der Konzentrationsänderung ist besonders ausgesprochen im Falle der Amalgame, die im Gleichgewicht etwa 0,09% K enthalten. Bei äquivalenten Gemischen von Natrium- u. Kaliumchlorid nimmt der Wert C_c bei 25° — bis hinauf zu Konzentrationen von 4,0-n. — mit zunehmender Gesamtkonzentration der Salze linear ab. Diese Abnahme steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von SMITH, die bei 18° mit konzentrierteren Amalgamen erhalten wurden. Bei äquivalenten Gemischen von Kaliumchlorid und Natriumsulfat nimmt der Wert C_c bei 25° — bis hinauf zu 3,0-n. — mit zunehmender Salzkonzentration ab, aber nicht linear. Für äquivalente Gemische von Natrium- und Kaliumsulfat — von 0,2-n. bis 2,0 n. — ist der Wert C_c bei 25° praktisch unabhängig von der Gesamtsalzkonzentration. Er nimmt bei äquivalenten Gemischen von Natrium- u. Kaliumchlorid bei einer Gesamtkonzentration von 0,20-n. mit steigender Temp. zwischen 15 und 30° zu. Die Reaktionswärme der Umsetzung $KHg_m + NaCl = NaHg_n + KCl + (m-n)Hg$ ist annähernd —3000 cal. Vf. deuten die Versuchsergebnisse in der Weise, daß sich in den oben angeführten Fällen Komplexe wie $NaKCl_2$ usw. in Lsgg. bilden, bzw. ein gemischtes Sulfat, $NaKSO_4$, das bei der Ionisation die Zwischenionen $NaSO_4^-$ und KSO_4^- gibt, von denen das letztere das beständigere ist.

Nach den aufgefundenen Löslichkeitsbeziehungen ist zu erwarten, daß die Löslichkeit von Kaliumsulfat in reinem W. geringer sein muß als in wss. Lsgg. von Natriumsulfat. Ferner müßte die Löslichkeit von Kaliumsulfat in wss. Lsgg. von Natriumsulfat, die eine bestimmte Menge W. enthalten, mit zunehmender Konzentration des Natriumsulfats größer werden. Bestst. der Löslichkeit von K_2SO_4 in reinem W. und in Na_2SO_4 -Lsgg. von 0,25—1,00-n. Konzentration ergaben

die Richtigkeit dieser Schlußfolgerungen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 179 bis 218. Febr. 1917. [6/12. 1916.] Urbana. Ill. Univ. Departm. of Chem.) BUGGE.

Alfred Stock und Carl Somieski, *Siliciumwasserstoff. II. Die Bromierung des Monosilans, SiH_4 . Über SiH_3Br und SiH_2Br_2* . Es wurden die Einw. von Brom auf Monosilan, SiH_4 , und die Eigenschaften der dabei neben SiHBr_3 und SiBr_4 entstehenden Bromide, *Monobromsilan, SiH_3Br , und Dibromsilan, SiH_2Br_2* , untersucht. Die Bromierung konnte so geleitet werden, daß sich die niedrigbromierten Hydride als Hauptprodd. bildeten. Die Unters. wurde nach dem alle Fehlerquellen, wie Luft, Fett usw., möglichst vermeidenden Vakuumverf. und mit der Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 991; C. 1917. II. 359 beschriebenen Apparatur ausgeführt.

Das aus Ausgangsmaterial verwandte reine SiH_4 wurde durch Zersetzen von Magnesiumsilicid (in Mengen von je 80–90 g) mit HCl (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 144; C. 1916. I. 280) und fraktionierte Dest. des bei mehreren Darst. gesammelten Siliciumhydridgemenges in reines SiH_4 , reines Si_2H_6 und ein Gemisch von Si_2H_6 mit den höheren Hydriden zerlegt. Die für die Fraktionierung verwendete Apparatur ist in ihren Hauptteilen in der Figur 1 veranschaulicht. Die

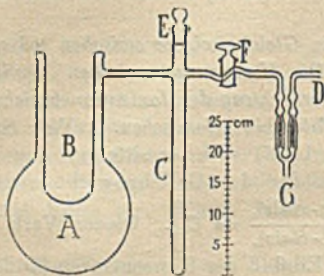


Fig. 1.

Einw. von Brom auf SiH_4 , die ebenso wie die von Chlor bei Zimmertemp. und Atmosphärendruck explosionsartig heftig vor sich geht, besteht bei Ggw. überschüssiger SiH_4 in einer einfachen Substitution ohne nachweisbare Nebenreaktionen. Es treten dabei immer alle vier Bromide des SiH_4 auf, die in ihrer Menge mit den Versuchsbedingungen wechseln. Die Ausbeute an den niedrigeren Bromierungsprodukten konnte dadurch wesentlich verbessert werden, daß in dem wesentlich vergrößerten Reaktionsgefäß durch verschiedene Temperierung der einzelnen Gefäß-

teile eine lebhafte Bewegung des Gasinhaltes hervorgerufen wurde, so daß immer neues SiH_4 mit möglichst k. gehaltenem Brom in Berührung kam. In dem bei D mit der Apparatur für die fraktionierte Dest. verschmolzenen, ungefähr 4 l fassenden Reaktionsgefäß A befindet sich das eingestülpte zylindrische Gefäß B. In den unteren mit fl. Luft gekühlten Teil von C wurde nach Füllen des App. mit trockener Luft ein Kügelchen mit 2,6148 g Brom (entsprechend 366,5 ccm Br_2 -Gas) — alle Gasvolumina sind, wenn nicht anders bemerkt, auf 0°, 760 mm und Trockenheit gezogen — hineingebracht, das nach dem Zerschlagen des Kügelchens die Temp. der fl. Luft annahm. Nach Verschließen von E mittels des durch chloriertes Fett gedichteten Stopfens, vollständiges Evakuieren des App. von D aus und Schließen des Hahnes F wurde B bis zu einem Drittel mit einer -80°K . Mischung von festem CO_2 und Aceton gefüllt und das Brom in C auf Zimmertemp. erwärmt, worauf sich das Brom als dünner Beschlag an dem in A hineinragenden Teil von B absetzt. Nach Überführung von 498,2 ccm SiH_4 in C und Kondensation desselben mit fl. Luft wurde nach Schließen von F und Einstellen von A in Eiswasser das SiH_4 durch Erwärmen von C auf Zimmertemp. nach A hineingetrieben, wo bei schwachem Erwärmen von B auf -78°Rk . zwischen Brom und SiH_4 eintrat. Die erstrebte Gasbewegung wurde durch Verdampfen der von B herabfallenden Tropfen an der Oberfläche erhalten. Nachdem nach $2\frac{1}{2}$ -stdg. Versuchsdauer alles Brom verschwunden war, wurde der gesamte Inhalt des App. bis auf

einen kleinen Gasrest durch Abkühlen von *C* mit fl. Luft in *O* niedergeschlagen. Die nicht kondensierbare Gasmenge, etwa 1 ccm Wasserstoff, verdankt ihre Entstehung den an der großen Glasfläche von *A* trotz sorgfältigsten Trocknens anhaftenden Spuren Feuchtigkeit.

Die Fraktionierung und Unters. der Reaktionsprodd. erfolgt nach dem Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 989; C. 1917. II. 359 beschriebenen Verf. Das Substanzgemisch setzt sich aus SiH_4 , HBr , SiH_2Br , SiH_2Br_2 , SiHBr_3 und SiBr_4 zusammen. Die bei einer Badtemp. von -120 bis -130° abdestillierten flüchtigsten Anteile, deren Gesamtvolumen 672,6 ccm betrug, setzten sich aus 299 ccm SiH_4 , 367 ccm HBr und 7 ccm SiH_2Br zusammen, so daß nur 199 ccm SiH_4 in Rk. mit Brom getreten waren, woraus sich die mittlere Zus. des Gemisches der entstandenen Monosilanbromide zu $\text{SiH}_{2,18}\text{Br}_{1,84}$ berechnet. Durch weitere Dest. des verbleibenden Bromidgemisches wurden bei einer Badtemp. von -83 bis -81° rund 107,5 ccm SiH_2Br herausdestilliert, so daß im ganzen 115 ccm SiH_2Br entstanden waren, d. h. beinahe 60% des in Rk. getretenen SiH_4 in SiH_2Br verwandelt waren.

Die Bromierung des SiH_4 wurde noch dreimal wiederholt; zu den 4 Darst. wurden insgesamt 12,105 g Brom = 1423 ccm „ Br_2 -Gas“ und 2162 ccm SiH_4 verwandt. Nach jedesmaliger Entfernung von SiH_4 und HBr bei einer Badtemp. von -130 bis -115° lieferten die vereinigten Bromidgemische folgende Fraktionen: Durch Dest. bei einer Badtemp. von -80° wurde eine Fraktion erhalten, die bei nochmaliger Fraktionierung bei -90° 443,9 ccm SiH_2Br = 2,205 g ergab. Der Bromidrückstand ergab bei sehr sorgfältiger Fraktionierung 0,105 ccm fl. SiH_2Br , 1,14 ccm fl. SiH_2Br_2 , 0,46 ccm fl. SiHBr_3 u. 0,37 ccm fl. SiBr_4 . Die Mengenverhältnisse ergeben sich aus der im Original befindlichen Tensionskurve. Die SiH_2Br_2 -Fraktion wurde durch $1\frac{1}{2}$ -stdg. Dest. bei -68° aus dem Bromidgemisch herausdestilliert und von den durch erneute Dest. erhaltenen drei Fraktionen die mittlere nochmals fraktioniert, wobei 1,199 g hinlänglich reines SiH_2Br_2 erhalten wurden. Der Rest der Bromide gab bei weiterem Fraktionieren eine SiHBr_3 -Fraktion und eine SiBr_4 -Fraktion. Abgesehen von dem mit den ersten SiH_4 - HBr -Fraktionen abdestillierten SiH_2Br wurden bei den gesamten vier Verss. folgende Ausbeuten erhalten: 2,813 g SiH_2Br , 2,478 g SiH_2Br_2 , 1,157 g SiHBr_3 u. 1,000 g SiBr_4 , woraus sich als mittlere Formel der SiH_4 -Bromierungsprodd. $\text{SiH}_{2,24}\text{Br}_{1,66}$ ergibt.

Monobromsilan, SiH_2Br ; Darst.-durch Abdestillieren der flüchtigsten Anteile aus dem bei der oben beschriebenen Bromierung des Monosilans entstehenden Gemisch und nochmalige Dest. der aus dem Rückstand bei -80° abdestillierten Fraktion bei -90° ; das Gewicht eines ccm wurde zu 4,970, bezw. 5,058 mg gefunden, während theoretisch 4,964 mg gefordert werden; D. als Fl. bei -80° 1,72, bei 0° 1,533; F. -94° ($-93,7^\circ$).

Tensionen:	-94°	-91°	-87°	-84°	-81°	$-79,5^\circ$	-76°	-71°	$-67,9^\circ$
	2,5	3,5	4,5	6	7,5	8	11	16	20 mm
	$-64,1^\circ$	$-60,3^\circ$	$-55,3^\circ$	$-50,2^\circ$	$-45,1^\circ$	$-39,2^\circ$	$-34,1^\circ$	$-28,6^\circ$	$-24,6^\circ$
	25	33	46	62	84	116	153	203	245 mm
	$-19,0^\circ$	$-14,9^\circ$	$-10,6^\circ$	$-7,5^\circ$	$-4,2^\circ$	0°	$+1,9^\circ$		
	$31\frac{1}{2}$	$37\frac{1}{2}$	$45\frac{1}{2}$	$52\frac{1}{2}$	60	71	76 cm.		

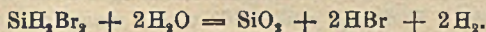
Molare Verdampfungswärme: 5,83 Cal. SiH_2Br ist ein farbloses, nach SiH_4 und zugleich stechend riechendes Gas, das sich an der Luft sofort mit lautem Knall, weißem Licht, Rauchentw. und Abscheidung von Kieselsäure und braunem Silicium entzündet; bleibt bei Zimmertemp. über Hg längere Zeit unverändert; reagiert mit W. augenblicklich nach der Formel $2\text{SiH}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O} = (\text{SiH}_2)_2\text{O} + 2\text{HBr}$

unter schwacher Erwärmung und B. von gasförmigem *Disiloxan*; liefert mit Natronlauge augenblicklich das Dreifache seines Volumens an Wasserstoff nach der Gleichung: $\text{SiH}_3\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + \text{HBr} + 3\text{H}_2$.

Dibrommonosilan, SiH_2Br_2 , Darst. aus dem Gemisch der Monosilanbromide nach Entfernung der SiH_3Br -Fraktion durch Herausdestillieren einer Fraktion bei -70° Badtemp., die durch weiteres Fraktionieren bei -70 bis -65° gereinigt wird; Gewicht eines cem „ SiH_2Br_2 -Gases“ 8,53 mg; D. als Fl. bei 0° 2,17; F. $-70,1^\circ$.

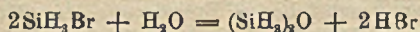
Tensionen: $-65,0^\circ$ $-55,0^\circ$ $-50,0^\circ$ $-45,0^\circ$ $-40,0^\circ$ $-35,0^\circ$ $-30,0^\circ$ $-25,0^\circ$
 1 2 $2\frac{1}{2}$ $3\frac{1}{2}$ 5 7 10 $13\frac{1}{2}$ mm
 $-20,0^\circ$ $-15,0^\circ$ $-9,2^\circ$ $-5,0^\circ$ 0° $+5,3^\circ$ $+9,8^\circ$ $+14,6^\circ$ $+18,0^\circ$
 17 23 32 $40\frac{1}{2}$ $52\frac{1}{2}$ 68 $84\frac{1}{2}$ 105 123 mm.

Farblose, leicht bewegliche, ziemlich stark lichtbrechende Fl., die an der Luft Feuer fängt; kleinste Tröpfchen rauchen an der Luft, ohne sich zu entzünden; erstarrt krystallinisch; bei peinlichstem Abschluß von W., auch bei erhöhter Temp. gut haltbar; gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich; gibt mit W. bromfreie, fl. und feste Stoffe, die schließlich in polymeres *Oxomonosilan*, $[\text{SiH}_2(\text{O})_x]$, übergehen; mit Lauge zers. es sich nach der Gleichung:



Bei den Bromiden des Monosilans wie bei den anderen Halogenverbb. des Siliciums werden durch Eintritt von Halogen in das Molekül die Kpp. im Vergleich zu den Kpp. der entsprechenden Kohlenstoffverbb. auffallend wenig erhöht. — Die Mono- und Dihalogenverbb. des SiH_4 ermöglichen die Synthese zweier neuer Klassen von organischen Siliciumverbb., nämlich der Verbb. vom Typus SiH_3R und SiH_2R_2 (R = organische Radikale). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1739—54. 14/11. [18/10.] 1917. Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) FÖRSTER.

Alfred Stock, Carl Somieski und Robert Wintgen, *Siliciumwasserstoffe. III. Disiloxan*, $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$; zur Kenntnis des Tetrachlormonosilans, SiCl_4 , und des Hexachlordisiloxans, $(\text{SiCl}_2)_2\text{O}$. Beim Zusammenbringen von Dibrommonosilan, SiH_2Br_2 , mit W. bei Zimmertemp. entsteht nach der Gleichung:



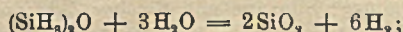
gasförmiges *Disiloxan*, $\text{SiH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_3$, in annähernd theoretischer Menge. Offenbar entsteht durch Hydrolyse des SiH_2Br_2 zunächst $\text{SiH}_3\cdot\text{OH}$, Oxymonosilan, das sich schnell unter Wasserabspaltung in das Disiloxan verwandelt. Dieses zers. sich bei weiterer Berührung mit W. langsam unter Entw. von H und Ausscheidung weißer, unl. Substanzen. Nur bei Anwendung von wenig W. ist die Volumverminderung bei der B. von $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ aus SiH_2Br_2 mit W. die theoretische; bei Anwendung von mehr W. wird infolge von Nebenrk. des vorübergehend gebildeten $\text{SiH}_3\cdot\text{OH}$ weniger als die Hälfte des ursprünglichen Gasvolumens an $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ gebildet. Reines Disiloxan wurde dargestellt durch 1 Min. langes kräftiges Schütteln von 382,5 cem reinstem SiH_2Br_2 mit luftfreiem W., in Teilen zu 80—100 cem mit 10—15 cem W., Waschen des Gases mit der gleichen Menge W. nach $\frac{1}{4}$ -stünd. Stehen und Absaugen der Fl. und fraktionierte Dest. nach Entfernung des Waschwassers, zunächst durch Kondensation in fl. Luft, wodurch 69,8 cem H_2 abgetrennt wurden, dann durch Erwärmen auf -80° , wobei nur $3\frac{1}{2}$ mg W. zurückblieb. Bei nochmaliger Fraktionierung unter Verwertung des Vor- und Nachlaufs wurden im ganzen 100 cem reines $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ erhalten.

Die Tensionen des Disiloxans und des um ein Sauerstoffatom ärmeren Disilans

zeigen eine auffallende Übereinstimmung in dem untersuchten Temperaturbereich von -110 bis -15° . Das Disiloxan zeigt folgende

Tensionen:	-110°	-105°	-100°	-95°	-90°	-85°	-80°	-75°
$(\text{SiH}_3)_2\text{O}$:	1	2	$3\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{2}$	9	13	19	28 mm
	-70°	-65°	-60°	-55°	-50°	-45°	-40°	-35°
	41	58	81	109	147	194	251 mm	$31\frac{1}{2}$ cm
	-30°		-25°		-20°		-15°	
	$40\frac{1}{2}$		$50\frac{1}{2}$		63		77 cm.	

1 ccm des Gases wiegt bei 0° und 760 mm 3,552 mg; Dichte als Fl. bei -80° : 0,881; F. -144° ; molare Verdampfungswärme: 5,63 Cal. Disiloxan ist ein farbloses, geruchloses und an der Luft nicht selbstzündliches Gas; verbrennt in Berührung mit einer Flamme unter B. eines weißen Rauches und Abscheidung von braunem Si; bei Zimmertemp. unter Ausschluß von Sauerstoff unverändert haltbar; zerfällt in der Wärme viel langsamer als Si_2H_6 ; zersetzt sich bei Rotglut schnell unter Abscheidung anfangs gelbbrauner, später dunkelbrauner, fester Substanzen; zerfällt auch unter Einw. elektrischer Funken langsamer als die Siliciumhydride; entzündet sich mit Sauerstoff meist sofort unter Explosion; gibt beim Zusammenbringen mit W. erst nach einiger Zeit B. von Wasserstoff, dessen Entw. anfangs ziemlich schnell erfolgt, nach B. des Drei- bis Vierfachen des ursprünglichen Gasvolumens jedoch fast ganz nachläßt, während sich einige Minuten nach Zusammenbringen von $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ und W. ein dichter, weißer Nd. ausscheidet; bei Zugabe von Lauge zur wss. Fl. wird unter Auflösung des Nd. sofort so viel H frei, daß dessen Volumen das Sechsfache des ursprünglichen Gasvolumens beträgt. Diese Erscheinungen erklären sich wahrscheinlich so, daß $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ ziemlich schnell zu unlösl. Substanzen, wie dem polymeren Oxosilan und dem polymeren Dioxosilan, hydrolysiert wird, die von W. nur noch wenig oder gar nicht, von Natronlauge aber sofort unter Bildung von Silicat und H angegriffen werden; beim Übergang von $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$ in $(\text{SiH}_2)_2\text{O}$ entsteht das doppelte, beim Übergang in $[\text{SiH}(\text{O})]_2\text{O}$ das vierfache Volumen Wasserstoff. Mit NaOH zers. sich Disiloxan nach der Gleichung:



in ähnlicher Weise reagiert wss. Ammoniak. Bei Einw. von trockenem Chlor auf Disiloxan bei -125° findet äußerst heftige, offenbar von großer Wärmeentw. begleitete Rk. unter B. von *Hexachlordisiloxan*, $(\text{SiCl}_2)_2\text{O}$, *Tetrachlormonosilan* und braunem Silicium statt; das gebildete SiCl_4 entsteht wahrscheinlich aus $(\text{SiCl}_2)_2\text{O}$ nach der Gleichung: $4(\text{SiCl}_2)_2\text{O} = 2\text{SiO}_2 + 6\text{SiCl}_4$.

Tetrachlormonosilan, SiCl_4 ; F. $-68,7^{\circ}$:

Tensionen:	-70°	-65°	-60°	-55°	-50°	-45°	-40°	-35°	-30°
	1	$1\frac{1}{2}$	2	$2\frac{1}{2}$	4	$5\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	10	14 mm
	-25°	-20°	-15°	-10°	-5°	0°	$+5^{\circ}$	$+10^{\circ}$	$+15^{\circ}$
	19	26	35	$45\frac{1}{2}$	$59\frac{1}{2}$	77	98	125	156 mm
	$+20^{\circ}$	$+25^{\circ}$	$+30^{\circ}$	$+35^{\circ}$	$+40^{\circ}$	$+45^{\circ}$	$+50^{\circ}$	$+55^{\circ}$	$+56,8^{\circ}$
	193	241	296 mm	36	43	$51\frac{1}{2}$	$60\frac{1}{2}$	71	76 cm.

Hexachlordisiloxan, $(\text{SiCl}_2)_2\text{O}$; F. -33° :

Tensionen:	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°
	$1\frac{1}{2}$	2	3	$4\frac{1}{2}$	6	10	$14\frac{1}{2}$	20	34	54	84 mm
	80°	90°	100°	110°	120°	130°	$137,0^{\circ}$				
	123	177	251 mm	$34\frac{1}{2}$	$47\frac{1}{2}$	63	76 cm.				

In $(\text{SiH}_2)_2\text{O}$ liegt der erste bekannte, und zwar einfachste Vertreter der „Siloxane“ vor, wodurch der Beweis geliefert ist, daß die synthetischen Grundformen, auf die die Stoffe mit den Bindungen $\equiv\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Si}\equiv$, $\text{—}\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Si}\text{—}$, $\equiv\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Si}\equiv$

zurückgeführt wurden, tatsächlich existieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1754 bis 1764. 14/11. [18/10.] 1917. Berlin-Dablem. Kaiser WILHELM-Inst. für Chemie.)

FÖRSTER.

Alfred Stock, Carl Somieski und Robert Wintgen, *Siliciumwasserstoffe*. IV. *Oxomonosilan, SiH₂(O) (Prosiloxan)*. Dibromsiloxan reagiert mit W. augenblicklich unter B. von HBr und einem neuen, flüchtigen Stoff, vermutlich der in ihrer Formel dem Formaldehyd entsprechenden Verb. $\text{SiH}_2(\text{O})$, *Oxomonosilan* (wegen seiner engen Beziehungen zu den Siloxanen als *Prosiloxan* bezeichnet), der sich allmählich zu einem festen, unl. Polymerisationsprod., $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$, kondensiert. Infolge langsamer Einw. von W. auf das erste, flüchtige Reaktionsprod. entstehen nebenher kleine Mengen von H. Die Polymerisation geht anscheinend stufenweise vor sich, da beim Abdestillieren des überschüssigen W., des gebildeten HBr und der flüchtigen Siliciumverb. neben der Hauptmasse, dem festen Polymerisationsprod., im nichtflüchtigen Teil vereinzelte, zähe Tröpfchen beobachtet wurden, die allmählich trüb wurden und dabei offenbar in das feste Polymere übergangen. Da die beiden Wasserstoffatome bei der Rk. des SiH_2Br_2 an das Si gebunden bleiben, so kommen als primäre Reaktionsprod. nur $\text{SiH}_2(\text{OH})_2$, $(\text{SiH}_2\text{OH})_2\text{O}$ oder SiH_2O in Betracht. Da die Flüchtigkeit des Reaktionsprod. es wahrscheinlich macht, daß dies ein noch nicht kondensierter Stoff ist, und schon die substituierten Dioxymonosilane außerordentlich leicht W. abspalten, so ist anzunehmen, daß aus SiH_2Br_2 und W. zunächst $\text{SiH}_2(\text{O})$ monomer entsteht und sich dann polymerisiert. Bei den gleichfalls sehr stark zur Polymerisation neigenden organisch-substituierten Prosiloxanen wurde von KIPPING als am wenigsten kondensierte Form ein Polymeres gefunden, das durch Vereinigung von 3 Molekülen entstanden war. Angesichts der Unschmelzbarkeit des erhaltenen $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ muß man bei ihm für x wesentlich höhere Werte annehmen. Die Polymerisierung des Prosiloxans vollzieht sich unter B. „ringförmiger“ Siloxane mit gleicher Zahl von Silicium- und Sauerstoffatomen: $\text{H}_2\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_2$ (Disilodioxan), $\text{H}_2\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_2$ (Trisiltrioxan) usw.

$[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ ist eine weiße, feste, amorphe, geruchlose, äußerlich der Kieselsäure gleichende Substanz, die sich an der Luft nicht verändert und durch W. auch bei 100° nicht angegriffen wird; löst sich in Natronlauge glatt unter Entw. von H nach der Gleichung: $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$; erleidet beim Erwärmen im Vakuum bis 300° keine merkbare Veränderung, entzündet sich an der Luft schon bei schwachem Erhitzen und brennt mit heller Flamme unter B. von Si-haltigem, bräunlichem SiO_2 ; unl. in W., A., Bzl., CS_2 , Eg. und Essigester; wird durch rauchende HNO_3 nicht merklich angegriffen; entwickelt mit kochender, konz. Schwefelsäure SO_2 ; entzündet sich in Chlor bei Zimmertemp. unter B. von HCl und Hinterlassen einer chlorhaltigen Substanz, die in der Hitze SiCl_4 abspaltet.

In der Polymerisierung des Prosiloxans zeigt sich ein neuer Fall für das Bestreben des mit Sauerstoff verbundenen Siliciums, kondensierte Moleküle zu bilden. Es ist schwach ausgebildet bei $\text{SiH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}_3$ u. Abkömmlingen, steigt bei $\text{SiH}_2(\text{O})$ und $\text{SiH}(\text{O})\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}(\text{O})$, um bei $\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}$ und bei SiO_2 seine größte Stärke zu erreichen, so daß diese Verb., ähnlich wie die organischen höchster Molekülgröße, zu den kolloiden Stoffen gehören. Abgesehen von der Kieselsäure sind demnach 5 Arten von *Silicium-Wasserstoff-Sauerstoffverb.* als wohldefiniert anzusehen: 1. $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$, Disiloxan; 2. $[\text{SiH}(\text{O})\cdot\text{O}\cdot\text{SiH}(\text{O})]_x$, polymeres Dioxodisiloxan; 3. $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$, polymeres Prosiloxan; 4. $[\text{SiO}(\text{OH})\cdot\text{SiO}(\text{OH})]_x$, polymeres Bis-(oxyoxo)-disilan;

5. $[\text{SiO}(\text{OH})\cdot\text{Si}(\text{OH})_2\cdot\text{SiO}(\text{OH})]_x$, polymeres 1,3-Bis-(oxyoxo)-2,2-dioxytrisilan. Alle fünf werden durch NaOH unter B. von SiO_2 und H leicht zers.; 4. und 5. unterscheiden sich von den anderen durch den leichten Selbsterfall. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1764—69. 14/11. [18/10.] 1917. Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) FÖRSTER.

Alfred Stock, *Zur Nomenklatur der Siliciumverbindungen*. Die Ableitung der Verb., die die Gruppe SiOSi einmal oder wiederholt enthalten, von wasserstoffhaltigen Stammformen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 108; 50. 169. 170; C. 1916. II. 280; 1917. I. 478), den *Siloxanen*, erweist ihre besondere Zweckmäßigkeit, nachdem durch die Darstellung von $(\text{SiH}_2)_2\text{O}$ und $[\text{SiH}_2(\text{O})]_x$ die Existenz dieser Stammformen erwiesen ist. Die Siloxane mit der gleichen Anzahl von Silicium- und Sauerstoffatomen sind die Polymeren des Oxomonosilans, $\text{SiH}_2(\text{O})$, weswegen diese monomere Verb. als Prosiloxan bezeichnet wird. Substitution von Wasserstoff durch Hydroxyl führt zunächst zum Oxyprosiloxan, als dessen organische polymere Abkömmlinge die „Alkylsilansäuren“ aufzufassen sind. Das anscheinend nicht beständige Oxyprosiloxan geht sogleich in ein Anhydrid über, das als $\text{HSi} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{SiH} \cdot \text{O} \cdot \text{SiH} \begin{array}{c} \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{O} \end{array} \text{SiH}$ oder ein höheres Polymeres dieser Verb. anzusehen

st. Bei weiterer Substitution von H durch OH entsteht aus dem Prosiloxan dann $\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}$, *Dioxyprosiloxan*, in polymerer Form als Metakieselsäure bekannt und ebenfalls leicht W. abspaltend. Da die Übereinstimmung zwischen den Silicium- und Kohlenstoffverb. nur eine formale ist, empfiehlt sich für die Nomenklatur der Siliciumverb. gänzliche Vermeidung aller an die Kohlenstoffchemie anklingenden Bezeichnungen; demgemäß ist statt Monosilanol *Oxymonosilan*, für Silanon *Oxomonosilan*, für Monosilansäure *Oxyozomonosilan* einzusetzen; der Ausdruck „Oxo“ wird für doppelt gebundenen Sauerstoff gebraucht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1769—71. 14/11. [18/10.] 1917. Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) FÖRSTER.

D. Balarew, *Ein Hydrat eines Salzes, welches sich aus dem Lösungswasser bei Erhöhung der Temperatur abscheidet*. Beim Erwärmen der wss. Lsg. einer mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ gegen Phenolphthalein neutralisierten Mischung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_3$ und CH_3OH scheidet sich ein kristallinischer Nd., ein Hydrat von *Bariummonoäthylphosphat*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{BaPO}_4$, ab, der beim Abkühlen der Lsg. sich wieder auflöst. Aus dem Filtrat gewann Vf. durch fraktioniertes Eindunsten noch ein *Bariumäthylmethylphosphat*, $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{PO}_2)$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 100. 355—356. 25/9. [24/4.] 1917. Rustschuk, Chem. Lab. des Staatsgymnasiums.) GROSCHUFF.

I. M. Kolthoff, *Die Dissoziationskonstante von Quecksilberhydroxyd*. Das Ionenprod. $[\text{Hg}^{++}] \times [\text{OH}]^2$ ist mehrfach bestimmt worden. Doch kann man hieraus allein noch nicht ableiten, ob die elektrolytische Dissoziation von $\text{Hg}(\text{OH})_2$ auf einmal oder stufenweise in den beiden Stadien: $\text{Hg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{HgOH}^+ + \text{OH}'$ und $\text{HgOH}^+ \rightleftharpoons \text{Hg}^{++} + \text{OH}'$ sich vollzieht. Das Resultat der Unters. des Vfs. spricht für stufenweise Dissoziation. Das für die Verss. bereitete Quecksilberhydroxyd war mit Natronlauge aus HgCl_2 gefällt und frei von Oxychlorid, sowie von Glührückstand. Die Messungen von EMKK. wurden gegen eine n-Kalomelektrode ausgeführt. Die Potentialdifferenz zwischen der HgO -Elektrode und der n-Kalomel-elektrode ist gegeben durch $E_c = \frac{0,05771}{2} \log^{(10)} \frac{C_{\text{Hg}^{++}}}{C_{\text{Hg}'}}$ bei 18° , und da an der

letzteren Elektrode $C_{2Hg} = 5,3 \cdot 10^{-20}$ ist, folgt $-\log C_{1Hg} = \frac{0,5546 - E_c}{0,02881}$.

Aus der direkt bestimmten Alkalität der Quecksilberhydroxydls. ermittelt man das Ionenprod. $[Hg^{''}] \times [OH']^2$, das im Mittel zu $1,57 \cdot 10^{-26}$ gefunden wird. Der Wert stimmt gut mit dem von FULDA (ABEGG, Ztschr. f. Elektrochem. 10. 81) gefundenen, $1,5 \cdot 10^{-26}$, überein. Benutzt man die bestimmten EMKK., um mit Hilfe des elektrolytischen Potentials Hg-Mercuroionen das erwähnte Ionenprod. zu berechnen, so findet man den weit höheren Wert $8,67 \cdot 10^{-26}$. Vf. führt dies auf einen Fehler im Werte des elektrolytischen Potentials (Entladungsspannung) zurück. Nimmt man nicht den direkt bestimmten Wert der Entladungsspannung, sondern den über das Ag hinweg ermittelten, so findet man für das Ionenprod. auf diese Weise in besserer Übereinstimmung mit dem erst genannten Wert des Vfs. und dem von FULDA $1,19 \cdot 10^{-26}$. Als Mittelwert für das Ionenprod. nimmt Vf. schließlich $1,38 \cdot 10^{-26}$ an. Zur Best. der Dissoziationskonstante $\frac{[Hg^{''}] \cdot [OH']^2}{Hg(OH)_2}$

braucht man noch die Löslichkeit von $Hg(OH)_2$ in W. Hierzu wird $Hg(OH)_2$ mehrere Tage lang mit Leitfähigkeitswasser geschüttelt. Nach dem Absitzen wird das Hg mit 0,01-n. Rhodankalium titriert. Nach dem Verdünnen wird diese Titration wiederholt und in beiden Fällen das Leitvermögen der Lsg. bestimmt. Dieses unterscheidet sich nur wenig von dem des angewandten W. selbst. Für die Löslichkeit wird 45,5 mg $Hg(OH)_2$ pro Liter gefunden. Die Löslichkeit bezieht sich auf 22°. Für 18° wird durch Interpolation der Messungen bei 12 und 22° die Löslichkeit zu $1,87 \cdot 10^{-4}$ Grammol. pro Liter berechnet. Daraus folgt die Dissoziationskonstante für 18° zu $7,38 \cdot 10^{-33}$. Die Wasserstoffionenkonzentration der gesättigten Lsg. wird direkt colorimetrisch bei 18° bestimmt. Als Indicator diene Neutralrot, als Vergleichslsg. Gemische von Borsäure und Borax. Aus dem bereits bestimmten Ionenprod. folgt dann $[Hg^{''}] = 1,38 \cdot 10^{-13}$ in einer gesättigten $Hg(OH)_2$ -Lsg. bei 18°. Würde die Dissoziation des Quecksilberhydroxyds sich auf einmal gemäß der Gleichung $Hg(OH)_2 \rightleftharpoons Hg^{''} + 2OH'$ vollziehen, so müßte $[Hg^{''}] = \frac{1}{2}[OH']$ sein. In der Tat ist aber $[Hg^{''}]$ sehr viel kleiner, und dies ist nur zu erklären, wenn man annimmt, daß es sich um die Dissoziation gemäß dem Schema:



handelt, während die weitere Dissoziation von $HgOH'$ sehr gering ist; sie ist so gering, daß man in der gesättigten $Hg(OH)_2$ -Lsg. geradezu $[HgOH'] = [OH']$ rechnen kann. Dann folgen die Dissoziationskonstanten $K_1 = \frac{[HgOH'] \cdot [OH']}{Hg(OH)_2} = 5,348 \cdot 10^{-11}$

und $K_2 = \frac{[Hg^{''}] \cdot [OH']}{[HgOH']} = 1,38 \cdot 10^{-13}$. (Chemisch Weekblad 14. 1016—22. 10/11. [Juli] 1917. Utrecht. Pharm. Lab. d. Univ.)

BYK.

F. M. Jaeger, *Untersuchungen über Pasteurs Prinzip betreffend den Zusammenhang zwischen molekularer und krystallonomischer Dissymmetrie*. III. *Racemische und optisch-aktive Komplexsalze des dreiwertigen Rhodiums*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 17. 1217; 18. 49; C. 1915. II. 870, sowie Chemisch Weekblad 14. 706; C. 1917. II. 789.) Zur Darst. der Komplexsalze wird vom Rhodiumtrichlorid ausgegangen und dieses unter gelindem Erwärmen in Äthylendiamin aufgelöst. Es trifft nicht zu, daß das komplexe Rh-Salz mit NaCl isomorphe Mischkrystalle liefert, da das erstere Salz ditrigonal, das letztere regulär krystallisiert. Bei der schwierigen Trennung beider Salze handelt es sich wahrscheinlich um mechanische Einschlüsse. Der Krystallwassergehalt der Rh-Salze wird durchgehend zu $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O niedriger gefunden als der der ent-

sprechenden Co-Salze. Da beide Reihen wirklich isomorph sind, vermutet Vf., daß in Wahrheit der Wassergehalt der gleiche ist, und daß die gefundene Verschiedenheit auf einem systematischen Fehler bei der schwierigen Rh-Best. beruht. *Natriumrhodiumchlorid*: $\{\text{RhCl}_3\}\text{Na}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$; wird erhalten durch Auflösen der berechneten Menge RhCl_3 in einer konz. NaCl -Lsg., Einengen auf dem Wasserbade und langsame Krystallisation bei Zimmertemp.; die Krystalle sind hygroskopisch und verwittern beim Erwärmen; krystallisiert monoklin-prismatisch. — *Racemisches Triäthylendiaminrhodiumchlorid*: $[\text{Rh}(\text{En})_3]\text{Cl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Darst. aus dem Jodid durch Umsetzung mit AgCl . Ditrigonal-skalenoedrisch. Die Krystalle sind isomorph mit der entsprechenden Co-Verb.; sie sind optisch-einachsrig mit negativem Charakter der Doppelbrechung. Die Interferenzfigur ist wie bei der Co-Verb. etwas gestört und deutet auf einen schwach zweiachsigen Charakter mit sehr kleinem Achsenwinkel hin. Das rac. Bromid ist mit dem vorangehenden Salz vollkommen isomorph. — *Racemisches Triäthylendiaminrhodiumchlorid*: $[\text{Cr}(\text{En})_3]\text{Cl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Ditrigonal-skalenoedrische Krystalle, schwach dichroitisch, nämlich orangefarblich und citronengelb; optisch-einachsrig mit etwas gestörter Interferenzfigur. Charakter der Doppelbrechung negativ. — *l-Triäthylendiaminrhodiumchloro-d-tartrat*: $\left\{ \begin{array}{l} \text{l-Rh}(\text{En})_3 \\ \text{d-C}_2\text{H}_4\text{O}_6 \end{array} \right\} \text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$. Monoklin mit offenbar prismatischer Symmetrie. — *l-Triäthylendiaminrhodiumbromid*: $[\text{Rh}(\text{En})_3]\text{Br}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Darst. aus dem reinen linksdrehenden Jodid mit Hilfe von gefällttem AgBr . Ditetragonal, offenbar bipyramidal und isomorph mit der betreffenden Co-Verb. Von Hemiedrie ist keine Andeutung vorhanden, ebensowenig wie bei der entsprechenden Co-Verb. Optisch-einachsige Krystalle, keine Zirkularpolarisation. Negativer Charakter der Doppelbrechung. Die Rotationsdispersion des Salzes wird zwischen 6780 u. 4150 Ångströmeinheiten bestimmt, und zwar wächst die Molekularrotation von -2440 bis -5091° . — *Racemisches Triäthylendiaminrhodiumjodid*: $[\text{Rh}(\text{En})_3]\text{J}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$. Rhombisch-bipyramidal, isomorph mit der entsprechenden Co-Verb. — *l-Triäthylendiaminrhodiumjodid*: $[\text{Rh}(\text{En})_3]\text{J}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (?). Rhombisch, vielleicht bisphenoidisch. Isomorph mit der entsprechenden Co-Verb. Die Abweichungen in den Achsenverhältnissen sind wahrscheinlich auf den etwas verschiedenen Wassergehalt zurückzuführen. Die Rotationsdispersion wird zwischen 6840 und 3700 bestimmt. Die molekulare Rotation steigt von -2051 bis -3219° . — *Racemisches Triäthylendiaminrhodiumnitrat*: $[\text{Rh}(\text{En})_3](\text{NO}_3)_3$. Entsteht, wenn man eine Lsg. des rac. Chlorids mit AgNO_3 mischt. Rhombisch-bipyramidal. — *l-Triäthylendiaminrhodiumnitrat*: $[\text{Rh}(\text{En})_3](\text{NO}_3)_3$. Darst. aus dem entsprechenden Jodid durch Umsetzung mit Silbernitrat; rhombisch-bisphenoidisch. Die Rotationsdispersion wird zwischen 6840 und 4310 untersucht. Die Molekularrotation steigt von -2397 bis -5621 . Die Dispersionskurven der beiden letzten linksdrehenden Salze zeigen einen völlig anderen Charakter wie bei den entsprechenden Co-Verbb. Trotz der enormen Drehung des aktiven Bromids und Jodids ist die Hemiedrie eine außerordentlich geringe und überhaupt nicht mit Sicherheit nachweisbar, ganz wie dies auch bei den entsprechenden Co-Verbb. beobachtet wurde. Die Co-Salze zeigen die stärkere Drehung und auch die stärkere Dispersion im Verhältnis zu den entsprechenden Rh-Salzen. Dieser quantitative Einfluß des Ersatzes eines Zentralatoms durch ein anderes ohne Wechsel der Konfiguration im übrigen wird vom Vf. mit der großen Verschiedenheit der At.-Geww. der beiden Elemente in Zusammenhang gebracht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 26. 152—69. 30/6. 1917. Groningen. Univ.-Lab. f. anorgan. u. physikal. Chemie.) BYK.

F. M. Jaeger, Untersuchungen über Pasteurs Prinzip betreffend den Zusammenhang zwischen molekularer und krystallonomischer Dissymmetrie. Racemische und

optisch-aktive Komplexsalze der Rhodiumoxalsäure. (Vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zu den Triäthylenverb. pflegt bei sauerstoffhaltigen Komplexen die Dissymmetrie des Moleküls sich auch durch die Hemiedrie zu verraten. Als Material kommen die Salze der komplexen Rhodiumoxalsäure in Betracht, deren Racemverb. sich in optisch-aktive Komponenten spalten lassen. Die optisch-aktiven Komponenten zeigen die gleiche kristallographische Symmetrie, die für das Molekül selbst charakteristisch ist; sie sind nämlich trigonal-trapezodrisch und in ihrem Habitus den rechts- und linksdrehenden Quarzkrystallen sehr ähnlich. Die Racemverb. des Kaliumsalzes wird durch Erwärmen einer Lsg. von Kaliumbioxalat mit aus Natriumrhodiumchlorid durch Natriumhydrat frisch ausgefälltem Rhodiumhydroxyd erhalten. Die Spaltung in die Komponenten geschieht mit Hilfe des Strychninsalzes, aus dem das Strychnin in Form des Jodids entfernt werden kann. Für 7 Lsgg. verschiedener Konzentration werden die Grenzen der Durchlässigkeit im Spektrum bestimmt. Die Durchlässigkeit schwankt auf der kurzwelligen Seite zwischen 5800 und 4800 Ångström, auf der langwelligen liegt sie bei etwa 7000. Die molekulare Drehung beträgt $+17240$ für die Wellenlänge 4860, -1330 für 6945. Bei 5970 ist keine Drehung vorhanden. Ein Absorptionsband existiert im Gegensatz zu sonstigen Vermutungen in der Nähe des Nullpunktes der Drehung nicht. Die Salze zeigen wenig Neigung zur Autoracemisation. Sie werden etwas hydrolysiert unter Abscheidung eines schwarzen, wahrscheinlich aus Rh bestehenden Pulvers und von Rhodiumhydroxyd.

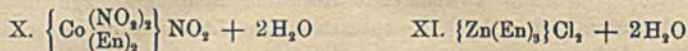
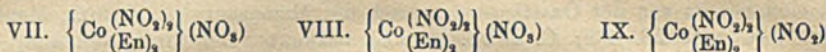
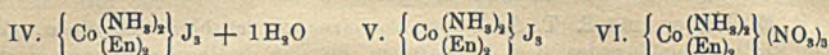
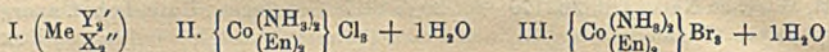
Racemisches Kaliumrhodiumoxalat mit $4\frac{1}{2}$ Mol. W. Der innere Habitus der Krystalle ist sehr wechselnd, einige Individuen erscheinen sehr unsymmetrisch, und es können dann Formen gefunden werden, die zueinander enantiomorph zu sein scheinen. Aber die Substanz ist wahrscheinlich doch holoedrisch, so daß man es hier nur mit einer besonderen Wachstumserscheinung zu tun hat. Das Krystallsystem ist das triklin-pinakoidale; die Krystalle sind dichroitisch, nämlich orange-gelb und rotorange. Bei der Spaltung durch die Strychninsalze liefert das d-Rhodiumsalz ein schwerer l. Strychninsalz als das l-Salz. Das l-Salz ist schwächer zu gewinnen, weil stets d-Salz mit auskrystallisiert. — *D-Kaliumrhodiumoxalat* mit 1 Mol. W. Trigonal-trapezodrisch; dichroitisch, und zwar orange und blutrot. Im konvergent polarisierten Licht zeigen die Krystalle das Interferenzbild eines einachsigen Krystalles ohne Zirkularpolarisation. Der Charakter der Doppelbrechung ist für alle Farben negativ. Für Na-Licht ist der Brechungsexponent des ordentlichen Strahles 1,6052, der des außerordentlichen 1,5804. Sehr starke Vergrößerung des Achsenbildes deutet einen zweiachsigen Charakter mit sehr kleinem Achsenwinkel an. — *L-Kaliumrhodiumoxalat* mit 1 Mol. W. Die beiden Stereoisomeren krystallisieren zweifellos in nicht deckbar gleichen, spiegelbildlichen Formen, wenn sie auch kein merkbares Drehungsvermögen im festen Zustand zeigen. Die gemäß dem Prinzip von PASTEUR auftretende Hemiedrie äußert sich in einer trigonalen Bipyramide, die bezw. rechts oder links auftritt, nicht aber in den Trapezoedrfächen, was Vf. in Zusammenhang mit dem Fehlen eines chemischen Kontrastes zwischen den dissymmetrisch angeordneten Substituenten bringt. Im Tageslicht werden die Salze nicht verändert, wohl aber im Lichte einer Quarzlampe. Dabei setzt sich metallisches Rh ab, u. es entweicht CO_2 . Angesichts der vollständigen Absorption des Salzes für blaues u. violettes Licht steht diese Tatsache in Übereinstimmung mit DRAPERS Gesetz vom Zusammenhange der opt. u. photochemischen Absorption. Durch Umsetzung mit Silbernitrat entsteht aus dem Kaliumrhodiumoxalat das Silbersalz $\{\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\}_2\text{Ag}_2$, das rot gefärbt ist. Hieraus oder aus dem Kaliumsalz durch doppelte Umsetzung mit Triäthylendiaminrhodiumchlorid wird das komplexe Salz $\{\text{Rh}(\text{En})_3\}_2\cdot\{\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\}_2$ dargestellt; orange-gelb, unl. in allen Lösungsmitteln. — *Kaliumrhodiummalonat*, $\text{K}_2\{\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_3\} + 3\text{H}_2\text{O}$, wird in ana-

loger Weise wie das Oxalat dargestellt. Die Unters. des *Kaliumiridiumoxalats*, $K_3\{Ir(C_2O_4)_3\} + 4\frac{1}{2}H_2O$, zeigt die vollständige Isomorphie zwischen den komplexen Rh- und Ir-Verbb. analoger Konstitution. — Racemisches Kaliumrhodiummalonat mit 3 Mol. W. Die Krystalle sind schwach dichroitisch. — Racemisches Kaliumiridiumoxalat mit $4\frac{1}{2}$ Mol. W. wird durch Auflösen von frisch gefälltem Iridiumhydroxyd, $Ir(OH)_3$, in Oxalsäure dargestellt. Man neutralisiert mit K_2CO_3 . Das Salz kristallisiert in orangefarbenen Krystallen nach dem Kaliumoxalat aus. Triklin-pinakoidal; stark dichroitisch, nämlich gelb u. orange. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 26. 170–86. 30/6. 1917. Groningen. Univ.-Lab. f. anorgan. u. physikal. Chemie.) BYK.

F. M. Jaeger und R. T. A. Mees, *Komplexsalze der Ferrimalonsäure*. (Vgl. vorst. Reff.) Komplexsalze des dreiwertigen Fe mit zweibasischen organischen SS. sind bereits von der Oxalsäure und auch der Malonsäure (A. SCHOLZ, Monatshefte f. Chemie 29. 439; C. 1908. II. 856) bekannt. Bei ihrer Neudarst. der letzteren Salze haben Vf. abweichende Resultate besonders bzgl. des Krystallwassergehaltes gefunden. Auch Komplexsalze der *Tartronsäure* und substituierter Tartronsäuren haben sie dargestellt, über die später eingehend berichtet werden soll. Vf. haben von der Malonsäure nur die Racemverbb. bekommen können, trotzdem sie die Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten mit Hilfe der Strychnin-, Brucin- und Cinchoninsalze versuchten. Bei dieser Gelegenheit wurde das Tristrychninsalz der Zus. $\{Fe(C_2H_2O_4)_3\}Str_3 + 6H_2O$ erhalten, das aber bzgl. des Ferrikomplexes racemisch war, da seine Drehung lediglich dem darin enthaltenen Strychnin entsprach. Das Tristrychninoxalat (ebenfalls racemisch bzgl. des Ferrikomplexes) hat die Zus. $\{Fe(C_2O_4)_3\}Str_3 + 2H_2O$. Von anderen Salzen dieser Art wurden bei vergeblichen Spaltungsverss. der Ferrioxalkomplexe noch dargestellt: *Diammoniumstrychninferrioxalat*, *Diammoniumchininferrioxalat*, *Diammoniumcinchoninferrioxalat*, *Diammoniummorphinferrioxalat*. Genauer wurde die Racemverb. des Typus $\{Fe(C_2H_2O_4)_3\}Me_3 + nH_2O$ untersucht, wobei Me nacheinander K, (NH_4) , Na, Rb, Cs u. Tl bedeutet. Die Salze krystallisieren meistens mit 1 Mol. W. im rhombischen System, manchmal auch triklin mit $4H_2O$. Krystalle mit 2 Mol. W., wie SCHOLZ sie beschreibt, haben Vf. nicht gefunden. Dargestellt werden die Salze, indem man zu einer konz. Lsg. der Alkalimalonate die berechnete Menge freie Malonsäure gibt, auf dem Wasserbade erwärmt und in der Wärme frisch ausgefülltes und gut ausgewaschenes Ferrihydroxyd darin löst. — *Kaliumferrimalonat* mit $4H_2O$, triklin-pinakoidal, schwach dichroitisch. — *Ammoniumferrimalonat* mit $1H_2O$, rhombisch-pyramidal, dichroitisch, grüngelb u. lichtgrün. — *Rubidiumferrimalonat* mit $1H_2O$, dichroitisch, hellgelb und lichtgrün. — *Caesiumferrimalonat* mit $1H_2O$, dichroitisch, grüngelb u. lichtgrün. — *Thalioferrimalonat* mit $1H_2O$, dichroitisch, grüngelb und lichtgrün. Bei dieser Gelegenheit wurde auch dargestellt *Thallomalonat*, $C_2H_2O_4Tl_2$, ll., krystallisiert nur bei starker Übersättigung, monoklin-prismatisch. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 26. 190–98. 30/6. 1917.) BYK.

F. M. Jaeger und J. Kahn, *Über einige isomere komplexe Cis- und Transdiäthylendiaminsalze des Kobalts und über das Triäthylendiaminzinkchlorid*. (Vergl. vorst. Reff.) Die Ionen des Typus I. mit zwei unter sich gleichen zweiwertigen Radikalen X' kommen in zwei Formen vor. Die Cis-Form hat axiale Symmetrie; das Molekül besitzt eine heteropolare, zweizählige Symmetriachse, die die Mitte einer Oktaederkante, die mit den Radikalen Y' besetzt ist, mit der Mitte der dazu parallelen Kante verbindet. Die Symmetrie des Moleküls oder vielmehr des Ions stimmt mit der monoklin-sphenoidischen in der Krystallkunde überein. Demgemäß

ist hier Spaltbarkeit der Verbb. im Prinzip vorhanden. Die Transverbb. sind dagegen der Gestaltung ihres Moleküls nach mit ihrem Spiegelbild identisch und daher nicht in Antipoden spaltbar. — *Racemisches Cisdiaminodiäthylendiaminkobaltchlorid* (II.); monoklin-prismatisch, schwach dichroitisch. — *Racemisches Cisdiaminodiäthylendiaminkobaltbromid* (III.); monoklin-prismatisch, schwach dichroitisch. — *Racemisches Cisdiaminodiäthylendiaminkobaltjodid* (IV.); monoklin-prismatisch, schwach dichroitisch. Die drei Halogenide sind miteinander isomorph. — *Transdiaminodiäthylendiaminkobaltjodid* (V.); rhombisch-bipyramidal, schwach dichroitisch.



— *Racemisches Cisdiaminodiäthylendiaminkobaltinitrat* (VI.); rhombisch-bipyramidal. — *Racemisches Cisdinitrodiäthylendiaminkobaltinitrat* (Flavosalz) (VII.); monoklin-prismatisch, schwach dichroitisch. — *Transdinitrodiäthylendiaminkobaltinitrat* (Croceosalz) (VIII.). Die Verb. wird aus der Mutterlauge der entsprechenden Cisverb. gewonnen; monoklin-prismatisch, deutlich dichroitisch, orangegelb u. citronengelb. — *Racemisches Cisdinitrodiäthylendiaminkobaltinitrit* (IX.); monoklin-prismatisch. Im Gegensatz zu den wasserhaltigen Krystallen der Transverb. verändern sich diese Krystalle nicht; merklich dichroitisch, orangerot und blutrot. — *Transdinitrodiäthylendiaminkobaltinitrit* (Croceosalz) (X.); dunkelbraune Krystalle, die beim Verwittern orangegelb werden; monoklin-prismatisch; weitgehende Analogie im äußeren Habitus mit der anhydrischen Cisverb.; dichroitisch mit den gleichen Farben wie bei der Cisverb. Aus gemischten Lsgg. der beiden zuletzt besprochenen Nitrite krystallisieren einheitliche Krystalle, die eine Übergangsform darstellen. — *Racemisches Triäthylendiaminzinkchlorid* (XI.), aus ZuCl_2 u. Äthylendiamin in geringem Überschuß; monoklin-prismatisch. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 26. 199—210. 30/6. 1917. Groningen. Univ.-Lab. f. anorgan. u. physikal. Chemie.)

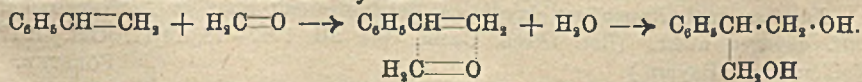
BYK.

Organische Chemie.

H. J. Prins, *Kondensation von ausschließlich offen ungesättigten Systemen*. (Vgl. Chemisch Weekblad 14. 63; C. 1917. I. 731.) Die eigentlich ungesättigten Verbb., in denen eine Valenzdoppelbindung auftritt, können sich im Gegensatz zu den gesättigten Verbb. ohne Katalysator miteinander kondensieren. Vf. unterscheidet drei Gruppen von Kondensationen, je nachdem es sich erstens um zwei gesättigte Moleküle, zweitens um ein gesättigtes und ein ungesättigtes Molekül oder drittens um zwei ungesättigte Moleküle handelt. Bei der dritten Art von Rkk., die hier zur Diskussion stehen, ist das Resultat eine gesättigte Verb. oder auch eine zunächst ungesättigte, wobei dann die Addition der beiden ursprünglichen ungesättigten Verbb. aneinander durch Aufnahme einer gesättigten Verb. ergänzt wird. Von den drei oben genannten Gruppen ist die erste durch Aufspaltung einer gesättigten Verb. charakterisiert; bei der zweiten kann eine solche Aufspaltung vorkommen, ist aber nicht notwendig; bei der dritten endlich findet eine Aufspaltung primär

zwar nicht statt, aber manchmal erfolgt nachträglich Addition einer gesättigten Verb. Vf. betrachtet von ungesättigten Gruppen die folgenden: $C=C$, $C\equiv C$, $C\equiv N$, $C=O$, $C=NR$, $N=O$. Da diese auf 21 verschiedene Arten miteinander kombiniert werden können, so resultieren so viele Arten von Synthesen. Eine Verb., aus der ein Katalysator W. abspalten kann, soll unter anderen Umständen freiwillig die Komponenten des W. abspalten, und dann sollen sich sowohl die Elemente des W. wie auch der nunmehr ungesättigt gewordene Rest an eine von vornherein ungesättigte Verb. addieren. Dasselbe gilt im Falle einer möglichen Abspaltung von Halogenwasserstoff, A., Aminen. Dieser Verlauf entspricht der zweiten der obigen Gruppen. Bei einer Rk. der dritten Gruppe, also zwischen zwei ungesättigten Verbb., findet zunächst Addition von drei ungesättigten Bindungen statt, und zwar so, daß der Affinität genügt wird, d. h., daß sich die am stärksten chemisch miteinander kontrastierenden Atome miteinander verbinden. Verhalten sich die beiden anderen ungesättigten Atome ebenso, so entsteht ein Vierring, aber dies ist nicht nötig, vielmehr können die dritte und vierte Doppelbindung ihre freie Affinität auch dazu verwenden, die beiden Radikale einer durch Aufspaltung aktivierten Verb. wie W. oder A. aufzunehmen. Das Gesamtergebnis ist dann die Reduktion der Zahl der Doppelbindungen von zwei auf eins. Als Beispiel beschreibt Vf. die Kondensation der Gruppen $C=C$ u. $C\equiv C$, u. zwar im einfachsten Falle, beim Äthylen. Hierbei entstehen zuerst Additionsprod., die in verschiedene Olefine oder in Polymethylderivate übergehen; diese letzteren können sich mit ihrer C-H-Bindung an ein Olefin anlagern und so gesättigte höhere Polymethylene bilden; andererseits kann das Polymethylen auch den Wasserstoff seiner aktivierten C-H-Bindung an ein Olefin abgeben, während es selbst in einen ungesättigten, cyclischen Kohlenwasserstoff übergeht, der wahrscheinlich einen höheren Grad von Sättigung ergibt als das entsprechende Olefin. Damit ist der Affinität und Polymerisationsneigung des Kohlenstoffs genügt. Hiermit hält Vf. die Entstehung von gesättigten und ungesättigten aliphatischen KW-stoffen, dann von gesättigten und ungesättigten, cyclischen KW-stoffen u. endlich von aromatischen KW-stoffen für erklärt. Während hier die Rkk. sehr mannigfaltige sind, verlaufen sie einfacher bei Olefinen mit zwei Doppelbindungen, z. B. bei der B. von Cyclocitralderivaten aus Citralderivaten, etwa Jonon aus Pseudojonon. Die Kondensation zweier ungesättigter Verbb. ist die Ursache der Verharzung bei organischen Synthesen. Additionen von N=O-Bindungen an C=C-Bindungen spielen eine Rolle in der Farbochemie, wenn gefärbte Verbb. durch Einw. vom Tetranitromethan auf ungesättigte Verbb. entstehen. Von den 21 Arten von Kombinationen ungesättigter Gruppen führt Vf. 8 als bisher unbekannt an. Diese müßten durch Kondensationen führen zu: 1,3-Glykolen, 1,3-Oxyaldehyden oder 1,3-Oxyketonen, 1,3-Oxyketonen, 1,3-Ketoaldehydem oder 1,3-Diketonen, 1,3-Oxyaminen, 1,3-Aminoaldehyden oder 1,3-Aminoketonen, Oxyamiden von Säuren, 1,3-Oxyaminoalkoholen.

Als Beispiel einer derartigen Rk. hat Vf. experimentell aus *Styrol* und *Formaldehyd* unter W.-Aufnahme neben etwas polymerem *Styrol* zu 70% Ausbeute symm. *Phenylpropylglykol* erhalten. Farbloses Öl; Kp. 145° bei 12 mm Druck; durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht quantitativ das Diacetat, was die Verb. als einen diprimären Alkohol charakterisiert. Das Diacetat siedet bei 178° für 12 mm Druck. Verlauf der Synthese:



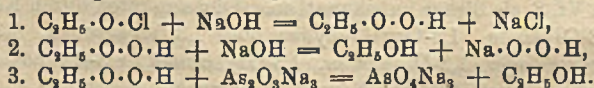
Der Glykol hat einen ausgesprochenen Geruch, der dem Phenylester zuzuschreiben ist. (Chemisch Weekblad 14. 932—39. 6/10. [August.] 1917. Zaandam. Lab. N. V. POLAK u. SCHWARZS Essenzenfabriken.) BYK.

W. P. Jorissen, *Molekularassoziation bei Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoffverbindungen, abgeleitet aus dem Siedepunkt und dem Molekulargewicht bei der Siedetemperatur.* Aus zwei Formeln von GROSHANS (Ann. der Physik [3] 61. 142) kann man durch Elimination die Formel ableiten: $n = \frac{193 \cdot M^2}{T_{Kp}^2 \cdot d_{Kp}}$. Dabei bedeutet n die Summe der C-, H- und O-Atome im Molekül, M das Mol.-Gew., T_{Kp} den Kp. in absol. Zählung für eine Atmosphäre, d_{Kp} die D. beim Kp. Da bei Stoffen mit assoziierten Molekülen Kp. und D. abnorm hoch sind, soll n für derartige Substanzen kleiner werden, als sich aus dem n . Molekulargewicht berechnet. Für eine größere Anzahl Substanzen berechnet Vf. aus den Daten der Literatur die Werte von n und findet es in 9 Fällen viel kleiner, als der Molekularformel entspricht. In allen diesen Fällen hat man auch anderweitige Gründe, Assoziation anzunehmen. (Chemisch Weekblad 14. 1022–25. 10/11. [2/11.] 1917. Leiden.) BYK.

W. P. Jorissen, *Über die „Dichtigkeitszahlen“ von Groshans.* (Vgl. vorst. Ref.) GROSHANS (POGG. Ann. 78. 116. [1849]) hat bemerkt, daß die DD. von Dämpfen beim Kp. bei Verbb., die nur C, H und O enthalten, der Zahl der Atome proportional sind. Für andere Elemente gilt dies nur, wenn man denselben eine von 1 abweichende Dichtigkeitszahl zuschreibt, mit der man die tatsächliche Anzahl ihrer Atome im Molekül multipliziert, Vf. berechnet aus einer Reihe Cl-haltiger Verbb. die Dichtigkeitszahl für Chlor, die zwischen 3,40 und 4,44 schwankt. GROSHANS hat dafür den Wert 4 angegeben. (Chemisch Weekblad 14. 1066–71. 1/12. [26/11.] 1917. Leiden.) BYK.

Hugo Kauffmann, *Über den Sättigungszustand von Chromophoren.* Erwiderung auf die Bemerkungen von LIFSCHITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 506; C. 1917. II. 807), die Beweisgründe für die vom Vf. vertretene Ansicht ausführt, daß auch auf energetischem Wege der Begriff des ungesättigten Charakters nicht zu fassen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1623–25. 14/11. 1917.) FÖRSTER.

A. Gutmann, *Über die Einwirkung von Arsenit- und Cyanidsulfid auf Unterchlorigsäureester.* Bei tropfenweiser Zugabe von 3 g Unterchlorigsäureäthylester in einer Druckflasche zu einer Lsg. von 5 g As_2O_3 in 40 g 15%ig. NaOH u. darauffolgendes halbstdg. Erhitzen des Gemisches im Wasserbade entstand Natriumarsenat u. Äthylalkohol. Der Äthylester reagiert somit als Chlorid des Äthylhydroperoxyds nach den folgenden Gleichungen:



Beim allmählichen Eintragen von 2 g Unterchlorigsäureäthylester in eine frisch bereitete Lsg. von Cyanidsulfid — hergestellt durch Einleiten von H_2S in 7 g 15%ig. NaOH bis zur Sättigung u. Zusatz von 10 g NaOH (1 : 3) u. 10 g KCN — entsteht Rhodankalium und Äthylalkohol nach der Gleichung:



Jodoform und Bromoform oxydieren Natriumarsenit glatt zu Natriumarsenat, Chlf. dagegen nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1717–18. 14/11. [Okt.] 1917. Weihenburg i. Bayern.) FÖRSTER.

P. N. Evans und J. M. Albertson, *Die Äthylschwefelsäurereaktion.* Der Vorgang der Ätherbildung aus A. und H_2SO_4 (vgl. EVANS u. SUTTON, Journ. Americ.

Chem. Soc. 35. 794; C 1913. II. 662) ist in seinen ersten Stadien messend verfolgt worden, indem die Vollständigkeit der B. von Äthylschwefelsäure zur gewünschten Zeit durch Titration mit Alkali, unter Verwendung von Methylorange, festgestellt wurde. Durch besondere Verss. wurde gezeigt, daß ein Fehler durch Verseifung der $(C_2H_5)_2HSO_4$ infolge des Zusatzes von W. nicht zu befürchten ist, da eine solche bei Zimmertemp. in den entsprechenden Verdünnungen selbst in 24 Stdn. nicht nachzuweisen war. Auch eine Abnahme des Gehaltes an S. durch B. von $(C_2H_5)_2SO_4$ (oder Isäthionsäure oder Äthionsäure) spielt keine Rolle, da hierdurch bei Zimmertemp. in 3 Wochen nur ein Verlust an Acidität von 4% eintrat. Die Rk. zwischen äquimolekularen Mengen A. und H_2SO_4 ist zu etwa 58% vollendet, wenn das Gleichgewicht bei Temp. zwischen 20 und 100° erreicht ist, die dazu erforderliche Zeit wechselt von 150 Min. bei 20° bis zu 10 Min. bei 70° und darüber. Von 70° an bildet sich Ä. mit wachsender Geschwindigkeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 456—61. März. [6/1.] 1917. Lafayette. Ind. Chemistry Dep. of Purdue Univ.) SPIEGEL.

Gerhard Grüttner und Erich Krause, Kernhalogenierte Siliciumkohlenwasserstoffe und ihre Anwendung zu Synthesen. Zur Erzielung einheitlicher, in einem Benzolkern durch Halogen substituierter Verb. wurde ein Verb. angewandt, das auch LEDERER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2002; C. 1916. II. 730) zur Darst. halogensubstituierter Telluride verwandte. *p*-Halogenphenylmagnesiumbromid setzt sich mit überschüssigem Siliciumtetrachlorid recht glatt zu *p*-Halogenphenylsiliciumtrichlorid um, aus dem man durch weitere Einw. von Alkylmagnesiumhalogenid die gesuchten *p*-Halogenphenylsiliciumalkyle erhält, von denen Triäthyl- und Tri-*n*-propyl-*p*-chlorphenylmonosilan u. Triäthyl-*p*-bromphenylmonosilan dargestellt wurden.

Die kerngebundenen Halogenatome sind reaktionsfähig gegenüber Magnesium und Natrium. Triäthyl-*p*-bromphenylmonosilan reagiert in absol.-äth. Lsg. mit Magnesium etwa ebenso energisch wie *p*-Bromtoluol, wobei ca. 90% in *p*-Triäthylsilylphenylmagnesiumbromid, $(C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4MgBr$, umgewandelt werden. Diese Verb. gibt mit W. Triäthylphenylmonosilan, mit Jod Triäthyl-*p*-jodphenylmonosilan, während bei Umsetzung mit Trimethylbleibromid und Triäthylzinnbromid Verb. entstehen, die gleichzeitig Silicium und Blei oder Zinn enthalten, nämlich 1-Triäthylsilyl-4-trimethylplumbylbenzol, $(C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot Pb(CH_3)_3$, und 1-Triäthylsilyl-4-triäthylstannylbenzol, $(C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot Sn(C_2H_5)_3$. Bei Einw. von Natrium auf Triäthyl-*p*-chlorphenylmonosilan in Ggw. von Diphenylchlorarsin entsteht in fast quantitativer Ausbeute Diphenyl-*[p*-triäthylsilylphenyl]-arsin oder Triäthylsilyl-4-diphenylarsylbenzol, $(C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4 \cdot As(C_6H_5)_2$, eine Verb., die gleichzeitig Silicium u. Arsen in direkter Kohlenstoffbindung enthält.

Aus den unten angegebenen physikalischen Konstanten der kernhalogensubstituierten Siliciumverb. berechnen sich die Molekularrefraktionen, (n^2 -Formel) zu:

Substanz:	$M_{H\alpha}$	M_D	$M_{H\beta} - M_{H\alpha}$	$M_{H\gamma} - M_{H\alpha}$
$(C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4Cl$. . .	68,35	68,82	1,628	2,628
$(C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4Br$. . .	71,79	72,30	1,780	2,878
$(C_2H_5)_3Si \cdot C_6H_4J$. . .	78,30	78,91	2,149	3,438
n. $(C_2H_7)_3Si \cdot C_6H_4Cl$. . .	82,65	83,19	1,897	3,026

Subtrahiert man von diesen Werten die Atomäquivalente von Kohlenstoff, Wasserstoff und Halogen, so ergibt sich für die Atomrefraktion des Siliciums:

Substanz:	Si _{H_α}	Si _D	Si _{H_β-H_α}	Si _{H_γ-H_α}
(C ₆ H ₅) ₃ Si·C ₆ H ₅	7,52	7,59	0,31	0,53
(C ₆ H ₅) ₃ Si·C ₆ H ₄ Cl	7,60	7,74	0,423	0,685
(C ₆ H ₅) ₃ Si·C ₆ H ₄ Br	8,22	8,32	0,439	0,702
(C ₆ H ₅) ₃ Si·C ₆ H ₄ J	9,78	9,89	0,537	0,949
n. (C ₆ H ₅) ₃ Si·C ₆ H ₄ Cl	8,15	8,26	0,431	0,696

Das deutliche Ansteigen der Atomrefraktion, bezw. Atomdispersion des Siliciums mit dem Mol.-Gew. der Verb., das streng gesetzmäßig von der nichtsubstituierten über die Chlor-, Brom- zur jodsubstituierten Verb. verläuft, ist in der verschieden starken Belastung der Siliciumvalenz durch die verschiedenen schweren Siliciumgruppen zu suchen. In vollster Übereinstimmung hierzu steht der aus der Propylverbindung für die Atomrefraktion, bezw. Dispersion des Siliciums berechnete Wert.

Versuchsteil. *p*-Bromphenylsiliciumtrichlorid, (p-Br·C₆H₄)₃·SiCl₃, erhalten neben Di-*p*-bromphenylsiliciumdichlorid beim Einfließenlassen der Mg-Verb. aus 420 g *p*-Dibrombenzol in 800 ccm Ä. zu 330 g SiCl₄ in dünnem Strahl unter mechanischem Rühren und mäßiger Kühlung, 6-stünd. Kochen unter Rückfluß, Absaugen der Ä.-Lsg. unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit, 2-maliges Auswaschen der Salzmasse, Dest. des nach dem Abdestillieren der vereinigten Ä.-Lsgg. verbleibenden Rückstandes bei 20 mm, bis bei 250° Badtemp. nichts mehr überging; erhalten bei nochmaligem Fraktionieren als farbloses Öl vom Kp₁₅ 121—124° (unkorr.); färbt sich durch organische Substanz rötlich; raucht nur schwach an der Luft; wird durch W. sofort hydrolysiert zu *p*-Bromphenylkieselsäure, Br·C₆H₄·SiO·OH, schneeweißes, amorphes Pulver von den Eigenschaften der Phenylkieselsäure. — Di-*p*-bromphenylsiliciumdichlorid, (p-Br·C₆H₄)₂·SiCl₂, erhalten bei Fraktionierung des bei 250—315° Badtemp. übergehenden Teiles des bei Darst. von *p*-Bromphenylsiliciumtrichlorid nach dem Abdestillieren der vereinigten Ä.-Lsgg. verbleibenden Rückstandes; schneeweiße, prismatische Krystalle vom F. 60° (unkorr.); Kp₂₁ 238 bis 240° (unkorr.). — Triäthyl-*p*-bromphenylmonosilan, B. durch langsames Eintragen von 40 g *p*-Bromphenylsiliciumtrichlorid in 100 ccm absol. Ä. in die Mg-Verb. aus 70 g Äthylbromid in 250 ccm absol. Ä., 5-stünd. Kochen und Weiterbehandlung in üblicher Weise; farblose Fl. vom Kp₁₄ 149° (unkorr.); D₄²⁴ (Vak.) 1,1643; D₄²⁰ 1,1652; n_{H_α} = 1,52836; n_D = 1,53280; n_{H_β} = 1,54411; n_{H_γ} = 1,55395 bei 21°; n_D²⁰ = 1,5332. — *p*-Chlorphenylsiliciumtrichlorid, p-Cl·C₆H₄·SiCl₃, erhalten aus der Mg-Verb. aus 382 g *p*-Chlorbrombenzol in 400 g SiCl₄; vollkommen farbloses Öl vom Kp₁₅ 105° (unkorr.); gleicht völlig der entsprechenden Bromverb., wird durch W. sofort zu *p*-Chlorphenylkieselsäure hydrolysiert; farbloses, amorphes Pulver. — Triäthyl-*p*-chlorphenylmonosilan, durch Behandeln von *p*-Chlorphenylsiliciumtrichlorid mit Äthylmagnesiumbromid; farblose, schwach riechende Fl.; Kp_{14,5} 137° (unkorr.); Kp_{7,80} 261—262° (unkorr.); D₄²⁶ (Vak.) 1,0056; D₄^{19,5} (Vak.) 0,9971; n_{H_α} = 1,51777; n_D = 1,52193; n_{H_β} = 1,53255; n_{H_γ} = 1,54168 bei 96°. — Tri-*n*-propyl-*p*-chlorphenylmonosilan, aus *p*-Chlorphenylsiliciumchlorid mit überschüssigem *n*. Propylmagnesiumchlorid; völlig farbloses Öl von schwachem Geruch; Kp₁₄ 160° (unkorr.) D₄¹⁴ (Vak.) 0,9663; D₄⁹ (Vak.) 0,9708; n_{H_α} = 1,50835; n_D = 1,51234; n_{H_β} = 1,52225; n_{H_γ} = 1,53053 bei 9°.

Magnesiumverb. des Triäthyl-*p*-bromphenylmonosilans, erhalten in einer Ausbeute von rund 90% neben Triäthylphenylmonosilan bei Übergießen von 3 g dünnen Mg-Drehspänen mit einer Lsg. von 27,1 g Triäthyl-*p*-bromphenylmonosilan und 1,5 g Jod in 100 ccm Ä. und nach 1/2-stünd. Einw., 3-stünd., lebhaftem Kochen unter CaCl₂-Verschluß. — Triäthyl-*p*-jodphenylmonosilan, durch Zugabe von Jod zu der

Mg-Verb. aus 27,1 g Triäthyl-p-bromphenylmonosilan in 100 cem Ä. bis zum Bestehenbleiben der Jodfarbe, vollkommen farblose Fl. vom Kp.₁₃ 165° (unkorr.); D.₁₀⁴ (Vak.) 1,3342; D.₂₀⁴ (Vak.) 1,3304; n_{H α} = 1,55711; n_D = 1,56233; n_{H β} = 1,57578; n_{H γ} = 1,58709 bei 20,0°. — *1-Triäthylsilyl-4-trimethylplumbylbenzol*, B. durch Eintragen von 30 g Trimethylbromid in die Mg-Verb. aus 27,1 g Triäthyl-p-bromphenylmonosilan in 200 cem absol. Ä. und 2-stünd. Kochen des Gemisches; farbloses, dickes Öl von schwachem Geruch; wl. in gewöhnlichem A.; ll. in absol. A.; mischbar mit den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, zerfällt beim Bromieren mit 2 At. Brom bei -75° in Ä. in Trimethylbleibromid und Triäthyl-p-bromphenylmonosilan; dest. ohne jede Zers. und Abscheidung von Blei, Kp.₁₇ 191° (unkorr.); D._{23,3}⁴ (Vak.) 1,3997; D.₂₀⁴ (Vak.) 1,4032; n_{H α} = 1,54370; n_D = 1,54937; n_{H β} = 1,56240; n_{H γ} = 1,57417 bei 23,8°. — *1-Triäthylsilyl-4-triäthylstannylbenzol*, (C₂H₅)₃Si·C₆H₄·Sn(C₂H₅)₃, aus der Mg-Verb. aus 27,1 g Triäthyl-p-bromphenylmonosilan und 25 g Triäthylzinnbromid; vollkommen farbloses, fast geruchloses, dickes Öl; Kp.₁₈ 214° (unkorr.); D._{21,3}⁴ (Vak.) 1,1216; n_{H α} = 1,52316; n_D = 1,52756; n_{H β} = 1,53888; n_{H γ} = 1,54864 bei 21,2°. — *1-Triäthylsilyl-4-diphenylarsylbenzol*, (C₂H₅)₃Si·C₆H₄·As(C₆H₅)₂, erhalten beim Hineinpressen von 5 g Natrium in 100 cem Ä., Zugabe eines Gemisches von 26,4 g Diphenylchlorarsin, 22,7 g Triäthyl-p-chlorphenylmonosilan und 5 cem Essigester, 2-stünd. Stehenlassen oder mehrstünd. Kochen des Gemisches, Abgießen des Ä. durch ein Haarsieb, Ausziehen des Rückstandes mit 50 cem Ä., Befreiung der vereinigten Filtrate mit 20 cem A. von Natriumspuren, 3-maliges Waschen mit W., Abdestillieren des Ä. über CaCl₂ u. Fraktionieren des dicköligen Rückstandes im Vakuum unter Wasserstoff; vollkommen farbloses, klares Öl vom Kp.₁₇ 279–281° (unkorr.); wl. in CH₃OH; langsam, aber ll. in absol. A.; mischbar mit Ä., Bzl. und anderen organischen Lösungsmitteln; D._{21,3}⁴ (Vak.) 1,1661; D.₂₀⁴ (Vak.) 1,1673; n_{H α} = 1,69784; n_D = 1,61455; n_{H β} = 1,63181; n_{H γ} = 1,64718 bei 21,3°; gibt mit Quecksilberhalogeniden in konz., alkoh. Lsg. kryst. Additionsprodd., die Blättchen oder Nadeln bilden und ll. in Bzl. und Chlf. sind. Additionsprod. mit HgCl₂: C₂₄H₂₉AsSi, HgCl₂; F. 188° (unkorr.); mit HgBr₂: C₂₄H₂₉AsSi, HgBr₂; F. 181° (unkorr.); mit HgJ₂: C₂₄H₂₉AsSi, HgJ₂; F. 139,5°; färbt sich am Licht blaßgelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1559–68. 14/11. 1917. Berlin. Anorg. Lab. d. technischen Hochschule.)

FÖRSTER.

Gerhard Grüttner und Erich Krause, *Einige gemischte Zinntetraalkyle und Trialkylzinnhalogenide*. Die Darst. der nachstehend aufgeführten Zinntetraalkyle und Trialkylzinnhalogenide wurde insgesamt nach einheitlichen Methoden durchgeführt. Die *gemischten Zinntetraalkyle* wurden nach dem Vorgange von POPE und PEACHY (Proceedings Chem. Soc. 19. 290; C. 1904. I. 353) aus Trialkylzinnbromiden, bezw. Dialkylzinn dibromiden u. der dreifachen berechneten Menge Alkylmagnesiumhalogenid erhalten. Nach dem Eintragen des Alkylmagnesiumhalogenids wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, der Ä. völlig abdestilliert, der Rückstand 1 Stde. im sd. Wasserbade erwärmt, nach dem Zurückgehen des Ä. auf die erkaltete M. mit W. zers. u. wie üblich weiter behandelt, wodurch die Zinntetraalkyle sogleich ganz scharf sd. und frei von Trialkylzinnhalogeniden erhalten wurden; die Ausbeuten an reinen Verbb. beliefen sich auf ungefähr 85% der berechneten. Die Überführung der gemischten Zinntetraalkyle in die *gemischten Trialkylzinnbromide* mit fast quantitativer Ausbeute geschah nach den aus der Halogenisierung der gemischten Bleialkyle abgeleiteten Gesetzen mit der berechneten Menge Brom bei -40 bis -30°, wobei erst zum Schluß auf Zimmertemp. erwärmt wurde; bromiert man dagegen nur unter Eiskühlung, so entstehen immer geringe Mengen von Dialkylzinn dibromiden. Zur Darst. der gemischten Trialkylzinnchloride wurden die entsprechenden reinen Bromide in der 5-fachen Menge Ä. 2-mal mit dem halben

Volumen 33%ig. Lauge geschüttelt u. die so entstandene äth. Lsg. der Hydroxyde in gleicher Weise mit verd. HCl behandelt. — In der angefügten Tabelle sind von einigen bereits bekannten organischen Zinnverb. die unter einheitlichen Versuchsbedingungen ermittelten spez. Gewichte, Brechungsponenten usf. zusammengestellt, soweit sie in der Literatur noch nicht verzeichnet sind.

Physikalische Konstanten einiger bekannter Zinnverbindungen.

Nr.	Mol.-Gew.	Verbindung	P. (unkorr.)	Kp. ₁₅ (unkorr.)	t	D. ₄ (Vak.)	n _{H_α}	n _D	n _{H_β}	n _{H_γ} bei 2°
1	235,2	(C ₂ H ₅) ₂ Sn	-112°	78°	19,7°	1,1988	1,46897	1,47243	1,48099	1,48826
2	249,2	(C ₂ H ₅) ₂ Sn·n-C ₃ H ₇	—	82°	20,6°	1,1640	1,46936	1,47273	1,48108	1,48816
3	291,2	(n-C ₃ H ₇) ₂ Sn	—	116°	20,2°	1,1065	1,47126	1,47448	1,48260	1,48936
					50,8°	—	1,45826	1,46144	1,46939	1,47607
4	241,6	(C ₂ H ₅) ₂ SnCl	+ 15,5°	94°	23,3°	1,4288	1,50172	0,50553	1,51510	1,52332
					43,0°	—	1,49114	—	1,50442	—
5	283,7	(n-C ₃ H ₇) ₂ SnCl	- 23,5°	123°	28,0°	1,2678	1,48754	1,49102	1,49976	1,50707
					35,4°	—	1,48439	1,48774	1,49648	1,50372
6	325,7	(i-C ₄ H ₉) ₂ SnCl	+ 15,0°	142°	24,8°	1,1826	1,48235	1,48564	1,49402	1,50098
7	367,8	(i-C ₄ H ₉) ₂ SnCl	+ 30,2°	174°	34,2°	1,1290	1,47714	1,48040	1,48825	1,49496
8	286,0	(C ₂ H ₅) ₂ SnBr	- 13,5°	97°	20,0°	1,6539	1,52376	1,52812	1,53900	1,54840
9	328,1	(C ₂ H ₅) ₂ SnBr	- 49°	133°	25,2°	1,4263	1,50263	1,50645	1,51620	1,52437
10	370,1	(i-C ₄ H ₉) ₂ SnBr	- 26,5°	148°	20,0°	1,3523	1,50103	1,50460	1,51395	1,52185
					41,6°	—	1,49175	1,49540	1,50461	1,51246
					20,7°	1,2613	1,49426	1,49783	1,50640	1,51382
11	412,2	(i-C ₂ H ₁₁) ₂ SnBr	+ 21°	177°	28,0°	1,1216	1,56632	1,57238	1,58811	1,60169
12	291,0	(CH ₃) ₂ SnJ	+ 3,4°	71°	39,0°	—	1,55996	1,56586	1,58145	—
					17,5°	1,8255	1,55933	1,56486	1,57882	1,59097
13	333,0	(C ₂ H ₅) ₂ SnJ	- 34,5°	117,5°	21,0°	—	1,53609	1,54082	1,55311	1,56358
14	375,1	(n-C ₃ H ₇) ₂ SnJ	- 53°	141°	30,4°	1,5960	1,53190	1,53673	1,54884	1,55927
					22,2°	1,4378	1,51784	1,52221	1,53324	1,54284
15	417,1	(i-C ₄ H ₉) ₂ SnJ	—	151°	26,5°	1,3777	1,51358	1,51768	1,52820	1,53726
16	459,2	(i-C ₄ H ₉) ₂ SnJ	- 22°	182°	30,7°	—	1,51184	—	—	1,53540
					74°	2,0680	1,5507	1,5557	1,5693	1,5808
17	336,9	(C ₂ H ₅) ₂ SnBr ₂	—	—	39,3°	2,8582	1,68079	1,69056	1,71680	—
18	402,8	(CH ₃) ₂ SnJ ₂	—	—	22,4°	3,3602	1,65891	1,66762	1,69087	1,71227
19	438,7	SnBr ₄	—	—	37,8°	—	1,64979	1,65850	1,68142	1,70247
20	251,2	(C ₂ H ₅) ₂ SnO·C ₂ H ₅	—	82°	23,3°	1,2394	1,46227	1,46553	1,47382	1,48076

1. Neue Zinntetraalkyle: Triäthylisobutylzinn, (C₂H₅)₃Sn-i-C₄H₉, Kp.₁₇ 96,5° (unkorr.); D._{20,3}₄ (Vak.) 1,1390; n_{H_α} = 1,46977; n_D = 1,47304; n_{H_β} = 1,48132; n_{H_γ} = 1,48826 bei 20,30°. — Dimethyldiisobutylzinn, (CH₃)₂Sn(i-C₄H₉)₂; Kp._{16,5} 85° (unkorr.); D._{20,1}₄ (Vak.) 1,1179; n_{H_α} = 1,46037; n_D = 1,46354; n_{H_β} = 1,47165; n_{H_γ} = 1,47851 bei 20,1°. — Triäthylisoamylzinn, (C₂H₅)₃Sn-i-C₅H₁₁; Kp._{18,5} 111° (unkorr.); D._{20,1}₄ (Vak.) 1,1203; n_{H_α} = 1,46917; n_D = 1,47243; n_{H_β} = 1,48050; n_{H_γ} = 1,48739 bei 20,1°. — Tri-n-propyläthylzinn, (n-C₃H₇)₃Sn-C₂H₅; Kp._{23,5} 117,5° (unkorr.); D._{21,8}₄ (Vak.) 1,1225; n_{H_α} = 1,47053; n_D = 1,47374; n_{H_β} = 1,48197; n_{H_γ} = 1,48890 bei 21,8°. — Diäthylisobutylzinn, (C₂H₅)₂Sn(i-C₄H₉)₂; Kp.₁₃ 108,2° (unkorr.); D._{20,4}₄ (Vak.) 1,1030; n_{H_α} = 1,47036; n_D = 1,47361; n_{H_β} = 1,48167; n_{H_γ} = 1,48846 bei 20,4°. — Tri-n-propylisobutylzinn, (n-C₃H₇)₃Sn-i-C₄H₉; Kp.₁₈ 128° (unkorr.); D._{24,1}₄ (Vak.) 1,0841; n_{H_α} = 1,46929; n_D = 1,47245; n_{H_β} = 1,48042; n_{H_γ} = 1,48711 bei 24,1°. — Diäthylisoamylzinn, (C₂H₅)₂Sn(t-C₅H₁₁)₂; Kp._{18,5} 131° (unkorr.); D._{19,0}₄ (Vak.) 1,0725; n_{H_α} = 1,46957; n_D = 1,47268; n_{H_β} = 1,48040; n_{H_γ} = 1,48694 bei 19,0°. — Triisobutyläthylzinn, (i-C₄H₉)₃Sn-C₂H₅, Kp.₁₆ 125° (unkorr.); D._{21,0}₄ (Vak.) 1,0779; n_{H_α} = 1,47053; n_D = 1,47371; n_{H_β} = 1,48167; n_{H_γ} = 1,48830 bei 21,0°. — Äthyl-n-

propyldiisomylzinn, $(C_2H_5)_2(n-C_3H_7)Sn(i-C_6H_{11})_2$; Kp.₁₇ 141—142° (unkorr.); D.^{21,0°} (Vak.) 1,0654; $n_{H\alpha} = 1,46902$; $n_D = 1,47214$; $n_{H\beta} = 1,47996$; $n_{H\gamma} = 1,48652$ bei 21,9°. — Tetraisobutylzinn, $(i-C_4H_9)_4Sn$; feine, zentrisch gruppierte Nadeln; F. —13° (unkorr.); Kp._{16,5} 143° (unkorr.); D.^{28,0°} (Vak.) 1,0540; $n_{H\alpha} = 1,47112$; $n_D = 1,47423$; $n_{H\beta} = 1,48206$; $n_{H\gamma} = 1,48863$ bei 23,0°; $n_{H\alpha} = 1,45630$; $n_D = 1,45950$; $n_{H\beta} = 1,46716$; $n_{H\gamma} = 1,47336$ bei 60°. — Triisobutylisomylzinn, $(i-C_4H_9)_3Sn-i-C_6H_{11}$; Kp._{16,5} 152,9° (unkorr.); D.^{26,8°} (Vak.) 1,0356; $n_{H\alpha} = 1,46851$; $n_D = 1,47174$; $n_{H\beta} = 1,47984$; $n_{H\gamma} = 1,48575$ bei 268°.

2. Neue Trialkylzinnhalogenide: Diäthyl-*n*-propylzinnchlorid, $(C_2H_5)_2(n-C_3H_7)SnCl$; Kp.₁₇ 108° (unkorr.); D.^{15,7°} (Vak.) 1,3848; $n_{H\alpha} = 1,50207$; $n_D = 1,50580$; $n_{H\beta} = 1,51524$; $n_{H\gamma} = 1,52322$ bei 15,7°; $n_{H\alpha} = 1,49400$; $n_D = 1,49771$; $n_{H\beta} = 1,50700$ bei 30,9°. — Diäthylisomylzinnchlorid, $(C_2H_5)_2(i-C_6H_{11})SnCl$; Kp.₁₃ 125,5—126,5° (unkorr.); D.^{16,0°} (Vak.) 1,2994; $n_{H\alpha} = 1,49443$; $n_D = 1,49805$; $n_{H\beta} = 1,50687$; $n_{H\gamma} = 1,51443$ bei 19,9°. — Diäthyl-*n*-propylzinnbromid, $(C_2H_5)_2(n-C_3H_7)SnBr$; Kp.₁₆ 112,2° (unkorr.); D.^{21,0°} (Vak.) 1,5910; $n_{H\alpha} = 1,51759$; $n_D = 1,52177$; $n_{H\beta} = 1,53232$; $n_{H\gamma} = 1,54129$ bei 21,0°. — Diäthylisobutylzinnbromid, $(C_2H_5)_2(i-C_4H_9)SnBr$; Kp.₁₇ 122° (unkorr.); D.^{20°} (Vak.) 1,5108; $n_{H\alpha} = 0,51194$; $n_D = 1,51586$; $n_{H\beta} = 1,52609$; $n_{H\gamma} = 1,53464$ bei 20,0°. — Diäthylisomylzinnbromid, $(C_2H_5)_2(i-C_6H_{11})SnBr$; Kp.₁₇ 137,5° (unkorr.); D.^{17°} (Vak.) 1,4881; $n_{H\alpha} = 1,51251$; $n_D = 1,51651$; $n_{H\beta} = 1,52653$; $n_{H\gamma} = 1,53503$ bei 17,0°. — Äthylisobutylzinnbromid, $(C_2H_5)(i-C_4H_9)_2SnBr$; Kp.₁₃ 130,6° (unkorr.); D.^{19,5°} (Vak.) 1,4085; $n_{H\alpha} = 1,50452$; $n_D = 1,50837$; $n_{H\beta} = 1,51799$; $n_{H\gamma} = 1,52607$ bei 19,5°. — Äthylisomylzinnbromid, $(C_2H_5)(i-C_6H_{11})_2SnBr$; Kp.₁₆ 154—155° (unkorr.); D.^{20°} (Vak.) 1,3650; $n_{H\alpha} = 1,50263$; $n_D = 1,50631$; $n_{H\beta} = 1,51562$; $n_{H\gamma} = 1,52347$ bei 20,0°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1802—7. 8/12. [7/11.] 1917. Berlin. Anorgan. Lab. d. Techn. Hochschule.)

FÖRSTER.

Gerhard Grüttner, *Hexaalkyl-distannane, ein Beitrag zur Atomverketzung des Zinns*. Es wurde nachgewiesen, daß die durch Einw. von Natrium auf Trialkylzinnhalogenide erhaltenen Zinnalkyle als wahre Hexaalkyl-distannane aufzufassen sind. Ihren Eigenschaften entspricht allein die Formel $R_3Sn \cdot SnR_3$. Danach besitzt das Zinn, ebenso wie das Silicium, die Fähigkeit zur kettenförmigen Verb. seiner Atome. Die Sn-Sn-Bindung, der eine optische Anomalie, starke Exaltation der Refraktion u. Dispersion zukommt, ist sehr beständig gegen hohe Temp., dagegen unbeständig gegen Oxydationsmittel, während sie von Reduktionsmitteln nur sehr schwer angegriffen wird. Die Darstellungsweise LADENBURGS (LIEBIGS Ann., Spl. 8. 67) wurde dahin abgeändert, daß man Trialkylzinnbromide, mit etwa der gleichen Menge Ä. verd., bei nicht über 120° auf Natriumpulver einwirken ließ. So wurde in glatter Umsetzung u. fast quantitativer Ausbeute aus Triäthyl-, Tri-*n*-propyl- u. Tri-*i*-butylzinnbromid Hexaäthyl-, Hexa-*n*-propyl-, Hexa-*i*-butyl-distannan, ferner aus Diäthyl-*n*-propyl- und Diäthyl-*i*-butylzinnbromid *symm.* Tetraäthyl-*i*-*n*-propyl- und *symm.* Tetraäthyl-*i*-butyl-distannan erhalten.

Die Hexaalkyl-distannane sind völlig farblose, stark lichtbrechende und farbenstreuende Fl. — nur die Isobutylverb. ist bei Zimmertemp. fest —, von durchdringendem, sehr unangenehmem Geruch, der von dem der Tetraalkylzinnhalogenide deutlich verschieden ist; sie sind weit weniger l. in absol. A. als die entsprechenden Tetraalkylstannane, dagegen mischbar mit den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln; unzers. flüchtig bei vermindertem Druck; gegen Temperaturerhöhung ebenso beständig wie die Zinntetraalkyle, oxydieren sich im Gegensatz zu diesen an der Luft, wenn auch in reinem Zustande ziemlich langsam, zu Trialkylzinnoxyden; werden durch Halogene schon in der Kälte sofort zu Trialkylzinnhalogeniden aufgespalten, ebenso durch $HgCl_2$, bezw. $HgBr_2$, wobei dieses zu Hg_2Cl_2 , bezw. Hg_2Br_2 , bei energischer Behandlung zum Metall reduziert

wird; sind gegen Jodmethyl noch bei 120° stundenlang beständig, während bei 180° Addition von Jodmethyl unter B. von 1 Mol. Trialkylmethylzinn und 1 Mol. Trialkylzinnjodid eintritt; durch wasserfreies Wismutbromid scheint in den Hexalkylstannanen in absol. Ä. eine Alkylgruppe abgespalten zu werden. — Die Molekulargewichtsbest., durch Gefrierpunktserniedrigung von Bzl., unter Stickstoff ausgeführt, ergaben Werte, die für R_3Sn_2 berechneten sehr nahe kamen.

Versuchsteil. *Hexaäthyl-distannan*, $(C_2H_5)_6 \cdot Sn \cdot Sn(C_2H_5)_6$. Darst. durch 10-stdg. Schütteln von 5 g Natriumpulver unter 50 ccm über $CaCl_2$ getrocknetem Ä. mit 57,2 g Triäthylzinnbromid im Druckrohr, wobei die Temp. langsam auf 120° gebracht und dann 6 Stdn. auf dieser Höhe gehalten wurde, nach dem Erkalten Abgießen der Fl. mitsamt der Suspension vom Rückstand, zweimaliges Auswaschen desselben mit je 50 ccm Ä., Versetzen der vereinigten äth. Lsgg. mit 20 ccm A., Abfiltrieren der Lsg. vom Rückstand u. zweimaliges Auswaschen desselben mit je 20 ccm Ä. und Dest. der vereinigten äth. Auszüge unter Stickstoff, zunächst bei gewöhnlichem, dann bei vermindertem Druck; Kp_{23} 161—162° (unkorr.); D_{17}^{25} (Vak.) 1,3795; D_{20}^{20} (Vak.) 1,3774; $n_{H\alpha} = 1,53224$; $n_D = 1,53738$; $n_{H\beta} = 1,55065$; $n_{H\gamma} = 1,56210$ bei 17,8°. — *Hexa-n-propyl-distannan*, $(n-C_3H_7)_6 \cdot Sn \cdot Sn(n-C_3H_7)_6$, analog aus 5 g Natriumpulver und 65,6 g Tri-n-propylzinnbromid in 50 g Ä. dargestellt; Kp_{15} 143,6° (unkorr.); D_{19}^{25} (Vak.) 1,2436; $n_{H\alpha} = 1,52122$; $n_D = 1,52583$; $n_{H\beta} = 1,53773$; $n_{H\gamma} = 1,54806$ bei 19,5°. — *Hexaisobutyl-distannan*, $(i-C_4H_9)_6 \cdot Sn \cdot Sn(i-C_4H_9)_6$, aus 3,8 g Natriumpulver u. 55,5 g Triisobutylzinnbromid, schneeweiße Krystalle, ll. in Ä. u. Bzl., wl. in A.; $Kp_{8,5}$ 179° (unkorr.); F 43,8 (unkorr.); D_{50}^{50} (Vak.) 1,1330; $n_{H\alpha} = 1,49706$; $n_D = 1,50128$; $n_{H\beta} = 1,51191$; $n_{H\gamma} = 1,52120$ bei 59°. — *symm. Tetraäthyl-di-n-propyl-distannan*, $(C_2H_5)_4(n-C_3H_7)_2 \cdot Sn \cdot Sn(C_2H_5)_4(n-C_3H_7)_2$, aus 5 g Natriumpulver und 69 g Diäthylpropylzinnbromid in 50 g Ä.; Kp_{15} 165,8° (unkorr.); D_{16}^{25} (Vak.) 1,3346; D_{20}^{20} (Vak.) 1,3313; $n_{H\alpha} = 1,53042$; $n_D = 1,53541$; $n_{H\beta} = 1,54822$; $n_{H\gamma} = 1,55145$ bei 15,3°; $n_{H\alpha} = 1,52430$; $n_D = 1,52926$; $n_{H\beta} = 1,54210$ bei 29,0°. — *symm. Tetraäthyl-diisobutyl-distannan*, $(C_2H_5)_4(i-C_4H_9)_2 \cdot Sn \cdot Sn(C_2H_5)_4(i-C_4H_9)_2$, aus 5 g Natriumpulver und 62,8 g Diäthyl-diisobutylzinnbromid; $Kp_{15,5}$ 179° (unkorr.); D_{20}^{20} (Vak.) 1,2917; D_{19}^{25} (Vak.) 1,2910; $n_{H\alpha} = 1,52108$; $n_D = 1,52571$; $n_{H\beta} = 1,33772$; $n_{H\gamma} = 1,54815$ bei 19,8°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1808—13. 8/12. [7/11.] 1917. Berlin. Anorgan. Lab. d. Techn. Hochschule.) FÖRSTER.

Erich Krause, Einfache Cadmiumdialkyle. (I. Mitteilung über organische Cadmiumverbindungen.) Die Reindarst. von Cadmiumalkylen gelang in glatter Rk. durch Eintragung von wasserfreiem, gepulvertem Cadmiumchlorid in die äth. Lsg. von Alkylmagnesiumhalogenid, wozu am zweckmäßigsten die Bromide benutzt werden; die Lebhaftigkeit der Rk. nimmt mit dem Mol.-Gew. des Cadmiumhalogenids zu. Die Abtrennung der Cadmiumalkyle geschah durch direkte Dest., beim Cadmiummethyl im Vakuum der Wasserstrahlpumpe, bei den übrigen Cadmiumalkylen im Hochvakuum; die völlige Reinigung gelingt leicht durch einmaliges Fraktionieren unter vermindertem Druck. Nach dem angegebenen Verf. wurde die *Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl- und iso-Amylverb.* hergestellt.

Die reinen Cadmiumalkyle sind völlig farblose, stark lichtbrechende Fl., die größtenteils bei starkem Abkühlen krystallinisch erstarren; besitzen sehr unangenehmen, dumpfen Geruch, der nach einiger Zeit metallischen Geschmack auf der Zunge erregt; sind bei niedriger Temp. außerordentlich flüchtig; ihre Dämpfe reizen die Schleimhäute heftig. Ihre Kpp. liegen über denen der entsprechenden Quecksilberalkyle. Sämtliche Cadmiumalkyle sind mit Ä. flüchtig. In zugeschm., mit reinstem Stickstoff gefüllten Röhrchen unter Lichtabschluß sind sie monatelang völlig unzers. haltbar; bei spurenweisem Zutritt von Luft und Feuchtigkeit färben sie sich, besonders rasch am Licht, stahlblau u. scheiden bald schwarze Ndd. aus

(die Methylverb. meist nur weiße); an der Luft oxydieren sie sich lebhaft, aber ohne Feuererscheinung unter Ausstoßung eines anfangs weißen, später braunen Rauches; mit den Verb. getränktes Filtrierpapier verkohlt u. beginnt schließlich zu glimmen; im Unterschied von den übrigen Verb. raucht Cadmiummethyl wenig an der Luft u. überzieht sich nur mit weißen Krusten des Methylats. Beim Eingießen in W. sinken die Cadmiumalkyle zunächst in schweren Tropfen unter; erst beim Umschütteln findet langsame Zers. unter eigenartig knisterndem, stundenlang sich fortsetzendem Geräusch statt. Die Cadmiumalkyle sind mit den meisten organischen Lösungsmitteln unbegrenzt mischbar; die Lsgg. überziehen sich an der Luft rasch mit weißen Häuten. Die reinen Cadmiumalkyle lassen sich im indifferenten Gasstrom ohne Zers. bis gegen 150° erhitzen; bei wenig höherer Temp. beginnt der Zerfall unter Gasentw. und Ausscheidung von Cd; gegen 180° erfolgt lebhaftere Verpuffung.

Aus der untenstehenden Tabelle der *Molekularrefraktionen, bezw. Dispersionen der Cadmiumalkyle* ergibt sich gleichzeitig ein gesetzmäßiges Ansteigen der Werte für die *Atomrefraktion und die Atomdispersion des Cadmiums* mit wachsendem Mol.-Gew. der Verb.; als Mittelwert ergibt sich daraus für die Atomrefraktion und Atomdispersion des Cadmiums: $AR_{H\alpha} = 12,00$ (13,06); $AR_D = 13,11$ (13,27); $A\Delta_{\gamma-\alpha} = 1,30$ (1,34); $A\Delta_{\beta-\alpha} = 0,79$ (0,81) (die eingeklammerten Zahlen entstehen bei Nichtberücksichtigung der außergewöhnlich niedrigen Werte aus der Methyl- und Äthylverb.):

Verbindung	$MR_{H\alpha}$	MR_D	$M\Delta_{\gamma-\alpha}$	$M\Delta_{\beta-\alpha}$	$AR_{H\alpha}$	AR_D	$A\Delta_{\gamma-\alpha}$	$A\Delta_{\beta-\alpha}$
$(CH_3)_2Cd$	23,78	24,04	1,44	0,89	12,40	12,61	1,15	0,70
$(C_2H_5)_2Cd$	33,36	33,68	1,81	1,12	12,78	13,00	1,30	0,79
$(n-C_3H_7)_2Cd$	42,78	43,12	2,06	1,26	13,00	13,21	1,32	0,80
$(n-C_4H_9)_2Cd$	51,97	52,35	2,28	1,41	13,01	13,21	1,32	0,81
$(iso-C_4H_9)_2Cd$	52,08	52,46	2,33	1,44	13,10	13,32	1,37	0,84
$(iso-C_5H_{11})_2Cd$	61,27	61,71	2,52	1,55	13,11	13,33	1,33	0,90

Versuchsteil. *Cadmiumdimethyl*, $(CH_3)_2Cd$. Darst. durch Eintragen von 136 g feingepulvertem, wasserfreiem $CdBr_2$ in die Mg-Verb. aus 29 g Mg und der zur Lsg. erforderlichen Menge Methylbromid unter 350 ccm Ä. unter kräftigem Schütteln in kleinen Anteilen ohne Kühlung, Abddestillieren des größten Teils des Ä. mit Fraktionieraufsatz bei einer Badtemp. bis 80°, Dest. des Rückstandes bei 13 mm zuerst bei Zimmertemp., dann bei 120° und Fraktionieren des Destillates zunächst am Fraktionieraufsatz, dann an der Kolonne (unter Ausföhrung sämtlicher Destillate im Stickstoffstrom); schwere, farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Fl. von dumpfem Geruch, die bei $-4,5^\circ$ zu Nadeln erstarrt; bewirkt Augentränen; oxydiert sich an der Luft fast ohne Rauchen zu weißen Krusten; verbrennt, angezündet, blitzartig mit rötlichweißem Licht zu braunem Rauch; wird von W. unter ruhiger Entw. von Methan und Abscheidung von $Cd(OH)_2$ zers.; im zugeschr., braunen Röhren außerordentlich haltbar; $Kp_{768} = 105,5^\circ$ (unkorr.); $D_{17,5}^{17,5}$ (Vak.) 1,9852; $D_{17,0}^{17,0}$ 1,9846; $n_{H\alpha} = 1,57766$; $n_D = 1,58488$; $n_{H\beta} = 1,60381$; $n_{H\gamma} = 1,62053$ bei $17,9^\circ$. — *Cadmiumdiäthyl*, $(C_2H_5)_2Cd$. Darst. aus 136 g $CdBr_2$ und der Mg-Verb. aus 131 g Äthylbromid; farbloses Öl von sehr unangenehmem Geruch; färbt sich bei langsamem Luftzutritt stahlblau u. scheidet später schwarze Ndd. aus; stößt an der Luft erst weiße, dann rasch braune Wolken aus; wird von W. langsamer als Cadmiumdimethyl zers.; F. -21° ; $Kp_{12,5} = 64^\circ$ (unkorr.); $D_{21,7}^{21,7}$ (Vak.) 1,6531; $D_{18,1}^{18,1}$ (Vak.) 1,6504; $n_{H\alpha} = 1,56152$; $n_D = 1,56798$; $n_{H\beta} = 1,58447$; $n_{H\gamma} = 1,59887$ bei $18,1^\circ$. — *Cadmiumdi-n-propyl*, $(n-C_3H_7)_2Cd$, aus der Mg-Verb. aus 116 g Propylchlorid und 136 g $CdBr_2$; F. -83° (unkorr.); $Kp_{21,5} = 84^\circ$ (unkorr.);

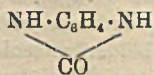
durch Lsg. gefällt. — *Monochloracethydroxamsäure*, $C_2H_4O_2NCl$, F. 92—93° unter Braunfärbung und Gasentw., unverändert bei Krystallisation aus Essigester, Bzl., Chlf., C_2H_5OH ; beim Stehen in offenem Gefäß fällt der F. erst bis zu einem Minimum von etwa 62°, steigt dann auf 108—108,5°, wobei keine Färbung u. kaum Gasentw. eintritt. Mit $FeCl_3$ Violett färbung. *Na-Salz*, aus alkoh. Lsg. der S. nach Zusatz von $NaOC_2H_5$ durch Ä. gefällt, explodiert beim Erhitzen. *Ag-Salz*, aus wss. Lsg. durch $AgNO_3$, rein weiß, bald grün, dann braun durch Ausscheidung von Ag. *Cu-Salz*, $C_2H_3O_2N_2Cl_2Cu_2$, dunkelgrünes Pulver. — *Monobromacethydroxamsäure*, $CH_2Br \cdot CO \cdot NH \cdot OH$, aus dem Cu-Salz durch H_2S in A., der dann bei niedriger Temp. durch einen Luftstrom verjagt werden muß (sonst Rückbildung zu Bromessigsäureester und NH_2OH), F. 103°, l. in W., A. und Essigester, wl. in Bzl. und Chlf., unl. in PAe. Mit $FeCl_3$ kirschrote Färbung. *Cu-Salz*, $C_2H_4Br_2N_2O_2 \cdot 2CuOH$. — *Monojodacethydroxamsäure*, $CH_2J \cdot CO \cdot NH \cdot OH$, aus dem Cu-Salz wie die vorige, F. 107,5° (korr.), ll. in W., A. und CH_2O , Essigester, wl. in Chlf. und Bzl., unl. in PAe. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 413—22. März 1917. [7/12. 1916.] Cincinnati. Ohio. Dep. of Chemistry of the University of Cincinnati.) SPIEGEL.

Hugh Stott Taylor und Harold Wilberforce Close, *Der katalytische Einfluß von Säuren bei der Lactonbildung*. I. Teil. *Valerolacton*. Die Umwandlung von γ -Oxyvaleriansäure in das Lacton unter dem Einfluß von HCl und $CH_2Cl \cdot CO_2H$ mit und ohne Ggw. der entsprechenden neutralen Salze wird zum Vergleiche mit der Esterkatalyse untersucht. Lsgg. der S. wurden in kleinen Mengen aus dem Lacton hergestellt, teils durch Überführung in das l. Ba-Salz u. dessen Umsetzung mit der berechneten Menge H_2SO_4 , teils, weil dabei ein Überschuß des einen oder des anderen Reagens nicht völlig auszuschließen war und hierdurch Unregelmäßigkeiten bedingt wurden, durch Herst. des Pb-Salzes aus einer bestimmten Menge Lacton in wss. Lsg. durch Schütteln mit einem geringen Überschuß von $Pb(OH)_2$ und Zerlegung der klaren Lsg. mit H_2S . — Das *Valerolacton* wurde aus Rohrzucker über die Lävulinsäure in üblicher Weise gewonnen.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß der katalytische Einfluß der HCl nicht genau der $[H^+]$ -Konzentration entspricht, wie sie sich aus Leitfähigkeitsmessung ergibt, daß Neutralsalze mit dem gleichen Anion die katalytische Wrkg. der HCl vermehren, daß diese daher in eine solche der Wrkg. von $[H^+]$ und von undissoziierten Molekeln zerlegt werden kann, und daß das Verhältnis beider verschieden ist, je nachdem es aus einer Reihe verschiedener Säurekonzentrationen oder aus einer Reihe von konstanter Konzentration an S. und wechselnder an Neutralsalz errechnet ist. Die Verhältnisse bei Verwendung von HCl entsprechen demnach denjenigen der Esterkatalyse. Bei Verwendung von $CH_2Cl \cdot CO_2H$ wurden einige Abweichungen gefunden, für die noch keine befriedigende Erklärung gegeben werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 422—35. März 1917. [28/12. 1916.] Princeton N. Y. Lab. of Physical Chemistry. Princeton Univ.) SPIEGEL.

Theodor Curtius, *Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide*. (Schluß.) (Forts. von Journ. f. prakt. Ch. [2] 95. 168; C. 1917. II. 594.) XIV. *Hydrazid der Asparaginsäure und der p-Aminobenzoesäure*. (Bearbeitet von Johannes Jansen.) *Asparaginsäuremonohydrazid*, $C_4H_5O_3N_3 + H_2O = HOOC \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + H_2O$. Aus Asparagin und Hydrazinhydrat bei 80 bis 85°. Aus salzsaurem Asparaginsäuremonoäthylester und Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temp. Weißes, krystallinisches Pulver oder Nadeln aus W. + A., F. 174° unscharf, bei raschem Erhitzen. Enthält 1 Mol. H_2O , von dem es die Hälfte bei 105° verliert; bei 132° teilweise Zers. und Braunfärbung; all. in W., unl. in organischen Lösungsmitteln. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. bei gewöhnlicher

Temp., FEHLINGSche Lsg. bei längerem Erhitzen. — $C_6H_5O_2N_3, 2HCl$. Weißes, krystallinisches Pulver. Sehr hygroskopisch, sl. in W. — *Benzalverb.*, $C_{11}H_{13}O_3N_3$. Flockiger Nd. Läßt sich nicht umkrystallisieren, unl. in A. und Ä. Unter Zers. l. in sd. W., zers. sich bei 219–225°. — *o-Oxybenzalverb.*, $C_{11}H_{13}O_4N_3$. Gelblicher Nd., unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. F. 226° unter Zers. — *m-Nitrobenzalverb.*, $C_{11}H_{11}O_3N_4$. Krystalle aus A., F. 191°. — *Acetessigesterverb.*, $C_{10}H_{11}O_3N_3$, unl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Wird von W. zerlegt, F. 168°. — *Asparaginsäuredihydrazid*, $C_4H_{11}O_2N_5 = NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Aus salzsaurem Asparaginsäurediäthylester und Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temp. Hygroskopische Krystalle aus W. + A., F. 135° unter Zers., sl. in W., unl. in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. in der Kälte, FEHLINGSche Lsg. beim Erwärmen. — $C_6H_{11}O_2N_6, 3HCl$. Weißes, krystallinisches, sehr hygroskopisches Pulver. — *Dibenzalverb.*, $C_{14}H_{15}O_3N_3$. Unl. Nd. Wird von sd. W. zers. Verkohlt, ohne zu schm. — *Di-m-nitrobenzalverb.*, $C_{18}H_{17}O_6N_7$. Unl. in W. und Ä., swl. in A. und Bzl. F. 188°. — Asparaginsäuredihydrazid liefert mit Anisaldehyd nur Anisaldazin, mit salpêtriger S. durch Zers. des Prod. mit A. Aminoacetaldehyd, der als Glyoxalphenylosazon nachgewiesen wurde. — *p-Aminobenzoensäureäthylester*, $C_9H_{11}O_2N$. Aus p-Aminobenzoensäure mit sd. A. und HCl. Krystallinisches Pulver aus verd. A., Nadeln aus W. F. 92°, Kp. ca. 310°. — $C_9H_{11}O_2N, HCl$. Blätter aus A. + Ä., F. 207–208°, sl. in A., unl. in Ä. Wird schon von W. gespalten. — *p-Aminobenzhydrazid*, $C_7H_9ON_3 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Aus p-Aminobenzoensäureäthylester und sd. Hydrazinhydrat. Prismen aus W., Nadeln aus A., F. 220°, wl. in W., swl. in A., unl. in Ä. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. in der Kälte, FEHLINGSche Lsg. bei gelindem Erwärmen. — $C_7H_9ON_3, 2HCl$. Weißes, krystallinisches Pulver. Färbt sich bei 260° gelb, ohne zu schm., ll. in W., swl. in A., unl. in Ä. — *Benzalverb.*, $C_{14}H_{13}ON_3$. Nadelchen aus verd. A., F. 210°, unl. in W. und Ä., zll. in A. — *o-Oxybenzalverb.*, $C_{14}H_{13}O_3N_3$. Farblose Blättchen aus verd. A. Färbt sich allmählich gelblich bis orangerot. F. 220°, unl. in W., swl. in Ä., ll. in A. — *p-Aminobenzazid*, $C_7H_9ON_4 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CON_3$. Aus p-Aminobenzhydrazid mit p-Diazotoluolsulfat und Salzsäure. Farblose Nadeln, die sich schnell braun färben, unl. in W., zll. in A., sl. in Ä.



Verpufft beim Erhitzen schwach. — *p-Phenylharnstoff*, $C_{14}H_{13}O_2N_4$, von nebenstehender Konstitution. Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit W. Braunroter, kryst. Nd. Färbt sich bei 260° blau u. verkohlt, ohne zu schm., swl. in sd. A. und sd. Eg., unl. in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Liefert mit konz. Salzsäure bei 150° p-Phenylendiamin.

XV. *Hydrazid der α - und β -Dimethylaminopropionsäure, Dimethylaminobornsteinsäure und Dimethylanthranilsäure.* (Bearbeitet von Richard Colosser.) *α -Dimethylaminopropionsäureäthylester*, $(CH_3)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$. Aus α -Brompropionsäureäthylester und Dimethylamin in Bzl. Farblose, terpenartig riechende Fl., Kp. 156,5°. Mit W. mischbar. Schon mit Ätherdämpfen flüchtig. — *α -Dimethylaminopropionsäurehydrazid*, $(CH_3)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Aus vorstehendem Ester beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat. Farbloser Sirup. — $C_9H_{15}ON_3, 2HCl$. Weißes Pulver, F. 214°. — *m-Nitrobenzalverb.*, $C_{12}H_{11}O_3N_4$. Strahlig angeordnete Nadeln aus A., F. 144°, ll. in A., unl. in W. und Ä. Das Hydrazid liefert bei der Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure und Dest. Acetaldehyd. — *β -Dimethylaminopropionsäuremethylester*, $C_8H_{15}O_2N$. Aus β -Jodpropionsäuremethylester und Dimethylamin in Bzl. — *β -Dimethylaminopropionsäurehydrazid*, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Aus vorstehendem Ester beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat. Gelber Sirup, sl. in W., A., Bzl. und Lg., unl. in Ä. — $C_8H_{15}ON_3, 2HCl$. Weißes Pulver, F. 146–147° unter Zers. nach vorherigem Erweichen, sl. in W., unl. in

A., Ä. und Bzl. — *Benzalverb.*, $C_{12}H_{17}ON_3$. Farblose Nadeln aus A., F. 131,5°, ll. in A. und Bzl., unl. in W. und Ä. — *Bis-β-dimethylaminopropionsäurehydrazid*, $C_{10}H_{22}O_2N_4 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. Aus β-Dimethylaminopropionsäurehydrazid beim Stehen im Exsiccator. Weiße Krystalle aus Bzl., F. 115,5°. — $C_{10}H_{22}O_2N_4 \cdot 2HCl$. Weißes Pulver, F. unscharf 126°. β-Dimethylaminopropionsäureazid konnte nicht erhalten werden. — *Dimethylaminobernsteinsäuredimethylester*, $C_9H_{15}O_4N = CH_3OOC \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Aus Brombernsteinsäuredimethylester und wss. Dimethylamin unter Kühlung. Krystalinische M., F. 32°, Kp.₁₈ 115°. — *Dimethylaminobernsteinsäuredihydrazid*, $C_8H_{15}O_2N_5 = NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Aus vorstehendem Ester mit Hydrazinhydrat in A. beim Erwärmen. Farblose Nadeln aus A., F. 147°, l. in W. und A., unl. in Ä. — $C_8H_{15}O_2N_5 \cdot 3HCl$. Farbloses, zerfließliches Pulver, F. 128°. — *Dibenzalverb.*, $C_{20}H_{22}O_2N_6$. Krystalle aus A., F. 132°, ll. in A., wl. in Bzl. und Chlf., unl. in Ä. und Lg. — *Di-o-oxybenzalverb.*, $C_{20}H_{22}O_4N_6$. Krystalle aus A., F. 216,5°. — *Diacetonverb.*, $C_{12}H_{22}O_2N_5$. Weiße Nadeln, F. 137°, ll. in A., wl. in Bzl. und Lg. Dimethylaminobernsteinsäuredihydrazid liefert beim Behandeln mit salpetriger S. und beim Zersetzen des Prod. mit A. Aminoacetaldehyd. — *Dimethylantranilsäuremethylester*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$. Aus Monomethylantranilsäuremethylester mit Methyljodid. Krystalinische M., F. 18,5°. — *Dimethylantranilsäurehydrazid*, $C_9H_{13}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Aus vorstehendem Ester beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat. Krystalle aus Lg., F. 51°, ll. in W., A. und Ä. — $C_9H_{13}ON_3 \cdot 2HCl$. Weiße Krystalle aus A., F. 165—166°. — *Benzalverb.*, $C_{16}H_{17}ON_3$. Krystalle aus A., F. 115°. — *o-Oxybenzalverb.*, $C_{16}H_{17}O_2N_3$. Gelbe Krystalle aus A., F. 103°. — *Acetonverb.*, $C_{12}H_{17}ON_3$. Weiße Nadeln, F. 150°. — *Dimethylantranilsäureazid*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N_3$. Aus dem Hydrochlorid des Dimethylantranilsäurehydrazids und Natriumnitrit. Gelbes, sehr zersetzliches Öl.

XVI. *Hydrazid des Tyrosins und des Benzoyltyrosins.* (Mitbearbeitet von Walter Donselt.) *Tyrosin*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$. Aus Casein beim Kochen mit verd. H_2SO_4 . Aus p-Oxybenzaldehyd u. Hippursäure. Nadelbüschel aus W., F. 290 bis 295°. — *p-Oxyphenyläzopropionsäureäthylester*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN_2 \cdot COOC_2H_5$. Aus salzsaurem l-Tyrosinäthylester und Natriumnitrit. Dunkelgelber, zersetzlicher Sirup. — *Tyrosinamylester*, $C_{14}H_{21}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOC_5H_{11}$. Aus synthetischem Tyrosin, Amylalkohol u. HCl. Gelbliche Nadeln aus Essigester + Lg. F. 68—70°, ll. in A., Bzl., Chlf., zwl. in W. — $C_{14}H_{21}O_3N$, HCl. Nadeln. F. 181—182°, unl. in Ä. u. Bzl., sl. in W. u. A. — *Tyrosinhydrazid*, $C_9H_{13}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Aus synthetischem Tyrosinäthylester und Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temp. Weiße Nadeln aus A. F. 171°, ll. in W. und A., unl. in Ä. u. Lg. — $C_9H_{13}O_2N_3 \cdot 2HCl$. Krystalle aus A. + Ä. Zers. sich bei 235,5° unter Bräunung, ll. in W. u. A. Aus l-Tyrosinäthylester entsteht ein Hydrazid vom F. 195,5°, aber sonst gleichen Eigenschaften. — *Dibenzalverb.*, $C_{22}H_{21}O_2N_3$. Aus beiden Tyrosinhydraziden (vom F. 171° oder vom F. 195,5°) entsteht mit Benzaldehyd die gleiche Verb. Nadeln aus verd. A. F. 197°, unl. in W., Bzl., Ä., Chlf. — *Di-o-oxybenzalverb.*, $C_{22}H_{21}O_4N_3$. Aus Tyrosinhydrazid vom F. 171° u. Salicylaldehyd. Weiße Nadeln aus Bzl. F. 205—206° unter Rotfärbung, l. in h. Bzl. und Aceton, unl. in W. u. Lg. — *Diacetonverb.*, $C_{15}H_{21}O_2N_3$. Nadeln aus Aceton. F. 149—150°, wl. in k. W., sl. in Ä. — *Benzoyltyrosinäthylester*, $C_{16}H_{19}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$. Aus r-Benzoyltyrosin mit A. u. HCl. Weiße Nadelbüschel aus verd. A. F. 122—123°, ll. in Essigester und h. Bzl., swl. in W. u. Ä. — *Benzoyltyrosinamylester*, $C_{21}H_{25}O_4N = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot COOC_5H_{11}$. Aus Benzoyltyrosin mit Amylalkohol und HCl. Weiße Nadeln aus Bzl. + Lg. F. 106—107°, ll. in Ä., wl. in W. — *Benzoyltyrosinhydrazid*, $C_{16}H_{17}O_2N_3 = OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Aus

Benzoyltyrosinäthylester u. Hydrazinhydrat. Weiße Nadeln aus A. F. 229—230°, unl. in W., Bzl., Ä., Lg., wl. in A. — Hydrochlorid. F. 180—183°. — Benzalverb., $C_{23}H_{21}O_3N_3$. Nadeln aus verd. A. F. 250—251°, l. in A., unl. in W., Bzl., Lg., Chlf. — *o*-Oxybenzalverb., $C_{23}H_{21}O_4N_3$. Weiße Nadeln aus A. F. 243—244°, unl. in W., Chlf. und Lg. — Acetonverb., $C_{10}H_{21}O_3N_3$. Weiße Nadeln aus Aceton. F. 215—216°, unl. in Bzl. und W., ll. in A. — Benzoyltyrosinazid, $C_{16}H_{14}O_3N_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot N_3$. Aus Benzoyltyrosinhydrat mit Natriumnitrit und Salzsäure. Weißer Nd. F. 72—73° unter Zers., unl. in W. und Ä., sl. in A. Verpufft beim Erhitzen schwach. — Benzoyltyrosinamid, $C_{16}H_{16}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. Aus dem Azid und NH_3 in Ä. Aus dem Äthylester mit wss. NH_3 . Farblose Nadeln aus verd. A. F. 232—233°, wl. in W., zll. in A. — Benzoyltyrosinanilid, $C_{23}H_{20}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Azid u. Anilin in Ä. Krystallinisches Pulver aus verd. A. F. 212°, unl. in W. und Ä., ll. in A. — Urethan, $C_{18}H_{20}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot COO \cdot C_2H_5$. Aus Benzoyltyrosinazid mit h. absol. A. Krystallinisches Pulver aus verd. A. F. 171—172°, wl. in W., ll. in A.

XVII. *Hydrazid und Azid des Dibenzoyl- und Dihippurylcystins.* (Bearbeitet von Nikolaus C. Kyriacou.) *Cystin*. Darst.: Aus entfetteten Menschenhaaren durch Kochen mit konz. Salzsäure. Krystallinische M. aus verd. NH_3 mit Essigsäure (Gemisch von aktivem und racem. Cystin). — *Cystindimethylesterhydrochlorid*, $C_8H_{16}O_4N_2S_2 \cdot 2HCl$. Weiße Nadeln aus Methylalkohol + Ä. F. 162°. — β -Disulfid- α bisdiazodipropionsäuredimethylester, $C_8H_{10}O_4N_4S_2 = CH_3OOC \cdot CN_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CN_2 \cdot COOCH_3$. Aus salzsaurem Cystindimethylester mit Natriumnitrit und verd. H_2SO_4 . Dickes dunkelgelbes, mercaptanartig riechendes Öl. — β -Disulfid- α dioxydipropionsäure, $HOOC \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$. Aus vorstehendem Bisdiazooester beim Erwärmen mit W. und Kochen mit frischgefälltem Calciumcarbonat. — $CaC_6H_5O_6S_2$. Feines, sandiges Pulver aus W. + A. — *Dibenzoylcystin*, $C_{20}H_{20}O_8N_2S_2$. Aus Cystin in verd. NaOH mit Benzoylchlorid u. Natriumbicarbonat. Schuppen aus A. Nadelbüschel aus Aceton. F. 180—181°. — *Dibenzoylcystindiäthylester*, $C_{24}H_{28}O_8N_2S_2 = C_2H_5OOC \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$. Aus Dibenzoylcystin mit A. u. HCl. Weiße Nadeln aus Essigester + Aceton. F. 185—186°, swl. in W., l. in h. A. — *Dibenzoylcystindimethylester*, $C_{22}H_{24}O_8N_2S_2 = [CH_3OOC \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot S]_2$. Weiße Nadeln aus Aceton. F. 192—193°. — *Dibenzoylcystindihydrazid*, $C_{20}H_{24}O_4N_6S_2 = NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot S]_2$. Aus Dibenzoylcystindiäthylester und Hydrazinhydrat. Krystallinische M. aus Anilin. F. 206—207°, unl. in den meisten Lösungsmitteln. — *Dibenzalverb.*, $C_{34}H_{32}O_4N_4S_2$. Weißes Pulver. F. 228—230°, unl. in A., Bzl. und Chlf. — *Dibenzoylcystindiazid*, $[N_3 \cdot CO \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot S]_2$. Aus Dibenzoylcystindihydrazid mit Natriumnitrit. Weiße M. Wurde nicht rein erhalten. — *Dihippurylcystin*, $C_{24}H_{28}O_8N_2S_2 = [HOOC \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot S]_2$. Aus Cystin und Hippurazid in alkal. Lsg. Farblose, kugelige Aggregate aus Essigester + Aceton. Sintert gegen 65°, bläht sich gegen 120° auf, über 160° Zers. u. Braunfärbung, l. in A., unl. in W., Aceton, Bzl. u. Ä. — *Dihippurylcystindimethylester*, $C_{26}H_{30}O_8N_4S_2 = [CH_3OOC \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot S]_2$. Aus Dihippurylcystin mit Methylalkohol und HCl. Weiße Nadeln aus absol. Methylalkohol. F. 113°, wl. in W., zll. in h. A. — *Dihippurylcystindihydrazid*, $C_{24}H_{28}O_8N_6S_2 = [NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot S]_2$. Aus vorstehendem Dimethylester beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat in absol. A. Weißes, krystallinisches Pulver. F. 160—162° unter Zers. nach vorhergehendem Sintern, wl. in k. W., zwl. in A., ll. in h. Anilin oder Nitrobenzol. — *Dibenzalverb.*, $C_{38}H_{38}O_8N_8S_2$. Weißer, flockiger Nd. Sintert gegen 160°. F. ca. 180° unter Zers., swl. in W., A., Bzl. und Ä. — *Diacetonverb.*, $C_{30}H_{38}O_8N_8S_2$. Weißes

Pulver. F. 152—153°. — *Dihippuryleystindiazid*, $[N_3 \cdot CO \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. Aus Dihippuryleystindihydrazid mit Natriumnitrit und Salzsäure. Weiße M. F. ca. 95—97°, unl. in W., wl. in Aceton, ll. in A. — *Urethan*, $C_{28}H_{20}O_8N_2S_2 = [C_2H_5OOC \cdot NH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. Aus vorstehendem Azid beim Erwärmen mit absol. A. Weiße Nadelchen aus A. F. 168 bis 169°, unl. in W., wl. in A. — *Disulfiddiacetal*, $(C_2H_5O)_2CH \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Durch Oxydation des aus Bromacetal mit Kaliumsulfhydratlag. bei 100—125° erhaltenen Mercaptolacetats mit Jod in Ä. oder in Jodkaliumlsg. Gelbes, knoblauchartig riechendes Öl. Kp.₁₄ 140—170°. — *Disulfiddiacetaldehyd*, $OCH \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot CHO$. Aus den Diaziden des Dibenzoyl- oder Dihippuryleystins durch Kochen mit W. und Erhitzen mit verd. Schwefelsäure. Aus Disulfiddiacetal durch Erhitzen mit Eg. und wenig W. auf 80°. Wurde nur in wss. Lsg. erhalten. — *Disulfiddiacetaldehyddi-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{16}O_4N_6S_2 = (NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot S-)_2$. Gelbrotes Pulver aus Ä. + PAe. F. 176—177°, ll. in h. Aceton, Ä. und Pyridin, zll. in A., unl. in Bzl. und PAe. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 95. 327—73. 10/8. 1917. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

F. M. Jaeger, *Zwei kristallisierte, isomere d-Fructosepentaacetate*. Die beiden Formen werden aus d-Fructosetetraacetat mit $ZnCl_2$ u. Essigsäureanhydrid, bezw. konz. Schwefelsäure u. Essigsäureanhydrid gewonnen. Beide enthalten denselben Ring. Die erste α -Verb. hat bei 20° die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +34,75^\circ$ in Chlf.-Lsg.; F. 70°; rhombisch-bisphenoidisch. β -d-Fructosepentaacetat, F. 109°; spezifische Drehung bei 20° $[\alpha]_D = -120,9^\circ$ in Chlf. und $-105,5^\circ$ in Bzl. Aus Bzl. kristallisiert die Verb. mit 1 Mol. Krystallbenzol; rhombisch-bisphenoidisch. Beide Verbb. haben die gleiche Symmetrie und innerhalb der Fehlergrenzen auch das gleiche Parameterverhältnis. Ein derartiges Verhältnis der Krystallformen trifft man meistens bei polymorphen Modifikationen an. Hier liegt indes eigentliche chemische Isomerie vor. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 26. 187—89. 30/8. 1917. Groningen. Univ.-Lab. f. anorgan. u. physik. Chemie.) BYK.

C. S. Hudson, *Eine Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und dem optischen Drehungsvermögen der Phenylhydrazide von gewissen Säuren der Zuckergruppe*. Ähnliche Beziehungen wie bei den Lactonen (vgl. HUDSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 338; C. 1910. I. 1348; ANDERSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 51; C. 1912. I. 795) bestehen auch bei den in der Regel sehr leicht kristallisierbaren Phenylhydraziden. Aus den Bestst. des Drehungsvermögens von Hexonsäurephenylhydraziden durch NEF (LIEBIGS Ann. 403. 204; C. 1914. I. 1491) und der bekannten Konfiguration der SS. läßt sich berechnen, daß der Drehungswert für das α -C-Atom diejenigen für die Atome β , γ , δ so weit übertrifft, daß sein Zeichen die Drehungsrichtung der Phenylhydrazide bestimmt. Man kann daher umgekehrt schließen, daß die Drehungsrichtung des Phenylhydrazids die Konfiguration des Hydroxyls am α -C anzeigt. Dreht das Phenylhydrazid nach rechts, so befindet sich dieses Hydroxyl auf der rechten Seite, und umgekehrt. Diese Regel wird an den bisher bekannt gewordenen Messungen des Drehungsvermögens von Phenylhydraziden, sowie an den unten angeführten neuen Bestst. bestätigt gefunden. Die Best. der Konfiguration auf diesem Wege ist sicherer als aus dem Drehungsvermögen der SS. (LEVENE, Journ. of Biol. Chem. 23. 146; 26. 355; C. 1916. I. 289; 1917. I. 742), weil bei diesen die Summe der Drehungen an α , β - und γ -C größer als die am α -C ist. — Eine weitere Beziehung ergibt sich bei den Benzylphenylhydrazonen der Zucker: Sie drehen nach links, wenn das α -C sein Hydroxyl zur rechten Seite hat, und umgekehrt.

d-Arabonsäurephenylhydrazid $[\alpha]_D^{20} = -14,5^\circ$, $[\alpha]_D^{80} = -25^\circ$ (in W., ca. 0,9%). — *d*-Mannonsäurephenylhydrazid $[\alpha]_D^{80} = -8,1^\circ$ (in W., ca. 2,8%). — *l*-Rhamnonsäurephenylhydrazid $[\alpha]_D^{80} = +17,2^\circ$ (in W., ca. 4%). — *d*- α -Glucoheptonsäurephenylhydrazid $[\alpha]_D^{20} = +9,3^\circ$ (in W., ca. 3,5%). — *d*- α -Mannoheptonsäurephenylhydrazid $[\alpha]_D^{80} = +21^\circ$ (in W., ca. 3,3%). — *d*- α -Galaheptonsäurephenylhydrazid $[\alpha]_D^{80} = +8,7^\circ$ (in W., ca. 1,2%). (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 462—70. März 1917. [9/12. 1916.] Washington. D. C. U. S. Dept. of Agriculture. Bureau of Chemistry. Carbohydrate Lab.) SPIEGEL.

C. S. Hudson und H. L. Sawyer, *Die Darstellung von reiner krystallinischer Mannose und eine Studie über ihre Mutarotation*. Bei geeignetem Aufschlußverf. läßt sich aus dem Steinnußmehl ein Sirup gewinnen, der die Mannose direkt in großen Mengen auskrystallisieren läßt. Mit 35—40% Ausbeute an krystallinischem Zucker arbeiten Vf. bei folgender Ausbildung des Verf. von REISS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 609): 150 g gesiebtes Steinnußmehl werden langsam in Mengen von je ca. 10 g zu 150 g 75%ig. H_2SO_4 bei Zimmertemp. gegeben unter jedesmaliger sorgfältiger Mischung, wobei die Temp. nicht über 40° steigen darf. Nachdem die Mischung unter gelegentlichem Rühren 3—6, höchstens 20 Stdn. gestanden hat, wird sie mit W. auf 2 l verd., wobei nur wenig Wärme entwickelt wird, und am Rückflußkühler 3 Stdn. in gelindem Sd. erhalten, wobei fast alles in Lsg. geht. (Durch vorherige Behandlung des Mehls mit 1%ig. Lsg. von NaOH oder KOH läßt sich die bei Behandlung mit der konz. S. eintretende Dunkelfärbung und der gleichzeitig auftretende scharfe Geruch vermeiden; die Ausbeute an Mannose wird aber dadurch erheblich verringert.) Die hydrolysierte Lsg. wird nach Erkalten mit $Ca(OH)_2$ sorgfältig (darf nicht alkal. werden) neutralisiert, vom Nd. abgesaugt und mit h. W. gut nachgewaschen, mit 0,5% Eg. versetzt, dann mit etwa 3 g Tierkohle oder besser einem der Pflanzenkohlepräparate „Eponit“ oder „Norit“ und folgendem Zusatz eines kleinen Überschusses von Bleiessig entfärbt, nach Abfiltrieren des Nd. mit H_2S entbleit, wieder filtriert und nochmals mit 3 g der Entfärbungskohle behandelt. Die nochmals filtrierte Lsg. wird nun unter vermindertem Druck zum dünnen Sirup eingengt u. nach Abkühlen mit 500 ccm 95%ig. A. versetzt. Nach Filtrieren wird durch H_2S etwas FeS abgeschieden und das Filtrat unter vermindertem Druck zu möglichst dickem Sirup eingengt, der aber nach Zusatz eines gleichen Volumens Eg. beim Erwärmen noch beweglich sein muß. Nach Abkühlen fügt man einige Mannosekrystalle hinzu und läßt unter gelegentlichem Rühren und Zusatz des gleichen Volumens Eg. in Anteilen von je 25 ccm in dem Maße, wie die Krystallisation fortschreitet, auskrystallisieren. Der Rohzucker wird nochmals in ähnlicher Weise aus W. unter Zusatz von Eg. oder aus 95%ig. A. zur Krystallisation gebracht. Der Zucker zeigte auch nach wiederholter Reinigung im Gegensatz zu der Angabe von NEUBERG u. MAYER (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 547; C. 1903. I. 1217) nach dem süßen deutlich bitteren Geschmack. Er hatte $D. 20 = 1,539$ und stellte nach seiner Anfangsdrehung die β -Form vor. Die Verfolgung der *Mutarotation* bei Temp. von $0-45^\circ$ erwies diese im Einklang mit PRATOLONGO (Rend. Ist. Lombardo 45. 975) als Rk. erster Ordnung, die für je 10° um das 2,6-fache an Geschwindigkeit zunimmt. Ihr Betrag ist in wss. Lsg. unterhalb etwa 10% Zucker von der Konzentration unabhängig, nimmt dann aber mit wachsender Zuckerkonzentration bis zu einem Maximum zu, um hernach wieder abzufallen. HCl beschleunigt die Umwandlung innerhalb $\frac{1}{10}$ -n. bis $\frac{1}{1000}$ -n. Konzentration im Verhältnis zur Acidität. NH_3 wirkt, wie auch bei anderen Zuckern, noch stärker katalysierend. Die *Mutarotation* dürfte auch hier durch eine Gleichgewichtsrk. α -Mannose \rightleftharpoons β -Mannose veranlaßt sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 470—78. März. [8/1.] 1917. Washington, D. C. U. S. Dep.

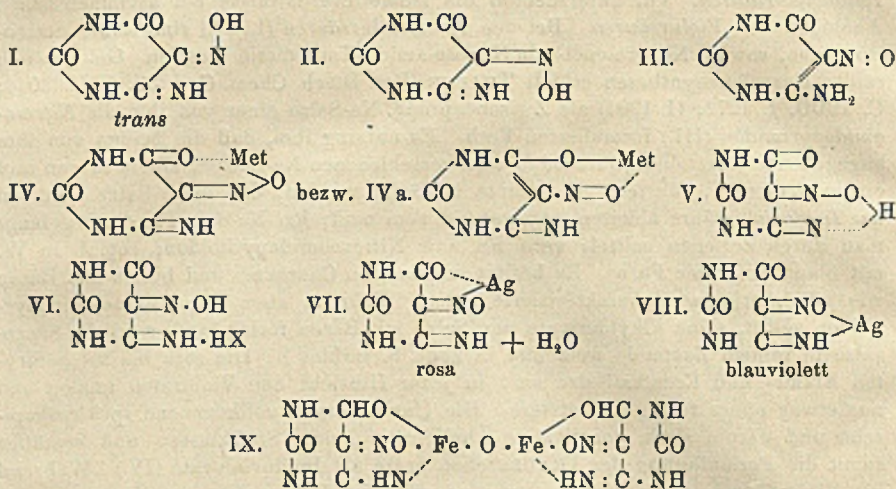
of Agriculture. Bureau of Chemistry. Carbohydrate Lab. — Physical Chemistry Lab. of Princeton Univ.) SPIEGEL.

J. Lifschitz und Lear Kritzmann, *Über Farbisomerie und Salzbildung bei Imidoviolursäuren*. Vff. untersuchten die Isomerieverhältnisse bei asymmetrischen Analogen der *Violursäuren*. Bei den *Imidoviolursäuren* (I, II) sind außer Stereoisomerien, sowohl Nitroso-enol- als Nitroso-amido-Tautomerie möglich. Gelegentlich reiner Harnsäuresynthesen erhielt TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1381. 3044; C. 1900. I. 1272; II. 1204) als Zwischenprodd. Na-Salze einer von ihm als *Nitrosoamidopyrimidon* (III.) formulierten Verb. Es entging ihm, daß die beiden von ihm angegebenen Darstellungsmethoden zu 2 verschiedenen Na-Salzen, einem sauren und einem neutralen, führten. Es konnte bestätigt werden, daß diese Salze sich von der *Imidoviolursäure* ableiten. Ausgehend vom neutralen Na-Salz TRAUBES gelangt man durch Zerlegen mittels verd. SS. zum Nitrosoamidopyrimidon; rot, l. in W. mit bläulichroter Farbe. Es besitzt amphoteren Charakter und bildet mit Basen wie mit Säuren wohlcharakterisierte Salze. Während aber das Nitrosoamidopyrimidon selbst, seine Alkylderivate und Salze mit Basen farbig sind, sind die Säuresalze in reinem Zustande weiß und in konz. S. farblos l. Die rosa bis rot gefärbten Alkali- und Erdalkalisalze sind in jeder Hinsicht den Violuraten analog und nur etwas höher farbig als letztere. Die Unters. ergab vollkommene spektroskopische und darum auch konstitutive Ähnlichkeit beider Stoffklassen und bestätigt somit die Formulierung der TRAUBESchen Salze als Imidoviolurate (IV.). Während die *Violursäuren* selbst farblos sind und auch im Ultraviolett, im Gegensatz zu ihren Salzen, nur schwach selektiv absorbieren, ist die *Imidoviolursäure* ihrem Salze optisch analog. Da ihr Spektrum auch dasselbe Ultraviolettband aufweist, wie das des Salzes, so kann dies nur auf Nebervalenzbetätigung im Sinne der Formel V. zurückgeführt werden. Denn die *Violursäuren* zeigen dieses Band nicht, die stark mineralisaure Lsg. der Säuresalze des Nitrosoamidopyrimidons (VI.) zeigt dieses Band auch nicht und absorbiert ähnlich der freien *Violursäure* in A., bezw. Chlf. (s. in den Tabellen des Originals die Absorptionskurven von *Diphenylviolursäure* und von *Imidoviolursäure*). Das Ultraviolettband kann nur durch die im Mol. auftretende Nebervalenzbetätigung bedingt sein. (Vgl. LEY, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbb. Leipzig 1911.) Die als Imidoviolurate erkannten Alkali- und Erdalkalisalze sind nur in der einen, tiefroten Form erhältlich. Farbverschiedene Formen treten dagegen beim Mg-Salz (gelb + 6H₂O, rot wasserfrei) und dem Brucinsalze (gelb + 2,5H₂O, rot und blau wasserfrei) auf. Da sich aber diese Formen mit derselben roten Farbe lösen, war ein Isomeriebeweis vorerst nicht möglich. Die roten wss. Brucinsalzlsgg. zeigen anormale Rotationsdispersion, was Vff. auf die innerkomplexe Struktur zurückführen.

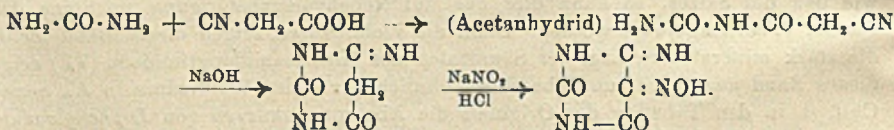
Wellenlänge in $\mu\mu$	656,3	626	589,3	367,5
$[\alpha]_D^{20}$	-15°	-17°	-13,6°	-8,0°

Daß mindestens zwei der farbverschiedenen Brucinsalze isomer sind, wird sehr wahrscheinlich durch die Analogie zu den Ag-Salzen. Die rosenrote und blauviolette Form des Monosilbersalzes sind zwar leicht ineinander umwandelbar, sie liefern aber mit C₂H₅J völlig verschiedene Prodd. Man darf sie wohl als Isomere der Formeln VII. und VIII. ansprechen. Das freie Nitrosoamidopyrimidon, bezw. die *Imidoviolursäure* tritt in 3 verschiedenen Formen auf. Zum ersten Male erweist sich hier die *Variochromie* oder *Chromoisomerie* nicht, wie bei den *Violursäuren*, auf die Salze beschränkt. Außer der roten, aus dem Alkalisalz erhältlichen, existieren noch eine gelborange und eine blauviolette Form. Die gelborange Form entsteht bei der Hydrolyse der Säuresalze, die blauviolette primär bei der Nitro-

sierung des Amidopyrimidons oder beim Erhitzen der anderen Formen. Beide wandeln sich leicht in die rote, beständigste Form um. Sehr wahrscheinlich sind diese 3 Formen Gemische, in denen jeweils eine der Moleküllarten I, V. und III. vorherrscht.



Experimentelles. Als Ausgangsmaterial dient das neutrale Alkalisalz des 4-Amido-5-nitroso-2,6-dioxypyrimidins, zu dem man auf folgendem Wege gelangt:



Je nach den Versuchsbedingungen erhält man bei der Nitrosierung ein saures oder neutrales Alkalisalz des Nitrosoamidodioxypyrimidins. Saures Na-Salz wird nach der ersten Methode von TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3044; C. 1900. II. 1204) erhalten. Das aus h. W. umkrystallisierte rotviolette Salz, $\text{C}_8\text{N}_5\text{O}_3\text{H}_7\text{Na} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, verliert bei 105° $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Bequemer erhält man das saure Salz durch Ansäuern der h. Lsg. des neutralen Na-Salzes mit einer äquivalenten Menge Essigsäure. Das Verf. TRAUBES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1381; C. 1900. I. 1272) zur Darst. des neutralen Na-Salzes, $\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_8\text{Na}$, wurde verbessert. (Die Lsg. des Amidodioxypyrimidinnatriums wird mit überschüssigem NaNO_2 versetzt, bei 0° mit HCl versetzt und bei 0° umgerührt. Dann wird eiskaltes NH_3 zugesetzt und umgerührt, der Nd. abgesaugt und mit HCl geprüft, ob die Nitrosierung vollständig war.) Rosafarbene Fäden aus h. W. Will man analog dem Na-Salze das neutrale K-Salz darstellen, so krystallisiert ein isomorphes Gemisch von K- und NH_4 -Salz aus. Das reine neutrale K-Salz, $\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_8\text{K}$, erhält man aus dem Gemisch durch Erwärmen mit verd. KOH ; rote Krystallfäden. Das rotviolette saure K-Salz, $\text{C}_8\text{N}_5\text{O}_3\text{H}_7\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, wurde analog dem sauren Na-Salz erhalten. — *Mg-Salz*, $(\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_8)_2\text{Mg} + 6\text{H}_2\text{O}$, aus dem neutralen Na-Salz und wss. MgSO_4 bei $70-80^\circ$; gelbes mikrokristallinisches Pulver; zll. in h. W. Geht beim Trocknen bei 130° in ziegelrotes *Mg-Salz*, $(\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_8)_2\text{Mg}$, über. — *Monobariumsalz*, $(\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_8)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, aus dem Na-Salz und BaCl_2 in h. konz. Lsg.; rote Kryställchen; l. in h. W., unl. in k. W. — *Tribariumsalz*, $(\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_8)_3\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$,

aus der konz. Lsg. des Alkalisalzes und NH_3 -haltiger BaCl_2 -Lsg.; rosa; unl. in W. und organischen Medien. — *Grünes Kupfersalz*, $(\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_3)_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$; lichtgrün; verliert bei 130° sein Krystallwasser und wird braunschwarz. Es ist unl. in NH_3 , verwandelt sich aber unter der Fl. in ein schwarzes Ammoniakat. — *Silbersalze*: Rosafarbenes Ag-Salz, $\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_3\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$, aus Na-Imidovirolurat und AgNO_3 in sd. wss. Lsg.; geht oberhalb 130° in das blauviolette, wasserfreie Salz über. Das blauviolette Ag-Salz entsteht ferner durch Kochen des vorigen mit W. An der Luft wandelt sich trocknes, blauviolettes Salz allmählich, feuchtes schneller in das rosafarbene um. In Pyridin sind beide Salze unl. Mit ammoniakalischem AgNO_3 liefert Na-Imidovirolurat eine gelbe Fällung, die aber beim Absaugen und Trocknen fast immer braunrot wurde. Das gelbe Salz war stark wasser- (ev. NH_3 -) haltig. Geht bei 170 — 180° in das *Trisilbersalz*, $\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{HAg}_3$, über und wird dabei schwarz, wahrscheinlich unter B. von Ag_2O . Aus den gelben und braunroten Salzen kann mit HCl *Amidonitrosopyrimidon* zurückgewonnen werden. — Das *Al-Salz* ist gelbbraun, das *Zn- und Pb-Salz* gelb, das *Ni-Salz* grün. — Das rosenrote *Äthylamin- und* das rote *Tetramethylammoniumsalz* wurden nicht näher untersucht. — *Chinin* liefert beim Kochen mit *Nitrosoaminopyrimidon* in alkoh. Lsg. ein mit Ä. fällbares rotes Salz. — *Strychninsalz*, aus imidovirolursaurem Na und Strychnin in h. wss. Lsg.; blauer Nd.; unl. in W. und A. — Freies Amidonitrosopyrimidon liefert beim Erhitzen mit *Brucin* und W. eine rote Lösung. In Ggw. von überschüssigem Pyrimidon entsteht ein blaues Salz; in Ggw. von überschüssigem Brucin entsteht ein gelbes Salz. Das gelbe Salz enthält $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , das rote ist wasserfrei. Beide Salze sind in W. zll. In alkoh. Lsg. bildet sich das blaue Brucinsalz, $\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_4$, Brucin + $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; verliert beim Erwärmen W., bleibt aber blau.

Säuresalze des Nitrosoamidopyrimidons. *Sulfat*, $(\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_4)_2$, H_2SO_4 ; weiß krystallinisch; wird durch W. oder A. sofort zerlegt; unl. in organ. Medien außer Glycerin; F. 140° unter Verlust von $9,03\%$ = 2 Mol. H_2O . — *Hydrochlorid*, $\text{C}_4\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_4$, $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$; weiß, in festem Zustande unbeständiger als das Sulfat; färbt sich an der Luft violett bis braunrot, im Exsiccator grau oder gelblich, bei 170° gelblichrot. Ähnliche farblose Salze liefern HClO_4 , H_2SiF_6 , nicht aber β -Naphthalinsulfosäure und Essigsäure. — Trägt man in die sodaalkal. Lsg. des Na-Salzes des Amidonitrosopyrimidons 1 Mol. Dimethylsulfat ein, so bildet sich ein gelber *Dimethylester*, $\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_5$; unl. in W., A., HCl , Essigsäure, Pyridin, Soda; l. in w. NaOH mit gelber Farbe; aus der Lsg. fällt HCl den gelben Nd. Die Mutterlauge dieses ersten gelben Prod. gibt mit Essigsäure einen gelborangen *Dimethylester*, $\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{H}_5$; ll. in h. W.; l. in NaOH mit gelber, in Soda mit roter Farbe, in HCl farblos l. Die Mutterlauge dieses zweiten Prod. liefert beim Einengen einen violetten Körper. — Überschüssiges Dimethylsulfat liefert eine gelbe Lsg., aus der beim Einengen gelbweiße hygroskopische MM. erhalten werden. — 4 g neutrales Na-Salz wurden 2 Tage mit 30 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und 30 ccm A. erhitzt. Das rosafarbene Salz wird rotviolett, der A. rot. Die alkoh. Lsg. ergibt beim Einengen eine schwarze Schmiere, die in organ. Medien und W. mit roter Farbe l. ist, u. folgende Rkk. gibt: Erhitzen auf 90 — 100° : Joddämpfe. Stehen über H_2SO_4 : Entfärbung. Zusatz von HCl zur wss. Lsg.: Ausscheidung als rote Fl. Festes $\text{KOH} + 1$ Tropfen W.: Blaufärbung. Wss. AgNO_3 : Blaufärbung; AgNO_3 -Lsg. + konz. H_2SO_4 erhitzt: gelbes AgJ . Der Bodenkörper war ein Gemisch von saurem und neutralem Na-Imidovirolurat und freier S. Statt Esterifizierung trat demnach Verseifung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ein. — Äthylierung der Ag-Salze mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Ein Gemisch von 1 Tl. Ag-Salz, 2 Tln. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und 10 Tln. A. wurde 2 Stdn. erhitzt u. filtriert. Der Rückstand wurde von neuem mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und A. erhitzt usw. Das blauviolette Ag-Salz reagierte viel leichter mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ als das rosafarbene. Die Reaktionsprodd.

aus beiden Ag-Salzen (näheres im Original) waren völlig verschieden, was die Isomerie beider Salze beweist. — Freies *Nitrosoamidopyrimidon* oder *Imidoviolursäure*. Die *gelborange Form* entsteht durch Hydrolyse der Säuresalze mit W. oder beim Übergießen der Alkalisalze mit starker Mineralsäure; unter W. und langsam an der Luft wird es rotviolett; unl. in Eg. u. Essigsäure, l. in Mineralsäuren, schmilzt nicht bei 280°. Die *rote Form* erhält man entweder beim Stehen der Säuresalze, bezw. der gelben Form unter viel W. oder durch genaue Neutralisation einer k. gesättigten Lsg. des Na-Salzes mit verd. S.; schmilzt nicht bei 280; wl. in W. u. organ. Medien; l. in sd. wss. Pyridin (violett-stichig-rote Krystalle). Die *blauviolette Form* wird 1. unrein bei der Nitrosierung des Amidopyrimidon, 2. rein beim Erhitzen der beiden Formen unter W. auf 100° erhalten; schmilzt nicht bei 280°; swl. in W., unl. in organ. Medien; wandelt sich unter k. W. in die rotviolette Form um. Die beständigste Form bei Zimmertemp. ist die rotviolette. Löst man eine der 3 Formen in W., so krystallisiert zuerst die gelbe, die sich bald in die rote umwandelt. — Versetzt man die wss. Lsg. des Nitrosoaminopyrimidons mit Fe oder diejenige des Na-Salzes mit FeSO₄, so tritt dunkelblaue Färbung auf. In konz. Lsg. fällt ein blauer, Fe-haltiger Nd. aus; gibt keine Rk. auf H₂SO₄. Aus der Mutterlauge scheidet sich ein grüner, dann ein gelber Körper aus — beide eisenhaltig. Im blauen Körper liegt wahrscheinlich ein *Fe-haltiges Reduktionsprod. des Nitrosoamidopyrimidons* vor (IX.) Der blaue Körper ist in verd. Essigsäure farblos l. und fällt auf Zusatz von Soda wieder aus. Starke SS. und Alkalien zersetzen; swl. in W., die Lsg. entfärbt sich beim Erhitzen und wird beim Abkühlen wieder blau. — Die mit Mg, Zn etc. erhaltenen Reduktionslsgg. sind farblos und liefern mit Ferrisalzen rote Lsgg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1719—38. 14/11. [5/10.] 1917. Univ. Zürich.) SCHÖNFELD.

Rasik Lal Datta und Nihar Ranjan Chatterjee, Halogenierung. XV. Direkte Jodierung von Kohlenwasserstoffen mittels Jod und Salpetersäure. (Teil XIV vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2545; C. 1917. I. 1071.) J tritt direkt in den Ring aromatischer KW-stoffe in Ggw. von HNO₃; diese wirkt nicht als Katalysator, sondern wird zu niedrigeren Oxyden des N reduziert auf Kosten von H der KW-stoffe, an deren Stelle dann J tritt. Bei den niedrigen KW-stoffen ist die Neigung zur Jodierung größer als die zur Nitrierung, bei den höheren kehrt sich das Verhältnis um, so daß Gemische von Jod- und Nitroverb. oder nur diese erhalten werden.

Bzl. liefert *Monojodbenzol* neben wenig *Trinitrophenol*, Toluol ein Gemisch von *o-* und *p-Jodtoluol*, *o-Xylol 4-Jod-o-xylol*, *m-Xylol 4-Jod-m-xylol*, *p-Xylol 2-Jod-p-xylol*, *Mesitylen Monojodmesitylen* vom F. 30,5°, Äthylbenzol *Monojodäthylbenzol* vom F. 221—222°. Aus Hexan wird nur in geringer Ausbeute *Monojodhexan* vom Kp. 170° gewonnen, aus Thiophen zu 45% der Theorie *Monojodthiophen* vom Kp. 180—182°, aus Naphthalin *Monojodnaphthalin* neben *Nitronaphthalin*. Anthracen wird lediglich zu *Anthrachinon* oxydiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 435 bis 441. März 1917. [26/12. 1916.] Calcutta. Chem. Lab. of Presidency College.)

SPIEGEL.

Rasik Lal Datta und Nogensdra Prosad, Halogenierung. XVI. Jodierung mittels Jodstickstoff oder mittels Jod in Gegenwart von Ammoniak. (Teil XV vgl. vorst. Ref.) *Phenole* u. *Nitrophenole* können in NH₃-Lsg. durch J-Lsg. leicht quantitativ jodiert werden, so daß dieses Verf. das geeignetste zur Herst. größerer Mengen der Jodderivate ist. Phenol liefert *2,4,6-Trijodphenol*, die Kresole *Dijod-o-kresol*, F. 67°, *Trijod-m-kresol*, F. 122°, und *3,5-Dijod-p-kresol*, F. 62°, Thymol *6-Jodthymol*, *Xylenol* (CH₃ : CH₃ : OH = 1 : 4 : 5), ein Monojodderivat, das sich ohne F. zers., *o-Nitrophenol 2,4-Dijod-6-nitrophenol*, *m-Nitrophenol 2-Jod-3-nitro-*

phenol, p-Nitrophenol 2,6-Dijod-4-nitrophenol, 3-Nitro-1,4-kresol 5-Jod-3-nitro-1,4-kresol, F. 83,5°, Phenolphthalein Tetrajodphenolphthalein. Bei den Nitrophenolen entstehen gleichzeitig NH_4 -Salze der jodierten Nitrophenole, die beim Vers. des Umkrystallisierens teilweise zerlegt werden. — NH_4 -Salz des 2,4-Dijod-6-nitrophenols, kleine, orangerote Nadeln (aus h. W.), F. 210° (Zers.). — NH_4 -Salz des 2-Jod-3-nitrophenols, rotbraun, F. 165—170°. — NH_4 -Salz des 5-Jod-3-nitro-1,4-kresols, kleine, nadelförmige, orangerote Krystalle, F. 195—200°.

Bei den Phenolsäuren verläuft die Rk. weniger leicht u. unter B. von Nebenprodd. Salicylsäure liefert 5-Jodsalicylsäure neben einem in Eg. unl. gelben Prod. — Aus m-Oxybenzoesäure entsteht 6-Jod-3-oxybenzoesäure, aus p-Oxybenzoesäure 3,5-Dijod-4-oxybenzoesäure¹⁾ in guter Ausbeute, aus p-Oxyphenylarsinsäure Monojod-p-oxyphenylarsinsäure, nadelförmige Krystalle vom F. 158°; bei längerem Kochen mit W. verwandelt sich die frisch hergestellte Verb. in eine gelbe Substanz vom F. 230—240°.

Das Verf. wurde noch auf eine Anzahl anderer Verbb. angewendet: Dimethylpyron liefert neben CHJ_3 , 2,6-Dijodlutidon, $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{CJ}=\text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{CJ}=\text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \right\rangle \text{NH}$, zersetzlich bei 230—235°, unl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, durch HNO_3 u. H_2SO_4 zers., beim Kochen mit konz. HCl ein Chlorhydrat in hellgelben Nadeln, durch W. zersetzlich, gebend. Aus Pyrrol entsteht Tetrajodpyrrol quantitativ, so daß das Verf. bei Anwendung von genügend verd. J-Lsg. zur jodometrischen Best. des Pyrrols benutzt werden kann. — Acetylen wird, in W. mit Jodstickstoff eingeleitet, quantitativ in Tetrajodäthylen verwandelt. — Aus Phenylacetylen entsteht bei Eintragen von Jodstickstoff in der Wärme Trijodstyrol. — In anderen Fällen wirkt Jodstickstoff oxydierend. So wird Hydrochinon in Chinhydron, Benzaldehyd in Benzoesäure verwandelt.

B. von Jodoform, von CHATTAWAY u. BAXTER (Journ. Chem. Soc. London 103. 1986; C. 1914. I. 359) bei Einw. von Jodstickstoff auf Aceton u. Acetophenon festgestellt, erfolgt bei Einw. von diesem oder von $\text{NH}_3 + \text{J}$ auf Ketone in verd. Lsg. ganz allgemein, während in konz. Lsgg. Jodketone gebildet werden. Die Darst. von CH_3J gelang so aus Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, Acetylaceton, Acetylmethylpropylketon, Acetylmethylhexylketon, ferner aus Acetoxim unter Entbindung von N_2 , Acetophenonoxim (nur wenig) neben $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHO}$, Malonester, Acetessigester neben einer öligen J-freien Verb., aber auch aus Diäthyl- und Triäthylamin, den Na-Alkoholaten von Äthyl- und Propylalkohol (nicht aus den Alkoholen selbst), Mesityloxyd. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 441—56. März 1917. [26/12. 1916]. Calcutta. Chem. Lab. of Presidency College.) SPIEGEL.

Hartwig Franzen, Henryk Wegrzyn und Meer Kritschewsky, Über Bromide Schiffischer Basen. Bei Gelegenheit früherer Arbeiten (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 95. 160; C. 1917. II. 617) hat sich ergeben, daß die Dibromide SCHIFFScher Basen vielfach einen höheren Bromgehalt als den berechneten besaßen, u. daß sie bei der Umlagerung öfters keine reinen Bromkörper, sondern Gemische von mehreren ergaben. Diese Umstände deuten darauf hin, daß bei der Bromierung SCHIFFScher Basen neben den Dibromiden auch noch höher bromierte Prodd. entstehen. Die Vf. haben daher die Bromierung SCHIFFScher Basen in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht, um vielleicht solche Körper in reinem Zustande zu erhalten. Es zeigte sich, daß je nach dem angewandten Lösungsmittel verschiedene Prodd. erhalten werden, und zwar hauptsächlich solche, die auf 1 Mol. SCHIFFScher Base 2 oder 3 Atome Brom enthalten. Gelegentlich entstanden auch Körper mit höherem

¹⁾ Im Original steht 3,5-Dijod-6-oxybenzoesäure.

oder niedrigerem Bromgehalt. Aus den vorliegenden Verss. ergibt sich, daß die einwandfreiesten Körper, d. h. entweder reines Dibromid oder reines Tribromid, aus Ä. oder Schwefelkohlenstofflag. erhalten werden; alle anderen untersuchten Lösungsmittel lieferten entweder Gemische dieser beiden Körper oder Prodd. mit geringerem oder höherem Bromgehalt. Reines Benzal-*p*-toluidindibromid wurde überhaupt nicht erhalten. Die Konstitution der *Tribromide Schiff'scher Basen* konnte noch nicht sicher festgestellt werden. Die meisten Rkk. lassen sich am besten mit der Annahme in Einklang bringen, daß das dritte Bromatom additionell an die Seitenkette gebunden ist, doch stimmt das Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure hiermit nicht überein.

Experimenteller Teil. *Benzalanilin* liefert in Ä. mit 1 Mol. unverd. Broms hauptsächlich *Benzalanilintribromid*, $C_{13}H_{11}NBr_3$. Intensiv gelbes, krystallinisches Pulver. F. 156—157° unter Zers. Aus der Mutterlauge erhält man *Benzalanilindibromid*, $C_{13}H_{11}NBr_2$. Citronengelbes Pulver. F. 203—207°. Wird das Brom vorher mit CS_2 verd., so entsteht hauptsächlich Dibromid. *Benzalanilin* liefert mit Brom in CS_2 Dibromid, ebenso in Bzl., doch ist hier die Farbe des Prod. ziegelrot; in Chlf. entsteht ein Gemisch von Dibromid und Tribromid, in Lg. oder Eg. entstehen Prodd., deren Bromgehalt geringer ist, als dem Dibromid entspricht. — *Benzal-p-toluidin* liefert in Ä. mit 1 Mol. unverd. Broms *Benzal-p-toluidintribromid*, $C_{14}H_{13}NBr_3$. Tiefgelbes, krystallinisches Pulver. F. 168—169°. Wird das Brom vorher mit CS_2 verd., so entsteht Tribromid mit wenig Dibromid. In CS_2 -Lsg. entsteht ebenfalls Tribromid, ebenso in Bzl.-Lsg. In letzterem Lösungsmittel entsteht mit der halben Brommenge ein ziegelrotes Pulver, dessen Bromgehalt zwischen dem eines Monobromids u. eines Dibromids lag. In Chlf. liefert *Benzal-p-toluidin* je nach der Konzentration Gemische, deren Bromgehalt zum Teil über dem eines Tetrabromids lag; in Lsg. Prodd. von geringerem Bromgehalt, als dem Dibromid entspricht. — *Benzylamin*. Aus Benzaldoxim durch elektrolytische Reduktion in alkal. Lsg. — *Benzalbenzylamin* liefert mit 2 Mol. Brom in Chlf. *Benzalbenzylamintribromid*, $C_{14}H_{13}NBr_3$. Ziegelrotes, krystallinisches Pulver. Läßt sich bei schnellem Arbeiten unverändert aus A. umkrystallisieren. F. 149°. Liefert mit alkoh. NH_3 Bromwasserstoff, Benzonitril u. Benzylamin. Zum Schluß wird das Verhalten der isolierten Bromide gegen Jodwasserstoff geprüft. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 95. 374 bis 391. 10/8. 1917. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

I. M. Kolthoff, *Die Entmischung im System Anilin-Wasser-Glycerin*. (Vergl. Pharmaceutisch Weekblad 54. 633; C. 1917. II. 705.) Anilin und Glycerin einerseits u. W. u. Glycerin andererseits sind in allen Verhältnissen mischbar, während W. und Anilin eine kritische Lösungstemp. von 168° besitzen. Nach einer Regel von TIMMERMANS ist zu erwarten, daß Glycerin diese kritische Lösungstemp. erniedrigt. Das bestätigt sich schon durch einige qualitative Verss. Das für die Unterss. verwandte Anilin war frei von Toluidin, wie durch Überführung in Acetanilid und Best. des F. festgestellt wurde. Die Entmischungstemp. für die einzelnen Gemische von Anilin und W., soweit sie unter 90° lagen, wurden in der Weise bestimmt, daß man sie in einem Reagensglase an freier Luft abkühlen ließ. Oberhalb 90° wurde in zugeschmolzenen Röhren gearbeitet. Für das System W.-Anilin wird ein kritischer Punkt bei 50 zu 50 Volumina und etwa bei 158° gefunden, während ALEXEJEW (Ann. der Physik 23. 305 [1886]) 168° angegeben hatte. Zur Unters. des ternären Systems werden bei einer Reihe von Temp. die Mengen Anilin bestimmt, die sich in Glycerin von bestimmtem Wassergehalt auflösen. Dies wird bei 18, 25, 36, 100° ausgeführt. Der Anilingehalt wird bromometrisch bestimmt, indem man mit Salzsäure und KBr versetzt und mit Kaliumbromat zur bleibenden Gelbfärbung titriert. Der Glyceringehalt wird refraktometrisch ausge-

wertet. Das ternäre System hat keinen kritischen Lösungspunkt, sondern eine kritische Lösungslinie. Die kritische Lösungstemp. entspricht 25° für ein Verhältnis Glycerin-Anilin-W. = 55 : 37 : 9, dagegen 100° für das Verhältnis 43,5 : 41,5 : 15. Zur vollständigen Kenntnis des Gesamtsystems ist eine ziemlich weitgehende Kenntnis der einzelnen Isothermen erforderlich. Diese kann dadurch gewonnen werden, daß man je 5 ccm Anilin nacheinander mit je 5 ccm verschieden konzentriertem Glycerin vermischt und den Entmischungspunkt bestimmt. Für eine Reihe von Glycerin-W.-Konzentrationen existieren nicht ein, sondern zwei Entmischungspunkte. Die Löslichkeit von Anilin in einem Gemenge von Glycerin und W. ist bei 40° ein Minimum. Die Entmischungslinie verläuft bei ihrem Maximum sehr flach. Für die praktische Anwendung ergibt sich, daß ein Gemenge von gleichen Teilen Anilin und Glycerin von 88,7% bei jeder Temp. klar bleibt; aus dem Verhalten der Isotherme von 18° sieht man, daß bei dieser Temp. Glycerin von 89% in allen Verhältnissen mit Anilin homogen mischbar ist. Hiervon kann man Gebrauch machen, um einfach den Wassergehalt von Handelsglycerin zu kontrollieren. Man hat die Entmischungstemp. gleicher Teile Anilin u. Glycerin zu bestimmen. Der Reingehalt des Glycerins folgt dann aus folgender Tabelle:

Glycerin von	Erste Entmischungstemp.	Zweite Entmischungstemp.
89 %	homogen mischbar	
„ „ 88 „	30°	45°
„ „ 87,6 „	28°	49,5°
„ „ 87,06 „	20°	57,2°
„ „ 85,5 „	10°	65,2°
„ „ 84,2 „	—	71°
„ „ 82,4 „	—	77°
„ „ 81,14 „	—	81°
„ „ 75 „	—	94°

(Chemisch Weekblad 14. 1081—89. 8/12. [November] 1917. Utrecht. Pharmaz. Lab. der Univ.) Bkk.

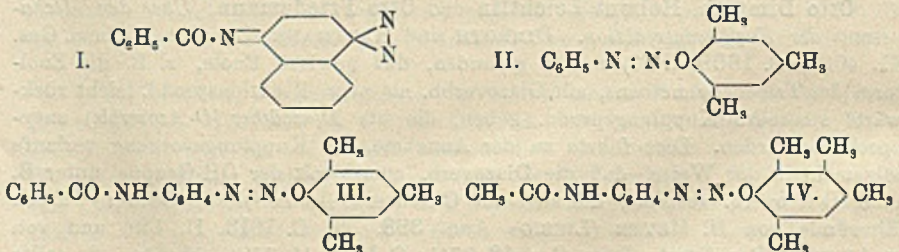
Otto Dimroth, Helmut Leichtlin und Otto Friedemann, *Über den Mechanismus der Kupplungsreaktion*. DIMROTH und HARTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4012; C. 1909. I. 77) haben gefunden, daß gewisse Enole, z. B. die Enolform des Tribenzoylmethans, mit Diazoverbb. als prim. Reaktionsprodd. leicht rückwärts spaltbare Kupplungsprodd. geben, die als *Diazoäther (O-Azoverbb.)* angesprochen wurden. Dies führte zu der Annahme, der Kupplungsvorgang verlaufe allgemein in der Weise, daß die Diazoverb. zuerst mit der OH-Gruppe unter B. einer O-Azoverb. reagiert, die sich zur C-Azoverb. isomerisiert. Darauf wurden Einwände von H. MEYER (LIEBIGS Ann. 398. 86; C. 1913. II. 139) und von V. AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1741; C. 1915. II. 1184) erhoben. Es sollte nun entschieden werden, ob die als O-Azoverbb. bezeichneten Stoffe wirkliche Diazoäther der Phenole (Enole) $R \cdot N : N \cdot O \cdot R_1$, oder aber ob sie Diazoniumsalze, $R \cdot N(EN)O \cdot R_1$, sind. Vf. haben Phenole von möglichst verschiedenem Dissoziationsgrad mit Diazoverbb. vereinigt von der Pikrinsäure bis zum Pentamethylphenol. Als Diazoniumbasen erwiesen sich die Diazoniumverb. des Benzoyl-1.4-naphthylendiamins, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_8N_2Cl$, u. des Acet-p-phenylendiamins, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4N_2Cl$, als besonders geeignet. Das Resultat war folgendes. Die Reaktionsprodd. der stark sauren Phenole, Pikrinsäure u. Dinitrophenol, sind zweifellos Diazoniumsalze. Ihre Leitfähigkeit in Aceton-W. ist von derselben Größenordnung wie die des Diazoniumchlorids und Trichloracetats. Die mit den schwach sauren Phenolen und Enolen gewonnenen Prodd. haben dagegen nicht den Charakter von

Diazoniumsalzen; das Leitvermögen ist ganz gering, von derselben Größenordnung wie das des p-Nitrodiazobenzolmethyläthers. Die wss.-alkoh. Lsgg. reagieren neutral, Hydrolyse fehlt vollständig.

Molekularleitfähigkeit bei 0° in 80%ig. Aceton.

Verb. aus der Diazoniumbase	mit	Mol in α	μ
Benzoyl-1,4-naphthylendiamin	HCl	100	31,37
	$\text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$	150	26,20
	Pikrinsäure	150	30,48
	Dinitrophenol	150	22,0
	p-Nitrophenol	150	2,20
	p-Bromanilin	100	14,31
Benzoyl-1,4-naphthylendiamin	Acetyldibenzoylmethan	100	0,26
Acetyl-p-phenylendiamin	"	100	2,00
p-Bromanilin	"	100	0,70
Benzoyl-1,4-naphthylendiamin	Pentamethylphenol	100	0,41
Acetyl-p-phenylendiamin	"	100	1,28
	p-Nitrodiazobenzolmethyläther	100	0,79
	KCl	100	39,67

Alle diese Stoffe werden durch äth. HCl in das Diazoniumchlorid, swl., und das Phenol gespalten. Beim Zusammenbringen der Diazoniumpikrate und Dinitrophenolate mit äth. HCl fällt das Diazoniumchlorid augenblicklich aus, während die O-Azoverbb. aus Acetyldibenzoylmethan etc. nur träge angegriffen werden. Die zweifellos zu den O-Azoverbb. gehörigen Verbb. des Pentamethylphenols werden aber auch sehr schnell zerlegt. Diese Eigenschaft teilen sie aber mit einem typischen Diazoäther, mit p-Nitrodiazobenzoylmethyläther. Dieselben Unterschiede in der Geschwindigkeit, wie bei der Spaltung durch HCl, wiederholen sich beim Kupplungsvorgang: Die Diazoäther der aliphatischen Enole koppeln mit Phenolen u. Aminen langsam, die Verbb. des Pentamethylphenols u. p-Nitrophenols, ebenso die der p-Nitrodiazobenzolmethyläther koppeln fast so rasch wie Diazoniumsalze.



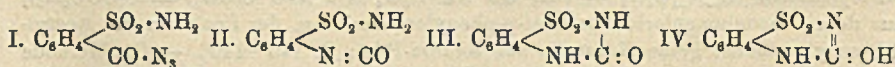
Experimentelles. Diazoniumsalze und Diazoäther aus Benzoyl-1,4-naphthylendiamin. Die Methode von MORGAN u. WOOTTON (Journ. Chem. Soc. London 91. 1316; C. 1907. II. 1075) zur Reduktion des 4-Nitro-1-benzoylnaphthylamins wurde verbessert. Das Diazoniumsalz wurde nach MORGAN dargestellt, doch krystallisiert man es besser nicht aus h. W., sondern aus Methylalkohol u. Ä. Nach MORGAN und WOOTTON fällt bei Zusatz von verd. NaOH zu einer Lsg. des Diazoniumchlorids ein Nd. aus, den sie für das Nitrosamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, hielten. Die Substanz läßt sich durch Lösen in k. Aceton u. Ausspritzen mit eiskaltem W. umkrystallisieren; die braungelben Krystalle enthalten 1 Mol. W. weniger als das Nitrosamin. Mit SS. wird das Diazoniumsalz zurückgebildet, in NaOH ist die Substanz unl.; sie koppelt in alkoh. Lsg. mit Naphthol

und Naphthylaminchlorhydrat. Die Verb. ist als inneres *Diazoanhydrid*, bzw. als *Chinondiazid* der Formel I. anzusehen. Über die Leitfähigkeit s. Tabelle. Ausgehend vom *4-Benzoylaminonaphthalin-1-diazoniumchlorid* haben Vff. das *Trichloracetat* und das *Pikrat* dargestellt. Man erhält sie aus der verd. wss. Lsg. des Diazoniumchlorids durch Zusatz von Trichloressigsäure, bzw. Pikrinsäure durch Lösen in k. Aceton und Fällen mit PAe. Es sind typische Diazoniumsalze. F. des Trichloracetats 124° unter Zers., F. des Pikrats 141—142°. Auch das *Dinitrophenolat* (B. durch Vermischen äquivalenter Mengen Diazoniumchlorid u. 2,4-Dinitrophenol in konz. alkoh. Lsg. bei 0°, Zusatz gekühlter Na-Acetatlg. und Ausfällen mit Eiswasser) ist als Salz anzusprechen; F. 75° unter Zers. — *Kupplungsprod. aus 4-Benzoylaminonaphthalin-1-diazoniumchlorid und p-Nitrophenol*, $C_{25}H_{18}O_4N_4$, B. 0,3 g p-Nitrophenol in A. werden mit der äquivalenten Menge Na-Acetat versetzt, das Na-Salz wird in wenig A. gelöst und bei 0° mit 0,6 g Diazoniumchlorid in 20 ccm A. versetzt; Einwerfen von Eis etc.; Krystalle durch Lösen in Aceton u. tropfenweise Fällung mit W.; F. 115—120° unter Zers. — *4-Benzoylaminonaphthalin-1-0-azoacetyldibenzoylmethan*, $C_{34}H_{25}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot O \cdot C(CH_3) : C(COC_6H_5)_2$, erhalten durch Zusatz von 3,5 g Diazoniumchlorid in 120 ccm Eiswasser zur k. alkoh. Lsg. von 3 g Enolform des Acetylbenzoylmethans; dann setzt man ca. 50 ccm Na-Acetatlg. im Laufe $\frac{1}{2}$ Stde. hinzu etc. Krystalle aus Aceton-PAe; F. 134—135°. Während vorst. beschriebene Verb. in 80%ig. Aceton mit β -Naphthol in Ggw. von Na-Acetat fast augenblicklich kuppeln, ist die Kupplungsgeschwindigkeit bei dieser Verb., ebenso auch bei der Benzol- und Brombenzol-0-azoverb. des Acetyldibenzoylmethans viel kleiner. Die Spaltung mit äth. HCl verläuft langsam nach 2 Richtungen: ein Teil wird in die Komponenten (Diazoniumchlorid und Acetyldibenzoylmethan) gespalten, ein zweiter unter Loslösung der Acetylgruppe zerlegt: $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot O \cdot C(CH_3) : C(COC_6H_5)_2 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot Cl + C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot NH : N : C(COC_6H_5)_2$. Das entstehende *Benzoylaminonaphthalinhydraton des Diphenyltriketons* liefert braungelbe Krystalle aus Eg.; F. 225°; besitzt kein Kupplungsvermögen. — *4-Acetylaminobenzol-1-0-azoacetyldibenzoylmethan*, $C_{25}H_{21}O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot O \cdot C(CH_3) : C(COC_6H_5)_2$ aus dem Diazoniumchlorid des Acet-p-phenylendiamins u. der Enolform des Acetyldibenzoylmethans; gelbe Krystalle aus Aceton-PAe; F. 145—146°. — Die Methode von LIMPACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 643) zur Darst. von *Pentamethylanilin* wurde verbessert. — *Pentamethylphenol*, B. 10 g Pentamethylanilin werden in 3 Mol. H_2SO_4 u. $\frac{1}{2}$ l W. h. gel., abgekühlt und mit der ber. Menge $NaNO_2$ versetzt etc. (vgl. HOFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 1826). Pentamethylphenol ist fast unl. in k. W., swl. in h. W. (ca. 1,5 g in 1 l), beim Erkalten kristallisiert es in Nadeln. KOH erhöht die Löslichkeit: in 1250 g Lauge, die 1 Mol. KOH enthielt, lösten sich ca. 5 g, in der Hitze ca. 12 g. Aus der h. alkal. Lsg. kristallisiert das Phenol wieder aus, nicht das Na-Salz. Die k. gesättigte alkal. Lsg. gibt auf Zusatz von S., bzw. von KCl das freie Phenol. Das ist nicht das Bild eines enolisierbaren Ketons, sondern das einer sehr schwachen S. Die Tatsache, daß das Pentramethylphenol kein enolisierbares Keton, sondern ein sehr schwach saures Phenol ist, wurde noch durch das Fehlen langsamer Neutralisationserscheinungen festgestellt. — *Benzol-0-azopentamethylphenol*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot O \cdot C_6(CH_3)_5$, B. aus einer 0° k. Lsg. von Pentamethylphenol in 5%ig. NaOH und Benzoldiazoniumchloridlg.; sehr zersetzlich; hält sich einige Zeit trocken bei Zimmertemp., zersetzt sich aber dann explosionsartig; explodiert bei gelindem Erwärmen, unl. in W., ll. in organ. Mitteln außer in Gasolin. Die Lsgg. zersetzen sich bei Zimmertemp. NaOH ist ohne Einw., verd. SS. greifen in der Kälte langsam, bei gelinder Wärme heftig an unter Entw. von N und B. von Phenol u. Pentamethylphenol. Trägt man die feste Verb. bei -20° in eine alkoh. Lsg. von α -Naphthylaminchlorhydrat, so

kuppelt sie momentan unter B. von *Benzolazonaphthylamin* u. *Pentamethylphenol*. — *4-Benzoylaminonaphthalin-1-0-azopentamethylphenol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_8 \cdot N : N \cdot O \cdot C_6(CH_3)_5$, B. 0,32 g *Pentamethylphenol* in 20 ccm 86%ig. A., der die äquivalente Menge KOH enthielt, werden bei -15° mit 0,62 g *Diazoniumchlorid* in A. versetzt; hellgelbe Körnchen; haltbar in trockenem Zustande, verpufft bei ca. 81° ; unl. in W.; reichlich l. in A., Aceton und Bzl., weniger in Ä., swl. in PAe. Die Lsgg. zersetzen sich bei Zimmertemp. langsamer als die *Benzol-o-azoverb.* Wird von Alkalien und verd. SS. in der Kälte nicht angegriffen, von alkoh. und äth. HCl wird die Verb. schon unter 0° momentan gespalten. Auch durch Oxalsäure wird die Verb. gespalten. — *4-Acetylaminobenzol-1-0-azopentamethylphenol*, $C_{19}H_{23}O_2N_2$, B. 0,3 g *Acet-p-phenylendiamin* in 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl werden mit $NaNO_2$ diazotiert und mit NaOH versetzt. Die Lsg. gibt man zu einer solchen aus 0,35 g *Pentamethylphenol* in 190 ccm 4%ig NaOH bei 0° ; gelbes, krystallinisches Pulver; unl. in W., ll. in Aceton, A. u. Bzl., weniger in Ä., swl. in Lg.; trocken längere Zeit haltbar, verpufft bei 69° ; die Lsgg. zersetzen sich bei Zimmertemp. — *Benzol-o-azomesitol* (II.) und *4-Acetylaminobenzol-1-0-azomesitol* (III.), fallen als gelbliche Ndd. aus, wenn man zur Lsg. von *Mesitol* in NaOH die neutralisierten *Diazoniumsalz*lsgg. aus *Anilin*, bezw. *Acet-p-phenylendiamin* gibt. Die Verbb. sind sehr zersetzlich, sie zerfallen schon beim Absaugen. — *4-Acetylaminobenzol-1-0-isodurenol* (IV.), aus dem *Diazoniumchlorid* des *Acet-p-phenylendiamins* u. *Isodurenol*, ist etwas beständiger; gelber Nd.; feucht noch etwas haltbar; zers. sich beim Trocknen; zers. sich mit organ. Lösungsmitteln. Kuppelt mit alkoh. Naphthol u. Naphthylaminchlorhydrat; wird durch äth. HCl in die Komponenten gespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1534—48. 14/11. [4/10.] 1917. Chem. Inst. der Univ. Greifswald.)

SCHÖNFELD.

Ernst Schrader, Über Hydrazide und Azide von Sulfo-carbonsäuren. II. Die Umlagerung des o-Sulfamidobenzoylazids. Das kürzlich (Journ. f. prakt. Ch. [2] 95. 312; C. 1917. II. 805) beschriebene *o-Sulfamidobenzoylazid* (I.) spaltet leicht 1 Mol. Stickstoff ab. In indifferenten Lösungsmitteln, sowie in A. geht aber das primär entstehende *o-Sulfamidophenylisocyanat* (II.) so schnell unter Ringschluß in *o-Sulf-*



amidophenylcarbaminsäureanhydrid (III. oder IV.) über, daß weder das *Isocyanat*, noch in A. das entsprechende *Urethan* zu fassen ist. Daneben findet in beiden Fällen in geringem Maße Abspaltung von Stickstoffwasserstoff u. B. von *Saccharin* statt. Das *o-Sulfamidophenylcarbaminsäureanhydrid* ist sehr beständig. Es liefert beim Erhitzen mit A. im Rohr *o-Sulfamidophenylurethan* und beim Erhitzen mit *Anilin* *Diphenylharnstoff* und *o-Sulfamidoanilin*.

Experimentelles. *o-Sulfamidobenzoylazid* (I.) (l. c.) liefert beim Kochen mit *Tetrachlorkohlenstoff* oder A. *o-Sulfamidophenylcarbaminsäureanhydrid*, $C_7H_6O_3N_2S$ (III. oder IV.). Prismen aus W. Nadelchen aus *Nitrobenzol*. F. 287—288°, wl. in W., zll. in A. Liefert beim Erhitzen mit absol. A. im Rohr auf 125° *o-Sulfamidophenylurethan*, $C_9H_{12}O_4N_2S = NH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$. Nadeln aus verd. A. F. 137° . — *o-Sulfamidoanilin*, $C_8H_8O_2N_2S = NH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Aus *o-Sulfamidophenylcarbaminsäureanhydrid* beim Kochen mit *Anilin*. Farblose Nadeln aus W. F. 153° , wl. in W., unl. in Bzl., Chlf., Lg. Liefert beim Erwärmen mit *Chlorkohlensäureäthylester* das vorher beschriebene *o-Sulfamidophenylurethan*. — $C_6H_5 O_2N_2S, HCl$. Krystalle aus A. F. 201° . — *Benzoyl-o-sulfamidoanilin*, $C_{12}H_{12}O_3N_2S = NH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Farblose Nadeln aus W. oder A. F. 198° . (Journ. f. prakt. Ch. [2] 95. 392—96. 10/8. 1917. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Hugo Kauffmann, Über die Fluorescenz von Cyanverbindungen. Bei Unters. der *Einw. des Cyanradikals auf die Fluorescenzerscheinungen* wurde im allgemeinen eine Begünstigung der Fluorescenz durch das Cyanradikal festgestellt. Auch bei auxochromhaltigen Derivaten des Benzonnitrils wurden intensive Fluorescenzerscheinungen angetroffen. Bei dem sich vom stark fluorescierenden Hydrochinondimethyläther ableitenden *2,5-Dimethoxybenzonnitril*, dessen Fluorescenz von GRIGNARD, BELLET und COURTOT (Ann. Chim. [9] 4. 28; C. 1916. I. 53) in Abrede gestellt wird, machte sich der Einfluß des Cyans in einer Verschiebung der Intensität nach dem Ultraviolett geltend. Die Fluorescenz seiner Lsgg. in Alkoholen und Eg. ist schwach violett, in Aceton, Chlf. und Ä. sehr schwach, in Bzl. unmerklich; sie liegt vorzugsweise im Ultraviolett (in etwa 460—334 $\mu\mu$) und ist bei einer $1/1000$ -n. alkoh. Lsg. äußerst intensiv. Entsprechend den optischen Analogien zwischen den Derivaten des Hydrochinondimethyläthers und denen des Anilins zeigt das *o-Aminobenzonnitril* starke violette Fluorescenz, die in Alkoholen sehr kräftig ist und sich in indifferenten Lösungsmitteln mehr ins Ultraviolett zurückzieht.

Bei vielen Cyanverb. ist das hohe Fluorescenzvermögen nur an den festen Zustand gebunden. Gemeinsam mit Lilly Lutz und Ad. Jeutter ausgeführte Untersuchungen ergaben, daß der Ort des Cyans das Verhalten der Substanz bestimmt. Während das *p-Amino- α -phenylzimsäurenitril*, $C_6H_5 \cdot C(CN) : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, der Stammkörper des *p-Dimethylamino- α -phenylzimsäurenitrils*, dessen Fluorescenz im festen Zustand sehr stark und in Lsg. sehr schwach ist, sowohl im festen Zustand wie in Lsg. schwache Fluorescenz zeigt, fluoresciert das *α -p-Aminophenylzimsäurenitril*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, sowohl im festen wie im gelösten Zustand sehr stark. Dieses Beispiel zeigt neuerdings die hohe konstitutive Empfindlichkeit der Fluorescenz. Der letztgenannte Körper ist ein Vertreter einer neuen Klasse von in Lsg. stark fluorescierenden Cyanverb., von Nitrilen ungesättigter SS., die in α -Stellung den Anilinrest tragen. In diese gehören außer dem *α -p-Aminophenylcinnamylacrylsäurenitril*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, besonders solche Derivate des *α -p-Aminophenylzimsäurenitrils*, bei denen auch im Zimsäurerest, also auch am anderen Benzolkern Auxochrome haften. Je nach der Natur und Stellung dieser Auxochrome kann die Fluorescenzfähigkeit sich wieder erniedrigen, woraus aufs neue die ungleiche Funktion der beiden Benzolringe des α -Phenylzimsäurenitrils hervorgeht.

Fluorescenzbegünstigend wirkt das Cyan in manchen Nitroverbindungen. Während *2-Methoxy-4'-nitrostilben* im festen Zustand nur schwach grüngelb fluoresciert, fluoresciert die cyanhaltige Verb., das *α -p-Nitrophenylmethyl-o-cumarsäurenitril*, stark citronengelb. Im gelösten Zustand zeigt umgekehrt die cyanfreie Substanz die größere Neigung zur Fluorescenz. Eine im festen Zustand stark (leuchtend orangegelb) fluorescierende Nitroverb. mit 2 Nitrogruppen stellt das *p'',p'''-Dinitro-p,p'-dicyandistyrylbenzol* dar. Bei der Unters. einer großen Anzahl roter Verb. im festen Zustand heben sich die folgenden, cyanhaltigen Verb. durch eine intensive Fluorescenz ab, die hauptsächlich nur an den Krystallen haftet: *p-Dimethylaminobenzolbenzolsulfonacetonitril*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN)SO_2 \cdot C_6H_5$, dessen Krystalle hinter der Blauscheibe leuchtend zinnoberrot, dessen Lsgg. ganz schwach grün fluorescieren; *p-Dimethylaminobenzalcyanoacetophenon*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$, dessen Krystalle hinter der Blauscheibe leuchtend zinnoberrot, dessen Lsgg. sehr schwach grün bis gelb fluorescieren; *p-Dimethylaminobenzal-malonitril*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN)_2$, dessen Krystalle hinter der Blauscheibe stark orangerot, dessen Lsgg. nicht mehr deutlich erkennbar fluorescieren. Auch diese Tatsache weist auf eine von Cyan ausgehende Fluorescenzbegünstigung hin. Bei dem *p-Dimethylaminophenyl- μ -cyanazomethinphenyl*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CN) \cdot C_6H_5$, dessen Krystalle hinter der Blauscheibe ziemlich kräftig ziegelrot fluorescieren,

zeigte sich, daß trotz der Zugehörigkeit zu einer ganz anderen Stoffklasse der Analogie die Konstitution auch eine Analogie des optischen Verhaltens entspricht.

Versuchsteil. Die Fluorescenz (im nachstehenden mit Flu. bezeichnet) der festen Körper wurde im Hg-Licht hinter der Blauscheibe beobachtet. Die Blauscheibe bestand aus einer Kombination von derart gewählten blauen und violetten Gläsern, daß dahinter Mineralfarben wie Chromgelb, Chromrot oder Zinnober schwarz ohne jeden Farbton erscheinen, die Flu. der Lsgg. wurde ohne Lichtfilter untersucht. — α -*p*-Aminophenylzimtsäurenitril, $C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, B. durch 20 Min. langes Kochen der alkoh. Lsg. von α -*p*-Nitrophenylzimtsäurenitril mit $SnCl_2$ und konz. HCl unter andauerndem, kräftigem Schütteln, Umkrystallisieren des abgeschiedenen weißen Salzes aus verd. HCl, Zerlegen mit NaOH, Extraktion des abgeschiedenen Prod. mit Ä. und Umkrystallisieren des Rückstandes der äth. Lsg. aus A.; gelbe Krystalle vom F. 122°; ll. in blauer Flu. in Bzl., Ä. und Chlf.; weniger l. mit grüner Flu. in A.; wl. mit blauvioletter Flu. in CCl_4 und Lg.; l. in sd. verd. HCl. Chlorhydrat; weiße Krystalle. — α -*p*-Aminophenylcinnamylacrylsäurenitril, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, B. durch Zugabe von $SnCl_2$ und konz. HCl zur h. Eg.-Lsg. des durch Kondensation von *o*-Nitrobenzylcyanid mit überschüssigem Zimtaldehyd erhaltenen entsprechenden Nitrokörpers, 5 Min. langes Kochen und Verrühren des abgeschiedenen, abfiltrierten u. in W. aufgeschlämmten Nd. mit KOH, hellbraune Krystalle vom F. 153°, die hinter der Blauscheibe schwach rot fluorescieren; ll. in Pyridin, Aceton und Eg. mit starker, grüner Flu., ll. in Chlf. mit grünblauer Flu., wl. in A. mit gelbgrüner Flu., wl. in W. mit grünlich-blauer Flu., zll. in CS_2 mit schwachblauer Flu.; die Intensität der Flu. ist bei allen Lsgg. mit Ausnahme der letzteren sehr groß. — *p*′, *p*′′-Dinitro-*p*′-dicyandistyrylbenzol, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, B. durch Auflösen von Terephthalaldehyd u. *p*-Nitrobenzylcyanid durch Erwärmen und Zugabe von zwei Tropfen KOH; gelbe Krystalle; F. höher als 300°; swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

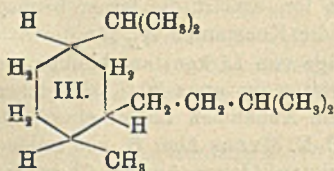
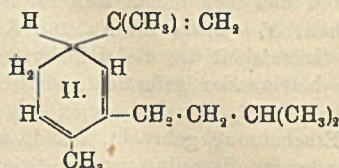
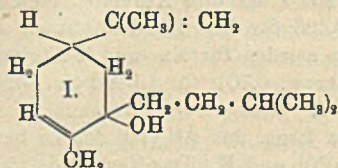
p-Amino- α -phenylzimtsäurenitril, $C_6H_5 \cdot C(CN) \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, B. durch kurzes Erwärmen der mit $SnCl_2$ und konz. HCl versetzten Lsg. von *p*-Nitro- α -phenylzimtsäurenitril in Eg.; gelbe Krystalle vom F. 148° aus A.; zll. in den meisten organischen Mitteln. — α -*p*-Nitrophenylmethyl-*o*-cumarsäurenitril, B. durch Kondensation von *p*-Nitrobenzylcyanid u. Salicylaldehydmethyläther in A. mittels einiger Tropfen alkoh. NaOH; citronengelbe Nadelchen vom F. 190° aus Eg.; fluoresciert hinter der Blauscheibe leuchtend citronengelb; gibt bei Reduktion mit $SnCl_2$ und konz. HCl in Eg. α -*p*-Aminophenylmethyl-*o*-cumarsäurenitril, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, gelbe Nadeln vom F. 105° aus A.; fluoresciert hinter der Blauscheibe stark grüngelb; zll. in A. mit gelbgrüner Flu.; sll. in Essigester und wl. in Ä. mit blaugrüner Flu.; ll. in Bzl. und Chlf. mit schwächerer blauer Flu. Chlorhydrat. Gelbe Krystalle. — α -*p*-Nitrophenylmethyl-*p*-cumarsäurenitril fluoresciert in festem Zustand intensiv orange, gibt bei Reduktion mit $SnCl_2$ u. HCl u. Eg. α -*p*-Aminophenylmethyl-*p*-cumarsäurenitril, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, gelbe Nadelchen vom F. 151°, die mäßig grüngelb fluorescieren; fluoresciert in Pyridin u. Ä. grün, in Aceton blau und in Ä. violettblau; in Lösungsmitteln wie Bzl. oder CCl_4 ist keine sichtbare Fluorescenz vorhanden. — α -*p*-Nitrophenylpiperonylacrylsäurenitril, $CH_2 \langle \overset{O}{\parallel} \rangle C_6H_3 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, B. durch Kondensation von *p*-Nitrobenzylcyanid mit Piperonal; gelbe Nadelchen vom F. 188° aus hochsd. Schwerbenzol; fluoresciert stark orangegelb; gibt bei Versetzen der w. Lsg. in viel Eg. mit $SnCl_2$ u. mit HCl gesättigtem Eg. α -*p*-Aminophenylpiperonylacrylsäurenitril, $CH_2 \langle \overset{O}{\parallel} \rangle C_6H_3 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, gelbe Nadeln vom F. 174° aus viel A.; fluoresciert mäßig

grüngelb; ll. in Pyridin mit intensiv bläulichgrüner Flu.; wl. in den meisten anderen Lösungsmitteln; fluoresciert in A. grün und in Ä. blau. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1614—23. 14/11. [4/10.] 1917) FÖRSTER.

W. A. Gruse und S. F. Acree, *Die Reaktionen von Ionen und Molekeln der Säuren, Basen und Salze; die Inversion von Menthon durch Natrium-, Kalium- und Lithiumäthylat*. Mittels eines besonders großen und genauen Polarisationsapparates von SCHMIDT und HAENSCH wurde die *Inversion von l-Menthon* durch die genannten Äthylate bei 25° in absol. A. in sehr verd. Lsgg. bestimmt, um abnorme Salz- oder Lösungseffekte auszuschalten, in $\frac{1}{32}$ -n. bis $\frac{1}{512}$ -n. Lsg. Die bei gegebener Konzentration gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten K_V wurden durch Multiplikation mit V , dem Verdünnungsgrad, auf molare Geschwindigkeitskonstanten K_N umgerechnet. Durch Einsetzen dieser und der entsprechenden Werte für α in geeignete Gleichungen (vgl. ACREE, Amer. Chem. Journ. 48. 352; C. 1912. II. 2040), wurden Werte für die katalytische Wirksamkeit des Äthylations und der nicht-ionisierten Molekel des Metalläthylats gewonnen. Die Konstanten für die Wirksamkeit des Ions haben sich in den Verss. mit allen drei Äthylaten gleichmäßig ergeben, $K_i = 0,501$ für Na und K und $= 0,496$ für Li. Die Konstanten K_m für die Wirksamkeit der nichtionisierten Molekeln wurden für Na- und K-Äthylat sehr nahe beieinander gefunden, nämlich 0,693, bezw. 0,701, für Li-Äthylat niedriger, nämlich 0,478, also fast gleich der für das Ion. Dies wird in Zusammenhang mit der Erscheinung gebracht, daß in höher konz. Lsgg. das Äthylat des Li beträchtlich weniger dissoziiert ist als diejenigen von Na und K. Das Verhältnis zwischen den Konstanten für die Molekeln und für das Ion erklärt die ferner beobachtete Erscheinung, daß bei wachsender Verdünnung die Konstanten K_N für die Äthylate von Na und K fallen, während sie für dasjenige von Li konstant bleiben, so daß die ersteren von der letzten bei $\frac{1}{32}$ -n. Konzentration um etwa 20% abweichen, bei $\frac{1}{512}$ -n. aber nahe damit übereinstimmen. Diese Annahmen finden eine Stütze in einer noch nicht veröffentlichten Unters. von C. N. MYERS über B. von Imidoestern aus Nitrilen unter dem Einfluß von Metalläthylaten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 376—88. März 1917. [13/12. 1916.] Madison, Wis. U. S. Dep. Agriculture, Forest Products Laboratory.) SPIEGEL.

F. W. Semmler, K. G. Jonas und P. Roenisch, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Untersuchung des Ammoniakgummiöles und synthetische Versuche zur Aufklärung seiner Bestandteile.)* (Vgl. das folgende Ref.) I. Teil. Untersuchung des Ammoniakgummiöles. Das von der Firma SCHIMMEL & Co. gelieferte Öl zeigt folgende Eigenschaften: D_{20}^{20} 0,8855; $n_D^{20} = 1,47233$; $\alpha_D^{20} = +1^\circ 42'$. Es wird durch Dest. unter vermindertem Druck in fünf Fraktionen: I. 60—90°, II. 90—130°, III. 130—140°, IV. 140—155 und V. 155—190° zerlegt. Die vereinigten Fraktionen I. und II. geben durch weitere Zerlegung *Linalylacetat*. Neben diesem findet sich in der Acetatfraktion noch ein zweites Terpenacetat, höchstwahrscheinlich *Citronellylacetat*, da bei der Verseifung der Fraktion und bei nachfolgender Oxydation der Terpenalkohole Citronellal neben Citral erhalten wird. — Aus der Hauptfraktion III. wird das *Ferulen*, $C_{18}H_{30}$, isoliert. Kp_{10} 126—128°; Kp_7 124—126°; D_{20}^{20} 0,8687; $n_D^{20} = 1,48377$; $\alpha_D^{20} = +6^\circ$. Der KW-stoff ist ein monocyclisches Dihydrosesquiterpen, dem noch ein bicyclisches Sesquiterpen beigemischt sein dürfte. — *Tetrahydroferulen*, $C_{16}H_{30}$. Aus dem Ferulen mittels Pt u. Wasserstoffs in absol. Ä. Kp_{10} 118—122°; D_{20}^{20} 0,8400; $n_D^{20} = 1,45810$; $\alpha_D^{20} = +4^\circ 12'$. Der KW-stoff ist nicht einheitlich und enthält noch ein hydriertes bicyclisches Sesquiterpen $C_{18}H_{32}$ beigemischt. — Die vereinigten Fraktionen IV. und V. liefern bei weiterer Fraktionierung ein olefinisches Sesquiterpenketon, das *Dore-*

mon, $C_{15}H_{26}O$. Kp.₁₂ 145–155°; D_{20}^{20} 0,8765; $n_D^{20} = 1,47160$; $\alpha_D^{20} = +3^\circ 30'$. — *Oxim*, $C_{15}H_{26}$: N·OH. Krystalle aus Methylalkohol; F. 88°; Kp.₁₀ 160–185°; D_{20}^{20} 0,8995 (in unterkühltem Zustand); $n_D^{20} = 1,47914$ (in unterkühltem Zustand); $\alpha_D^{20} = +2^\circ$ (in unterkühltem Zustand). — *Acetat des Oxims*, $C_{15}H_{26}$: N·O·CO·CH₃. Aus dem Oxim, Essigsäureanhydrid und Na-Acetat. Kp.₉ 180–195°; D_{20}^{20} 0,9283; $n_D^{20} = 1,47370$; $\alpha_D^{20} = +1^\circ$. — *Semicarbazon*, $C_{15}H_{31}ON_2$. Krystalle aus Methylalkohol; F. 124°. — Bei der Reduktion des Oxims mit Na und A. entsteht nicht das Amin, sondern ein KW-stoff $C_{15}H_{28}$, der aber nicht in reiner Form gewonnen wird. — *Doremol*, $C_{15}H_{28}O$. Aus dem Doremon mittels Na und A. Kp.₁₃ 145 bis 150°; D_{20}^{20} 0,8702; $n_D^{20} = 1,47130$; $\alpha_D^{20} = +3^\circ$. — *Tetrahydrodoremol*, $C_{15}H_{32}O$. Aus dem Doremol mit Pt und Wasserstoff. Kp.₁₂ 140–145°; D_{20}^{20} 0,8403; $n_D^{20} = 1,44818$; $\alpha_D^{20} = +2^\circ 48'$. — *Tetrahydrodoremon*, $C_{15}H_{30}O$. Aus dem Doremon in absol. Ä. mittels Pt u. Wasserstoffs. Kp.₁₂ 142–144°; D_{20}^{20} 0,8434; $n_D^{20} = 1,44803$; $\alpha_D^{20} = +1^\circ 24'$. — Aus den um 160° siedenden Anteilen des Ammoniakgummiöles läßt sich das *Doremylacetat*, $C_{17}H_{30}O_2$, isolieren. Kp.₁₂ 155–165°; D_{20}^{20} 0,8896; $n_D^{20} = 1,46596$; $\alpha_D^{20} = +4^\circ 48'$. Dem Acetat ist ein hochsiedender Paraffin-



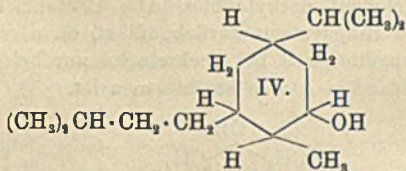
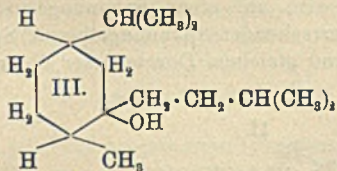
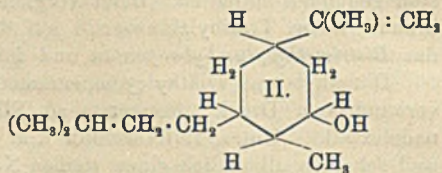
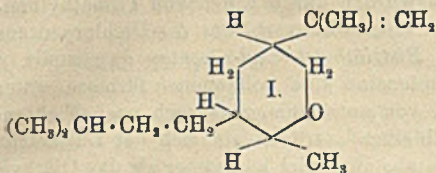
alkohol beigemischt, der sich nicht entfernen läßt. Bei der Verseifung gibt das Acetat das Doremol. — Aus dem oberhalb 175° unter 12 mm Druck siedenden Anteil des Ammoniakgummiöles wird *Cetylalkohol* gewonnen.

II. Teil. Versuche zur Synthese und Charakterisierung monocyclischer und olefinischer Körper der Sesquiterpenreihe. Bei der Umsetzung von Isoamylmagnesiumjodid in Bzl. + Ä. mit Carvon in Bzl. entsteht neben dem tertiären Sesquiterpenalkohol, $C_{15}H_{26}O$ (I.) in der Hauptsache ein Sesquiterpen, das aus dem Alkohol durch Wasserabspaltung hervorgeht und als *Isoamyl- α -dehydrophellandren* (II.) bezeichnet wird. Kp.₁₁ 130–132°; D_{20}^{20} 0,8679; $n_D^{20} = 1,49478$; $\alpha_D^{20} = +18^\circ 30'$. Läßt sich nur schwierig und unvollkommen durch Na und Amylalkohol reduzieren. Gibt kein festes Hydrochlorid. — *Isoamylmenthan* (III.). Aus dem Isoamyldehydrophellandren durch Pt und Wasserstoff. Kp.₁₄ 131–133°; D_{22}^{22} 0,8250; $n_D^{22} = 1,45562$; $\alpha_D^{22} = -1^\circ 30'$. — *Hexahydrofarnesol*, $C_{16}H_{32}O$. Aus dem Farnesol in absol. Ä. mittels Pt und Wasserstoffs. Kp.₁₆ 145–155°; D_{22}^{22} 0,8387; $n_D^{22} = 1,44525$. Optisch-inaktiv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1923–37. 8/12. [7/11.] 1917. Breslau. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

F. W. Semmler, K. G. Jonas und K. Oelsner, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Synthetische Versuche in der monocyclischen Sesquiterpenreihe.* (Vgl. das vorhergehende Ref.) Bei der Umsetzung von Carvon mit Isoamylmagnesiumjodid entsteht in geringer Menge ein Sesquiterpenketon $C_{15}H_{26}O$, das durch Anlagerung des Isoamylrestes an die der Carbonylgruppe benachbarte Doppelbindung des Carvons entsteht und als *Isoamylidihydrocarvon* (I.) bezeichnet wird. Die Ausbeute an diesen sauerstoffhaltigen Prodd. steigt beim Arbeiten in absol.-äth. Lsg. — *Isoamylidihydrocarvon*. Kp.₁₀ 144–148°; D_{20}^{20} 0,9022; $n_D^{20} = 1,47694$; α_D^{20}

= -8°. — *Oxim*, $C_{15}H_{27}ON$. Krystalle aus Methylalkohol; F. 135°. — *Isoamylidihydrocarveol* (II.). Aus dem Isoamylidihydrocarvon mittels Na und A. Kp.₁₀ 150



bis 155°; D_D^{20} 0,8993; $n_D^{20} = 1,47449$; $\alpha_D^{20} = +1^\circ$. — *Acetat*, $C_{17}H_{30}O_2$. Kp.₁₁ 155–160°; D_D^{20} 0,9227; $n_D^{20} = 1,46711$; $\alpha_D^{20} = +5^\circ$. — *Tertiäres Isoamylcarveol* (Formel I. des vorhergehenden Ref.). Aus Isoamylmagnesiumjodid und Carvon in absol. Ä. in geringer Menge. Kp.₁₂ 155–170°; D_D^{20} 0,9217; $n_D^{20} = 1,4917$; $\alpha_D^{20} = -4^\circ$. Gibt beim Behandeln mit Kaliumbisulfat das Isoamyl- α -dehydrophellandren. — *Tertiäres Isoamyltetrahydrocarveol* (III.). Aus dem tertiären Isoamylcarveol in absol. Ä. mittels Pt u. Wasserstoffs. Kp.₁₇ 154–160°; D_D^{20} 0,8908; $n_D^{20} = 1,4632$; $\alpha_D^{20} = -1^\circ 30'$. — *Sekundäres Isoamyltetrahydrocarveol* (IV.). Aus dem Isoamylidihydrocarveol in absol. Ä. mittels Pt und Wasserstoffs. Kp.₁₃ 145–152°; D_D^{20} 0,8906; $n_D^{20} = 1,46855$; $\alpha_D^{20} = +1^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1838–42. 8/12. 7/11.] 1917. Breslau. Techn. Hochschule.)

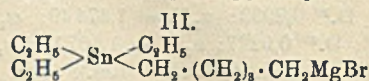
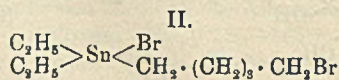
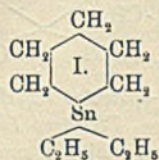
SCHMIDT.

Gerhard Grüttner, Erich Krause und Maximilian Wiernik, *Neue heterocyclische Systeme*. IV. *Diäthylcyclopentamethylzinn*, *Dimethylcyclopentamethylzinn* und ihre Spaltungsprodukte. Es wurde das dem Diäthylcyclopentamethylenblei (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2666; C. 1917. I. 208) entsprechende zinnhaltige Ringsystem dargestellt. Durch Einw. von Diäthylzinndibromid, bezw. Dimethylzinndijodid auf die Mg-Verb. des α,ϵ -Dichlorpentans erhält man *Diäthylcyclopentamethylzinn* (I.), bezw. *Dimethylcyclopentamethylzinn*, Analoga des Cyclohexans, in dem ein Kohlenstoffatom durch vierwertiges Zinn ersetzt ist. Diäthylcyclopentamethylzinn wird bei vorsichtiger Behandlung mit 2 Atomen Brom in der Kälte quantitativ unter einseitiger Ringöffnung in *Diäthyl- ϵ -bromamylzinnbromid* (II.) verwandelt, das beim Behandeln mit C_2H_5MgBr *Triäthyl- ϵ -bromamylzinn* liefert. Bei leicht verlaufender Rk. mit Mg in absol. äth. Lsg. gibt diese Verb. in einer Ausbeute von 75% der berechneten Menge die einfache Magnesiumverb., (*ϵ -Triäthylstannyl- n -amyl*)-magnesiumbromid (III.), das mit W. in *Triäthyl- n -amylzinn* übergeht, während aus den restlichen 25% des Ausgangsmaterials durch WURTZsche Synthese *1,10-Bistriäthylstannyl- n -decan* entsteht, das auch durch Einw. von Triäthylzinnbromid auf die Magnesiumverb. des 1,10-Dibromdecans erhalten wird.

Dimethylcyclopentamethylzinn liefert bei vorsichtiger Behandlung mit 2 Atomen Brom in der Kälte als Hauptprod. *Dimethyl- ϵ -bromamylzinnbromid*, daneben allem Anschein nach in geringer Menge *Methylcyclopentamethylzinnbromid*. Erstere Verb., die in ihren Umsetzungen genau dem Äthylderivat entspricht, gibt mit Methylmagnesiumchlorid *Trimethyl- ϵ -bromamylzinn*, das mit Mg ebenso wie die Äthylverb. reagiert. Durch Umsetzung dieser Magnesiumverb. mit Trimethylbleibromid erhält man das *1-Trimethylstannyl-5-trimethylplumbyl- n -pentan*. Diese

Verb. ist der erste Repräsentant eines ganz neuartigen Typus von metallorganischen Verb., die zwei verschiedene Metalle innerhalb eines Moleküls allseitig an Kohlenstoff gebunden enthalten. Beim Vergleich wurden durch Einw. von Trimethylbleibromid, bezw. Triäthylzinnbromid auf die Magnesiumverb. des α, ϵ -Dichlorpentans das *Bis(trimethylplumbyl)-n-pentan* und das *Bis(triäthylstannyl)-n-pentan* dargestellt.

Dimethyl- und Diäthylcyclopentamethylenzinn sind vollkommen farblose, unter vermindertem Druck unzersetzt sd. Fl. von angenehmem Geruch nach Fichtennadelextrakt. Unter Luftabschluß klar bleibend, trüben sie sich bei Luftzutritt und scheiden allmählich einen weißen Nd. ab, aber viel langsamer als das Diäthylcyclopentamethyleblei. Die Ursache hierfür wird auf einen Spannungszustand des Ringsystems zurückgeführt, da nach der herrschenden Spannungstheorie Spannungslosigkeit bei Sechsringen nur bei annähernd gleichem Durchmesser der ringbildenden Atome anzunehmen ist.



Versuchsteil. *Diäthylzinn dibromid*, B durch 50-stdg. Erhitzen von 119 g gereinigtem, geraspelttem Zinn mit 300 g technischem $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ im Rohr auf 170 bis 180°, Abfiltrieren des erwärmten Rohrinhalts von Zinnresten, scharfes Absaugen des stark abgekühlten Rückstandes und Umlösen aus wenig Ä. in einer Ausbeute von 180–200 g reinem Prod.; in analoger Weise wurde *Di-n-propylzinn dibromid* dargestellt. — *Diäthylcyclopentamethylenzinn*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn} < (\text{CH}_2)_5$, B. durch portionsweises Eintragen von 130 g Diäthylzinn dibromid in die Mg-Verb. aus 112 g α, ϵ -Dichlorpentan in 400 ccm absol. Ä. unter kräftigem Schütteln, nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen im Wasserbade und Abdestillieren des Ä. 1-stdg. Erhitzen der zurückgebliebenen Salzmasse im sd. Wasserbade, vorsichtiges Zersetzen mit W. nach Zurückgeben des abdestillierten Ä., Waschen der abgetrennten Ätherschicht mit W., Abdestillieren des Ä. über CaCl_2 und nochmalige Dest. der Fraktion vom Kp.₁₇ 98–104°; farbloses, dünnfl. Öl von angenehmem Geruch, der deutlich an Fichtennadelextrakt erinnert; bei Luftabschluß monatelang unzers. haltbar; trübt sich im Laufe eines Tages langsam an der Luft und scheidet nach längerem Stehen ein weißes Harz aus; Kp.₁₄ 95° (unkorr.); D.₂₀²⁴ (Vak.) 1,2681; D.₁₀²⁴ (Vak.) 1,2693; $n_{\text{D},20} = 1,50298$; $n_{\text{D},15} = 1,50673$; $n_{\text{H}\beta,15} = 1,51586$; $n_{\text{H}\gamma,15} = 1,52357$ bei 19,9°; $n_{\text{H}\alpha,15} = 1,49660$; $n_{\text{D},15} = 1,50026$; $n_{\text{H}\beta,15} = 1,50931$; $n_{\text{H}\gamma,15} = 1,51700$ bei 33,5°. — *Diäthyl- ϵ -bromamylzinnbromid*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{Br}) \cdot (\text{CH}_2)_5\text{Br}$, B. bei tropfenweiser Zugabe einer eiskalten Lsg. von 8 g reinem Brom in 25 ccm Essigester zu einer Lsg. von 12,3 g Diäthylcyclopentamethylenzinn in 50 ccm Essigester unter Schütteln und Eiskühlung, Abdestillieren des Essigesters und Fraktionieren des Rückstandes unter vermindertem Druck im CO_2 -Strom; farbloses, sehr dickfl. Öl vom Kp.₁₆ 190,5° (unkorr.); D.₂₀²⁰ (Vak.) 1,7113; D.₂₅²⁴ (Vak.) 1,7071; $n_{\text{H}\alpha,20} = 1,54270$; $n_{\text{D},20} = 1,54707$; $n_{\text{H}\beta,20} = 1,55768$; $n_{\text{H}\gamma,20} = 1,56675$ bei 20,3°; $n_{\text{H}\alpha,20} = 1,53596$; $n_{\text{D},20} = 1,54018$; $n_{\text{H}\beta,20} = 1,55076$ bei 35,6°.

Triäthyl- ϵ -bromamylzinn, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn} \cdot (\text{CH}_2)_5\text{Br}$, B. durch Eingießen der Lsg. von 15 g Diäthyl- ϵ -bromamylzinnbromid in 30 g Ä. in die Mg-Verb. aus 25 g Äthylbromid in 100 ccm absol. Ä., 5 Minuten langes Kochen auf dem Wasserbade und gewohnte Weiterbehandlung; farbloses, dünnfl., völlig luftbeständiges, fast geruchloses Öl; Kp.₁₅ 155,5° (unkorr.); D.₂₂²⁴ (Vak.) 1,3699; D.₂₀²⁴ (Vak.) 1,3723; $n_{\text{H}\alpha,20} = 1,50204$; $n_{\text{D},20} = 1,50563$; $n_{\text{H}\beta,20} = 1,51457$; $n_{\text{H}\gamma,20} = 1,52213$ bei 19,1°; $n_{\text{H}\alpha,20} = 1,49542$; $n_{\text{D},20} = 1,49897$; $n_{\text{H}\beta,20} = 1,50788$; $n_{\text{H}\gamma,20} = 1,51513$ bei 35,0°. Beim Übergießen von

1,5 g mit 0,5 g C_2H_5Br in 10 ccm absol. Ä. angeätztem Mg-Pulver, das nach dem Abgießen des Ä. mehrmals mit Ä. dekantiert wurde, mit einer Lsg. von 10 g Triäthyl- ϵ -bromamylzinn in 40 ccm absol. Ä., 2-stdg. Kochen des Gemisches und entsprechende Weiterbehandlung werden beim Fraktionieren im CO_2 -Strom 2 Verb. erhalten, nämlich *Triäthyl-n-amylzinn*, $(C_2H_5)_3Sn \cdot n-C_5H_{11}$, Kp_{15} 110° (unkorr.); D_{20}^{25} (Vak.) 1,1258; $n_{H\alpha} = 1,47070$; $n_D = 1,47400$; $n_{H\beta} = 1,48216$; $n_{H\gamma} = 1,48904$ bei 20,0°; $n_{H\alpha} = 1,46211$; $n_D = 1,46518$; $n_{H\beta} = 1,47335$; $n_{H\gamma} = 1,48004$ bei 30,8°, und *1,10-Bistriäthylstannyl-n-decan*, $(C_2H_5)_3Sn \cdot (CH_2)_{10} \cdot Sn(C_2H_5)_3$, Kp_{16} 248° (unkorr.); D_{20}^{25} (Vak.) 1,1887; $n_{H\alpha} = 1,49480$; $n_D = 1,49835$; $n_{H\beta} = 1,50687$; $n_{H\gamma} = 1,51421$ bei 20,7°; $n_{H\alpha} = 1,48357$; $n_D = 1,48692$; $n_{H\beta} = 1,49538$; $n_{H\gamma} = 1,50266$ bei 49,2°. — *Diäthyl-n-amylzinnbromid*, $(C_2H_5)_2Sn(Br) \cdot n-C_5H_{11}$, B. durch Bromieren von Triäthyl-n-amylzinn mit der berechneten Menge reinem Brom in Essigester; farbloses, etwas dickliches Öl von unangenehmem Geruch; Kp_{15} 135° (unkorr.); D_{20}^{25} (Vak.) 1,4365; $n_{H\alpha} = 1,50484$; $n_D = 1,50866$; $n_{H\beta} = 1,51825$; $n_{H\gamma} = 1,52657$ bei 22,3°.

Dimethylcyclopentamethylenzinn, $(CH_3)_2Sn \cdot (CH_2)_5$, B. aus 200 g Dimethylzinn-dijodid, gel. in 100 ccm absol. Ä. und der Mg-Verb. aus 140 g α, ϵ -Dichlorpenta- in 500 ccm absol. Ä.; farblose, bewegliche Fl. von terpenartigem, an Fichtennadel-extrakt erinnerndem Geruch; bei Luftabschluß monatelang unzers. haltbar; trübt sich langsam an der Luft und scheidet nach längerem Stehen einen weißen Nd. aus; Kp_{16} 64° (unkorr.); Kp_{19} 66° (unkorr.); Kp_{22} 63° (unkorr.); D_{20}^{25} (Vak.) 1,3334; D_{20}^{25} (Vak.) 1,3357; $n_{H\alpha} = 1,49861$; $n_D = 1,50242$; $n_{H\beta} = 1,51184$; $n_{H\gamma} = 1,51993$ bei 23,1°; gibt, zu 22 g in 75 ccm Essigester gel., beim Versetzen mit einer eiskalten Lsg. von 16 g Br in 40 ccm Essigester (neben etwas Methylcyclopentamethylenzinnbromid) in der Hauptsache *Dimethyl- ϵ -bromamylzinnbromid*, $(CH_3)_2Sn(Br) \cdot (CH_2)_5Br$; farbloses, luftbeständiges, etwas dickliches Öl von stechendem, unangenehmem Geruch; $Kp_{14,5}$ 168° (unkorr.); D_{20}^{25} (Vak.) 1,8385; $n_{H\alpha} = 1,54548$; $n_D = 1,54983$; $n_{H\beta} = 1,56085$; $n_{H\gamma} = 1,57019$ bei 24,0°; $n_{H\alpha} = 1,54234$; $n_D = 1,54665$; $n_{H\beta} = 1,55764$; $n_{H\gamma} = 1,56692$ bei 32,0°. — *Trimethyl- ϵ -bromamylzinn*, $(CH_3)_3Sn(CH_2)_5Br$ analog dem Triäthyl- ϵ -bromamylzinn aus Dimethyl- ϵ -bromamylzinnbromid u. überschüssigem Methylmagnesiumchlorid erhalten; farbloses, dünnflüssiges, luftbeständiges Öl von reinem, nicht unangenehmem Zinnalkylgeruch; Kp_{18} 124° (unkorr.); D_{20}^{25} (Vak.) 1,4659; $n_{H\alpha} = 1,49604$; $n_D = 1,49976$; $n_{H\beta} = 1,50895$; $n_{H\gamma} = 1,51677$ bei 23,4°.

1-Trimethylstannyl-5-trimethylplumbyl-n-pentan, $(CH_3)_3Sn \cdot (CH_2)_5 \cdot Pb(CH_3)_3$, B. beim Eintragen von 98 g Trimethylbleibromid in die aus 9,2 g Trimethyl- ϵ -bromamylzinn in 50 ccm absol. Ä. dargestellte Mg-Verb.; farbloses, dickflüssiges Öl $Kp_{17,5}$ 162° (unkorr.); D_{20}^{25} (Vak.) 1,6482; $n_{H\alpha} = 1,51822$; $n_D = 1,52282$; $n_{H\beta} = 1,53452$; $n_{H\gamma} = 1,54473$ bei 23,2°. — *1,5-Bis(trimethylplumbyl)-n-pentan*, $(CH_3)_3Pb \cdot (CH_2)_5 \cdot Pb(CH_3)_3$, B. beim Eintragen von 50 g Trimethylbleibromid in der Mg-Verb. aus 15 g α, ϵ -Dichlorpenta- in 150 ccm absol. Ä.; Öl von Kp_{14} 166,5°; D_{20}^{25} (Vak.) 1,9448; $n_D^{25,5} = 1,5571$; $n_D - n_C = 0,01940$. — *1,5-Bistriäthylstannyl-n-pentan* $(C_2H_5)_3Sn \cdot (CH_2)_5 \cdot Sn(C_2H_5)_3$, B. beim Eingießen von 50 g Triäthylzinnbromid in die Mg-Verb. aus 15 g α, ϵ -Dichlorpenta- in 150 ccm absol. Ä. und 3-stünd. Erwärmen des Gemisches; Öl vom $Kp_{14,5}$ 205,5° (unkorr.); D_{20}^{25} (Vak.) 1,2654; $n_D^{20} = 1,5053$; $n_D - n_C = 0,01312$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1549—58. 14/11. [18/9.] 1917. Berlin. Angew. Lab. d. techn. Hochschule.)

FÖRSTER.

Ch. Dhéré, L. Baudoux und A. Schneider, *Die Krystallisation des sauren Hämochromogens*. (Vgl. DHÉRE u. VEZZI, C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 18. 209. C. 1916. II. 575. 911.) In einem Reagensglas gießt man auf eine kleine Fingerspitze gut krystallisiertes *Hämin*, hergestellt nach der Vorschrift von SCHALFEJEV-XXII. 1.

NENCKI, 10 ccm 60%ig. CH_4O , führt dann eine Spur Natriumhydrosulfit in Pulver ein, schmilzt sofort zu und erwärmt in W. von 60—65° unter häufigem Schütteln 15 Minuten. Nach Erkalten treten in der Regel nach 12—24 Stunden zahlreiche Krystalle von Hämochromogen an der Glasfläche auf; sonst leitet man die Krystallisation durch einige kräftige Schüttlungen ein und läßt dann noch einen oder mehrere Tage in Ruhe stehen. Die Krystalle (in 2 Abbildungen photographiert) sind meist rhombische Tafeln, oft auch kompliziertere Gebilde. Nach P. KOLLER bestehen die letzten aus je 3 einfachen, senkrecht aufeinander gestellten Krystallen, und beträgt der spitze Winkel der dem rhombischen System angehörenden, deutlich pleochroitischen Tafeln 84° 20'. Die Farbe ist, je nach Dicke, rosenrot, leuchtendrot oder leicht bräunlichrot. — Da die B. der Krystalle in von Natur saurem Medium erfolgt (man kann auch mit Essigsäure und selbst mit HCl ansäuern) und die Fl., in der sie entstehen, Farbe und spektroskopische Eigenschaften des sauren Hämochromogens aufweist, muß man die Krystalle als saures Hämochromogen auffassen. Die Ggw. einer Acetylgruppe (aus dem verwendeten „Acetylhämin“) ist unwahrscheinlich, da die gleichen Krystalle auch aus MÖRNERs β -Hämin und aus dem „Acetonhämin“ von MERUNOWICZ-ZALESKI, beide ohne Verwendung von Essigsäure hergestellt, erhalten werden konnten. Ggw. von Cl ist dagegen wahrscheinlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 515—17. 15/10. 1917.) SPIEGEL.

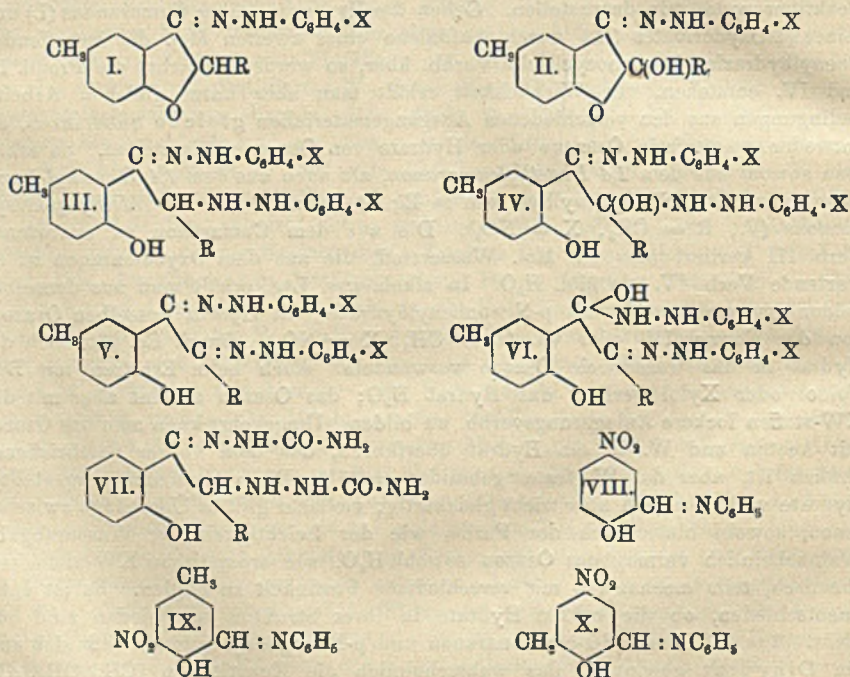
H. Hartridge, *Herstellung starker Lösungen von Hämoglobin und von Farbefiltern aus Hämoglobinverbindungen.* Durch Dialyse von roten Blutkörpern in zylindrischen Kollodiumbehältern gegen ständig fließendes eiskaltes W. konnten Lsgg. von etwa 35% Hämoglobin erhalten werden. Dazu dient ein App., bestehend aus drei DEWARSchen Gefäßen, die durch Heber miteinander verbunden sind. Im ersten fließt destilliertes W., durch einen Glaswollpfropf filtriert, in einer Glasrohrspirale langsam abwärts, dann durch den Heber in das zweite, mit gestoßenem Eis beschickte und aus diesem in das dritte, das die Dialysatoren enthält. Von hier wird es in das erste Gefäß zurückgehebert, wo es das W. im Spiralarohr vorkühlt, und schließlich in ein Überlaufgefäß. — Die frisch hergestellte Lsg. ist durchsichtig, rubinrot, ohne sichtbare feste Teilchen, von angenehmem Geruch, zeigt in dünner Schicht die n. Streifen des Hämoglobins und selbst in dicker kein Anzeichen von Methämoglobin. Durch längeres Zentrifugieren der Blutkörper und Anwendung von Druck in den Kollodiumdialysatoren konnte sogar 48%ig. Lsg. als gelatinöse M. erhalten werden. Damit ist erwiesen, daß das Hämoglobin innerhalb der Blutkörper, von denen es mindestens 30% ausmacht, als einfache Lsg. vorhanden sein kann. — Mit Hilfe der so gewonnenen Lsgg. konnten durch Zusatz zu verflüssigter 10%ig. Gelatine und Trocknen der daraus gegossenen dünnen Platten im eisgekühlten Exsiccator über H_2SO_4 Filter mit reinem Oxyhämoglobinspektrum gewonnen werden, ebenso nach Behandlung der noch feuchten Filter mit Kohlendgas solche von Kohlenoxydhämoglobin. Die Streifen sind bei beiden etwas verschwommener als bei gleichstarken Lsgg. und scheinen nicht sehr dauerhaft zu sein, da nach Jahresfrist die Farbe deutlich blasser ist und die Streifen von Oxyhämoglobin usw. nur noch schwach sichtbar sind; Methämoglobin war auch dann nicht sicher nachweisbar. Filter von anderen Hämoglobinverbindungen konnten bisher nicht erhalten werden, da der Zusatz der erforderlichen Reagenzien (Reduktionsmittel) die Erstarrung der Gelatine hinderte, und beim Eintauchen der trockenen Oxyhämoglobinfilter in Lsgg. der Reagenzien das Hämoglobin herausgelöst wurde; wahrscheinlich wird Zusatz von A. oder Formalin zu den Lsgg. Abhilfe bringen. — Es wurde auch versucht, Hämoglobinfilter ohne Gelatine herzustellen, sie hafteten aber nicht genügend am Glase. Anfangs rubinrot, wurden sie beim Aufbewahren bräunlich. Sie waren ll. in W. und gaben durchsichtige Lsgg.,

die im Spektroskop sowohl die Streifen des Oxyhämoglobins als die des Methämoglobins zeigten; Zusatz einer Spur NH_4HS verstärkte jene und ließ diese verschwinden. Möglicherweise können Skalen solcher Filter zur Herst. von Lagg. für den Nachweis von CO in Bergwerken usw. benutzt werden. (Journ. of Physiol. 51. 252—58. 12/9. 1917. Cambridge. Physiol. Lab.) SPIEGEL.

K. v. Auwers, *Vermischte Beobachtungen über Phenylhydrazone, Semicarbazone und Anile*. Wie kürzlich mitgeteilt wurde (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1149; C. 1917. II. 740), vermögen gewisse Phenylhydrazine, insbesondere p-Nitrophenylhydrazin, den sauerstoffhaltigen Ring der Cumaranone aufzuspalten, wobei als Endprodukte Osazone monocyclischer o-Oxydiketone entstehen. Es wurde nun eine Reihe solcher Hydrazone und Osazone genauer untersucht, um zu entscheiden, ob bei diesem Prozeß zunächst die normalen Phenylhydrazone jener Ketone gebildet werden, und erst dann durch Anlagerung eines zweiten Mol. des Hydrazins die Ringsprengung erfolgt, oder ob die Reihenfolge der Vorgänge umgekehrt ist. Gleichzeitig wird über verwandte Erscheinungen an Semicarbazonen und Anilen berichtet.

Die Aufspaltung des Cumaranonringes durch Nitrophenylhydrazin erfolgt meist so leicht, daß man in der Regel selbst bei vorsichtigem Arbeiten in der Kälte nicht die Monoderivate der angewandten Ketone, sondern die Osazone der Oxydiketone erhält. Ähnlich verläuft die Rk., wenn man statt der Cumaranone deren 1-Oxyderivate verwendet. In einzelnen Fällen gelang es jedoch, die primären Reaktionsprodd. rein darzustellen. Gehen die Hydrazone eines Cumaranons (I.) und seines 1-Oxyderivates (II.) durch Aufnahme eines zweiten Mol. des betreffenden Phenylhydrazins in monocyclische Verb. über, so werden zunächst die Prodd. III und IV. entstehen. In Wirklichkeit erhält man aber unter gleichen Arbeitsbedingungen aus den verschiedenen Ausgangsmaterialien gleiche Substanzen, die entweder wasserfreie Osazone oder Hydrate von Osazonen darstellen. So erhält man sowohl aus dem 1,4-Dimethylcumaranon, als auch aus dem 1,4-Dimethyl-1-oxycumaranon mit p-Nitrophenylhydrazin in Eg. stets das Osazon des Methyl-p-kresyldiketons (V., $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{NO}_2$). Die aus dem Cumaranon zu erwartende Verb. III verliert also ein Mol. Wasserstoff, die aus dem Oxycumaranon zu erwartende Verb. IV. ein Mol. H_2O . In alkoh.-wass. Lsg. erhält man aus denselben beiden Ausgangsprodd. mit p-Nitrophenylhydrazin ein Hydrat desselben Osazons von der Formel IV. oder VI. ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{NO}_2$). Durch Eg. läßt sich das Hydrat in das wasserfreie Osazon verwandeln. Auch beim Erhitzen mit Bzl., Toluol oder Xylol verliert das Hydrat H_2O ; das Osazon scheint aber mit den KW-stoffen lockere Anlagerungsverbb. zu bilden. Umgekehrt kann man das Osazon mit Aceton und W. in ein Hydrat überführen, das dem vorher beschriebenen ähnlich ist, aber das W. fester gebunden enthält. Die verschieden hergestellten Hydrate verhalten sich aber nicht gleichartig; vielmehr gibt es Übergänge zwischen ihnen, sowohl hinsichtlich der Farbe, wie der Leichtigkeit der Wasserabgabe. Wahrscheinlich vermag das Osazon sowohl H_2O , wie aromatische KW-stoffe teils chemisch, teils mechanisch mit verschiedener Festigkeit zu binden. Es ist daher unentschieden, ob die beiden Hydrate in ihrer Struktur verschieden sind oder nicht. Aus 1,4-Dimethyl-1-oxycumaranon und p-Nitrophenylhydrazin läßt sich auch ein Dihydrat gewinnen, das wahrscheinlich die Konstitution $(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$ hat und bei 100° anscheinend in ein Monohydrat übergeht. Auch bei den Monophenylhydrazonen des 1,4-Dimethylcumaranons tritt die Neigung zur B. von Hydraten auf. Merkwürdigerweise zeigen die Derivate des 1,4-Dimethylcumaranons die Fähigkeit zur B. solcher Hydrate in besonders starkem Maße. Schon beim 1-Äthyl-4-methylcumaranon konnte

ein Hydrat nur schwieriger und nicht so sicher erhalten werden. In anderen Fällen konnten entweder gar keine oder nur sehr unbeständige Hydrate erhalten werden. Manche dieser homologen Osazone treten in verschiedenen gefärbten Formen auf, ohne daß dabei der Wassergehalt eine Rolle spielt. Eine Erklärung für die Existenz verschiedenfarbiger isomerer Hydrazone konnte bisher nicht gefunden werden. Namentlich besteht zwischen der Farbe und dem Stabilitätsgrade der Isomeren kein erkennbarer Zusammenhang. Die Farbe mancher Phenylhydrazone läßt sich sogar durch passende Wahl des Lösungsmittels und der Kristallisationsbedingungen innerhalb bestimmter Grenzen beliebig variieren. Abgesehen von den hier behandelten Derivaten des p-Nitrophenylhydrazins ist die Existenz beständiger Hydrate besonders bei Abkömmlingen der Phenylhydrazin-p-sulfosäure beobachtet worden. Zur Prüfung der Frage, ob negative Substituenten im Mol. des Phenylhydrazins die Beständigkeit der Hydratform befördern, hat Vf. eine Reihe von p-Nitrophenylhydrazonen und -osazonen in dieser Richtung untersucht, hat aber regelmäßig die normalen Kondensationsprodd. erhalten. Die B. von Hydraten ist also bei den p-Nitrophenylhydrazonen auf besondere Fälle beschränkt. Sie scheint durch die Anwesenheit eines phenolischen Hydroxyls im Mol. des Aldehyds oder Ketons begünstigt zu werden. Gelegentlich wurde beobachtet, daß Phenylhydrazone unter bestimmten Bedingungen auch Essigsäure oder Essigsäureanhydrid anzulagern vermögen. Nach Angaben von CAUSSE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 842; C. 96. II. 169) sollen eigentümliche Additionsprodd. von der Form $R \cdot CHO, 2C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ existieren. Diese Angabe hat Vf. nachgeprüft, aber nicht bestätigt gefunden.



Wenn man Cumarane durch Stehenlassen mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in verd. A. aufspaltet, so erhält man regelmäßig Semicarbazido-semicarbazone vom Typus VII. Ein freiwilliger Übergang dieser Prodd. in Disemicarbazone konnte nicht festgestellt werden, doch verhalten sie sich bei

manchen Rkk. wie solche. Beim Lösen in Lauge und Wiederausfällen mit S. können sie ein Mol. W. aufnehmen. Dihydrate sind in keinem Fall erhalten worden. Die Fähigkeit zur B. von Monohydraten scheint ähnlichen Schwankungen zu unterliegen wie bei den Osazonen.

Auch mit aromatischen Basen liefern Aldehyde und Ketone in der Regel Kondensationsprodd. und nur in seltenen Fällen Anlagerungsprodd. ohne Abspaltung von W. Leichter lassen sich Salze solcher Additionsprodd. erhalten. Negative Substituenten im Mol. der Base und Hydroxylgruppen im Aldehydrest begünstigen die Beständigkeit solcher Hydrate von Anilen. In bestimmten Fällen lassen sich Acetylderivate dieser Substanzen durch Anlagerung von Essigsäure an Anile mit Leichtigkeit gewinnen. Die entstehenden Diacetate haben die Konstitution $\text{AcO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{N}(\text{Ac}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Triacetate ließen sich hier im Gegensatz zum Benzal-*p*-nitrophenylhydrazon nicht darstellen. Hydroxylgruppen im Aldehydmolekül scheinen auch die B. der Acetate zu begünstigen.

Versuche. *p*-Nitrophenylhydrazon des 4-Methylcumarans, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$. Aus 4-Methylcumaranon und salzsaurem Nitrophenylhydrazin in A. in der Kälte. Rote, grünlich glänzende Blättchen aus A., F. 200—204° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. — *p,p'*-Dinitrosoazon des *p*-Kresylglyoxals, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_6$. Aus 4-Methylcumaranon und salzsaurem Nitrophenylhydrazin in sd. A. Dunkel rotviolette, metallglänzende Blättchen aus Aceton, F. 276° bei langsamem Erhitzen, wl. in den meisten Lösungsmitteln. — *p*-Bromphenylhydrazonhydrat des 1,4-Dimethylcumarans, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Aus 1,4-Dimethylcumaranon und salzsaurem *p*-Bromphenylhydrazin in k. A. Hellgelbes Pulver. Läßt sich nicht umkrystallisieren. Schm. zwischen 70 u. 90° allmählich. — *p,p'*-Dibromosazon des Methyl-*p*-kresyldiketons, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ON}_4\text{Br}_2$. Aus 1,4-Dimethyl-1-äthylcumaranon u. salzsaurem Bromphenylhydrazin in sd. A. als Nebenprod. Gelbliche Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 148—149°. — *p*-Nitrophenylhydrazonhydrat des 1,4-Dimethylcumarans, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$. Aus 1,4-Dimethylcumaranon und *p*-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat als Nebenprod. Orangegelbe Nadelchen aus A., F. 171—172°. Beginnt bei 165° zu sintern. — *p,p'*-Dinitrosoazon des Methyl-*p*-kresyldiketons, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_6$. Aus 1,4-Dimethylcumaranon oder dessen 1-Oxyverb. mit salzsaurem Nitrophenylhydrazin in sd. Eg. Rote Krystalle, F. 255—257° bei langsamem Erhitzen. — Monohydrat I, $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}_6$ (leicht zu entwässern). Aus 1,4-Dimethylcumaranon und salzsaurem Nitrophenylhydrazin in sd. A., F. 266—267° bei langsamem Erhitzen. — Monohydrat II, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_6$ (schwerer zu entwässern). Aus dem wasserfreien Dinitrosoazon in Aceton mit W., F. ca. 273°. — Dihydrat, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_6$. Aus 1,4-Dimethyl-1-oxycumaranon und salzsaurem Nitrophenylhydrazin in k. A. Hellziegelroter Nd. — *p*-Bromphenylhydrazon des 1,4-Dimethyl-1-oxycumarans, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$. Aus Dimethyloxycumaranon und Bromphenylhydrazinchlorhydrat. Goldgelbe Prismen oder schwefelgelbe Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 149°. Orangegelb l. in alkoh. Lauge; mit W. wieder gefällt. — *p*-Nitrophenylhydrazon des 1,4-Dimethyl-1-oxycumarans, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_3$. Aus Dimethyloxycumaranon und *p*-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in k. A. Schwefelgelbe Nadelchen oder orangegelbe Prismen aus Methylalkohol, F. 176—177°. — *p,p'*-Dinitrosoazon des Äthyl-*p*-kresyldiketons, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_6$. Aus 1-Äthyl-4-methylcumaranon u. *p*-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in sd. A. Orangefarbige, bläulich schimmernde Nadeln aus Toluol oder verd. Aceton, F. 248—249°. — Hydrat, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_6$. Aus den gleichen Komponenten in k. A. Konnte nicht sicher erhalten werden. Dunkelrote Blättchen oder Nadeln. Färbt sich gegen 200° orangerot. F. 248—249°. — *p,p'*-Dinitrosoazon des Isopropyl-*p*-kresyldiketons, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_6$. Aus 1-Isopropyl-4-methylcumaranon und Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in verd. A. bei gewöhnlicher Temp. Wurde in zwei wasserfreien Formen erhalten. Orangerote Krystalle aus Methylalkohol oder verd. Aceton. Wird bei etwa 200° oder beim Kochen mit

Eg. gelb. Gelbe Prismen aus Eg., die nicht in die orangerote Form zurückverwandelt werden konnten. F. 254—255° bei langsamem, 258—259° bei schnellem Erhitzen. — *p*-Nitrophenylhydrazon des 1,3,5-Trimethylcumaranons, $C_{17}H_{17}O_3N_3$. Aus den Komponenten in k. A. Orangerote Nadeln oder Schuppen aus A. oder Bzl., F. 214—215° nach vorherigem Erweichen, zwl. in A., swl. in PAe. — *p,p'*-Dinitrosoazon des Methyl-symm.-*m*-xylylendiketons, $C_{15}H_{15}O_5N_6$. Aus 1,3,5-Trimethylcumaranon und Nitrophenylhydrazin in sd. A. Rubinrote, bläulichviolett metallglänzende Nadelchen aus A., F. 281°, swl. — Acetylverb. des Benzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons, $C_{15}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus dem Hydrazon beim Erwärmen mit Acetylchlorid. Gelbliche Nadeln aus A., F. 174 bis 175°. — Triacetylverb. des Benzaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazonhydrats, $C_{19}H_{19}O_8N_3 = C_6H_5 \cdot CH(OCO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus dem Hydrazon beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure. Farblose Schuppen aus A., F. 154—155°.

Semicarbazon des α -Semicarbazidopropionyl-*p*-kresols, $C_{12}H_{16}O_3N_6$. Aus 1,4-Dimethylcumaranon mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in verd. A. bei 40—50°. Weißes, krystallinisches Pulver, F. 227°. — Hydrat, $C_{12}H_{20}O_4N_6$. Aus dem wasserfreien Disemicarbazon durch Stehenlassen in alkal. Lsg. und Fällen mit Salzsäure. Weißes Pulver, F. 227°. — Disemicarbazon des Methyl-*p*-kresyldiketons. Aus 1,4-Dimethyl-1-oxycumaranon und Semicarbazid bei 50°. Krystalle, F. zwischen 207 und 228°. Ist ein wechselndes Gemisch von wasserfreiem Disemicarbazon und dessen Monohydrat. — Disemicarbazon des Äthyl-*p*-kresyldiketons oder Semicarbazon des α -Semicarbazidobutyryl-*p*-kresols, $C_{13}H_{18}O_3N_6$ oder $C_{13}H_{20}O_3N_6$. Aus 4-Methyl-1-äthylcumaranon und Semicarbazid bei 40—50°. Nadeln oder rhombenförmige Täfelchen aus A., F. 225° bei langsamem, 230° bei schnellem Erhitzen. Gelblich l. in Alkali, grünlichgelb in konz. Salzsäure, beim Erwärmen goldgelb. — Hydrat, $C_{15}H_{20}O_4N_6$ oder $C_{15}H_{22}O_4N_6$. Aus der wasserfreien Verb. durch Lösen in Alkali und Ausfällen mit S. Weiße Kryställchen, F. ca. 160°. Verliert das W. bei 100° oder bei längerem Kochen mit A. — Disemicarbazon des Methylphenyldiketons, $C_{11}H_{14}O_2N_6$. Aus Methylphenyldiketon und Semicarbazid. Weißes Krystallpulver, F. 229—232°, wl. in den meisten Lösungsmitteln.

Anil des *as*-*m*-Nitrosalicylaldehyds, $C_{13}H_{10}O_2N_2$ (VIII.). Aus Nitrosalicylaldehyd und Anilin in w. Bzl. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 133°, ll. in Chlf., zwl. in Bzl. und Eg., wl. in A. und Ä. — Diacetylverb. des *as*-*m*-Nitrosalicylaldehydanilhydrats, $C_{17}H_{16}O_6N_2$. Aus dem Anil beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Farblose Nadeln aus A., F. 145°, sl. in Chlf., ll. in Bzl. und Eg., zwl. in A. — Anil des 5-Nitro-4-*oxy*-1-methyl-3-benzaldehyds, $C_{14}H_{13}O_3N_2$ (IX.). Aus dem Aldehyd und Anilin in sd. Eg. Orangerote Nadeln aus Bzl., F. 133,5—134,5°, ll. in Bzl., zwl. in A. und Eg., wl. in Ä. — Anilinsalz des 5-Nitro-4-*oxy*-1-methyl-3-benzaldehydanils, $C_{20}H_{19}O_3N_2$. Aus dem Anil oder dem Aldehyd mit h. Anilin. Aus dem Phenylhydrazon des Aldehyds oder dessen O-Acetylverb. mit Anilin bei 115—120°. Rubinrote, kantharidengrün glänzende Prismen. Spaltet an der Luft allmählich, beim Verreiben mit einem Lösungsmittel schnell Anilin ab. — Diacetylverb. des 5-Nitro-4-*oxy*-1-methyl-3-benzaldehydanilhydrats, $C_{18}H_{18}O_6N_2$. Aus dem Anil mit sd. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Weiße Plättchen aus A., F. 167°. — Anil des 5-Nitro-2-*oxy*-1-methyl-3-benzaldehyds, $C_{14}H_{13}O_3N_2$ (X.). Aus dem Aldehyd und Anilin in sd. Bzl. Goldgelbe Nadeln aus A. oder Bzl., F. 176—177°, ll. in Bzl., zwl. in A. und Eg. — Diacetylverb. des 5-Nitro-2-*oxy*-1-methyl-3-benzaldehydanilhydrats, $C_{18}H_{18}O_6N_2$. Aus dem Anil mit sd. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Farblose Schuppen aus A., F. 153—154°, ll. in Bzl., zwl. in A. und Eg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1585—1614. 14/11. [2/10.] 1917. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

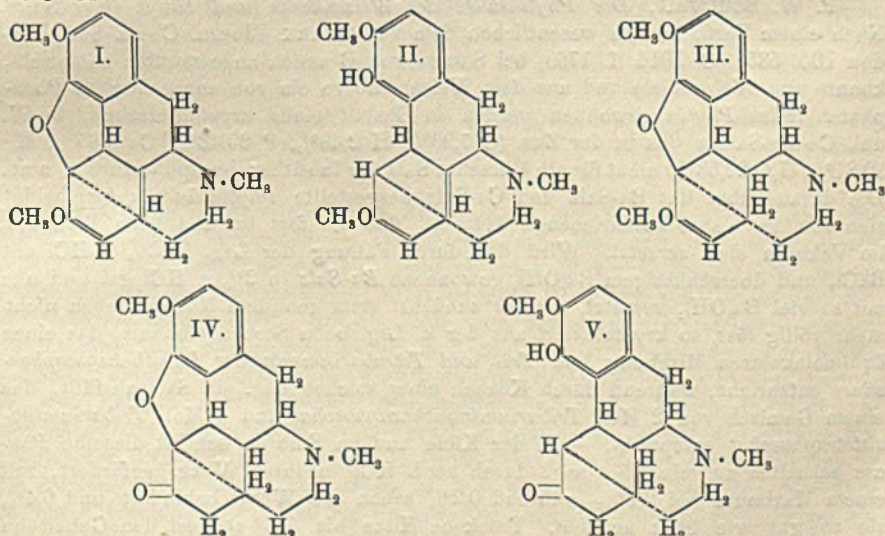
J. Howard Mathews, Ellis L. Krause und L. Van Bohson, *Ein Beitrag zur Thermochemie des Pyridins*. In einem Calorimeter, das gegen die Einflüsse der Außentemperatur durch ein DEWARsches Gefäß geschützt war, wurden Lösungswärmen und spezifische Wärmen der Lsgg. von AgNO_3 , AgSCN , HgCl_2 und HgJ_2 , sowie ihrer Pyridinverbindungen ermittelt. Daraus berechnen sich für die nachfolgend aufgeführten Verbb. die „Pyridinationswärmen“, die eine erhebliche Größe, analog den Hydratationswärmen, annehmen (die Lösung erfolgte stets in 200 Mol. Pyridin):

$\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	19636 cal.	$\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	11455 cal.
$\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	16067 „	$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	18746 „
$\text{AgSCN} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	4114 „	$\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	14895 „
$3\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	25239 „		

(Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 398—413. März [11/1.] 1917. Madison, Wis. Lab. of Physical Chemistry. Univ. of Wisconsin.)

SPIEGEL.

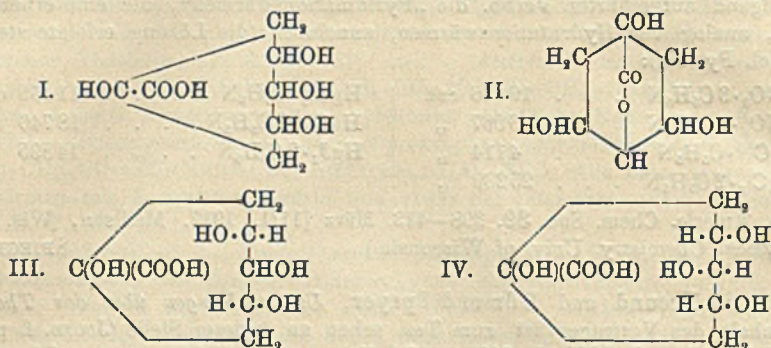
Martin Freund und Edmund Speyer, *Untersuchungen über das Thebain*. Der Inhalt des Vortrages ist zum Teil schon an anderer Stelle (Journ. f. prakt. Ch. [2] 94. 135; C. 1917. I. 769) ausführlich veröffentlicht worden. Hierzu ist nachzutragen, daß sich das *Dihydrooxykodeinon* in Form seines Hydrochlorids als starkes Narkoticum bewährt und den Schutznamen *Eukodal* erhalten hat. Außerdem teilen die Vf. mit, daß hier bei der Hydrierung des *Thebains* (I.) außer der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 168; C. 99. I. 686) mit Natrium und A. erhaltenen Phenolbase II. beim Behandeln mit Platinmohr und Wasserstoff eine isomere Dihydrobase III. entsteht. Diese Base spaltet mit SS. sehr leicht eine Methoxylgruppe ab und geht in ein *Dihydrokodeinon* (IV.) über. Bei weiterer Reduk-



tion (elektrolytisch oder mit Natrium und A.) nimmt sie zwei Wasserstoffatome unter Sprengung der Sauerstoffbrücke auf, wobei eine neue Base (V.) entsteht, welche gleichzeitig Phenol- und Ketonecharakter zeigt und auch direkt aus Thebain mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium als Hauptprod. entsteht. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 530—32. 30/10. Vortrag auf der 30. Hauptversammlung d. Vereins deutscher Chemiker zu Frankfurt a. M.)

POSNER.

Hermann Emde, *Bau und Raumformel der Chinasäure*. Vorläufige Mitteilung. (Vgl. Apoth.-Ztg. 30. 247; C. 1915. II. 77.) Vf. leitet aus dem bis jetzt bekannten physikalischen Verhalten der Chinasäure die Formel I. als die richtige Chinasäureformel ab. Der Bau der Chinasäure ist also der einer Hexahydro-1,3,4,5-tetraoxybenzoesäure. Chinid ist ein δ -Lacton dieser S. gemäß Formel II. Für die



Raumformeln der natürlichen l-Chinasäure kommen die beiden Formeln III. u. IV. in Frage. — In einem Anhang erörtert Vf. die Stereoemie der Trioxyglutarsäuren. (Apoth.-Ztg. 32. 601—2. 28/11. [29/10.] 1917.)

DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

P. W. Boutwell, *Die Phytinsäure des Weizenkerns und einige ihrer Salze*. Nach einem Verf., das im wesentlichen dem von CLARK (Journ. Chem. Soc. London 105. 535; C. 1914. I. 1769) bei Samen von Brassica angewandten entspricht, konnte aus Weizenkleie und aus dem Weizenembryo ein von anorganischen Phosphaten freies *Phytin* gewonnen werden in Gestalt eines krystallinischen, in W. unl. Ca-Mg-Salzes, das in der Zus. (C 7,99%, H 2,49%, P 20,42%, Ca 3,65%, Mg 10,81%, H₂O 22,53%) nicht für ein einfaches Salz der Inosithexaphosphorsäure stimmt. Die daraus über das Ba-Salz und Cu-Salz hergestellte *Phytinsäure* unterscheidet sich von der bisher beschriebenen dadurch, daß sie fest ist und beim Trocknen im Vakuum sich zersetzt. Wird das durch Fällung der Lsg. in 2%ig. HCl mit BaCl₂ und überschüssigem Ba(OH)₂ gewonnene *Ba-Salz* in 2%ig. HCl gel. und nur mit so viel Ba(OH)₂ versetzt, bis der zunächst stets gebildete Nd. sich eben nicht mehr völlig löst, so krystallisiert aus der k. Lsg. beim Stehen ein Salz, das einer äquimolekularen Mischung von *Tri- und Tetrabariumsalz der Inosithexaphosphorsäure* entspricht, während durch Kochen einer solchen Lsg. ein Salz ausfällt, das einem Gemisch von 2 Mol. *Tribariuminosithexaphosphat* und 1 Mol. *Tribariuminosittetraphosphat* entspricht. — In der Kleie und im Embryo scheint dieselbe *Phyase* enthalten zu sein. Sie wird durch verd. HCl in ihrer Wrkg. gefördert, mit einem Maximum bei 0,1%, während 0,2% schon die Wrkg. behindert und 0,4% sie so gut wie ganz aufhebt. Trockene Hitze bis 165° steigert den Gehalt an anorganischem P im Kleieauszug, ohne anscheinend das Enzym zu zerstören. Formaldehyd ist ohne Einfluß auf dessen Wirksamkeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 491—503. März 1917. [26/12. 1916.] Madison, Wis. Lab. of Agricultural Chemistry of the Univ. of Wisconsin.)

SPIEGEL.

J. Gadamer, *Über das Wachs einer wilden Biene S4 brasiliens*. Mitbearbeitet von Ruth Hinderer. Das von einer wilden, stachellosen Bienenart, der sog. Haar-

biene Blumenaus, Südbrasilien, stammende Wachs besaß eine braune Farbe, fühlte sich klebrig-wachsartig an und war von süßlichem, eigenartigem, aber angenehmem Geruch. F. 66°, D. 0,9898, SZ. 26,5, EZ. 57,3, 59,2, Buchnerzahl 5,5 cem, EZ. nach BERG-BOHRISCH 59,3, 62,1. — Die nähere Unters. des Wachses, die wegen der Löslichkeit der sich bei der Verseifung bildenden Seifen in Aceton, Ä. und PAe. in der üblichen Weise nicht durchführbar war, ergab, daß es sich um ein sehr bunt zusammengesetztes Gemisch handelt. Es fanden sich in dem Wachs an Alkoholen: 28% Melissylalkohol, 13% eines doppelt ungesättigten Alkohols von der Formel $C_nH_{2n-2}O$, worin n etwa 26–30 bedeutet, 10% eines Glykols von der wahrscheinlichen Formel $C_{30}H_{60}O_2$, 7% Cerylalkohol. Ferner wurden 3% eines KW-stoffs C_nH_{2n+2} gefunden. An SS. kommen, nach dem Mengenverhältnis geordnet, in dem Wachs vor: Eine ungesättigte, der Ricinolsäure ähnliche Alkoholsäure von der wahrscheinlichen Formel $C_{30}H_{58}O_2$, $[\alpha]_D = -37,5^\circ$, höhere Fettsäuren, eine „Harzsäure“, flüchtige SS. der Reihe $C_nH_{2n}O_2$, darunter wahrscheinlich Essigsäure und Isobuttersäure oder Methyläthyllessigsäure. Die Wachsalkohole sind zum Teil in dem Wachs in freiem Zustande enthalten. (Arch. der Pharm. 255. 425–41. 30/11. [25/8.] 1917. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Marcel Mirande, *Über das Metachromatin und das Chondriom bei Chara*. Die Prüfung verschiedener Charaarten, besonders der Varietäten von *Ch. foetida*, *fragilis* und *hispida*, ließ in den verschiedenen Organen niemals metachromatische Substanz, d. h. Körperchen, die der Metachromasie unter dem Einflusse gewisser basischer Farbstoffs fähig sind, direkt erkennen. Solche Substanz ist indessen reichlich vorhanden und mit dem Verf. der vitalen Färbung nachweisbar. Das Vakuolensystem scheint bei *Chara* kein Chondrialsystem zu sein. Ein solches läßt sich aber auch zur Darst. bringen, besonders nach dem Verf. von REGAUD, wenn die Zellen nicht zu alt sind. Das Chondriom wird von feinen körner- oder kurzstäbchenförmigen Mitochondrien gebildet, die im ganzen Protoplasma verteilt, in jungen Zellen zuweilen auch um den Kern angesammelt sind. Formen in Fäden (Chondriocenten) oder in Rosenkranzformen (Chondriomiten) hat Vf. niemals beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 641–43. 5/11. [29/10.] 1917.) SPIEGEL.

Henri Conpin, *Über die saure Ausscheidung der Wurzeln*. Das bisher für den Nachw. dieser Ausscheidung empfohlene Verf. (Keimung in feuchter Atmosphäre und Kriechenlassen der sich entwickelnden Wurzeln über feuchtes blaues Lackmuspapier) ist unzuverlässig. Vf. verwendet 1%ig. Agar in Brunnenwasser, mit Lackmus blau gefärbt. Um die Einw. von Bakterien zu vermeiden, werden die Röhrchen mit diesem Nährboden im Autoklaven sterilisiert und nur Keime eingesetzt, die durch oberflächliche Sterilisation der Samen, Quellung in sterilisiertem W. und Keimung auf gleichfalls sterilisierter hydrophiler Watte aseptisch gewonnen wurden. Bei allen bisher untersuchten Samen von 26 aus den wichtigsten biologischen Typen ziemlich aufs Geratewohl herausgegriffenen Arten ließ sich so die Ausscheidung von S. nachweisen, so daß sie wohl als allgemeine oder mindestens außerordentlich verbreitete Erscheinung aufgefaßt werden muß, wenn sie auch zuweilen (Schwarzwurzel, Kohl, Carotte, Luzerne, Zwiebel) nur in Spuren auftritt und bei einigen (Schwarzwurzel, Rübe, Carotte, Zwiebel) bald aufhört. Sie beginnt alsbald, sowie die Wurzel aus dem Samen hervortritt, und dauert meist während ihres ganzen Daseins an. — Bei Wachstum auf der Oberfläche von auf Glasplatten aufgebrachtem Lackmusagar ließ sich zeigen, daß, entgegen der bisherigen Meinung, die Ausscheidung nicht durch die Wurzelhaare, sondern durch die Oberflächenzellen der Wurzelrinde erfolgt, und daß sie besonders lebhaft an

beschädigten Stellen der Rinde vor sich geht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 564—66. 22/10. 1917.) SPIEGEL.

Joseph H. Kastle und G. Davis Buckner, *Beweis der Tätigkeit von Oxydasen innerhalb der wachsenden Pflanze*. Alkal. Phenolphthalinlösung wurde in die Mitte von 6 bis 7 Fuß hohen Maisstengeln und in Stämme des Bisamkrauts in verschiedenen Höhen injiziert. Die Färbung der Querschnitte bei Zusatz von NaOH zeigte, daß das Reagens in die Höhe gestiegen und zu Phenolphthalein oxydiert worden war. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 478—82. März. [6/1.] 1917. Lexington, Ky. Lab. of Chemical Research. Kentucky Agricultural Experiment Station.) SPIEGEL.

Ernst Küster, *Ursachen und Symptome der Unterernährung bei den Pflanzen*. Unterernährung tritt bei grünen Pflanzen ein, wenn W., Salze oder CO₂ nicht in ausreichenden Mengen zur Verfügung stehen. Bei einzelnen Pflanzen mit besonderen Ernährungseigentümlichkeiten (insektenfressende Pflanzen, Leguminosen) können höhere Ursachen hinzutreten. Neben diesen auf mangelhafter Versorgung seitens der Außenwelt beruhenden Gründen gibt es andere, darauf beruhend, daß den Pflanzen die Fähigkeit fehlt, das Notwendige aus der Außenwelt zu entnehmen (Fehler oder Verletzungen der Aufnahmeorgane), oder darauf, daß es ihnen wieder entzogen wird (pflanzliche und tierische Parasiten). Als Symptome treten auf Reduktion der Masse, Reduktion der Entwicklungsdauer, Reduktion der Zahl oder der Mannigfaltigkeit der Organe, B. kleistogamer Blüten. (Die Naturwissenschaften 5. 665—69. 2/11. [9/7.*] 1917.) SPIEGEL.

W. Nevill Heard, *Das Calcium und der Phosphor des Blutes und eine Annahme über die Natur des Gerinnungsvorgangs*. Die Unterss. ergaben, daß die Salze der alkal. Erden und gewisse Schwermetalle in niedrigen Konzentrationen auf die Gerinnung normalen Blutes geringen oder keinen Einfluß ausüben, in hohen sie aber deutlich behindern; daß mit Oxalatblut die Schwermetalle Co, Fe, Zn, Cu, Al kein Gerinnsel geben, hauptsächlich wohl wegen ihrer Fähigkeit, emulsoides Eiweiß, wenn mit HCO₃-Ionen vereint, zu fällen, die alkal. Erden außer Mg aber Gerinnung hervorufen, und zwar mit beträchtlichen Unterschieden ihrer Wirksamkeit in der Reihenfolge Ca>Sr>Ba. Da die Reihe Ca>Sr>Ba>Mg für die Kolloidalität der Phosphatreihe gilt und Gründe für die Annahme vorliegen, daß die Natur des mit den Proteinen vereinigten Anions bei deren Rkk. eine wichtige Rolle spielt, wird der Schluß gezogen, daß der Parallelismus auf einen Kausalzusammenhang hinweist. Es wurde ferner gefunden, daß auch Trypsinlösungen in gewissen Konzentrationen Oxalatblut zur Gerinnung bringen, wahrscheinlich infolge des Gehaltes an Ferment. Da Trypsin besonders auf Ablenkung von P und Ca im Eiweißmolekül wirkt, sind wahrscheinlich die hierdurch zur Wrkg. gebrachten Oberflächenkräfte die Hauptursache. Diese Wrkg. ist nicht auf Fibrinogen beschränkt, sondern äußert sich auch bei Eiereiweiß und wird durch die Kationen der alkal. Erden in der Reihenfolge Ca>Sr>Ba>Mg unterstützt; Klumpenbildung mittels Ablenkung von Ca und P wird daher als Grunderscheinung bei der Gerinnung durch Trypsinwirkung betrachtet. Während das mächtige Ferment Trypsin Fibrinogen, Caseinogen und Eiereiweiß gerinnen läßt, ist das schwach proteolytische Labferment hierzu nur beim Caseinogen imstande. In allen Fällen findet sich daselbe Verhältnis zwischen der Menge des Ferments und den Ca-Ionen; die beobachteten Unterschiede lassen sich durch solche der Spaltung durch Wrkg. des besonderen Ferments und durch die Leichtigkeit, mit der die Atome von Ca und P im Eiweißkörper erreicht werden, erklären. Auf dieser Grundlage wird eine Erklärung der Blutgerinnung und Deutung der Substanzen, die in der allgemein an-

genommenen Theorie eine Rolle spielen, versucht. (Journ. of Physiol. 51. 294—317. 12/9. 1917.) SPIEGEL.

E. Weil und A. Felix, *Weitere Untersuchungen über das Wesen der Fleckfieberagglutination*. (Vgl. Wien. klin. Wchschr. 30. 393; C. 1917. I. 1128.) Aus älteren Agarkulturen vom Typus X₂ u. X₁₀ lassen sich Kolonien isolieren, welche ohne Hauchbildung wachsen u. von den typischen, progressives Wachstum zeigenden Kolonien des Proteus vulgaris verschieden sind. Diese Formen werden als O-Form, die mit Hauch wachsenden Kolonien als H-Form bezeichnet. Die mit der O-Form hergestellten Immunsera agglutinieren die O-Form in kleinen Körnern, die H-Form in feinen Flocken, genau so wie das Krankenserum, und agglutinieren ebenso wie dieses die saprophytischen Proteusstämme der Gruppe III nicht. Die mit der reinen H-Form hergestellten Immunsera verhalten sich wie die mit der gewöhnlichen Emulsion erzeugten, die ja zum überwiegenden Teil aus der H-Form besteht, d. h. sie bringen die gewöhnliche Emulsion in groben Flocken zur Fällung und agglutinieren auch die saprophytischen Stämme der Gruppe III. In Bindungsverss. läßt sich nachweisen, daß die O-Form nur einen Receptor, den spezifischen, die H-Form dagegen zwei Receptoren, den spezifischen und den Substanzreceptor, enthält. Letzterer ist identisch mit den entsprechenden Receptoren der saprophytischen Stämme der Gruppe III. Die gegen die O-Form gerichteten Agglutinine sind ebenso wie die des Fleckfieberkrankenserums gegen höhere Temp. nicht so widerstandsfähig wie die H-Agglutinine. Infolge der vollkommenen Übereinstimmung der O-Agglutinine mit denen des Fleckfieberkrankenserums ist anzunehmen, daß in erster Linie die O-Form beim fleckfieberkranken Menschen auftritt. (Wien. klin. Wchschr. 30. 1509—11. 29/11. 1917. Aus d. K. K. großen mobilen Epidemielab. Nr. 5 d. 2. Armee.) BORINSKI.

W. Kopaczewski, *Über das Gift der Muräne (Muraena Helena L.)*. Das Gift wurde in folgender Weise hergestellt: Die Gaumen von 10 Tieren verschiedener Größe werden fein gehackt und mit Seesand, der vorher gesiebt, mit HCl ausgekocht, bis zum Verschwinden der sauren Rk. gewaschen, getrocknet und für 100 g mit 20 cem Salzwasser, das 10 % Glycerin enthielt, angefeuchtet war, verrieben. Nach 2 Stdn. wird abfiltriert und der Rückstand noch 4—5mal mit je 10 cem der Fl. behandelt. Nach 8 Stdn. werden die vereinigten Filtrate mit 3 Volumen absol. A. gefällt, der weiße körnige Nd. wird abfiltriert und im Vakuum bei 27—30° getrocknet. — Das so gewonnene Gift ist l. in 7,5%ig. Salzwasser. Es wirkt tödlich zu 1,5 mg für ein Kaninchen von 400—500 g. Der Tod tritt unter heftigen klonischen Zuckungen nach wechselnder Zeit ein, niemals sofort, wie dies bei Vergiftung mit Serum der Muräne (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 963; C. 1917. II. 234) beobachtet wurde. Dieses Gift ist gegen Erhitzen bemerkenswert widerstandsfähig; 15 Minuten auf 75° erhitzt, besitzt es noch seine Wrkg., die erst bei Kochtemperatur verschwindet. Das gleiche gilt für die hämolytische Wrkg., die ihm ebenso wie dem Serum (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 37; C. 1917. II. 472) beiwohnt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 513—15. 15/10. [8/10.*] 1917.) SPIEGEL.

W. Kopaczewski, *Untersuchungen über das Serum der Muräne (Muraena Helena L.)*. Giftigkeit und physikalische Eigenschaften des Serums. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 963. 165. 37; C. 1917. II. 234. 472.) Das Serum, in früher angegebener Art gewonnen, ist eine vollkommen durchsichtige, opalisierende, blaßgelbe Fl. Im Vakuum bei 27—30° eingetrocknet, enthielt es im Mittel bei D.²⁷ 1,0192 8,41 % Trockensubstanz und 0,34 % Asche. Die Oberflächenspannung, mit

dem TRAUBESchen Stalagmometer gemessen, betrug 45,18 Dynen bei 27°. Beim Eintrocknen wird die Giftigkeit nicht wesentlich geschwächt. Diese bleibt im Serum selbst bei Aufbewahrung im Dunkeln, sogar während eines Monats, unverändert, wird aber durch direktes Sonnenlicht vernichtet. Adsorption durch pulverförmige Substanzen (Tierkohle, Kaolin) ist ohne Einfluß. Gefriertemperatur und Temp. von 56° lassen die Giftwirkung auch unverändert, sie wird erst bei ca. 75° vernichtet, war aber nach 15 Minuten langem Erhitzen auf diese Temp. noch nicht ganz beseitigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 600—2. 29/10. [22/10.*] 1917.)

SPIEGEL.

F. Klose, *Toxin- und Antitoxinversuche mit einem zur Gruppe der Gasödem-bacillen gehörenden Anaeroben*. Es wurde der Nachweis eines giftigen, filtrierbaren Stoffwechselprod. in den Kulturen eines zur Gruppe der Erreger des malignen Ödems zugerechneten Anaeroben erbracht, das bei Kaninchen, Meerschweinchen und weißen Mäusen ein typisches Krankheitsbild auslöste. Dieses Stoffwechselprod. erwies sich als thermolabil. Durch einstündiges Erwärmen auf 58° wurde seine Wirksamkeit völlig aufgehoben. Es gelang, mit diesem Stoffwechselprodukt Kaninchen und Meerschweinchen zu immunisieren. Letztere erwiesen sich nach der Vorbehandlung mit steigenden Dosen Toxin als immun gegenüber einer nachfolgenden Infektion mit der sicher tödlichen Toxin- u. virulenten Kulturdosis. Da die Bindung des Toxins mit dem von immunisierten Kaninchen gewonnenen Serum dem Gesetz der Multipla folgte, so wird das hergestellte Toxin als echtes Bakterientoxin angesprochen. Das von Kaninchen hergestellte antitoxische Schutzserum zeigte in der Dosis von 3 und 2 ccm eine Schutzwirkg. gegenüber einer nachfolgenden Infektion mit der tödlichen Dosis des homologen Stammes. (Münch. med. Wchschr. 64. 1541—42. 27/11. 1917. Kaiser WILHELM-Akademie f. das militärärztliche Bildungswesen.)

BORNISKI.

W. D. Halliburton und J. C. Drummond, *Der Nährwert von Margarinen und Butterersatzmitteln in Beziehung zu ihrem Gehalt an der fettlöslichen akzessorischen Wachstumssubstanz*. Durch Zusatz zu einer bis auf diesen Bestandteil ausreichenden Kost für junge Ratten wurde festgestellt, daß der in der Butter vorhandene fettlösliche akzessorische Bestandteil sich auch in Rinderfett und „Oleoöl“ findet, daher auch in Margarinen, die daraus hergestellt sind. Diese haben gleichen Nährwert wie Butter. Dagegen enthalten Cocosnußöl, Baumwollsamensöl, Erdnußöl und hydrierte Pflanzenöle nur wenig oder nichts davon, so daß hieraus hergestellte Margarine der Butter nicht gleichwertig ist. Dasselbe gilt für „Nußbutter“, die aus zerquetschten Nüssen und Pflanzenfetten gewonnen wird. Ersatzmittel für Speck, aus pflanzlichen Ölen hergestellt, sind dem Speck gleichwertig, da beiden gleichermaßen der akzessorische Bestandteil fehlt. (Journ. of Physiol. 51. 235—51. 12/9. 1917. London. Biochem. Lab. of the Cancer Hospital Research Inst. and Physiol. Lab., King's College.)

SPIEGEL.

S. de Boer, *Der Einfluß der Atmung auf den Austausch von SO_4 zwischen Blutkörpern und Plasma und seine Wirkung auf die Ausscheidung von SO_4* . Läßt man CO_2 in den physiologischen Grenzen (15—20 Vol.-%) auf Blut einwirken, so geht SO_4 aus dem Serum fort, muß also in die Blutkörper eintreten. Dies betrifft nicht nur die im n. Serum vorhandene SO_4 , sondern auch die in Form von Na_2SO_4 zugesetzte. Dies ließ sich in Übereinstimmung mit Ergebnissen von HAMBURGER und VAN LIER (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1902. 492; C. 1902. II. 1003) durch quantitative Best. der SO_4 in Ultrafiltraten der Blutsera mittels des Verf. von HAMBURGER (Biochem. Ztschr. 77. 168; C. 1917. I. 126) zeigen. Auf diesem Wege war es auch möglich, den Gehalt des Serums an SO_4

zu 0,021 23%, wahrscheinlich schwankend bei verschiedenen Tierarten und mit der Nahrungsaufnahme, zu bestimmen. Durch den Austausch zwischen Blutkörpern und Serum wird die Entfernung von SO_4 aus dem Körper gefördert. Wenn das Blut durch die Capillaren strömt, muß die im Verlaufe der Oxydation gebildete CO_2 die SO_4 im Blutplasma teilweise in die Blutkörper drängen und so den Weg für den Übertritt weiterer Mengen aus den Geweben frei machen. Die mit SO_4 beladenen Körperchen übertragen in den Lungen unter dem Einflusse des O_2 das absorbierte SO_4 wieder in das Plasma, welches dann bei Durchströmung der Nieren davon um so mehr abgibt, je höher sein Gehalt ist. (Journ. of Physiol. 51. 211—20. 12/9. 1917. Physiolog. Lab. der Staatsuniversität Groningen.) SPIEGEL.

T. H. Milroy, *Der die Reaktion regelnde Mechanismus vor und nach Blutverlust.* Die Störungen, die durch Veränderung der CO_2 -Konzentration in der $[\text{H}^+]$ -Konzentration von NaHCO_3 -Lsgg. hervorgerufen werden, verhalten sich bei 0,02-molarer Lsg. sehr ähnlich denen beim Blutplasma. N. Blutplasma des Hundes zeigte bei Steigerung des CO_2 -Drucks von 4 auf 60 mm ein Ansteigen von $[\text{H}^+]$ von ca. 1×10^{-8} -n. auf 10×10^{-8} -n., das der Katze auf 14×10^{-8} -n. Menschliche Cerebrospinalflüssigkeit verhielt sich wie 0,02-molare NaHCO_3 -Lsg. Lackfarbige Blutzellen von Hund und Katze ergaben bei Steigen des CO_2 -Drucks von einem sehr niedrigen Werte auf 50—55 mm $[\text{H}^+]$ -Werte von ca. 1×10^{-7} -n. bis etwas über 3×10^{-7} -n., das Blutplasma nach Dialyse unter verschiedenem CO_2 -Druck solche von $1,3 \times 10^{-6}$ -n. bis $1,45 \times 10^{-6}$ -n. beim Hunde und von $3,4 \times 10^{-6}$ -n. bis 5×10^{-6} -n. bei der Katze. Dialysierte Blutzellen reagierten in fast gleicher Weise, wie undialysierte. Wurde das dialysierte Plasma auf 0,02-molare Konzentration von NaHCO_3 gebracht, so verhielt es sich ähnlich, wie das urprüngliche Plasma. Nach Blutverlust zeigte sich ein Verlust an Reservealkali, der sich in größeren Störungen der $[\text{H}^+]$ -Konzentration unter steigendem CO_2 -Druck äußerte, z. B. beim Hunde von $1,4 \times 10^{-6}$ auf $15,5 \times 10^{-6}$ und bei der Katze von $3,8 \times 10^{-6}$ auf 21×10^{-6} -n. Injektion von NaCl -Lsg. steigerte dieses Verhältnis noch, während intravenöse oder rectale Zufuhr von NaHCO_3 es zur Norm zurückbrachte. (Journ. of Physiol. 51. 259—82. 12/9. 1917. Belfast. Physiol. Lab., Queen's Univ.) SPIEGEL.

E. Löwenstein und S. Neuschloss, *Untersuchungen über die Chininausscheidung im menschlichen Harn.* Bei normalen Individuen ist die Chininausscheidung 12 Stdn. nach der Einverleibung von 0,5 g im wesentlichen beendet. Der Höhepunkt der Ausscheidung wird bei intravenöser Injektion nach einer halben Stunde, bei subcutaner Injektion nach 2 Stdn., bei innerlicher Einverleibung zwischen der 2. bis längstens 5. Stde. erreicht. Bei parenteral vorbehandelten Individuen und parenteraler Zufuhr des Chinins ist die Chininausscheidung in drei Punkten geändert: 1. Die Gesamtausscheidungsmenge ist geringer. — 2. Die Ausscheidungsdauer ist kürzer. — 3. Der Zeitpunkt der Ausscheidung wird später erreicht. Bei parenteral vorbehandelten Individuen und interner Chininzufuhr ist zwar die Ausscheidungsdauer verkürzt, die Gesamtausscheidungsmenge geringer als bei intern vorbehandelten, aber der Höhepunkt der Ausscheidung wird in derselben Zeit erreicht wie bei intern mit Chinin behandelten Patienten. Die Chininausscheidung bei innerlich vorbehandelten Patienten ist den normalen gegenüber zwar etwas verzögert, indem der Höhepunkt der Ausscheidung später erreicht wird, die Ausscheidungsmenge aber nicht deutlich nachweisbar herabgesetzt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 84. 257—78. 5/11. 1917. Aus dem bakter. Feldlab. Nr. 12.) BORINSKI.

E. Löwenstein und W. Kosian, *Experimentelle Untersuchungen über die Chininausscheidung im menschlichen Harn.* Die von LÖWENSTEIN u. NEUSCHLOSS beobachtete

Tatsache, daß durch parenterale Behandlung mit Chinin die Ausscheidungsmenge des Chinins im Harn sinkt, wurde durch quantitative Unterss. bestätigt. Bei der parenteralen Einverleibung ist eine doppelte Wrkg. des Chinins anzunehmen: a) Eine Wrkg., die nach 24 Stdn. einsetzt, einen geringen Grad erreicht und rasch abklingt. Nach 3 Tagen ist sie nicht mehr nachweisbar. — b) Eine Wrkg., die den Organismus durch mehrere Monate in seinem Verhalten gegenüber dem Chinin beeinflußt. Diese tritt erst nach ca. 20 Tagen in Erscheinung u. äußert sich viel energischer, da viel weniger Chinin mit dem Harn ausgeschieden wird. Diese Verhältnisse weisen darauf hin, daß die Verminderung der Ausscheidungsmenge des Chinins im Verlauf der parenteralen Behandlung auf eine Steigerung der Zerstörungskraft des parenteral behandelten Organismus zurückzuführen ist. Der Organismus erwirbt diese Erhöhung der Zerstörungsfähigkeit nach denselben Gesetzen, wie sie von den echten Antigenen her bekannt sind. Der Eintritt der Änderung im Verhalten gegenüber dem Chinin erfolgt nur nach parenteraler, nicht nach innerlicher Einverleibung, und erst nach 20 Tagen. Der erreichte Zustand dauert ca. 6 Monate. Aber auch nach einer längeren Pause ist dieser Zustand der veränderten Chininausscheidung durch den Harn nach 6 Tagen bereits nach der zweiten Injektion wieder herzustellen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 84. 325—35. 5/11. 1917. Aus d. K. K. serotherapeut. Inst. in Wien.) BORINSKI.

Luciano Pigorini, *Beitrag zum Studium der physiologischen Lösung für die Gewebe von Bombyx mori und der Funktion des pulsierenden Gefäßes*. In mit Luft durchströmter RINGERScher Lsg. vermag das nach VERNON hauptsächlich aus gestreiftem Muskelgewebe bestehende pulsierende Gefäß, am Ende des vierten oder im fünften Stadium aus der Seidenwurmlarve herauspräpariert, zu überleben. Doch ist die Lsg. geeigneter bei Fehlen von NaHCO_3 . Der Zusatz von SS. ist verderblich, nur äußerst geringe Spuren davon werden vertragen; dies ist um so merkwürdiger, als die Hämolymphe stark sauer ist. Schädlich ist ferner der Zusatz von Salzen des Mn und Cu, in denen die Ionen der betreffenden Metalle zugegen sind, ohne Wrkg. der von Glucose oder Harnstoff. Das Gefäß funktioniert auch noch, wenn es der Wrk. des Nervensystems entzogen ist, und seine einzelnen Abschnitte können unabhängig funktionieren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. II. 15—19. Juli. [27/6.] 1917. Padova. R. Stazione bacologica sperimentale.) SPIEGEL.

E. Friedberger und G. Joachimoglu, *Über die vermeintliche Anaphylatoxinbildung aus Stärke*. (Über Anaphylaxie 58. Mitteilung.) Gegen eine Identität des Stärkegiftes mit dem Anaphylatoxin sprechen folgende Tatsachen: 1. Das Anaphylatoxin bildet sich regelmäßig aus kleinen Bakterienmengen mit aktivem Serum, während aus Stärke niemals ein akutes Gift entsteht, wenn genügend zentrifugiert wird. — 2. Das Anaphylatoxin wirkt auch vom Peritoneum und von der Haut aus giftig. Das Stärkegift besitzt diese Fähigkeit nicht. — 3. Normales Kaninchenserum und Aufschwemmungen von Prodigiosusbakterien beeinflussen den normalen Darm nicht. Das aus gleichen Mengen dargestellte Anaphylatoxin lähmt ihn. Hingegen ist ein entsprechend dargestelltes Serumstärkegemisch für den Darm völlig indifferent. — 4. Anaphylatoxinbildung gelingt nur mit aktivem und nicht mit inaktivem Serum. Der Stärkeabguß ist, sofern nicht genügend zentrifugiert wird, giftig, einerlei, ob aktives oder inaktives Serum verwandt wird. — 5. Die Gewinnung des Bakterienanaphylatoxins ist unabhängig von der Dauer der Ausschleuderung, während der Stärkeabguß nur bei ungenügendem Zentrifugieren giftig ist. — 6. Das Anaphylatoxin wird durch Papierfilter nicht zurückgehalten. Hingegen wird die Giftigkeit des ungenügend zentrifugierten Stärkeabgusses durch einfache Papierfiltration beseitigt. Die von SCHMIDT (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-

Krankh. 83. 89; C. 1917. I. 436) festgestellte tödliche Wrkg. der Stärkeserumabgüsse findet ihre eindeutige Erklärung in seinen eigenen Angaben, nach denen die angefertigten Schnitte ausgesprochene Verstopfungen der Capillaren mit Stärketeilchen aufwiesen, die auch oft aus den Septen in die Alveolen ausgetreten waren. In den SCHMIDT'schen Verss. waren die Stärkepartikel ungenügend entfernt. Mit Anaphylatoxinbildung haben seine Verss. ebenso wie die von NATHAN (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. Teil 17. 478; C. 1913. I. 2049) nichts zu tun. Die Adsorptionstheorie zur Erklärung der anaphylaktischen Erscheinungen ist gänzlich hinfällig. Ihre Unrichtigkeit läßt sich experimentell beweisen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 84. 336—68. 5/11. 1917. Aus dem Hygiene-Inst. der Univ. Greifswald.)

BORINSKI.

Moriz Oppenheim, *Anaphylaktischer Anfall nach Milchinjektion*. In einem Zwischeraum von 7 Tagen wurden einem Patienten zwei Milchinjektionen verabfolgt. Unmittelbar nach der zweiten Injektion erlitt der Patient einen schweren anaphylaktischen Anfall. (Wien. klin. Wchschr. 30. 1519—20. 29/11. 1917. Aus dem Vereinsreservespital Nr. 1 in Wien.)

BORINSKI.

Ethel Mc Cartney und Fred Ransom, *Natriumcitrat und die Wirkung gewisser Drogen auf das Froschherz*. Die Ggw. von Citrat- oder Oxalationen in der von Ca freien RINGER'schen Lsg., die das Froschherz durchströmt, wirkt schneller herabsetzend auf die Tätigkeit, als die Abwesenheit von Ca allein (vgl. RANSOM, Journ. of Physiol. 51. 176; C. 1917. II. 692). *Adrenalin*, *Agaricin* und *Veratrin* vermögen dann nicht ihren vollen Einfluß auf das Herz auszuüben. *Kaffein* in starker (1%ig.) Lsg. vermag zwar die herabsetzende Wrkg. der genannten Ionen völlig aufzuheben, wird aber in schwacher (0,25%ig.) Lsg. selbst durch sie beeinträchtigt. Die *Digitalisgruppe* u. die *Saponine* können ihre charakteristischen Wrkger. trotz Anwesenheit von Citrat oder Oxalat ausüben, die Digitaliswirkung wird aber durch ihre Ausschaltung, ebenso wie durch Zusatz von Ca, verstärkt. Die Digitalisgruppe und die Saponine wirken langsamer als Citrat oder Oxalat, Kaffein schneller. (Journ. of Physiol. 51. 287—93. 12/9. 1917. London School of Medicine for women. Pharmacol. Lab.)

SPIEGEL.

G. Giemsa und J. Halberkann, *Über das Verhalten des Chinins im menschlichen Organismus*. Die von TEICHMANN (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 1092; C. 1917. II. 475) und NEUSCHLOSZ (Münch. med. Wchschr. 64. 1217; C. 1917. II. 640) angewandte Prüfung des Harns auf Chinin mittels der Kaliumquecksilberjodidmethode ist nicht geeignet, hinreichende Aufklärung über die im Harn vorkommenden Alkaloidmengen zu geben. Dagegen leistet sie für die qualitative Prüfung ausgezeichnete Dienste. Mit Rücksicht darauf, daß sie nach Eingabe der üblichen Tagesdosen von 0,8—1 g Chinin ausnahmslos positiv ausfällt, ist sie ein sehr geeignetes Mittel, um festzustellen, ob ein Patient das Alkaloid eingenommen hat oder nicht. Zur quantitativen Feststellung der Chininmengen im Harn ist die Isolierung des Alkaloids unumgänglich notwendig. Durch quantitative Bestst. ließen sich entgegen den Befunden von TEICHMANN und NEUSCHLOSZ bei chinin-gewöhnten, bezw. nicht chinin-gewöhnten Personen gesetzmäßige Unterschiede hinsichtlich der Ausscheidung nicht feststellen. Die Voraussetzungen, auf denen TEICHMANN seine neue Chinintherapie gründet, treffen weder in bezug auf den Chiningehalt des Harns, noch den des Blutes zu. Ebensowenig läßt sich die gute Wrkg. der Arsenchinintherapie auf die von NEUSCHLOSZ angegebenen Ursachen zurückführen. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 1501—2. 29/11. 1917. Aus der chem. Abt. des Inst. für Schiff- und Tropenkrankheiten in Hamburg.)

BORINSKI.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Edmund Ströszner, *Über die Regenerierung von Nährböden*. Für gewöhnlichen Agar hat sich folgendes Verf. am besten bewährt: Das Material wird in emailliertem Topf in strömendem Dampf ohne Zusatz von W. verflüssigt, auf je 1 l mit 40 g fein pulverisierter Tierkohle versetzt, dann nach 30–40 Minuten langem Kochen im Dampf und Abkühlen auf 50° mit 40 ccm defibriniertem Blut, worauf wieder 40 Minuten in strömendem Dampf gekocht und filtriert wird. Das klare Filtrat wird noch mit Fleischbouillon oder 1- bis 1,5^o/₁₀g. LIEBIGScher Bouillon (300 ccm pro 1 Filtrat) versetzt und sterilisiert. — ENDOScher Agar wird in derselben Weise, aber unter Verwendung von 50 g Tierkohle und 50 ccm Blut regeneriert. Zum schließlich gewonnenen Filtrat werden außer der Bouillon noch 4 g Milchzucker, 4 ccm konz. alkoh. Fuchsinlösung und 2 ccm 10^o/₁₀g. Natriumsulfatlösung gegeben. Zugabe von Alkali ist entbehrlich. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 80. 222–24. 15/11. 1917. Budapest. Hygien. u. Bakteriolog. Inst. der Stadt.) SPIEGEL.

M. A. van Herwerden, *Über das Volutin und seine chemische Zusammensetzung*. Die Vermutung, daß Volutin eine Nucleinsäureverbindung sei, gewinnt durch die vorliegende Unters. Sicherheit. Seine B. in Pilz- und Hefezellen ist an Ggw. einer P-Verb. (anorganisch oder organisch) im Nährboden geknüpft. Auf phosphatfreien Böden können *Ustilago maydis*, *Torula monosa*, *Lactosehefe* und *Saccharomyces cerevisiae* gezüchtet werden, ohne daß in den Zellen Volutin entsteht, das aber sofort nach Überimpfung auf Phosphathoden auftritt. Aus einer gewöhnlichen Kultur wird gleichzeitig mit dem Volutin eine Nucleinsäureverbindung ausgezogen, die aus einer gleichen Menge volutinfreier Kultur nicht erhalten werden konnte. Die in üblicher Weise aus der Handelshefe hergestellte Nucleinsäure muß also hauptsächlich aus dem Volutin stammen. Die Nucleinsäureverbindung, die aus der volutinhaltigen Torula ausgezogen ist, wird von einer in der Torulazelle selbst gebildeten Nuclease unter Freiwerden von H_3PO_4 zersetzt. Diese Nuclease findet sich auch in der volutinfreien Zelle, in der auch die Wrkkg. von Zymase und Katalase im Gegensatz zu der Ansicht HENNEBERGS (Webschr. f. Brauerei 32. 301 ff.; C. 1915. II. 1258) fortbestehen. Der Gärungsprozeß wird möglicherweise durch Ggw. von Volutin in der Weise gefördert, daß durch die Nuclease aus der Nucleinsäure in der Zelle selbst ständig kleine Mengen H_3PO_4 entstehen. (Folia Microbiologica. Nederl. Tijdschr. voor Mikrobiologie 5. Af. I. Sep. v. Vf. 12 Seiten. Dez. 1917. Utrecht. Physiol. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Charles Richet und Henry Caidot, *Über die regelmäßigen und unregelmäßigen Antiseptica*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 669; C. 1917. II. 114.) Aus zahlreichen Vers. mit verschiedenen Substanzen geht hervor, daß jede nicht n. Substanz, der n. Nährflüssigkeit zugesetzt, die Tendenz hat, den Verlauf der (Milchsäure-)Gärung weniger regelmäßig als in der Norm zu gestalten. Nur NaF verringert im Gegenteil den Betrag der mittleren Abweichung. Von denjenigen der geprüften Substanzen, die als Antiseptica zu gelten haben, läßt sich nach den Ergebnissen folgende Ordnung aufstellen: 1. Äußerst regelmäßige: NaF. — 2. Ziemlich regelmäßige: $Pb(NO_3)_2$, Kreosot, $MgCl_2$. — 3. Unregelmäßige: Phenol, $CuSO_4$. — 4. Sehr unregelmäßige: Salze von Zn, Ag, Hg, Cd. — Die ermittelten Werte sind in einer Tabelle wiedergegeben, die die „relative mittlere Abweichung“ für

die einzelnen Abweichungen, bezogen auf diejenigen der Kontrollen ohne Zusatz = 100, wiedergibt. Etwas andere Werte erhält man, wenn man statt der mittleren Abweichungen die Gesamtabweichungen der Berechnung zugrunde legt. Die Mittelwerte aus beiden Berechnungsarten geben die Werte für AgNO_3 630, HgCl_2 570, CdSO_4 500, ZnSO_4 415, Phenol 370, Chininsalze 340, CuSO_4 280, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 170, Kreosot 140, NaF 90. (C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 491—96. 15/10. 1917.)

SPIEGEL.

Th. Bokorny, *Neue Versuche über die Trockensubstanzvermehrung der Hefe (ohne Lüftung)*. (Vgl. Wehsehr. f. Brauerei 34. 269; C. 1917. II. 475.) Weitere Verss. mit einer Münchener Brauereipreßhefe und einer Karlsruher Branntweinpressehefe bestätigen die Bedeutung des Verhältnisses der Aussaatmenge zur Zuckermenge für die Substanzvermehrung und die günstige Wrkg. gewisser Reizmittel, sowie niedriger Temp. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1917. 1287. 1297. 24/11.—28/11. 1917. Sep. v. Vf.)

SPIEGEL.

Th. Bokorny, *Dünnbier und Hefenvermehrung. Wissenschaftliche Grundlagen zu diesem Thema*. Gegenüber vielfachen Klagen, daß bei Bereitung von Dünnbier keine oder ungenügende Hefenvermehrung eintrete, weist Vf. auf Grund einschlägiger Verss. an künstlichen Gär- und Nährsgg. auf die zu wenig beachtete Bedeutung der Hefenaussaat und der Zuckerkonzentration hin. Bei geringer Aussaat, wie 0,01 g Preßhefe auf 1 g Zucker, findet reichliche Vermehrung, selbst bei Luftabschluß, statt, bei großen, wie 1 : 1, eher Verminderung. Niedere Temp. begünstigen die Vermehrung etwas gegenüber der Gärung. Je mehr Zymase in der Hefe enthalten ist, desto mehr wird die Aussaatmenge verringert werden müssen. — Als *Zuckerkonzentration* scheint am günstigsten 6%, während höhere schon hemmend zu wirken scheint. 3% scheinen bei gärfähigem Zucker schon zu genügen, um der Hefe das Übergewicht im Konkurrenzkampf mit Bakterien zu verschaffen. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 1917. 1327—28. 1331. 8/12.—10/12. 1917. Sep. v. Vf.)

SPIEGEL.

Emil Chr. Hansen, *Neue Untersuchungen über den Kreislauf der Hefenarten in der Natur*. (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 9. 39—47. — C. 1903. I. 412.)

SPIEGEL.

Emil Chr. Hansen, *Über die über der Oberfläche des Bodens gelegenen Herde der Alkoholhefen*. Staub u. kleine Erdteilchen, die an höhere Orte verweht wurden, enthalten nur ausnahmsweise lebende Zellen, da solche darin infolge der Austrocknung schnell zugrunde gehen. Wenn sich aber auf Baumstümpfen, Steinen, Holzteilen usw. dünne Erdschichten angesammelt haben, findet man auf ihnen häufig Vegetationen, und dann sind auch die Bedingungen für das Überleben von Hefenarten gegeben. In wss. Ansüngen solcher Vegetationen konnten in der Tat zahlreiche Hefenarten zur Entw. gebracht werden. Die Feststellungen über den Kreislauf der Hefen (vgl. vorst. Ref.), soweit der Boden in Betracht kommt, gelten daher auch für solche Ansammlungen von Erde oberhalb der Erdoberfläche. Die Einflüsse der Austrocknung und der Temp. auf verschiedene Hefenarten werden in Anlehnung an frühere Verss. besprochen. (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 9. 61—69. 1911. [Nach Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 14 (1905).] Kopenhagen. Carlsberg-Lab.)

SPIEGEL.

Emil Chr. Hansen, *Ober- und Unterhefe. Studien über Variation und Erblichkeit*. Es werden einige Verss. angeführt, aus denen hervorgeht, daß in Reinkultur von Unterhefe sich Zellen von Oberhefe bilden können und umgekehrt, und daß beide Typen lange nebeneinander in demselben Nährmedium leben können. Bei

gewissen Tempp. kann sich dann der eine Typus vorwiegend entwickeln und den anderen unterdrücken. Man muß diese Variationen und ebenso die bezüglich des Formwechsels und der Fähigkeit zur B. von Sporen wahrscheinlich unter diejenigen Variationen rechnen, die DE VRIES als Mutationen bezeichnet hat. (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 9. 70—82. 1911. [Nach Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 15 (1905).] Kopenhagen. Carlsberg-Lab.) SPIEGEL.

Emil Chr. Hansen, Ober- und Unterhefe. Studien über Variation und Erbllichkeit. II. Teil. (I. Teil vgl. vorst. Ref.) Nach den bisherigen Feststellungen hat man in den aus einer Zelle hervorgegangenen Kulturen entweder Zellen nur eines Typus, des ober- oder untergärrigen (einfacher Typus), oder solche von beiden (gemischter Typus). Es wird jetzt über Unterss. berichtet, die nicht nur Kulturen aus vegetativen Zellen (Absatzhefe und Schleierhefe) betreffen, sondern auch solche aus Sporen, und außer den drei früher untersuchten Arten Johannisberg II, Sacch. turbidans und Sacch. validus auch Sacch. cerevisiae, eine andere obergärrige Brauereihefe und zwei Arten untergärriger Brauereihefe 1 und 2 von Carlsberg. Es bestätigte sich stets, daß aus je einer Zelle gewöhnlich nur ein einfacher Typus hervorgeht, gelegentlich aber ein gemischter, und daß aus den Zellen von diesem wieder einfache oder gemischte Typen entstehen können. Bei den Oberhefen ist die Neigung zu dieser Variation sehr gering, man muß zahlreiche Kulturen untersuchen, um sie nachzuweisen. Weit größer ist sie bei den Unterhefen. (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 9. 82—97. 1911. [Nach Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18 (1907).] Kopenhagen. Carlsberg-Lab.) SPIEGEL.

Emil Chr. Hansen, Über die tötende Wirkung des Äthylalkohols auf Bakterien und Hefen. (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 9. 98—120. — C. 1908. I. 751.) SPIEGEL.

Emil Chr. Hansen, Grundlinien zur Systematik der Saccharomyceten. (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 9. 48—60. — C. 1904. II. 1331.) SPIEGEL.

G. Salus, Zur Paragglutination. Verss., *Proteus*-Stämme mit Receptoren für Typhus- oder Y-Serum heranzuzüchten, blieben ergebnislos. Mäßige Grade von Paragglutination konnten durch Züchtung von *B. coli* oder *B. faecalis alcaligenes* zusammen mit *B. typhi* in unspezifischen fl. Nährböden erreicht werden, wobei sich diese Eigenschaft als individuell, nur einzelnen Keimen derselben Kultur zukommend, erwies und als Zeit der Symbiose 5—14 Tage am günstigsten waren. In Tierversuchen erschien der Immunkörpergehalt des Blutes für das Zustandekommen der Paragglutination belanglos. Für das positive Ergebnis unter so einfachen Verhältnissen ist vielleicht die nahe Verwandtschaft der geprüften Keime von Belang; Symbiose mit Y- statt mit Typhusbacillen führte nicht zum Ziele. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 80. 196—200. 15/11. 1917. Prag. Hygien. Inst. der deutschen Univ.) SPIEGEL.

Walter Pfenninger, Über die Beeinflussung der Agglutininproduktion. Es wurde eine Anzahl Substanzen, die früher als Beförderer der Phagocytose erkannt waren (Berl. Tierärztl. Wochenschr. 1916. Nr. 21), nämlich $NaBr$, $CaCl_2$, *Na-Propionat* und *Cymol*, auch als Förderer der B. von Agglutininen erwiesen. $SrCl_2$ und Na_2SO_4 , die die Phagocytose nicht begünstigen, sondern hemmen, zeigen für B. von Agglutinin zwar noch fördernde, aber sehr geringe Wrkg. An infizierten Tieren tritt die Wrkg. stärker hervor als an normalen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 80. 200—13. 15/11. 1917. Zürich. Vet.-patholog. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Ignatz Feldmann, *Über choleraähnliche Vibrionen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Mutationsvorgänge*. 12 während der letzten Jahre isolierte Vibrionestämme wurden eingehend morphologisch, biologisch u. kulturell untersucht. Mit jedem Stamme wurde ein Kaninchen immunisiert, und mit jedem der gewonnenen Sera wurden alle fraglichen Stämme der Agglutinations- und Komplementbindungsprobe unterworfen. Genauer verfolgt wurden ferner die Mutationsvorgänge, die zwar beim echten Cholera vibrio sehr eingehend, bei den choleraähnlichen Vibrionen aber noch nicht gründlich beschrieben sind. Vf. glaubt, die Frage, ob die Agglutinationsreaktion artunterscheidende Bedeutung bei diesen Mikroben hat, bejahen zu sollen. Bei 3 Stämmen, die hierin einheitliches Verhalten zeigten, ergab sich auch Übereinstimmung aller übrigen Eigenschaften, bei allen übrigen, wo das serologische Verhalten Abweichungen aufwies, ergaben sich auch kulturelle Verschiedenheiten. Die Artbestimmung auf diesem Wege erscheint sicherer als die aus den Ergebnissen von Tierversuchen. Die Ergebnisse der Agglutinations- u. der Komplementbindungsreaktion decken sich bis auf eine geringe Abweichung bei einem Stamme. Die im einzelnen geschilderten Mutationsformen sind weder zur Abgrenzung der choleraähnlichen von den echten Cholera vibrios, noch zur Unterscheidung jener untereinander geeignet. Bei einem nichtpathogenen Stamme konnten Mutationserscheinungen im Gegensatze zu positiven Ergebnissen bei allen untersuchten pathogenen Stämmen nicht hervorgerufen werden; bei einem anderen nichtpathogenen Stamme traten sie dagegen sogar besonders leicht, schon in Ausstrichen aus Peptonwasseranreicherungen, auf. — **DIEUDONNÉScher** Blutalkalialgar gibt auch für Isolierung choleraähnlicher Vibrionen bessere Resultate, als der **KOCHsche** Choleraagar. (Zentrablatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 80. 129—60. 15/11. 1917. Gyula [Ungarn]. Patholog. Inst. des allgem. Krankenhauses des Békésér Komitates.)

SPIEGEL.

K. E. F. Schmitz, *Ein neuer Typus aus der Gruppe der Ruhrbacillen als Erreger einer größeren Epidemie*. Bei einer größeren Epidemie unter Gefangenen konnte ein Ruhrbacillus herausgezüchtet werden, der sich in verschiedener Beziehung anders verhielt als die bisher bekannten Typen. Bei der kulturellen Prüfung unterschied er sich von der Gruppe der Pseudodysenteriebacillen dadurch, daß er die Fähigkeit, Mannit zu zersetzen, nicht besaß. Von den Shiga-Krusebacillen unterschied er sich durch reichliche Indolbildung. Bei der serologischen Prüfung wurde er durch keines der zur Verfügung stehenden hochwertigen Ruhrseren agglutiniert. Mit Seren, die mit diesem Bacillus hergestellt wurden, wurde er selbst zwar hochgradig, die anderen Ruhrbakterien dagegen nur bis zu sehr niedrigem Titer agglutiniert. Vf. nennt den Erreger „Bacillus SCHMITZ“. Er nimmt eine Mittelstellung zwischen den bisher bekannten Gruppen der Ruhrbacillen ein. Er gehört einer neuen Gruppe zu, von der vielleicht noch mehr Vertreter zu finden sein werden. Daß das genaunte Bacterium als Erreger der beobachteten Epidemie anzusehen ist, ist daraus zu schließen, daß es nur in den blutig-eitrigen Stuhlteilen zu finden war und hier allein auftrat, ferner daraus, daß das Serum einer Reihe von Kranken den Bacillus in hoher Verdünnung agglutinierte. Die Zugehörigkeit zu den Ruhrbacillen erwies sich durch den Charakter der Epidemie, die Mitagglutination von Shiga-Kruse beim Widal, ferner die Unbeweglichkeit und Geißellosigkeit des Stäbchens, sowie durch den typischen Ruhrgeruch der Kulturen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 84. 449—515. 9/12. 1917.)

BORINSKI.

Nicolle, A. Raphael und E. Debains, *Studien über den Eberth'schen Bacillus und die Paratyphusbacillen*. I. Mitteilung. *Allgemeine Merkmale von 70 Stämmen*. Für die Charakterisierung der Bakterien werden folgende Gruppen von Merkmalen unterschieden: 1. *Allgemeine Merkmale*, Gesamtheit der morphologischen, kulturellen

und biologischen. — 2. *Antigeneigenschaften*. — 3. *Virulenz*, d. h. Wachstumsfähigkeit in vivo, zugleich Grundlage „Anti“-Rkk. — 4. *Toxigene Funktion*, beruhend auf Ausscheidung spezifischer Gifte. — Im Gebiete der morphologischen und kulturellen Merkmale wurde nichts Neues beobachtet. Für die Prüfung der biologischen wurden die folgenden Nährböden benutzt, deren Bereitung angegeben wird, u. deren Verhalten gegenüber den drei Arten aus der Zusammenstellung auf S. 221 hervorgeht. Bei Züchtung auf gleichen Flächen und unter gleichen Bedingungen beträgt die durchschnittliche Vermehrung, wenn man die des Paratyphus A = 1 setzt, für Typhus 1,16, für Paratyphus B 1,41, für Colibacillen 2,75. Den Kulturen von Paratyphus B scheint ferner ein anhaftender fauliger Geruch eigen zu sein, der aber auch fehlen kann.

Unter den 70 untersuchten Stämmen fanden sich eine Anzahl, die in einer oder der anderen Eigenschaft von der Norm abweichen. Sie werden in 8 Gruppen geteilt: Gruppe 1 (Stämme 39 und 97), anscheinend Typhusbacillen, die kein H_2S erzeugen. — Gruppe 2 (Stämme 52 und 124), Typhusbacillen, die in Molken einen Schleier bilden. — Gruppe 3 (Stamm 6), anscheinend Typhusbacillus, der aber in Molken Schleier bildet, Milch bläut und in FRÄNKEL'Scher Lsg. sich weiterzüchten läßt, also schon zuviel Abweichungen zeigt, um noch zu den Typhusbacillen gerechnet zu werden. — Gruppe 4 (Stämme 7 u. 115), wie Paratyphusbacillen, aber Milch bläugend und in FRÄNKEL'Scher Lsg. fortzüchtbar. — Gruppe 5 (Stämme 126 und 136), anscheinend Paratyphus A, erzeugen aber H_2S . — Gruppe 6 (Stamm 95), anscheinend Paratyphus B, bildet aber kein H_2S . — Gruppe 7 (Stämme 24, 33 u. 34), anscheinend Paratyphus B, bläuen aber Milch ohne B. von Schleier und sind in FRÄNKEL'Scher Lsg. nicht fortzüchtbar. — Gruppe 8 (Stämme 27, 28 und 29), Paratyphus B mit Abweichungen wie bei 7, aber ohne Bläuung der Milch. — Für die letzten drei Gruppen nehmen Vf. an, daß es sich um Variationen echter Paratyphusbacillen B handelt, die auch wieder zu solchen werden können. (Ann. Inst. Pasteur 31. 373—87. Aug. 1917.)

SPIEGEL.

Nicolle, E. Debains und A. Raphael, *Studien über den Eberth'schen Bacillus und die Paratyphusbacillen*. II. Mitteilung. *Agglutination von 54 Stämmen in Gegenwart von 54 Seren immunisierter Kaninchen*. (I. Mitteilung vgl. vorst. Ref.) Zur Immunisierung wurden 45 nach den allgemeinen Merkmalen völlig n. Stämme benutzt, 20 von Typhus (τ), 9 von Paratyphus A (α) und 16 von Paratyphus B (β), ferner Vertreter der anormalen Gruppen. Die gewonnenen Sera wurden auf ihr Agglutinationsvermögen gegenüber allen 54 Stämmen geprüft. Im allgemeinen ergaben sich dabei keine artspezifischen Beziehungen. Nur einzelne n. Stämme erzeugten Sera, die nur oder weitaus vorwiegend Stämme des gleichen Typus agglutinierten. Etwas häufiger ist dies bei anormalen Stämmen der Fall. Man hat übrigens zwischen spezifisch agglutinogener Fähigkeit und spezifischer Agglutinierbarkeit zu unterscheiden. Auch zwischen der Stärke dieser beiden Funktionen besteht nicht notwendig ein Zusammenhang; häufig bei τ und α , ist er weniger gewöhnlich bei β . Das Hauptergebnis ist, daß die in Betracht kommenden Mikroben zu meist ein Mosaik von Antigenen darstellen, und daß man demgemäß von damit behandelten Kaninchen polyvalente Sera erhalten kann. (Ann. Inst. Pasteur 31. 388 bis 402. Aug. 1917.)

SPIEGEL.

Nicolle, E. Debains und A. Raphael, *Studien über den Eberth'schen Bacillus und die Paratyphusbacillen*. III. Mitteilung. *Agglutination von 70 Stämmen in Gegenwart von Seren immunisierter Pferde*. (Vgl. vorst. Ref.) Nicht nur die Stämme 48, 66 und 64, die bei Kaninchen für Typhus, bzw. Paratyphus A und Paratyphus B spezifische Sera ergeben hatten, gaben solche (als T, bzw. A und B

	FRÄNKEL- sche Flüssig- keit	Agar mit Bleitessig	Agar mit Neutral- rot	Pepton-Glu- cose-Wasser	Lackmusmolke	Lackmismilch
Typhus- bacillen	Keine Weiterzüh- tung.	Schwarzer Streifen; der Nährboden im ganzen nicht ver- ändert.	Kein Umschlag; keine Fluorescenz.	Kein Gas.	Leichte Säuerung, dann Rückkehr zur Übergangs- farbe. Kein Schleier.	Leichte Säuerung, dann Rückkehr zur Übergangs- farbe. Keine Bläunung der Ober- fläche.
Paratyphus- bacillen A.	Keine Weiterzüh- tung.	Weißer oder schmaler grauer Streifen nach 24 Stdn.	Umschlag und Fluorescenz treten stets ein, die Rk. ist aber oft nach 48 Stdn. unvoll- ständig.	Gas.	Leichte Säuerung, dauernd oder mit Rück- kehr zur Übergangsfarbe (zuweilen schneller Still- stand bei dieser). Kein Schleier.	Leichte Säuerung, nur wenig über die Über- gangsfarbe hinaus. Keine Bläunung der Ober- fläche.
Paratyphus- bacillen B.	Weiterzüh- tung.	Intensiv schwarzer Streifen. Meist Diffusion in den Nährboden.	Stets Umschlag u. Fluorescenz, ge- wöhnlich nach 48 Stdn. vollständig.	Gas.	Umschlag in Blau, zu- weilen mit vorangehender Säuerung, zuweilen mit folgender Reduktion, die manchmal auch unmitt- elbar auf jene folgt. Blauer Schleier nach 24 - 48 Stdn.	Leichte, wenig anhaltende Säuerung, dann Umschlag in Blau, intensiver wer- dend, dem meist eine Re- duktionsphase (Entfärbung des Nährbodens) vorangeht. Bläunung der Oberfläche.

bezeichnet) auch bei Pferden; vielmehr werden hier auch mit den Stämmen 19 und 29 (anormal), die bei Kaninchen omnivalente Sera ergeben hatten, spezifische, und zwar wie typische B-Sera reagierende (als II, bzw. P bezeichnet) gewonnen. Das Serum P, von dem anormalen Stamme 29 gewonnen, hat sich sogar den beiden anderen B-Seren überlegen erwiesen, so daß es weiterhin als „Antigenreagens“ neben T und A verwendet wurde. Die Prüfung an den 70 Stämmen zeigt, daß diese 3 Sera ausgezeichnete Identifizierungsmittel bilden, aber doch nicht gestatten, alle Stämme einzuordnen, da einige von ihnen in ihrer Antigenstruktur anormal sind. Überhaupt darf nicht vergessen werden, daß die Unterschiede nur quantitativer Natur sind, indem die dominierende Wirkg. des Serums ein bei den einzelnen Gruppen gewöhnlich dominierendes Antigen anzeigt. (Ann. Inst. Pasteur 31. 403 bis 411. Aug. 1917.)

SPIEGEL.

Fritz Verzár, *Über spontan agglutinierende Typhusbacillen*. Aus Harn von Dauerausscheidern hat Vf. wiederholt typhusähnlich wachsende Kolonien gewonnen, die aber spontan schon in physiologischer NaCl-Lsg. agglutinierten. Es gelang jetzt, bei einem Dauerausscheider die Umwandlung eines n. Typhusstammes in einen solchen spontan agglutinierenden nachzuweisen, der kulturell nicht zurückverwandelt werden konnte und auch sonst Unterschiede gegenüber auf künstlichem Wege spontan agglutinierbar gemachten Stämmen erkennen ließ. In zur Hälfte verd. NaCl-Lsg. trat keine spontane Agglutination ein, und bei einem NaCl-Gehalt von 0,255% war die Emulsion so stabil, daß sie mit spezifischem Serum bis zum Endtiter agglutiniert werden konnte. Die große Empfindlichkeit äußerte sich dabei noch durch eine Mitagglutination durch Paratyphus A und B-Serum und selbst durch Shiga-Kruseserum bis zu $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{8}$ des Endtiters. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 80. 161—66. 15/11. 1917. Debreczen. K. u. K. bakteriol. Lab. Nr. XVIII.)

SPIEGEL.

Jan Smit, *Kapselbildung bei Dextranlactokokken*. BEYERINCK (Folia microbiologica 1. 377) hat nachgewiesen, daß der von VAN TIEGHEM als *Leuconostoc mesenterioides* bezeichnete Froschlaichpilz zu den aktiven Milchsäurefermenten gehört, ihn demgemäß *Lactococcus (Streptococcus) dextranicus* benannt und gezeigt, daß man aus der natürlichen Umgebung (Siel- oder Grabenwasser, Gartenerde) ihn durch einen Anreicherungsversuch gewinnen kann. Vf. bestätigt dies; aber die dabei zunächst erhaltenen Kulturen weisen zunächst fast nur weiche, hüllenlose Kokken auf im Gegensatz zu den kapselhaltigen Formen des Froschlaichs in den Zuckerfabriken. Weiterzüchtung auf Hefewasser-Rohrzuckergelatineplatten ergab dann wohl Auftreten bekapselter Leuconostocformen, aber deren Reinzüchtung gelang auf dem üblichen Wege, auch bei Änderung des Nährbodens, nicht, und es blieb immer noch die Frage offen, ob gemäß BEYERINCKs Ansicht dies durch das ständige Auftreten von Modifikationen einer Art oder durch ursprüngliche Symbiose und Nichttrennbarkeit zweier Arten bedingt sei. Die Frage wurde durch Züchtung aus je einer Zelle nach dem Verf. und unter Beihilfe von Schouten im ersten Sinne entschieden. Keine von beiden Formen ließ sich dauernd rein erhalten, besonders wandelte sich die Kapselform schließlich unter allen Umständen fast völlig in die kapsellose um; am geeignetsten für jene zeigten sich die in den Zuckerfabriken herrschenden Bedingungen, wie dauernde Erneuerung des Nährbodens. (Folia microbiologica. Nederl. Tijdschr. voor Mikrobiologie 5. Af. I. Sep. v. Vf. 9 Seiten, 1 Tafel. Dez. 1917. [2/12. 1916.*])

SPIEGEL.

Amilcare Zironi, *Über die biochemische Aktivität der agglutinierten Bakterien*. An *Paratyphusbacillen A* und *Cholera vibrionen* wurde bzgl. der B. von S. und von

CO₂ und bzgl. der Reduktion von Methylenblau festgestellt, daß durch den Zustand der Agglutination weder qualitativ noch quantitativ eine Änderung bedingt wird. Dadurch wird auch bestätigt, daß die Agglutination das Vermehrungsvermögen nicht ändert. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 26. II. 19—23. Juli. [23/6.] 1917. Bakteriolog. Lab. von MUSCOLI.) SPIEGEL.

Ulrich Friedemann, *Weitere Mitteilungen über das Bacterium tumefaciens*. Vf. hat bereits früher über Bakterien als Erreger menschlicher Erkrankungen berichtet, die mit einigen ihm als *Bacterium tumefaciens* übergebenen Kulturen mkr., kulturell und serologisch identisch waren. Er berichtet nunmehr über Verss., die zum Vergleich seiner Stämme mit dem von SMITH und TOWNSEND aus Pflanzen-tumoren gezüchteten *Bacterium tumefaciens* angestellt wurden. Er kommt zu dem Ergebnis, daß nur der ursprünglich von SMITH und TOWNSEND beschriebene *Bac. tumefaciens* als Tumorerzeuger in Betracht kommt. Die früher untersuchten Stämme „Jensen“ u. „Reichsanstalt“ enthielten das *Bacter. tumefaciens*, waren aber verunreinigt und von diesen Verunreinigungen so stark überwuchert, daß das *Bacterium tumefaciens* in ihnen auf den üblichen Nährböden nicht mehr nachweisbar war. Erst bei Anwendung spezieller Nährsubstrate gelingt die Trennung des *Bacillus tumefaciens* von seinen Verunreinigungen. Die aus Meningitiseiter herausgezüchteten Bakterien sind daher nicht, wie ursprünglich angenommen worden war, mit pflanzenpathogenen Stämmen identisch. Nur in einem Fall war es gelungen, das *Bact. tumefaciens* vom Menschen zu züchten, und zwar in Symbiose mit einem *Protensbacillus*. Da es sich jedoch in diesem Falle um eine Züchtung aus den Faeces und nicht aus dem Gewebe handelte, so kann dem *Bacillus tumefaciens* auch hier keine menschenpathogene Rolle zugeschrieben werden. Wahrscheinlich wurde er mit der Nahrung aufgenommen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 84. 249—56. 5/11. 1917. Aus dem bakter. Lab. des Krankenhauses Moabit zu Berlin.)

BORINSKI.

Walter Gaegtens, *Vergleichende Untersuchungen über die Erreger des Gasbrandes und des malignen Ödems*. Die Ansicht von CONRADI und BIELING (Berl. klin. Wchschr. 54. 449; C. 1917. II. 72), daß die Gasbrand- und malignen Ödem-bacillen sämtlich nur wandelbare Entwicklungsstufen einer Art darstellen, wird auf Grund von Unterss. an 5 zur Gruppe des malignen Ödems gehörigen Kulturen und 3 Stämmen des FRÄNKELschen Gasbrandbacillus bekämpft. Die Bacillen aus der Gruppe des malignen Ödems verlieren bei längerer Fortzüchtung auf Traubenzuckeragar zwar fast immer die Fähigkeit zur B. von Sporen, behalten aber größtenteils die Beweglichkeit und lassen selbst, wo diese fehlt, im Dunkelfeld Geißeln erkennen. Die FRÄNKELschen Bacillen bleiben, unabhängig vom Nährboden, dauernd unbeweglich und geißellos; die Fähigkeit zur B. von Sporen hängt bei ihnen vom Eiweißgehalt und Alkalescenzgrade des Nährbodens ab. Eine Umwandlung beider Gruppen im Sinne von CONRADI u. BIELING ließ sich nicht feststellen. Agglutinierende und präcipitierende Immunsere der untersuchten 8 Kulturen beeinflussen nur den homologen Stamm, bezw. das homologe Filtrat, so daß eine Gruppeneinteilung auf Grund dieser Rkk. oder deren differentialdiagnostische Verwertung nicht möglich ist. Dagegen beeinflußt die Komplementbindungsreaktion, wiewohl sie auch in erster Linie die Verschiedenheit der einzelnen Kulturen anzeigt, auch heterologe Antigene; dies ist im allgemeinen stärker bei den Ödemseren der Fall als bei den FRÄNKELschen und oft nachhaltiger gegenüber Antigenen der gleichen Gruppe. Morphologische und tierpathogene Eigentümlichkeiten ermöglichen ohne weiteres eine Differenzierung dieser beiden Gruppen, von denen allerdings jede einen Sammelbegriff darstellt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 80. 166—87. 15/11. 1917. Hamburg. Hygien. Inst.) SPIEGEL.

H. Müller-Thurgau und A. Osterwalder, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Mannitbakterien im Wein*. Die dickeren, zur Gruppe des *Bact. mannitopoeum* gerechneten Mannitbakterien (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 36. 129; C. 1913. I. 728) zeigen im physiologischen Verhalten teilweise so erhebliche Abweichungen voneinander, daß Abgrenzung besonderer Arten notwendig erschien. Es wird jetzt ein *Bact. intermedium* beschrieben, das aus einem Rotwein von Weinfeldern und einem solchen von Sitten isoliert wurde. Die einzelnen Stämme werden als Weinfeldern 8, Weinfeldern 11 und Döle 12 bezeichnet. In der Gestalt zeigt die neue Art große Übereinstimmung mit *Bact. mannitopoeum*. Die physiologischen Unterschiede gegenüber dieser Art, sowie dem *Bact. gracile* (l. c.) und dem als Mannitferment schlechtweg bezeichneten *Bact. Gayoni*, erhellen aus der folgenden Zusammenstellung, in welcher der Grad der Umsetzung der genannten

	Bact. mannitopoeum	Bact. Gayoni	Bact. intermedium	Bact. gracile
Dextrose	5	5	4	5
Lävulose	5	5	5	5
Galaktose	5	4	4	2
Saccharose	5	3	4	0
Lactose	0	2	2	0
Maltose	5	5	5	0
Raffinose	4	4	4	0
l-Arabinose	5	0	0	0
Xylose	5	5	4	0
Rhamnose	0	0	0	0
α -Methylglucosid	5	4	3	4
Amygdalin	3	0	?	1
Glycerin	0	0	0	0
Äpfelsäure	1	0	4	5
Neutrales K-Malat	1	0	3	3
Saures Am-Malat	1	0	1	2
Saures Ca-Malat	3	0	5	5
Äthylmalat	1	0	2	3
Weinsäure	0	0	0	0
Citronensäure	2	0	0	4
Bernsteinsäure	0	0	0	0
Milchsäure	0	0	0	0

Verbb. durch Zahlen ausgedrückt ist, wobei 1 eine nur schwache, 5 die stärkste Umsetzung ausdrückt. Auch in der Art der Zers. bestehen Unterschiede. Während *Bact. mannitopoeum* aus den Zuckern viel Essigsäure erzeugt, bildet *Bact. intermedium* davon nur wenig bis sehr wenig. Das physiologische Verhalten des letzteren spricht dafür, daß es auch in Obstweinen auftreten kann, wofür das häufige Auftreten energischen Säureabbaues trotz Fehlens von *Bact. gracile* spricht. Bei der weitgehenden Übereinstimmung mit *Bact. mannitopoeum* im mikroskopischen Aussehen müssen bei Best. der Artzugehörigkeit eines in Wein und Obstwein auftretenden Mannitbacteriums außer der mikroskopischen Beobachtung die chemischen Umsetzungen und namentlich die Feststellung, ob und in welchem Grade gewisse Substanzen durch die reingezüchteten Organismen Umsetzung erleiden, berücksichtigt werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 48. 1—35. 1 Tafel. 24/11. 1917. [Dez. 1916.] Wädenswil. Schweizerische Versuchsanst. für Obst-, Wein- u. Gartenbau.)

SPIEGEL.

H. Will, *Noch einige Mitteilungen über das Vorkommen von lebens- und vermehrungsfähigen Zellen in alten Kulturen von Sproßpilzen*. (Vgl. Zentralblatt f.

Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 44. 58; C. 1915. II. 719.) Auch die verschiedenen zur Unters. herangezogenen *Torulaceen*, sowie *Pseudomycoderma vini* vermochten sich in 10%ig. Saccharoselösung jahrelang lebensfähig zu halten, wenn die Verdunstung der Fl. möglichst verzögert wurde. Gewisse Unterschiede zwischen den einzelnen Arten scheinen bzgl. der Widerstandsfähigkeit zu bestehen. In nicht mit Schimmel verunreinigten Würzekulturen wurde Lebensfähigkeit noch nach mehr als 10 Jahren festgestellt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 48. 35 bis 41. 24/11. [April.] 1917. München. Wissenschaft. Station für Brauerei.) SPIEGEL.

Alexander Kossowicz, *Die Bakterien der Fleischkonserven-Bombage*. SERGER (Konservenindustrie 1915) hat *Bac. subtilis*, *Streptococcus pyogenes*, *Micrococcus pyogenes u. aureus*, *Bact. vulgare*, *Bac. anthracis*, *Bac. mesentericus*, *Bact. coli* u. *Streptococcus erysipelatus* als Verderber von Fleischkonserven angeführt und die H₂S-bildenden von ihnen für die Bombage verantwortlich gemacht. Die Ausführung der Verss. war wenig beweiskräftig, und bei den meisten der angeführten Arten erschien die ihnen zugeschriebene Bedeutung unwahrscheinlich. Direkte Verss. durch Einimpfung von Reinkulturen in sterile Fleischkonservenbüchsen (*Bac. anthracis* wurde nicht erprobt) ergaben auch von diesen Arten nur *Bact. vulgare*, außerdem aber *Bac. putrificus*, den Vf. schon früher neben jenem als Erreger der Fleischfäulnis nachgewiesen hatte (vgl. Chem.-Ztg. 41. 211; C. 1917. I. 1126) als Ursachen deutlicher Bombage, weitgehender Fleischfäulnis und unangenehmen Geruches. Bei einem Teil der mit *Bact. coli* geimpften Büchsen war schwache Auftreibung der Deckel, verbunden mit säuerlichem Geruch des Inhalts, bei den anderen nur dieser nachweisbar. (Zentralblatt. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 48. 41—43. 24/11. 1917. Wien.) SPIEGEL.

Max Blöch, *Beitrag zur Untersuchung über die Zoogloea ramigera (Itzigsohn) auf Grund von Reinkulturen*. Die Reinzüchtung gelang nach erheblichen Schwierigkeiten durch wiederholte Überimpfungen von u. Mk. verdächtig erscheinenden Kolonien auf mit dem stark verunreinigten Bachwasser eines Fundortes hergestellte Gelatine. Die Zellen bilden Stäbchen von durchschnittlich 1:2—3 μ , zur Krümmung geneigt, von großer Polymorphie, deren Granula nur aus fettartigen Körpern bestehen. Selten treten längere fadenförmige Zellverbände mit deutlicher Querteilung auf. Die Schwärme sind monothrich, monopolar begeißelt, von einer Kapsel umgeben. Der die Zellen umgebende Schleim bildet geweihartig oder traubenförmig verzweigte Zoogloen aus und wird als Dextranverbindung angesprochen. Der Pilz ist gramnegativ und nur mit stärker tingierenden Farbstoffen (EHRLICH-schen Lsgg., ZIEHL'schen Lsgg.) gut und nachhaltig färbbar. Von den gewöhnlichen kollektiven Nährböden ergeben Nährbouillon, Heudekott und Hefewasser gutes, Nähragar und Peptonwasser schwaches Wachstum. Die für Abwasserpilze ähnlichen Charakters bisher benutzten schwach konz. Nährlösungen genügen hier nicht. Von den untersuchten N-Quellen [Pepton, Asparagin, KNO₃ u. (NH₄)₂SO₄] ist besonders *Asparagin* gut assimilierbar, als C-Quellen lassen die Mono-, Di-, Tri- und Polysaccharide der *Hexosen* keine besonderen Unterschiede erkennen. Aus Pepton und Asparagin wird NH₃ abgespalten, in nitrathaltigen Lsgg. tritt Denitrifizierung ein. *Cellulose* wird schwach angegriffen, *freier N* wird nicht assimiliert, ebensowenig die einfacheren, in der Luft vorkommenden NH₃-Verbb. Das oxydierende Vermögen ist bedeutend. Der Pilz ist obligat aerob, hat das Temperaturminimum bei 2—3°, das Optimum bei 25°, das Maximum bei 37°. Licht ist von unbedeutendem, Bewegung von äußerst günstigem Einfluß. Ein Zusammenhang mit *Sphaerotilus natans* oder *Cladothrix dichotoma* ließ sich nicht feststellen. — Für die Abwasserreinigung kommt das Vermögen des Pilzes, zu denitrifizieren,

Kohlenhydrate zu assimilieren und Cellulose zu zerstören, in Betracht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 48. 44—62. 24/11. 1917. Wien. Gärungsphysiol. Lab. der österr. Versuchsstation u. Akademie für Brau- u. Malzindustrie.)

SPIEGEL.

Richard Trommsdorff, *Über die Wachstumsbedingungen der Abwasserpilze Leptomitius und Sphaerotilus*. (Nach Versuchen von Hofer und Trommsdorff.) Auf Grund der Verss. von KOLKWITZ (vgl. Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 1903. 34; C. 1903. II. 764) besteht die Anschauung, daß bei der Ernährung der genannten Pilze hochmolekulare N-Verbb. die wichtigste, dagegen Kohlenhydrate, wenn überhaupt, eine untergeordnete Rolle spielen. Dagegen sprechen langjährige praktische Erfahrungen dafür, daß das Wachstum beider Arten durch Zucker stark gefördert wird, und daß sie auch in W. mit bereits mineralisiertem N, wenn nur genügend Kohlenhydrate zur Verfügung stehen, gut gedeihen. Verss. an Reinkulturen bestätigen dies durchaus. Beide Arten gedeihen zwar ausgezeichnet in Ggw. hochmolekularer N-Verbb., wachsen aber auch in Lsg. von NH_4 -Salzen, besonders bei Abstumpfung der gebildeten S. durch zugesetztes CaO, in Lsgg. von KNO_3 und anderen einfachen N-Verbb. und gedeihen in solchen gut, wenn die nötige Menge Zucker zugesetzt wird. Daber können Abwässer aus Cellulose- und Zuckerfabriken stets günstige Bedingungen für das Auftreten beider Pilze schaffen. Dabei scheinen noch gewisse, bisher nicht erkannte Unterschiede der günstigsten Lebensbedingungen vorzuliegen. In Abwässern aus Sulfitcellulose- und Zuckerfabriken trifft man vorherrschend Sphaerotilus, in solchen aus Schlächtereien meist Leptomitius, in solchen aus Molkereien, Brennereien und Brauereien sowie in den Kanalisationsabwässern der Städte meist beide nebeneinander. Das bessere Fortkommen von Leptomitius in den Abwässern bei niedriger Temp. ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß sich dann die Konkurrenz der Fäulnisbakterien weniger geltend macht, von denen eine Reihe unter für sie günstigen Bedingungen die Entw. des Leptomitius verhindern und auch schon entwickelte Reinkulturen in kurzer Zeit zum Absterben bringen kann. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 48. 62—76. 24/11. 1917. München. Kgl. Bayr. Biolog. Versuchsstation für Fischerei.)

SPIEGEL.

Johannes Zeissler, *Über die Reinzüchtung pathogener Anaerobier (Fränkelscher Gasbacillus, Bacillus des malignen Ödems)*. Der beste Nährboden für die Züchtung, Erkennung u. Prüfung des FRÄNKELschen Gasbacillus ist die Menschenblut-Traubenzuckeragarplatte. Er wächst auf ihr im Vakuum so üppig, daß Anreicherungen und Vorkulturen in anderen Nährmedien überflüssig sind. Das Aussehen seiner Kolonien auf dieser Platte ist so charakteristisch, daß dieses allein, neben dem Grampräparat u. dem Verhalten gegen Sauerstoff, zur Identifizierung genügt. (Dtach. med. Wehschr. 43. 1507. 29/11. 1917. Aus d. bakter.-serolog. Abt. d. städt. Krankenhauses in Altona.)

BORINSKI.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Adam, *Desinfektion von Obst und Gemüse mittels Desazon*. Das ursprünglich zum Keimfreimachen von Trinkwasser hergestellte Desazon läßt sich auch mit gutem Erfolg zur Desinfektion von zum Rohgenuß bestimmtem Obst und Gemüse verwenden. In einer Schale mit ca. 1 l W. löst man Präparat I und tut so viel Obst u. Gemüse in die Lsg., als dieselbe noch bedecken kann. Nach 10 Minuten und mehrmaligem Umrühren wird Präparat II hinzugefügt, gut gemischt und 2 Minuten gewartet. Dann gießt man die Fl. ab. Das abgegoessene W. selbst

enthält keine nachweisbaren lebenden Keime mehr. Das behandelte Obst u. Gemüse ist dagegen nicht völlig steril. Die Anzahl der lebend bleibenden Keime ist aber so gering, wie sie auch bei sorgfältiger Spülung mit W. nicht zu erreichen ist. (Münch. med. Wchschr. 64. 1580. 4/12. 1917.)

BORINSKI.

Bindseil, Über die Haltbarkeit der Typhusbacillen an Nahrungs- und Genußmitteln. Zusammenstellung der in der Literatur bekannt gewordenen Verss., die sich mit der Frage der Haltbarkeit von Typhusbacillen auf verschiedenen Lebensmitteln beschäftigten, und Mitteilung von eigenen Verss., die zu folgenden Ergebnissen führten: Bei Yoghurtbereitung aus infizierter Rohmilch gehen die Typhusbacillen innerhalb 24 Stdn. zugrunde. An ausgereiftem Käse beträgt die Lebensdauer der Typhusbacillen durchschnittlich 10—14 Tage. Alle Fettarten, Butter, Margarine sind geeignet, unter Umständen bei Infizierung Typhus zu verschleppen. An rohem Rindfleisch halten sich Typhuskeime bis zu 12 Tagen. An Speck 80—85 Tage. An Obst und Rohgemüse halten sich Typhusbacillen so lange, bis diese Waren für den menschlichen Genuß als völlig verdorben zu bezeichnen sind. Obst und Rohgemüse sind ein Hauptvehikel zur Typhusverschleppung. Olivenöl kommt für die Typhusverbreitung nur wenig in Betracht. Typhusbacillen halten sich in Olivenöl nur bis zu 4 Tagen. Reiner Essig, Wein und Branntwein sind gegenüber Typhusbacillen baktericid. In Essigverdünnungen halten sich Typhusbacillen lange, so daß eine Desinfektion verseuchten Gemüses bei den in der Küche üblichen Essigverdünnungen in praktisch brauchbarer Weise nicht stattfindet. Alle sauren Kolonialwaren (sauer eingelegte Früchte, Fische, saure Saucen) sind für die Typhusverbreitung wenig gefährlich. Dagegen kann eine Typhusverschleppung durch andere Kolonialwaren, insbesondere Zucker, Schokolade, Bonbon und salzhaltige Fischkonserven, erfolgen. Im Bier halten sich Typhusbacillen nur wenige Tage (2—4 Tage). An Zigarren halten sich Typhusbacillen bis zu 4 Wochen lebensfähig, am Kautabak sind sie nach 4—6 Tagen abgestorben. Eine Infektion mit Typhusbacillen ist auch bei Wein und Branntwein beim Einschenken möglich. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 84. 181—226. 5/11. 1917. Aus d. Inst. f. Hygien. u. Bakter. d. Univ. Straßburg i/Els.)

BORINSKI.

H. Stooff, Beiträge zur Beurteilung der Frage über die Verwendung von kalien- und kochsalzhaltigem Trinkwasser zur Kaffee- und Teebereitung. (Vgl. MARZAHN, Mitt. K. Landesanst. f. Wasserhygiene 1915. 37; C. 1915. II. 489.) Hinsichtlich der Wrkg. der Zusätze von Endlaugen und Kochsalm zu Kaffee- und Teeaufgüssen läßt sich eine „Grenze der Wahrnehmbarkeit“ und eine „Grenze der genießbarkeit“ unterscheiden. Erstere liegt für Endlaugenzusätze unter 100 mg/l $MgCl_2$ oder 6 deutschen Härtegraden (ein W. vorausgesetzt, das nicht an sich schon $MgCl_2$ enthält), für $NaCl$ bei ca. 150 mg/l. Als Grenze der genießbarkeit dürfte bei Endlaugenzusätzen die bereits für Trinkwasser von Durchschnittstemp. ermittelte Zahl (168 mg/l $MgCl_2$ oder ca. 10 deutsche Grade Zusatzhärte), bei Chlor-natriumzusätzen eine noch oberhalb 300 mg/l liegende Zahl anzunehmen sein. Leitungswässer, die bereits Kaliabwässerbestandteile ($MgCl_2$) enthalten, vertragen weniger künstliche Zusätze als solche, die frei davon sind. Tee scheint im allgemeinen empfindlicher gegen chemische Veränderungen des zu seiner Bereitung verwendeten W. zu sein als Kaffee; bei letzterem wirken geringe Salzmengen geschmacksfördernd. (Mitt. K. Landesanst. f. Wasserhygiene 1917. 194—207. Dez. 1917. Berlin-Dahlem.)

BORINSKI.

Medizinische Chemie.

E. Jacobitz, *Beobachtungen über Fleckfieber und über die Weil-Felixsche Reaktion*. In den meisten Fällen, in denen die WEIL-FELIXsche Rk. positiv ausgefallen war, war die Ansteckungsquelle mit Sicherheit nachzuweisen. In einem Fall lag eine Erkrankung an zentraler Pneumonie mit positiver WEIL-FELIXscher Rk. vor; in einem anderen war eine Fleckfiebererkrankung anamnestisch u. klinisch mit Sicherheit auszuschließen, die WEIL-FELIXsche Rk. ist bei einer tuberkulösen Pleuritis festgestellt worden. (Münch. med. Wchschr. 64. 1576—79. 4/12. 1917. Aus d. Kgl. Hygien. Inst. Beuthen O/S.) BORINSKI.

Fritz Wischo und Franz Freiburger, *Über die Haltbarkeit der Dakinschen Natriumhypochloritlösung*. Während bei verd. DAKINSchen Lsgg. der Natriumhypochloridgehalt in den ersten zwei Monaten um 10% sinkt, fand bei konzentrierteren Lsgg. schon im ersten Monat eine Gehaltsabnahme von ca. 40% statt. Die konzentrierten Lsgg. werden erst bei einem durchschnittlichen Gehalt von 12,5% haltbarer. Die Haltbarkeit ist aber durchaus nicht größer als die der verd. Lsgg. Eher ist das Gegenteil der Fall. (Münch. med. Wchschr. 64. 1528—29. 20/11. 1917. Aus d. Lab. d. Landeskrankenhausapotheke in Graz.) BORINSKI.

Max Schottelius, *Betalysol und Kresotinkresol*. Es werden vergleichende Unterss. von Betalysol (Hersteller: SCHÜLKE & MAYR, Hamburg) und Kresotinkresol (Hersteller: MERCK, Darmstadt) mitgeteilt. Beide Erzeugnisse sind braune, dünne Fl. mit leichtem Kresolgeruch und lassen sich bis zu 5% in W. lösen. Dabei werden aber von Kresotinkresol schon in einer 3%ig. Lsg. erhebliche Mengen Kresol als Bodensatz ausgeschieden, was beim Betalysol nicht der Fall ist. Das Ergebnis der Prüfung wird dahin zusammengefaßt, daß das Betalysol dem Kresotinkresol als Desinfektionsmittel überlegen ist: eine 0,5%ig. Kresotinkresollsg. wirkt auf Typhusdejektion nach 60 Minuten noch nicht keimtötend ein, während eine 0,5%ig. Betalysollsg. nach 25 Min. alle Keime vernichtet. In 1%ig. Lsg. wirkt Kresotinkresol auf Dejektion und auf Eiter nach 10—15 Min., während Betalysol schon nach 3 Min. alle Keime vernichtet. Abgesehen von der besseren baktericiden Wrkg. bei billigerem Preise des Betalysols spricht gegen die Verwendung des Kresotinkresols noch der Umstand, daß zu seiner Herstellung große Mengen Kresotinsäure verarbeitet werden, welche ihrerseits aus den wertvollen Kresolen gewonnen wird. Hierdurch gehen große Mengen Kresol verloren. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 1527—28. 6/12. 1917. Aus d. Hyg. Inst. d. Univ. Freiburg i/Br.) BORINSKI.

Theodor Sachs, *Über eine gleichmäßige, stets gebrauchsfertige Salicylquecksilberemulsion (Hg-Olinal)*. Durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem Lanolin und Olivenöl im ungefähren Verhältnis von $\frac{1}{2}$: 1 wurde ein Olinal genanntes Präparat hergestellt, welches eine gelbweiße, ziemlich dicke Fl. darstellt. Sie dient als Vehikel für Hg-Emulsionen. Die Konzentration dieser Emulsion bleibt stets die gleiche, so daß es nicht nötig ist, sie vor dem Gebrauch zu schütteln. In bezug auf Verträglichkeit entspricht sie den Olivenölemulsionen. Eine fertige Hg-Novocainemulsion wird von der Hirsch-Apotheke, Frankfurt a. M., in den Handel gebracht. (Berl. klin. Wchschr. 54. 1221—23. 17/12. 1917. Aus d. dermatol. Univ.-Klinik zu Frankfurt a. M.) BORINSKI.

Max Lissauer, *Zur Frage des Salvarsantodes*. Die meisten von den als Salvarsantod beschriebenen Fällen können einer ernsthaften Kritik nicht standhalten.

Als sicheren und reinen Salvarsantod sind nur solche Fälle zu bezeichnen, bei denen die zum Tode führenden Erscheinungen unmittelbar, jedenfalls in sehr kurzer Zeit nach der Salvarsandarreichung einsetzen, u. bei denen auch durch die Sektion außer eventuellen syphilitischen Veränderungen der Organe ein Befund erhoben wird, der nur auf die Salvarsandarreichung bezogen werden kann. Derartige Fälle sind außerordentlich selten. Einzelne Individuen reagieren allerdings sehr stark gegen Salvarsan, selbst wenn es in der milderer Form des Neosalvarsans gereicht wird. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 1471—72. 22/11. 1917.) BORINSKI.

A. Pijper, *Ein Fall von Nocardiasis*. Bei einem an quälendem chronischen Husten leidenden Manne wurden aus dem Sputum Kulturen erhalten, die zu der Klasse der Pilze zu rechnen sind, die als *Nocardia* (CASTELLANI), *Actinomyces* (LEHMANN u. NEUMANN) oder *Trichomyces* (PETRUSCHKY) bezeichnet und zu den Fungi imperfecti, deren Kennzeichen die Fortpflanzung durch Exosporen ist, gerechnet werden. Die sorgfältige Beobachtung der in den Fäden von Bouillonkulturen auftretenden Körnchen — es wurden Mikrotomschnitte der durch Aceton gehärteten, dann in Paraffin eingebetteten Kulturen untersucht — führt Vf. zu der Überzeugung, daß in diesen Endosporen vorliegen. (Folia Microbiologica, Nederl. Tijdschr. voor Mikrobiologie 5. Af. I. Sep. v. Vf. 4 Seiten, 1 Tafel. Dez. 1917. Bethal [Transvaal].) SPIEGEL.

Paul Uhlenhuth und Philaethes Kuhn, *Experimentelle Übertragung der Weilschen Krankheit durch die Stallfliege (Stomoxys calcitrans)*. Die Ergebnisse der mitgeteilten Vers. schließen die Möglichkeit nicht aus, daß auch die Stallfliege an der Übertragung der WEILSchen Krankheit beteiligt ist. Beweise dafür sind jedoch noch nicht erbracht. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 84. 517—40. 9/12. 1917. Aus d. Inst. f. Hyg. u. Bakter. d. Univ. Straßburg.) BORINSKI.

Cazin und S. Krongold, *Die Benutzung des Eau de Javel des Handels bei der Behandlung infizierter Wunden*. Es wird über günstige Erfahrungen mit der 15‰ig. Verdünnung des Eau de Javel (C. r. d. l'Acad. des sciences 1916. I. 1264) berichtet. Es ist von DAUFRESNE (Presse médicale 1916. 474) der Einwand erhoben worden, daß Eau de Javel die Haut zu stark reizt. Das ist allerdings richtig für eine Lsg., die so reich an wirksamem Cl ist wie die DAKINSche und DAUFRESNESche Lsg. In der von den Vf. benutzten Verdünnung aber verändert das Eau de Javel Hautstücke selbst in 24 Stdn. in keiner Weise, während die genannten Lsgg. schon in 2 Stdn. merkliche Veränderungen hervorrufen. (C. r. d. d. l'Acad. des sciences 165. 569—72. 22/10. 1917.) SPIEGEL.

E. Löwenstein, *Über die Wirkung des Chinins auf die Halbmondformen der Malaria*. Um die Wrkg. des Chinins völlig auszunutzen, muß die Frage gelöst sein, auf welche Entwicklungsstufen der Malariaplasmodien das Chinin einwirkt, und wo der Angriffspunkt des Chinins innerhalb des Malariaplasmodiums gelegen ist. Diesbezügliche Unterss. haben folgendes ergeben: Das Chinin greift auch die Halbmondformen, und zwar nur die Plasmasubstanz im Halbmond an, nicht das Chromatin. Es tritt eine deutliche Fällung im Plasma auf, die man im nativen Blutpräparate deutlich und einwandfrei beobachten, aber auch im Giemsapräparat nachweisen kann. Die Wirkungsgrenze des Chinins liegt bei ca. 0,01% Chinin. mur.-Gehalt, wie sich durch die Giemsa-Färbung zeigen läßt. Die am Chromatin bei 1‰ig. Chininlsgg. sichtbaren Veränderungen sind nicht als eine direkte Wrkg. des Chinins auf das Chromatin, sondern als eine mechanische Folge der Wrkg. des Chinins auf das Plasma zu deuten. Das Chinin wird nach dem Angeführten

am besten auf die Formen wirken, welche viel Protoplasma und wenig Chromatin haben; die Formen mit wenig Protoplasma und viel Chromatin müssen die größte Resistenz besitzen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 84. 317—22. 5/11. 1917. Aus d. bakter. Feldlab. Nr. 12.)

BORINSKI.

R. Manninger, *Über Komplementbindungsversuche bei Schafpocken*. Im Serum von an Pocken erkrankten Schafen treten im Verlaufe der Krankheit hitzebeständige Amboceptoren auf, die mit Extrakten aus reinen Pockenkrusten oder aus frischen Pockenknötchen Komplement binden. Dies tritt sowohl bei spontan an Pocken erkrankten als bei der Schutzimpfung unterzogenen Tieren ein, während sich im Serum gesunder Schafe keine derartigen Stoffe nachweisen lassen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 80. 190—95. 15/11. 1917. Budapest. Inst. f. Seuchenlehre der K. ungar. Tierärztl. Hochschule.)

SPIEGEL.

Friedrich Weleminsky, *Behandlung von Psoriasis mit Tuberkulomucin*. Das vom Vf. hergestellte Tuberkulomucin hat sich bei einer Anzahl von Psoriasisfällen gut bewährt. (Wien. klin. Wchschr. 30. 1445—47. 15/11. 1917.)

BORINSKI.

Leopold Arzt, *Über Versuche einer Salvarsantherapie der menschlichen Wut*. Vf. hat in drei Fällen von menschlicher Wut die Salvarsanbehandlung in Anwendung gebracht. Ein Heilerfolg konnte in keinem Fall erzielt werden. (Wien. klin. Wchschr. 30. 1516—18. 29/11. 1917.)

BORINSKI.

Heidenheim, *Die Serumbehandlung bei Icterus infectiosus*. Nachdem es gelungen war, im Tierexperiment Meerschweinchen am Leben zu erhalten, denen man gleichzeitig mit dem Blute Kranker das Blut von Rekonvaleszenten eingespritzt hatte, wurde eine Reihe von Patienten mit dem Serum von Rekonvaleszenten behandelt. Die Behandlungsweise hat sich als außerordentlich wirksam erwiesen. (Münch. med. Wchschr. 64. 1575—76. 4/12. 1917.)

BORINSKI.

B. Bieling, *Über die Wirkung des Isoctylhydrocupreins (Vucin) auf die Gasbrandgifte*. Dem Isoctylhydrocuprein kommt nicht nur, wie schon früher (vgl. Berl. klin. Wchschr. 54. 723; C. 1917. II. 314) gezeigt wurde, eine sehr starke abtötende Wrkg. gegenüber den Gasbrandbacillen zu, sondern es ist darüber hinaus auch imstande, in einer Konzentration von 1:500 eine mehr als 10-mal tödliche Menge von Ödemgift unschädlich zu machen. Verss. haben gezeigt, daß die für den Infektionsschutz nötige Konzentration des Isoctylhydrocupreins um so niedriger ist, je geringer die bei der Infektion mit Gasbrandbacillen beigegebene Ödemgiftmenge gewählt wird. Es besteht demnach die Möglichkeit, auch da noch störend in die Giftproduktion der Gasbrandbacillen einzugreifen, wo die verwendeten und zur Wrkg. gelangenden Konzentrationen zur völligen Abtötung der Erreger nicht mehr imstande sind. Aus den mitgeteilten Verss. geht ferner hervor, daß auch das im Körper bereits gebildete Gift bis zu einem gewissen Grade noch einer neutralisierenden Wrkg. des Isoctylhydrocupreins unterliegt. (Berl. klin. Wchschr. 54. 1213—14. 17/12. 1917. Aus der bakter. Abt. des Patholog. Inst. d. Univ. Berlin.)

BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

R. Eder, *Über Arzneimittelsynthese*. Antrittsvorlesung, gehalten am 4. März 1916 an der Techn. Hochschule zu Zürich. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 55. 526—31. 20/9. 1917.)

DÜSTERBEHN.

G. Frerichs, *Besprechung des Deutschen Arzneibuches 5. Ausgabe und Vorschläge für die nächste Ausgabe*. Vf. hat in den letzten Jahren, zum Teil in Gemeinschaft mit **E. Mannheim** und **F. Riek**, fast sämtliche chemischen und physikalischen Angaben des D.A.B. einer Nachprüfung unterzogen. Die Ergebnisse dieser Nachprüfung werden, soweit sie nicht schon in Einzelaufsätzen veröffentlicht worden sind, nebst Vorschlägen für die nächste Ausgabe des Arzneibuches in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilt. An die Besprechung der einzelnen Arzneistoffe und Zubereitungen schließen sich noch allgemeine Vorschläge für die Bearbeitung der nächsten Ausgabe des Arzneibuches an. (Apoth.-Ztg. 32. 113—15. 28/2; 127—28. 7/3.; 137—38. 14/3.; 145—46. 17/3.; 154—56. 21/3.; 201—3. 14/4.; 217—19. 25/4.; 251—52. 16/5.; 256—58. 19/5.; 282—83. 2/6.; 314—15. 16/6.; 323—24. 20/6.; 335—36. 27/6.; 341—42. 30/6.; 347—48. 4/7.; 377—78. 21/7.; 390—91. 28/7.; 464—66. 8/9.; 471—72. 12/9.; 480—82. 19/9.; 493—94. 26/9. 1917.) **DÜSTERBEHN.**

Alfred Stephan, *Über Boluphen*. Das Boluphen soll nach Angabe der darstellenden Firma **VIAL & UHLMANN** in Frankfurt a. M. ein energisch wirkendes, ungiftiges Antisepticum u. Desodorans sein, zu dessen Darst. Phenol, Formaldehyd und Bolus verwendet werden. Farbloses, spezifisch leichtes, sehr feines, geruchloses Pulver. Der Trockenrückstand betrug 92,86%, der Aschegehalt 35,25%; die Asche war in W., verd. und starken SS., sowie in Alkalien unl. u. bestand in der Hauptmenge aus Bolus. Schwermetalle, HCl u. H₂SO₄ waren nicht nachweisbar. Das Boluphen war in W. und SS. unl., in A. und Kalilauge teilweise l. Beim Erwärmen der wss. Suspension des Boluphens entwickelte sich kein Formaldehyd, wohl aber beim Kochen mit Kalilauge. Das Destillat der alkal. Boluphenlsg. enthielt kein Phenol. Die Best. des abgespaltenen Formaldehyds ergab 1,30%. Der in Alkali unl. Bestandteil des Boluphens betrug 32%. Die Best. des Adsorptionsvermögens nach **RAPP** ergab, daß das Boluphen von den untersuchten Mitteln das größte Adsorptionsvermögen besitzt und in dieser Hinsicht das Tannoform noch übertrifft. Das gleiche gilt hinsichtlich der Wasseraufnahmefähigkeit. (Apoth.-Ztg. 32. 518—19. 13/10. 1917. Wiesbaden. Hirschapotheke.) **DÜSTERBEHN.**

Jodfortan. *Jodfortan* ist eine Verb. von CaJ₂ mit Harnstoff, CaJ₂[CO(NH₂)₂]₆; farblose, durchsichtige Krystalle, F. 167,5°, sl. in k. und h. W. und A., luft- und lichtbeständig. Entspricht in seiner Wirkungsweise vollkommen den Jodalkalien, besonders dem KJ, ohne aber dessen toxische Eigenschaften aufzuweisen. Darsteller ist die Chem. Fabrik **ARTHUR JAFFÉ** in Berlin O. (Pharmaz. Ztg. 62. 603. 7/11. 1917.) **DÜSTERBEHN.**

Philipp Leitner, *Über Theazylon, ein neues Diureticum Theazylon* (Acetylsalicyloyltheobromin) hat sich in vielen schweren Fällen, wo andere Diuretica versagt haben, gut bewährt. (Wien. klin. Wchschr. 30. 1261—64. 4/10. 1917. Aus dem K. u. K. Reservespitale Nr. 5 in Laibach.) **BORINSKI.**

Rapp, *Über Haltbarkeit von Digitalispräparaten des Handels*. (Vgl. Pharm. Zentralhalle 55. 961; C. 1915. I. 68.) Erfahrungen, die sich in der Zwischenzeit bei den Digitalisprüfungen ergeben haben, faßt Vf. wie folgt zusammen. Das Einstundenverf. nach **HALE** hat sich auch in den letzten Jahren in jeder Hinsicht bewährt. Zu den Prüfungen zieht Vf. die Temporarien den Esculenten vor. Alle Digitalispräparate sind auf dem Wasserbade zur Trockne einzudampfen und dann erst nach dem Wiederdösen in 25%/ig. A. zur Unters. zu verwenden. Jede Verdünnung hat gleichfalls ausschließlich mit 25%/ig. A. zu geschehen. Der Giftwert eines Digitalispräparates nach **HALE** wird dadurch gewonnen, daß man immer

0,015 cem Lsg. auf 1 g Froschgewicht einspritzt und jeweils nur die Stärke der Lsg. wechselt. Durch fortschreitende Abstufung der Lsg. gelangt man schließlich zu Grenzwerten nach oben und unten, zwischen welchen die gesuchte Endgabe liegt. Diese Endgabe fällt immer genau mit der Beobachtung zusammen, wenn nach einer Stunde Versuchsdauer das Herz stillsteht und bei Berührung mit einem stumpfen Gegenstand einen, nicht aber eine Reihe von Herzschlägen ausführt.

Bei der Unters. der folgenden Digitalisspezialpräparate: Digipuratum-KNOLL, Digifolin-CIBA, Digitalysatum-BÜRGER, Digalen-ROCHE und Digipan-HAAS auf ihre Haltbarkeit hin — Aufbewahrungszeit 2 Jahre — ergab sich, daß die Haltbarkeit ausnahmslos eine gute ist. Mit dem Präparat Digipan konnte die Prüfung nicht durchgeführt werden. Das Digipan scheint anders geartete Digitalisglucoside als Digalen zu enthalten. — Die Mitverwendung von Digitoxin-KILIANI als Testpräparat (vgl. I. c.) ist notwendig. (Pharm. Zentralhalle 58. 479—81 4/10, 1917. München. Lab. d. städt. Krankenh.-Apoth. I. d. I.)

DÜSTERBEHN.

Pabst, *Über Tinctura Jodi*. Vf. macht für die Neuausgabe des Deutschen Arzneibuches bezüglich der Jodtinktur folgende Vorschläge. 1. Die Jodtinktur des D. A. B. 5 ist nicht haltbar. Die Tinktur ist daher unter Zusatz von KJ zu bereiten. — 2. Für Desinfektionszwecke ist eine etwa 5%ig. Jodtinktur bereit zu halten. — 3. Aus Sparsamkeitsgründen könnte die unter Zusatz von KJ herzustellende Jodtinktur mit einem A. von weniger als 90—91 Vol.-%o bereitet werden. Diese Tinktur könnte als Solutio Jodi spirituosa bezeichnet werden. (Apoth.-Ztg. 32. 626. 12/12. 1917.)

DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

August Weis, *Über Lagerung und Selbsterwärmung der Maiskeime*. Durch die bei der Lagerung von Maiskeimen eintretende Selbsterwärmung erleidet das Öl eine starke Verseifung, auch geht der Ölgehalt der Keime zurück. Um die Keime einigermaßen vor der Erwärmung zu schützen, empfiehlt Vf. Aufbewahrung in kühlen Räumen, maximale Lagerung 1 m, häufiges Umschaukeln usw. Ferner erörtert Vf. die Konservierung der Keime mit SO₂, bzw. NaCl. Bei jeder Selbsterwärmung der Keime tritt Schimmelpilzbildung auf. (Seifensieder-Ztg. 44. 415. 30/5. 1917.)

SCHÖNFELD.

August Weis, *Über den Ölgehalt der Maiskeime*. (Vgl. vorst. Ref.) Ein Ölgehalt von 18—23%o ist als normal zu bezeichnen. Nach den neuesten Verff. werden Keime mit 25—28%o Öl hergestellt, so daß ein wertvoller Ersatz für überseeische Ölsaaten dargeboten werden kann. Vom Vf. untersuchte Maiskeime enthielten 14,71—21,38%o Öl. (Seifensieder-Ztg. 44. 415—16. 30/5. 1917.)

SCHÖNFELD.

L. Bahr, *Zehnjährige Erfahrungen mit „Ratin“*. Unter Bezugnahme auf eine Notiz im Kgl. Preuß. Ministerialblatt für Medizinalangelegenheiten (17. Nr. 9) hält Vf. für nötig, über die Verwendung der Bakterienkultur „Ratin“ und des bakterienfreien Ergänzungspräparats (Meerzwiebelpräparats) „Ratinin“ zu berichten, aus denen das Ratinsystem sich zusammensetzt. Der Virulenzgrad des Ratins ist sehr verschieden, im Durchschnitt aber in 10 Jahren gestiegen. Auch der Giftgehalt des Meerzwiebelextrakts ist sehr schwankend, die Giftstärke des Ratinins wird daher durch Fütterungsversuche geprüft. Einzelne Ratten besitzen aber gegenüber dem Meerzwiebelgift sehr große Widerstandsfähigkeit. Die Art der Anwendung und

deren Wirksamkeit wird durch einige Beispiele erläutert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 80. 213—19. 15/11. 1917. Kopenhagen. Bakteriolog. Lab. Ratin.)
SPIEGEL.

V. Rodt, *Eisenbisulfidbildung im Boden*. Zusammenfassende Wiedergabe der bereits früher (vgl. C. 1917. I. 528) mitgeteilten Untersuchungsergebnisse. (Gesundheitsingenieur 40. 73—74. 24/2. 1917.)
SCHÖNFELD.

M. Gerlach, *Die Behandlung der Jauche*. Angaben über das Sammeln, das Aufbewahren, die Verwendung und die Konservierung der Jauche und über die Anlage von Jauchegruben. Zur Konservierung dienen saure Salze (NaHSO_4 und Superphosphat), Kaliumsalze (besonders hierzu geeignet sind die Kieserite) und Gips; man wird 10 v. H. dieser Salze zusetzen müssen. Vgl. Vf., Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1915. 547; C. 1915. II. 1308. (Kartoffelbaugesellschaft m. b. H. [K.-B.]. Mitteilung Nr. 15. September 1917. Bromberg. Sep. v. Vf. 17/10. 1917. 1 Seite.)
RÜHLE.

Martin Strell, *Neue Wege für die Verwertbarkeit von Abwasserklärslamm als Düngemittel*. Vf. gibt einen kurzen Vorbericht über noch nicht abgeschlossene Verss. über den Einfluß humusartiger Stoffe auf die Nitrifizierbarkeit der organischen N-Verbb. von Abwasserklärslamm. Diese Verss. fanden ihren Anlaß in einer Prüfung des sog. „Huminverfahrens“ (vgl. ANDRĚK u. STANĚK, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 283; C. 1913. I. 1370, und WELLENSIEK, C. 1913. II. 2072). Es zeigte sich, daß die Humusstoffe des „Humins“ einen günstigen Einfluß auf die Nitrifizierbarkeit organischer N-Verbb. hatten, und zwar scheinen besonders die Nitrosobakterien oder Nitritbildner durch die Ggw. dieser Stoffe angeregt zu werden. Nitrate konnten zwar auch in allen Filtraten der Huminschlammproben nachgewiesen werden, aber doch nicht in so konstanter Menge wie die Nitrite. Bei den Verss. von LÖHNIS und GREEN (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 40. 52; C. 1914. I. 1212) wurde leider nur auf die Menge der gebildeten Nitrate geachtet. Nach diesen und den Verss. des Vfs. darf wohl als sicher angenommen werden, daß die Nitrifikation organischer N-Verbb., wie sie in Abwässern oder Stalldünger reichlich enthalten sind, durch Ggw. oder Beimischung von Humusstoffen entschieden beschleunigt wird. Ein weiterer Vorteil der Huminbehandlung der Abwässer liegt auch darin, daß man dadurch wesentlich mehr N und andere Pflanzennährstoffe (besonders P_2O_5 und auch K_2O) gewinnt als durch bloße mechanische Klärung.—WINOGRADSKY hat seine Unterss. durchweg in Lsgg. angestellt; seine Ergebnisse weichen von denen der Nitrifikationsvorgänge in Huminklärslamm verschiedentlich erheblich ab; es zeigt sich somit auch hier, daß in Lsgg. gewonnene Ergebnisse nicht ohne weiteres auf die Vorgänge in festen Stoffen wie in Erdboden oder Klärslamm übertragbar sind. (Landw. Vers.-Stat. 90. 257—68. 12/9. 1917. München.)
RÜHLE.

Emile Saillard, *Die Samen der Zuckerrüben*. Vergleichende Verss. in den Jahren 1904—1913 hatten gezeigt, daß der Ertrag an Zucker für 1 ha und der Zuckergehalt der Rüben von verschiedenen französischen Erzeugungstätten, im Anfang der Periode den besten deutschen Varietäten erheblich nachstehend, sie am Schlusse annähernd erreicht hatten. In den Jahren 1916 und 1917, wo nur französische und russische Samen zur Verfügung standen, ist der Zuckergehalt der geernteten Rüben im wesentlichen dem Durchschnitt der vorangehenden 10 Jahre gleich geblieben, der Ertrag für 1 ha ein wenig schwächer gewesen, was sich aus den ungünstigen Verhältnissen der Bebauung erklärt. Während die Ausbeute an Zucker für 1 Woche oder für 1 ha oder für 1ⁿ Wurzel in den früheren Jahren am

höchsten zu Anfang September war, ist dies in den Jahren 1916—1917 etwas später der Fall gewesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 508—10. 15/10. 1917.)

SPIEGEL.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Lacroix, *Die Zusammensetzung der Ophite in den Pyrenäen und die Arten ihrer Umwandlung*. Vf. gibt kurze petrographische Beschreibungen und fügt Analysen folgender Gesteine bei: Quarzführender Ophit, quarzarmen Ophit, quarzfreier Ophit, olivinführender Ophit, hornblendeführender Gabbro, hyperstenführender Gabbro, feldspatführender Wehrlit. Die Gesteine sind selten frisch, meist ist ihr Pyroxen uralitisiert, und ihr Feldspat angewittert. Die Umwandlung besteht teils in einer Dipyrisation (Bull. Soc. franç. Minéral 39. 74; C. 1916. II. 769), teils in einer Epidotisation, welche beiden Prozesse unter Beifügung von Analysen kurz beschrieben werden. In dem Schlußabschnitt werden in dünnen Gängen auftretende, die Lherzolithe durchsetzende, feldspatführende Hornblendite beschrieben, welche den Iasiten u. Plagiapliten des Ural ähneln. Analysen sind auch hier beigegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 293—98. [27/8.* 1917].) ETZOLD.

A. Lacroix, *Die Peridotite der Pyrenäen und die anderen sie begleitenden feldspatfreien Intrusivgesteine*. Im Anschluß an seine frühere Arbeit über die Ophite (s. vorsteh. Ref.) beschreibt Vf. unter Beifügung von Analysen die Lherzolithe, Cortlandite, Ariegite und Hornblendite (Lherzit und Avezacit). Bei den Ariegiten wird darauf hingewiesen, daß zu ihnen das von DUPARC unter dem Namen *Ostrait* beschriebene Gestein aus dem Ural gehört, und daß zu demselben Typus die granatführenden Breccien der südafrikanischen Diamantminen gehören, von denen Vf. seit langem meint, daß sie nicht Eklogite, sondern homöogene Einschlüsse des Kimberlits sind. Die Hornblendite sind teils *Lherzite* (heteromorphe, holomelanokrate Typen der Theralithe), teils gehören sie einem anderen besonderen Typus an, den Vf. als *Avezacit* bezeichnet, und bestehen in diesem Falle aus Hornblende, Augit, Bruchstücken großer Apatite u. Titanite, verkittet durch Ilmenit, die samt und sonders stark dynamotmeamorph beeinflußt sind. 1. Zus. des Avezacits, 2. des Lherzits:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
1.	30,50	5,46	14,53	8,23	6,50	17,50	1,12	0,80
2.	41,10	15,91	1,58	6,55	14,36	10,70	2,29	1,85
	TiO ₂	P ₂ O ₅	F	Cl	H ₂ O bei 105°	Glühverl.	Summe	
1.	7,40	4,55	0,34	0,23	1,38	1,81	100,43 ¹⁾	
2.	1,60	0,07	0,36	—	—	0,91	100,28	

¹⁾ inkl. 0,09 MnO.

(C. r. d. l'Acad. des sciences 165. 381—87. [17/9.* 1917].)

ETZOLD.

H. E. Boeke, *Die Bestimmung der Temperatur geologischer Vorgänge*. Vf. stellt eine Anzahl von Fällen zusammen, in denen es möglich war, auf physikalisch-chemischem Wege die Temp. festzustellen, bei welcher ein geologischer Prozeß erfolgt oder erfolgt ist (geologisches Thermometer): F. des Orthoklases, Modifikationsänderungen (umkehrbare Umwandlungen) der Kieselsäure usw., Bildung von Aragonit oder Kalkspat, von Pyrit oder Markasit, von Wollastonit, nicht von Pseudowollastonit, bei vielen Kontaktmetamorphosen, Entstehung des Hartsalzes

durch Tiefenmetamorphose des Carnallits usw. (Die Umschau 21. 831—34. 17/11. 1917.)
ETZOLD.

C. Doelter, *Über einige Erzlagerstätten Serbiens*. Beschreibung einiger Erzlagerstätten, die teils an propylitisierte Andesite und deren Kontaktgesteine, teils an Serpentine (Chrom- und Magneteisenlager) gebunden sind: Lipnik (Magnetkies, Kupfer- und Schwefelkies), Rudnik (schon von den Römern betrieben; Zinkblende, Bleiglanz, Kupferkies, Pyrit, Magnetkies, Arsenkies, Malachit, Rotkupfererz, ? Tenorit), Ripanj (sehr gut; Bleiglanz und Zinkblende), Zajađa (Antimonglanz), Stolica (Antimonglanz und dessen Oxydationsprodd.), Dobri Potok (Antimonglanz). (Ztschr. f. prakt. Geologie 25. 143—53. September 1917.)
ETZOLD.

Analytische Chemie.

W. G. Mixer und **F. L. Haigh**, *Die Penfieldsche Probe für Kohlenstoff* besteht darin, daß eine Mischung der Substanz mit $PbCrO_4$ in einem engen horizontalen Rohr aus hartem Glase geschmolzen wird, das in der Nähe des offenen Endes ein Tröpfchen eines $Ba(OH)_2$ -Lsg. enthält. Erkennt man auf diesem nicht sofort beim Schmelzen der Mischung ein Häutchen, so muß, ehe man das Rohr zu genauerer Beobachtung von der Flamme entfernt, das offene Ende mit dem Finger oder einer KOH enthaltenden Vorlage verschlossen werden. Die Probe ist so empfindlich, daß $PbCrO_4$, das während der Herst. der Luft ausgesetzt war, durch Gehalt an C aus dem Staube der Luft reagiert. Wird das Salz aus $Pb(NO_3)_2$ gefällt, durch Dekantation gewaschen und in einem bedeckten Becherglas getrocknet, so ist es frei von C. Geschmolzenes und gepulvertes $PbCrO_4$ muß davon durch Erhitzen in einer Atmosphäre von O_2 befreit werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 374—75. März. [4/1.] 1917. New Haven, Conn. YALE University. Sheffield Chem. Lab.)
SPIEGEL.

S. P. L. Sörensen und **S. Palitzsch**, *Über die Messung der Wasserstoffionenkonzentration des Meerwassers*. (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 9. 8—37. — C. 1910. I. 1749.)
SPIEGEL.

Burt E. Nelson, *Direkte mikroskopische Zählung von Bakterien im Wasser*. Zur Konzentration der Bakterien wird 1 l W. mit 5%ig. Lsg. von $ZnSO_4$ und 2 bis 3 Minuten später mit der geeigneten Menge n. NaOH-Lsg. versetzt und tüchtig geschüttelt. Der Nd. wird zunächst durch Filtration oder durch Zentrifugieren in einem großen Scheidetrichter mit Doppelhahn und einem Ansatz, auf den das Röhrchen einer medizinischen Zentrifuge aufgeschliffen ist, und schließlich durch Zentrifugieren in Röhrchen stark konzentriert, dann wird nach Abgießen des W. das $Zn(OH)_2$ durch gesättigte Lsg. von NH_4Cl gel., wieder zentrifugiert, unter Zusatz von einem Tropfen Methylenblau- oder Carbofuchsinlösung auf genau 1,2 oder 3 ccm gebracht, worauf die Zählung der Bakterien u. Mk. in einer Zählkammer erfolgt. Die vergleichenden Verss. zeigen, daß die Zählung auf diesem Wege, die auch gleichzeitige Prüfung auf andere Mikroorganismen ermöglicht, genauer ist als diejenige nach der Plattenmethode. Der morphologische Charakter der einzelnen Bakterien kann zu ihrer Beurteilung entsprechende Dienste leisten, wie die Wachstumserscheinungen auf der Platte. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 515—23. März 1917. [28/12. 1916.] Binghampton, N. Y. NELSON & LAUDER.)
SPIEGEL.

M. Horn, *Praktische Erfahrungen bei der Bestimmung der Härte, des Kalks und der Magnesia salzreicher Wässer*. Für die Best. der Gesamthärte wird das

Verf. von BLACHER empfohlen. Bei W. bis zu einer Härte von 100 deutschen Graden kann man von einer gewichtsanalytischen Best. des Mg absehen, indem man das MgO durch Abziehen der Kalkhärte von der Gesamthärte errechnet. Bei höheren Härtegraden wird das Mg besser gewichtsanalytisch bestimmt. Bei der Härtebest. nach BLACHER empfiehlt es sich, die Lsg. vor dem Hinzufügen der Kaliumpalmitatlösung nicht auf die gegen Phenolphthalein schwach alkalische Rk. einzustellen, sondern den Überschuß an Kalilauge durch einige Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. HCl gerade zum Verschwinden zu bringen. Die gewichtsanalytische Best. des Ca wird bei Vorhandensein größerer Mengen Mg leicht ungenau, wenn die Unters. nicht in genügend verd. Lsg. ausgeführt, und die Lsg. nach dem Fällen des Ca zu lange bei Siedehitze erhalten wird. Die Gesamthärte des zur Ca-Best. angewendeten W. darf ca. 70 Grade nicht übersteigen. Die Best. der Carbonathärte erfolgt am besten nach LUNGE. Bei Ausführung der Titration in Kaliendlaugen und Schachtwässern reichen zwei Tropfen Methylorange als Indicator nicht aus. Es müssen 5—6 Tropfen angewendet werden. (Mitt. K. Landesanstalt f. Wasserhygiene 1917. 208—24. Dez. 1917. Berlin-Dahlem.)

BORINSKI.

S. P. L. Sørensen und S. Palitzsch, *Über einen neuen Indicator, α -Naphtholphthalein, mit Umschlag in der Nähe des Neutralpunktes.* (C. r. du Lab. de Carlsberg 9. 1—7. — C. 1910. I. 1748.)

SPIEGEL.

L. Tribondeau, *Einige Farbstoffe und Färbeprozesse.* Zusammenfassung und Präzisierung früherer Unterss. über mkr. Färbungen, die meist gemeinsam mit M. FICHET und J. DUBREUIL ausgeführt wurden (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 551; C. 1917. II. 165). Nachzutragen ist folgendes: Die verschiedenen Methylblau eosinate geben gute Färbungen, wenn gewisse Vorsichtsmaßregeln angewendet werden. Außer den Vorschriften für die Ausführung und der Verwendung nur sorgfältig gereinigter und gespülter Gläser mit fehlerfreien Oberflächen kommt in Betracht, daß das zu verwendende destillierte W. völlig rein und neutral sein muß, wofür Behandlung mit Ag_2CO_3 und Wiederdestillation empfohlen wird. — BORRELSches Blau für die LAVERANSche Färbung wird durch Erhitzen einer Lsg. von 1 g Methylblau in 100 ccm W. mit Ag_2O , das aus 0,5 g AgNO_3 bereitet ist, bis zu schon blavioletter Farbe, solches für Herst. von Biosinat mit Ag_2O aus 0,75 bis 1 g AgNO_3 und Erhitzen bis zu etwas röterer Färbung und mehrtägige Reifung bei gewöhnlicher Temp. gewonnen. — Modifikation der LAVERANSchen Färbung. Es werden das nach obiger Vorschrift aus französischem Methylblau hergestellte Blau und französische Eosinlösung (St. Denis) benutzt. Das geeignete Verhältnis für die jedesmal frisch herzustellende Mischung wird durch Vorproben ermittelt, indem man Gemische wachsender Mengen Eosinlösung und gleichbleibender Mengen BORRELScher Lsg. sofort und nach 10—15 Minuten auf Auftreten eines Nds. prüft; zwischen den beiden Zusätzen, die das erste Auftreten eines solchen zeigen, liegen die geeignetsten Verhältnisse der Mischung, für deren Verwendung auch eine ins einzelne gehende Vorschrift gegeben wird. — Das oben erwähnte Biosinat ist eine neutrale Mischung von Eosinat des BORRELSchen Blau und Eosinat des gewöhnlichen Blau, jedes für sich in Mischung von 90 Teilen absol. A. und 10 Teilen Glycerin gel. Das Eosinat des BORRELSchen Blau für sich färbt besonders gut das Chromatin der Parasiten und die Leukocytengranulationen, wird aber bei Mischung mit W. sehr schnell gefällt und gibt nur schwachblaue Protoplasmafärbungen; diese Übelstände fehlen bei dem Eosinat des gewöhnlichen Blau, das dagegen keine Wrkg. auf das Chromatin der Parasiten hat; beide ergänzen sich gut. Das Biosinat ist hauptsächlich verwendbar für Blutpräparate, besonders von parasitenhaltigem Blut, färbt auch gut Spirochäten und Zellen pathologischer

Fl. in sehr dünner Schicht; für Badfärbungen ist es nicht geeignet. — Durch Kombination von Bioeosinat und Azeo (l. c.) erhält man panoptische Färbungen, wie nach der Methode von PAPPENHEIM mit MAY-GRÜNVALDScher. und GIEMSA-Scher Lsg. — Zur Färbung der Polkörper des Diphtheriebacillus wird ein vereinfachtes Verf. unter Anwendung von Krystallviolett mit Phenol angegeben. — Für die Nitratation (AgNO_3 -Färbung) der Spirochäten nach FONTANA wird ein modifiziertes, für alle Spirochätenarten verwendbares Verf. angegeben. Nach wiederholter Behandlung des Präparats mit essigsaurer Formollösung bis zur vollständigen Entfernung des Hämoglobins, Waschen mit A. und, wenn Organausstriche verwendet wurden, Entfetten mit Ä., wird mit 5%ig. Tanninlösung in der Wärme gebeizt und nach Auswaschen mit Lsg. von AgNO_3 (5%) erst in der Kälte, dann in der Wärme behandelt. — Zur Färbung der Geißeln dienen eine Beize von Alaun-Tannin und Farblösung von Krystallviolett, von deren richtiger Zubereitung der Erfolg abhängt. — Silberhämatein, durch Einw. von Ag_2O auf Hämatoxylin gewonnen, ist unbegrenzt haltbar und gibt mit Alaunlösung ein sofort verwendbares, sehr beständiges Mittel zur Kernfärbung. — Eine Mischung der so erhaltenen Lsg. mit Eosin in 50%ig. A. ist sehr verwendbar für Gewebsschnitte und Organflüssigkeiten. Die Kerne werden elektiv violett, Protoplasma und Gewebsbildungen rosa gefärbt, die eosinophilen Granula heben sich sehr scharf ab. (Ann. Inst. Pasteur 31. 412–35. Aug. 1917.)
SIEGEL.

John B. Ferguson, *Die jodometrische Bestimmung von Schwefeldioxyd und den Sulfiten*. Für die Best. von SO_2 in Gasgemischen stehen die folgenden Verf. zur Verfügung: 1. SEIDELL und MESERVE (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 298; C. 1914. I. 1899), Lsg. der SO_2 in Stärkelsg. und Zusatz von bekannter J-Lsg. bis zur Blaufärbung. — 2. MARSTON (Report Selby Smelter Commission p. 189), wie 1; doch ist der Stärkelösung von vornherein etwas J zugefügt, und wird dann weiter J-Lsg. zugesetzt, bis die Intensität der Blaufärbung gleich der ursprünglichen ist. — 3. Selby Smelter Commission (Report p. 200), Verbesserungen von 2 insofern, als durch die Art der Gasentnahme (Verwendung teilweise luftleerer Gefäße an Stelle von W.), Schutz vor dem Einfluß reduzierender Atmosphäre, von Feuchtigkeit, der Rk. des Gemis, des Lichtes, der Temp. und der Zeit größere Genauigkeit erreicht ist. — 4. REICH (Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 1858), Leiten des Gasgemisches durch Stärkelösung mit bekannter Menge J bis zur Entfärbung. — 5. Sulfitmethode, Absorption des SO_2 in Lsg. von KOH oder NaOH und Best. des Sulfits a) durch Zusatz der Lsg. zu einer gemessenen Menge J-Lsg., die HCl enthält, bis zur Entfärbung des Stärkeindicators, b) durch Zusatz zu einem Überschuß derartiger Lsg. und Titration des J-Überschusses mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. — 6. Überschußmethode; das SO_2 wird direkt in einem Überschuß der J-Lsg. gel., der mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Stärke bestimmt wird. Anlässlich der Aufgabe, bei Unters. vulkanischer Gase geringe Gasmengen mit einem Gehalte von 0,3 bis 50% SO_2 zu untersuchen, hat Vf. die Grenzen der Leistungsfähigkeit und die wichtigsten Fehlerquellen für die vorgenannten Verf. untersucht. Er gelangte zu folgenden Schlüssen: Die Überschußmethode ist für sehr genaue Best. sowohl großer als kleiner Mengen zu empfehlen, lediglich für kleine Mengen kann auch die Methode 3 verwendet werden. Die REICHsche Methode ist auch für große und kleine Gehalte an SO_2 verwendbar, aber nur bei so großen Gasmengen, daß der Fehler, den die Unsicherheit des Endpunktes bietet, vernachlässigt werden kann. Wenn CO_2 und SO_2 in derselben Probe zu bestimmen sind, kann die Sulfitmethode mit Vorteil benutzt werden; bei Mischungen mit nicht mehr als 3–4% SO_2 werden durch Anwendung eines angemessenen Korrektionsfaktors die Ergebnisse ziemlich genau, bei höheren Konzentrationen werden sie aber unsicher. — Folgende Bedingungen

sind allgemein einzuhalten: Die Gasprobe darf vor Eintritt in das Absorptionsmittel mit keiner Spur Feuchtigkeit in Berührung kommen. Für Unters. von Mischungen mit 10% oder mehr SO_2 darf der App. keinerlei Gummiverbindungen enthalten, für sehr genaue Bestst. auch nicht bei geringerem Gehalte, obwohl bei weniger als 3% diese Fehlerquelle vernachlässigt werden kann. Wenn auch Mischungen von SO_2 und Luft in trockenem Zustande keine Rk. erkennen lassen, findet doch in feuchtem langsame Oxydation statt; es ist daher unmöglich, aus einem feuchten Behälter, in dem das Gasgemisch längere Zeit verweilt, den ursprünglichen Gehalt an SO_2 , selbst mit Hilfe des Auspumpens, wiederzugewinnen. — Für l. Sulfit, wie wasserfreies Na_2SO_3 , wird folgendes Verf. empfohlen: Das feste Salz wird direkt in überschüssiger J-Lsg., die genügend HCl enthält, gel., und der Überschuß mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestimmt. So werden Fehlerquellen, die aus der Oxydation des Salzes durch andere Agenzien sich ergeben können, ausgeschaltet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 364—73. März 1917. [29/12. 1916.] Washington. Geophysical Lab. of the CARNEGIE Institution.) SPIEGEL.

G. H. C. van Bers, *Eine Methode zur Bestimmung von Ammoniakstickstoff mit Formaldehyd*. 5 ccm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ werden in W. gel., auf 100 ccm aufgefüllt und filtriert. In einen kleinen Erlenmeyerkolben gibt man 25 ccm, bei niedrigem Gehalt entsprechend weniger, einer 0,32-n. Kalilsg., 1,2 ccm einer ca. 35%ig. Formaldehydsg. (D.¹⁵ 1,083) und 10 ccm Filtrat. Stehenlassen des verschlossenen Kolbens über Nacht unter mehrmaligem Umschütteln, Zusatz von 50 ccm ausgekochtem, destilliertem W., Titration der überschüssigen Lauge mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 (Phenolphthalein). (Chemisch Weekblad 14. 968—75. 20/10. 1917. Maastricht.) SCHÖNFELD.

C. O. Swanson und E. L. Tague, *Stickstoff in Aminoform, durch Formoltitrierung bestimmt, in Beziehung zu einigen anderen Faktoren der Wertbestimmung im Weizenmehl*. Frühere Arbeiten des Laboratoriums haben gezeigt, daß ein verhältnismäßig hoher Gehalt an N in der Aminoform, wie er nach der Phosphorwolframsäuremethode sich ergibt, gewisse unerwünschte Eigenschaften des Mehls anzeigt, die bei gesundem Mehl von gleicher Art sind, wie die durch Aschengehalt und Acidität offenbaren. Auch der N in Aminoform, wie ihn das Verf. der Formoltitrierung angibt, ist mit der Best. von Asche und S. zusammen für die Wertbestimmung des Mehls verwendbar, zeigt aber nicht den gleichen Parallelismus, weil er im Weizenkern gleichmäßiger verteilt ist als die Materialien, die den Gehalt an Asche und S. bestimmen. Der Gehalt an solchem N dürfte erhöht sein, wenn der Weizen unter so ungünstigen Bedingungen war, daß die proteolytischen Enzyme eine Spaltung des Eiweißes herbeiführten. Das hier angegebene Versuchsmaterial ermöglicht noch keine bestimmten Schlüsse. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 482—91. März 1917. [18/12. 1916.] Kansas State Agricultural Experiment Station. Dep. of Chemistry.) SPIEGEL.

E. Spaeth, *Über eine Vergiftung mit Kieselfluorwasserstoffsäure und über den Nachweis dieser in Leichenteilen*. Die Vergiftung war im vorliegenden Falle durch eine 27,44%ig. Lsg. von Kieselfluorwasserstoffsäure erfolgt. Zum Nachweis der noch freien Kieselfluorwasserstoffsäure in den Leichenteilen wurden diese mit 50%ig. A. ausgezogen, die Auszüge durch PAe. entfettet, und im fettfreien Filtrat die Kieselsäure bestimmt. Zum qualitativen Nachweis der Kieselfluorwasserstoffsäure diente der gleiche, verd.-alkoh. und der wss. Auszug der Leichenteile. Der Nachweis von Fluorverbb. erfolgte nach DRAGENDORFF. (Pharm. Zentralhalle 58. 599—601. 6/12. 1917. Erlangen.) DÜSTERBEHN.

Herbert S. Harned, *Die Titration einiger zweiwertiger Metallsulfate nach der Leitfähigkeitsmethode*. Eine Anzahl von Metallsulfaten lassen sich in wss. Lsg. mit Bariumhydroxydsg. titrieren, wenn man den aus dem Diagramm der Leitfähigkeitskurve deutlich erkennbaren Endpunkt der Umsetzung ermittelt. Vf. beschreibt eine Versuchsanordnung, welche die Ausführung derartiger Titrationsen in einer kohlendioxidfreien Atmosphäre gestattet. Das Verf. läßt sich anwenden auf die Best. des Magnesiums im Magnesiumsulfat, in einer Lsg., die Magnesiumsulfat, Calciumsulfat u. Schwefelsäure enthält, im Dolomit, auf die Titration von Kupfersulfat, Nickelsulfat u. Kobaltsulfat. Cadmiumsulfat läßt sich nicht mit genügender Genauigkeit nach der Leitfähigkeitsmethode titrieren, da sich auf Zusatz von Bariumhydroxyd ein störend wirkendes Cadmiumoxysulfat von der Zus. $\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{Cd}(\text{OH})_2$ bildet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 252—66. Febr. 1917. [12/12. 1916.] Philadelphia, Pa. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chem.) BUGGE.

J. Koppel, *Spezifische Reagenzien der analytischen Chemie*. Zusammenstellung derartiger Reagenzien, des α -Dimethylglyoxims, α -Benzildioxims und Dicyandiamidins für Ni, Kaliumkobaltnitrits und Nitroso- β -naphthols für Co, Phenylnitrosohydroxylamins (Kupferron) für Fe, Cu, Ti und Zr, Diphenylendanioldihydrotriazols (Nitron) für HNO_3 , 2-4-Diamino-6-oxypyrimidins für HNO_2 nebst Art u. Verwertbarkeit ihrer Anwendung. Für Auffindung neuer Spezifika dürfte von Belang sein, daß die bisherigen mit einer Ausnahme zu den Oximen und die mit ihnen erhaltenen Ndd. wohl durchweg zu den inneren Komplexsalzen gehören. (Die Naturwissenschaften 5. 730—32. 7/12. 1917. Berlin Pankow.) SPIEGEL.

Hermann Kunz-Krause, *Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Paraffin*. Vf. weist darauf hin, daß die von FLEISZIG (Schweiz. Apoth.-Ztg. 55. 2; C. 1917. I. 606) empfohlene Vorrichtung zur Best. des F. von Paraffin nicht neu, sondern bereits 1901 von ihm (Pharm. Zentralhalle 42. 45; C. 1901. I. 489) unter dem Titel: „Über ein mehrfach verwendbares Laboratoriumsstativ für Schmelz- und Siedepunktsbestimmungen und ähnliche analytische Arbeiten“ beschrieben worden ist. (Pharm. Zentralhalle 58. 561—62. 15/11. 1917. Dresden.) DÜSTERBEHN.

H. D. Steenbergen, *Beiträge zur Salicylsäurebestimmung in Nahrungsmitteln*. Bei der Ausführung der jodometrischen Titrationsmethode zur Best. der Salicylsäure nach FREYER (KÖNIG, Chem. der menschl. Nahrungs- u. Genußmittel III. Bd., 1. Tl., S. 608) sind Bromverluste nicht ausgeschlossen. Vf. modifizierte deshalb die Arbeitsweise in Analogie mit der Phenolbest. nach KOPPESCHAAR, indem nur eine kleine Menge Salicylsäure in Angriff genommen wurde. Die Salicylsäurelsg. wird in einem Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel mit 10 ccm einer Bromat-Bromidsg., entsprechend einer 0,06 n. Bromlsg., vermischt, auf 40 ccm aufgefüllt und mit 1 ccm HCl 1,13 das Brom in Freiheit gesetzt. Nach 15 Minuten wird überschüssiges KJ zugesetzt und das durch den Br-Überschuß abgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Die Methode gibt gute Resultate auch in Ggw. von Saccharin oder Benzoesäure. Bei der Extraktion mit Bzl. fand Vf., daß selbst nach mehrtägiger Extraktion das Bzl. im Extraktionsapp. noch Salicylsäure enthielt. Mit Dichloräthylen waren die Resultate nicht besser (v. VAN RAALTE, Chemisch Weekblad 9. 1004; C. 1913. I. 466). Der Fehler ist durch die Flüchtigkeit der Salicylsäure mit dem Extraktionsmittel bedingt. Es wurde untersucht, bis zu welcher Konzentration der Salicylsäure sich diese Flüchtigkeit bemerkbar macht. Aus den Verss. folgt, daß bei der Extraktion mit Bzl. die Konzentration der Salicylsäure im Kolben nicht mehr als 11 mg auf 90 ccm Bzl. betragen darf. Bei Anwendung von Dichloräthylen ist eine Konzentration von 1 mg Salicylsäure auf 9 ccm Lösungs-

mittel unzulässig. Es wurden nun die acidimetrische und die jodometrische Methode miteinander verglichen (vgl. VAN DER LAAN, TIJDENS, Chemisch Weekblad 7. 603; C. 1910. II. 496). Auf Grund der erhaltenen Resultate empfiehlt der Vf. die jodometrische Methode einer weiteren Prüfung zu unterziehen; er führt sie folgendermaßen aus: In den Extraktionskolben gibt man 60 ccm Bzl. und einige Bimssteinstücke. In den Extraktionsapp.: 50 ccm Bzl., ein Teil der zu untersuchenden Fl., enthaltend ca. 5 mg Salicylsäure, eventuell etwas A. und W., bis das Bzl. überzufließen beginnt. Extraktionsdauer: 6 Stdn. Nach Abkühlen läßt man einige ccm Bzl. aus dem Perforator in ein Reagensglas fließen und schüttelt mit W., dem man einen Tropfen sehr verd. Ferrilsg. (1:1000) zugesetzt hat. Zeigt sich keine Salicylsäurereaktion mehr, dann wird das Bzl. aus dem Kolben in einen Scheidetrichter gegossen, in 2 Portionen mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH versetzt und mit W. nachgewaschen. Die vereinigten wss. Lsgg. werden eingedampft, in 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl aufgenommen und mittels 20 ccm W. quantitativ in einen Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel übergegossen. Zusatz von 10 ccm Bromat-Bromidlsg. (1,67 g KBrO_3 , 6 g KBr in 1 l), 1 ccm HCl 1,13, Stehenlassen während 15 Minuten unter zeitweisem Umschwenken. Vorsichtiges Einfießenlassen von 6 ccm $\frac{1}{3}$ -n. KJ, Umschwenken, Zugabe von 1 ccm Chlf., Titrieren mit $\frac{1}{80}$ -n. Thiosulfat. Den Salicylsäurewert der Thiosulfatlsg. stellt man fest durch einen Vers. mit 5 mg Salicylsäure. Hat man ständig Salicylsäurebestst. auszuführen, so ist es handlicher, festzustellen, mit wieviel mg Salicylsäure 10 ccm Bromat-Bromidlsg. übereinstimmen. Alle Reagenzien sind durch Kontrollverss. auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen. (Chemisch Weekblad 14. 914—21. 20/9. 1917. Tilburg.)

SCHÖNFELD.

Kunigunde Weber, *Über Untersuchung von Harnsedimenten mittels des Tuscheverfahrens*. Das von DETRE angegebene Verf. hat Vf. in folgender Weise nachgeprüft. Mittels Capillarpipette wurde ein Tropfen des Sediments angesogen und auf den Objektträger deponiert, daneben ein gleich großer Tropfen Tusche gebracht, beide Tropfen gleichmäßig gemischt und unter Vermeidung von Luftblasen mit einem Deckgläschen bedeckt. Bei diesem Verf. erscheinen die Zylinder, sowohl hyaline wie granuliert, leuchtend weiß auf dunklem Untergrund. Die Granula sind grünlich leuchtend, bezw. fettglänzend. Auch Nierenepithelien, Leukocyten und Erythrocyten heben sich deutlich von dem dunklen Untergrunde ab. Ist der Harn zu sauer, so ballen sich die Tuscheartikelchen zusammen. Bei stark s. Harn empfiehlt es sich daher, den Inhalt des Zentrifugengläschens vor dem Zentrifugieren mit einigen Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. NaOH zu neutralisieren. (Berl. klin. Wchschr. 54. 1180. 3/12. 1917.)

BORINSKI.

C. Posner, *Zusatz zu obiger Mitteilung*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bestätigt nach seinen eigenen Erfahrungen die Brauchbarkeit des Tuscheverfahrens bei der Unters. von Harnsedimenten. Er ist jedoch der Ansicht, daß die Dunkelfeldbeleuchtung alle Einzelheiten des mikroskopischen Bildes unvergleichlich viel schärfer und eindringlicher zeigt. Das Tuscheverfahren kann nur als Ersatz dienen, falls keine Dunkelfeldapparatur vorhanden ist. (Berl. klin. Wchschr. 54. 1180. 3/12. 1917.)

BORINSKI.

A. Heiduschka und M. Faul, *Über die quantitative Bestimmung des Morphins und über die Löslichkeit des Morphins in Ammoniak*. Die Methode des Deutschen Arzneibuches 5 zur quantitativen Best. des Morphins ist die beste von den in der Literatur sich findenden Verf., doch ist auch sie nicht ganz einwandfrei, da sie, hauptsächlich bei gefälschtem Opium, stets ein zu niedriges Resultat liefert. Als Ursache dieses Fehlers wird angenommen, daß das NH_3 einen Teil des Morphins löst, bezw. in Lsg. hält, oder daß die Mekonsäure des Opiums mit dem Morphin

in Form eines sauren oder basischen Salzes auskristallisiert u. die maßanalytische Bestimmung beeinflußt. Zunächst wird das Verhalten des NH_3 bei der Methode des D. A. B. näher untersucht. Zur Unters. diente reines, nach den Angaben von MAUZ aus 85%ig. Alkohol unter ständigem Rühren umkristallisiertes Morphin, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Zur Best. des N im Morphin verfährt man am besten nach den Angaben von GUNING mit der Abänderung, daß man etwas weniger Substanz nimmt und eine Spur Cu als Katalysator zusetzt.

Nach der Methode des D. A. B. wird aus dem wss. Opiumauszug durch NH_3 zuerst das Narkotin und dann durch weiteren Zusatz von NH_3 das Morphin gefällt. Diese zweimalige Anwendung des NH_3 ist nicht ohne Kritik geblieben. — Die Löslichkeit des Morphins in dest. W., $K = 2 \cdot 10^{-6}$, ergab sich im Mittel zu 1:5516, diejenige in $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 bei 18° zu 1:1157, bei 25° zu 1:1054, in $\frac{1}{5}$ -n. NH_3 bei 18° zu 1:822,4, bei 25° zu 1:809,1, in n. NH_3 bei 18° zu 1:324,7, bei 25° zu 1:308,6, in 1%ig. NH_3 bei 18° zu 1:403,9, bei 25° zu 1:393,1, in 5%ig. NH_3 bei 18° zu 1:231,9, bei 25° zu 1:227,3, in 10%ig. NH_3 bei 18° zu 1:119,4, bei 25° zu 1:110,0 gefunden. Die Löslichkeit des Morphins in einer wss. Ammoniaklg. ist nicht proportional der Konzentration des NH_3 , sondern die Zunahme der Löslichkeit wird mit Zunahme der Konzentration der ammoniakalischen Lsg. geringer. Die Löslichkeit des Morphins in Ammoniak ist, wie Vf. feststellen konnten, der Hydroxylionenkonzentration des NH_3 proportional. — Wendet man die gemachten Beobachtungen auf die Methode des D. A. B. an, so enthält der nach dem ersten Zusatz von NH_3 abfiltrierte Teil des Opiumauszuges unter Zugrundelegung eines Mindestgehaltes von 12% Morphin im Opium eine Menge von 0,48 g Morphin, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Um diese Menge, die ja als Salz vorliegt, zu zerlegen, sind 0,269 g NH_3 nötig, während die Vorschrift des D. A. B. einen Zusatz von 5 cem n. NH_3 verlangt. Diese 5 cem enthalten 0,085 g NH_3 ; der Überschuß von 0,0581 g entspricht etwa einer $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 -Lsg. u. vermag nach obigem 0,0295 g Morphin in Lsg. zu halten.

Aber außer dieser Löslichkeit des Morphins in NH_3 kommt noch ein anderer wesentlicher Punkt für die Morphinbest. in Betracht. Setzt man nämlich zu einer bestimmten Menge Morphinsalz die berechnete Menge NH_3 , so fällt nicht alles Morphin aus, sondern um dies zu erreichen, bedarf es eines bestimmten Überschusses an NH_3 . Deshalb wurde das Verhalten des NH_3 als Fällungsmittel des Morphins eingehender untersucht, wobei auf folgende Fragen näher eingegangen wurde. 1. Wie groß muß der Überschuß an NH_3 sein, um eine bestimmte Menge Morphin auszufüllen? — 2. Wie ist die Lösungsfähigkeit derjenigen Menge NH_3 auf das ausgefällte Morphin, welche die in 1. festgestellte Grenze überschreitet? — 3. Wie groß darf also im Höchstfalle für die praktische Best. der Überschuß an NH_3 sein? Die angestellten Verss. beantworteten diese Fragen wie folgt: 1. Um eine bestimmte Menge Morphin quantitativ auszufällen, muß mindestens das 1,75-fache der äquivalenten Menge NH_3 zugefügt werden. — 2. Die Lösungsfähigkeit des NH_3 , welches die in 1. festgestellte Grenze überschreitet, ist anfangs sehr gering, steigt aber schnell an, bis es ein Höchstmaß erreicht hat, und schreitet dann proportional der Menge des zugefügten NH_3 weiter. — 3. Für die praktische Best. darf das Doppelte der äquivalenten Menge NH_3 zugesetzt werden.

Verwertet man diese Ergebnisse praktisch für die Arzneibuchmethode, so ergibt sich, daß die dort vorgeschriebene NH_3 -Menge für 12% Morphin um 0,0312 g zu hoch ist. Dieser Überschuß vermag 0,0042 g = 0,105% Morphin in Lsg. zu halten. Enthält aber das Opium weniger als 12% Morphin, so nimmt der Überschuß an NH_3 wesentlich zu, und der Fehler vergrößert sich erheblich. In einem derartigen Falle müßten eigentlich, um zu genauen Resultaten zu gelangen, von neuem Unterss. mit weniger NH_3 angestellt werden. Um diese umständliche Arbeits-

weise zu umgehen, haben Vf. auf Grund der gemachten Beobachtungen die folgende, für alle Fälle der Morphinbest. anwendbare, für praktische Zwecke vollauf genügende Korrekturformel ausgearbeitet, in der m die nach der Arzneibuchmethode gefundene Morphinmenge in Grammen bedeutet. Der wirkliche Morphinwert M ergibt sich unter Berücksichtigung der Löslichkeit des Morphins im überschüssigen NH_3 zu: $M = m + \left(0,085 - 2 \cdot \frac{17,034 \cdot m}{303,18}\right) \cdot 0,3149$.

Außerdem wäre es nicht unzweckmäßig, die Arzneibuchmethode insofern abzuändern, als der zweite Zusatz von NH_3 auf 3 ccm verringert würde, entsprechend einem Optimum von 11,35—12,95% Morphin. Eine Menge von 4 ccm n. NH_3 entspräche einem Optimum von 15,12—17,23%, eine solche von 5 ccm einem Optimum von 20—21,62% Morphin. Nach dieser Abänderung wäre allerdings die obige Korrekturformel nicht mehr ohne weiteres anwendbar. (Arch. der Pharm. 255. 441—66. 30/11. [Sept.] 1917. Würzburg.)
DÜSTERBEHN.

A. Heiduschka und M. Faul, *Die Mekonsäure und ihr Verhalten bei der quantitativen Bestimmung des Morphins im Opium.* (nach der Methode des Deutschen Arzneibuches 5). Im Anschluß an die vorstehende Arbeit haben Vf. versucht, auf systematischem Wege das Verhalten der Mekonsäure bei der Morphinbest. nach dem D. A. B. 5 aufzuklären. 1. Das Ammoniumsalz der Mekonsäure. Das durch Auflösen von Mekonsäure in überschüssigem, 10%ig. NH_3 und Eindampfen der Lsg. im Vakuum bei 20—30° erhaltene Salz besitzt bei gewöhnlicher Temp. oder bei 100° getrocknet die Zus. $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das nach VALENTI durch Fällen einer absol.-alkoh. Lsg. von Mekonsäure mit einer ebensolchen Lsg. von Ammoniumacetat dargestellte Salz die Zus. $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_2$. Beide Salze bilden weiße, feinkristallinische Pulver und reagieren gegen Jodeosin u. Dimethylaminoazobenzol neutral.

2. Das Ca-Salz der Mekonsäure. Das durch Fällen einer wss. Ammoniummekonatlg. mit einer 5%ig. CaCl_2 -Lsg. dargestellte Salz, ein gelblichweißes Pulver, besitzt im Vakuum bei gewöhnlicher Temp. getrocknet die Zus. $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7\text{Ca}$, bei 110° getrocknet die Zus. $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_{15}\text{Ca}$. Bei 18° lösen sich in 1 l $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 0,0973 g Calciummekonat. Gegen Jodeosin und Dimethylaminoazobenzol reagiert das Calciummekonat neutral.

3. Quantitative Best. des Ca im ammoniakalischen Opiumauszug. 15 g Opium wurden mit 135 g W. angerieben, die Fl. nach 1 Stde. filtriert. Hierauf wurden 90 ccm des Filtrats mit 4,3 ccm n. NH_3 versetzt u. sofort wieder filtriert. In dem Filtrat wurden 0,157% Ca gefunden.

4. Aschenanalyse des Opiums. Die Opiumasche enthielt 0,186% Ca, 1,018% K, 0,072% Mg, 0,052% Fe, 1,099% SO_4 , 0,467% PO_4 , 0,752% SiO_2 und andere unl. Stoffe. Vergleicht man die Ca-Werte von 3. u. 4., so sieht man, daß durch Zufügen des ersten Teiles des NH_3 nicht, wie vielfach angenommen wird, mit dem Narkotin auch das Calciummekonat ausfällt, sondern der größte Teil des Ca, $\frac{3}{10}$ der Gesamtmenge, als l. Salz in das Filtrat übergeht.

5. Quantitative Best. der Mekonsäure im ammoniakalischen Opiumauszug. Die im ammoniakalischen Opiumauszug (vgl. oben die Best. des Ca) enthaltene Mekonsäure wurde durch 10%ig. CaCl_2 -Lsg. gefällt, der Nd. gegläht und das erhaltene CaO gewogen. Aus dem erhaltenen Mittelwert berechnete sich unter Berücksichtigung des im Filtrat gel. gebliebenen Anteiles ein Mekonsäuregehalt des Opiums von 6,06%.

6. Über die Salzbildung der Mekonsäure im Opiumauszug. Das im ammoniakalischen Opiumauszug enthaltene Ca (s. o.) reicht nicht aus, um mit der vorhandenen Mekonsäuremenge ein neutrales Calciummekonat zu bilden. Weitere

Verss. ergaben sodann, daß die Mekonsäure im Opium nicht in der Form des oben beschriebenen einfachen Calciummekonats enthalten ist, daß die Mekonsäure die Morphinbest. des D. A. B. 5 nicht beeinflußt, und daß die Mekonsäure sich allem Anschein nach im Opium in Form des bereits von E. MALLINCKRODT jr. u. E. A. DUNLOP beschriebenen Calciumammoniummekonats, $\text{CaNH}_4\text{C}_7\text{HO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, vorfindet. Letzteres Salz reagiert gegen Dimethylaminoazobenzol neutral, gegen Jodeosin aber alkalisch. In 1 l $\frac{1}{10}$ -n. NH_3 lösen sich 1,2783 g Calciumammoniummekonat.

7. Schlußfolgerungen für die Best. nach dem D. A. B. 5. Die Morphinbest. nach dem D. A. B. 5 wird durch die Mekonsäure nicht beeinflußt, denn die Mekonsäure bleibt bei den dort auftretenden Konzentrationsverhältnissen in Lsg. Allerdings ist es von besonderer Wichtigkeit, die Lsg., aus der das Morphin ausgefällt wird, nach der Krystallisation möglichst quantitativ vom ausgefallenen Morphin zu entfernen (eine Forderung, die bei richtiger Ausführung der Methode erfüllt wird), weil sonst beim nachfolgenden Trocknen die etwa noch vorhandene Mekonsäure in Form des Calciumammoniummekonats auskrystallisiert, das gegen Jodeosin basisch reagiert, so daß die nachherige Titration einen höheren Morphin-gehalt angibt als tatsächlich vorhanden ist. (Arch. der Pharm. 255. 482—96. 30/11. [Oktober.] 1917. Würzburg.)

DÜSTERBEHN.

E. Kindborg, *Zur Technik des Gonokokkennachweises*. Um auch extracelluläre Gonokokken mittels eines einfachen Verf. elektiv zu färben, benutzt Vf. ein von v. LESZCZYNSKI (Arch. f. Dermatol. 71. H. 2/3) angegebenes Verf. der Doppelfärbung mit Thionin und Pikrinsäure mit der Änderung, daß eine stärkere Thioninlösung durch Verwendung von 50%ig. A. als Lösungsmittel unter geringem Carbolzusatz benutzt wird. Sämtliche Gonokokken werden dabei sepiabraun, alle anderen Bakterien rot. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 80. 188—90. 15/11. 1917.)

SPIEGEL.

L. Michaelis, *Über kombinierte Eiweiß-Säureagglutination, insbesondere zur Unterscheidung von Coli- und Ruhrbacillen*. Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde, unterscheiden sich die Coli- und Ruhrbacillen der Typhus- und Paratyphusgruppe darin, daß sie überhaupt nicht durch S. agglutinabel sind. Setzt man jedoch der Aufschwemmung der Colibacillen eine Spur irgendeines Eiweißkörpers hinzu, so erhält man auch mit Colibacillen eine Säureagglutination, deren Optimum je nach der Menge des zugesetzten Eiweißes etwas verschieden ist. Auch die Breite, innerhalb der überhaupt die Säureagglutination eintritt, wechselt etwas nach der Eiweißmenge. Zum Unterschied von den Colibacillen verschiedenster Art, wurde bisher noch kein Ruhrstamm gefunden, der eine deutliche Säureagglutination selbst nach Eiweißzusatz gegeben hätte. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß das positive Ausfallen der Säure-Eiweißagglutination eine Gruppenreaktion der Colibacillen, der negative Ausfall derselben eine Gruppenreaktion der Ruhrbacillen ist. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 1506—7. 29/11. 1917. Berlin.)

BORINSKI.

S. Hirsch, *Über den Ausfall der Wassermannschen Reaktion bei Malaria*. Die mitgeteilten Beobachtungen sprechen dafür, daß der WASSERMANNschen Rk. für die Malaria weder eine prognostische, noch diagnostische Bedeutung zukommt. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 84. 323—24. 5/11. 1917. Aus dem K. u. K. Feldlab. Nr. 12.)

BORINSKI.

R. Wasicky, *Über Ersatz von Radix Ratanhiae durch einheimische Gerbstoffdrogen und die biologische Bewertung der adstringierenden Wirkung*. Radix Ratanhiae wird, wie diesbezügliche Unterss. ergeben haben, in bezug auf adstringierende

Wrkg. von den einheimischen Drogen, Rad. Tormentillae, Rad. Bistortae und Rad. Geranii, bei weitem übertroffen. Im allgemeinen gehen adstringierende Wrkg. und Gerbstoffgehalt parallel. Einen exakten Wertmesser der Adstriktion stellt die biologische Wertbestimmungsmethode der Gerbstoffdrogen mittels der Agglutination der roten Blutkörperchen nach KOBERT dar. Vf. empfiehlt jedoch, diese Methode dadurch zu ergänzen, daß man bei jeder Unters. eine Versuchsreihe mit Lsgg. von Acidum tannicum ausschließt. Man bezieht sich dann einfach auf die Gallusgerbsäure, auch ist es dann nicht notwendig, die Blutkörperchen vorher zu waschen. Zur Feststellung des Endtiters kann dann die „Augengrenze“ schon nach kürzerer Beobachtungsdauer verwendet werden. Zur Prüfung dienten Abkochungen von Drogen 1 : 500 und 2 Tropfen defibriniertes Placentarblut. Nach 2 Stdn. Beobachtungsdauer ließ sich bereits eine Grenze mit Sicherheit erkennen. Die Lsg. der Gallusgerbsäure besaß eine Konzentration von 0,05%. Gefunden wurden auf diese Weise bei Rad. Ratanbiae 8,3%, bei Rad. Tormentillae 18,75%, bei Rad. Bistortae 25%, bei Rad. Geranii 35% Gerbsäure. In bezug auf Färbekraft steht die alkoh. Tinktur der Rad. Ratanbiae mit 6 an erster Stelle. Ihr folgt die Tinktur der Rad. Bistortae mit 1,5, diejenige der Rad. Tormentillae u. Geranii mit je 1. Durch Zusatz eines Farbstoffes läßt sich dieser Mangel an Färbevermögen leicht ausgleichen. (Pharm. Post 50. 785—87. 17/11. 1917.) DÜSTERB.

Karl Taege, *Quantitativer Wassermann*. Während bisher bei der Feststellung des Untersuchungsergebnisses der WASSERMANNschen Rk. die Masse der ungelösten Blutkörper maßgebend war, schlägt Vf. vor, die Menge des gelösten Hämoglobins mit Hilfe des Colorimeters von AUTHENRIETH und KÖNIGSBERGER zu bestimmen. Völlige Lsg. wäre mit 100 zu bezeichnen, komplette Hemmung mit 0. (Münch. med. Wchschr. 64. 1523—24. 20/11. 1917. Freiburg i. Br.) BORINSKI.

Georg Wolff, *Über Ätiologie der Weil-Felixschen Reaktion*. Unter 78 Fällen von Fleckfieber konnten achtmal Proteusbacillen im strömenden Blut nachgewiesen werden. Der Proteus scheint zum Fleckfiebevirus in einem ähnlichen Verhältnis zu stehen wie der Bacillus supestifer zum Virus der Schweinepest. Die WEIL-FELIXsche Rk. ist demnach als der Ausdruck einer gleichzeitig mit dem Fleckfieber einhergehenden Proteusmischinfektion aufzufassen. Wie die WIDALsche Rk. beim Typhus, wird sie meist erst zu einer Zeit positiv, zu der die sie veranlassenden Bacillen im Blute schon schwerer nachweisbar sind. Die WEIL-FELIXsche Rk. bleibt noch lange nach dem Überstehen der Krankheit schwach positiv (1 : 50 bis 1 : 100). Dieser Titer besagt demnach, daß der Patient entweder im Beginn einer Fleckfiebererkrankung steht oder eine solche schon früher einmal überstanden hat. (Dtsh. med. Wochenschr. 43. 1507—9. 29/11. 1917.) BORINSKI.

H. Salomon und D. Charnass, *Über die Differentialdiagnose zwischen Ulcus, Carcinom und Perniciosa auf Grund der Urobilinogenausscheidung im Stuhle*. Während in normalen Faeces der Urobilinogengehalt konstant ist, zeigt schon die qualitative Prüfung pathologischer Faeces auffällige Unterschiede. Während bei progressiver Anämie hochgradige Vermehrung des Stuhlobilinogens zu beobachten ist, findet sich bei Magencarcinomen in vorgeschrittenem Stadium bedeutende Verminderung bis Fehlen desselben. Unter Berücksichtigung gewisser Punkte erscheint dieses Verhalten geeignet, ein differentialdiagnostisches Hilfsmittel zwischen Magencarcinom und progressiver Anämie zu bilden. Ein differentialdiagnostisches Moment zwischen vorgeschrittenem Intestinal- und Magencarcinom und einem Ulcus bildet die Beobachtung, daß Ulcera im Gegensatz zu vorgeschrittenen Magen-

Darmcarcinom entweder normale oder sogar leicht erhöhte Urobilinogenwerte zeigen. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 1556—58. 13/12. 1917. Wien.) BORINSKI.

H. Aldershoff, *Kontrolle eines Antityphusimpfstoffs*. Die von GORTER und HUINIX (Folia microbiologica 4. Heft 1; C. 1915. II. 985) empfohlene Prüfungsmethode ist nicht zuverlässig. Vergleiche der agglutinierenden und bakteriziden Fähigkeiten des Bluteserums von Menschen, die mit verschiedenen Impfstoffen behandelt waren, mit der immunisatorischen Wrkg. der gleichen Impfstoffe beim Meerschweinchen ließen kein sicheres Verhältnis erkennen. (Folia microbiologica. Nederl. Tijdschr. voor Mikrobiologie 5. Af. I. Sep. v. Vf. 10 Seiten. Dez. 1917. Utrecht. Lab. von Prof. SPRONCK u. Zentrallaboratorium des öffentlichen Gesundheitsdienstes.) SPIEGEL.

W. C. Cope und J. Barab, „Nitron“ als gravimetrisches Reagens für die Analyse von in Sprengstoffen benutzten Substanzen. Die Verwendung der Nitronmethode gewährt große Vorteile vor den bisher üblichen. Sie ist bisher benutzt worden zur direkten Best. von HNO_3 , HClO_4 , Pikrinsäure und ihren Salzen. Sie läßt sich ferner zur Fällung von Trinitrokresol und seinen Salzen und zur Analyse von Mischungen von Pikrinsäure und Dinitrophenol, das keinen Nd. gibt, verwenden. Ferner wurde sie verwendet zur Best. der bei Verseifung von Nitrocellulose mit 30%ig. NaOH und 3%ig. H_2O_2 -Lsg. quantitativ abgespaltenen HNO_3 ; es zeigte sich, daß dieses Verf. auch anwendbar ist auf Nitromannit und Nitrostärke, während bei Nitroglycerin zur Erzielung genauer Ergebnisse wiederholter Zusatz von 30%ig. H_2O_2 -Lsg. erforderlich ist. Echte Nitroverbindungen konnten auch auf diesem Wege bisher nicht quantitativ in HNO_3 übergeführt werden, doch wurden erhebliche Mengen davon erhalten. Das Reagens eignet sich ferner zur quantitativen Unterscheidung der Nitrate von Nitroverbindungen, die entweder keine Ndd. geben, oder Additionsverbindungen, deren Aussehen sie leicht vom Nitronnitrat unterscheiden läßt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 504—14. März 1917. [26/12. 1916.] Pittsburgh, Pa. Bureau of Mines. Explosives Chemical Lab.) SPIEGEL.

Technische Chemie.

K. Thumm, B. Kolkwitz und P. Schiemenz, *Bericht der Kgl. Landesanstalt für Wasserhygiene über Untersuchungen im Bereiche des Flutkanals der Unstrut in der Zeit vom 3. bis 8. Juli 1915*. Der vorliegende Bericht enthält die Ergebnisse von Unterss. an der Unstrut und an den Seitengewässern der Unstrut im Bereiche des Flutkanals. Außerdem wurden, soweit es möglich war, die Beschaffenheit der Brunnenwässer und Wasserleitungen geprüft. Schließlich werden die Ergebnisse der Unterss. an Wiesen, Feldern und Riethen mitgeteilt. Die festgestellten Befunde werden vom gesundheitlichen, fischereilichen und gewerblichen Standpunkt aus erörtert. (Mitt. K. Landesanstalt f. Wasserhygiene 1917. 2—98. [31/1. 1915.] Berlin-Dahlem.) BORINSKI.

K. Thumm, B. Kolkwitz und P. Schiemenz, IV. *Bericht der Königl. Landesanstalt für Wasserhygiene über das Schicksal der Zuckerfabrikabwässer in Wipper und Unstrut auf Grund örtlicher, in der Zeit vom 29. November bis 3. Dezember 1915 angestellten Erhebungen*. Es werden die Ergebnisse von Unterss. an der Wipper und Unstrut, sowie deren Nebengewässern mitgeteilt. Ferner wurden Brunnen und Wasserleitungen in Bereich der Unters. gezogen. Es werden vorwiegend hygienische und gewerbliche Fragen behandelt. Die vorliegenden Befunde lassen sich

dahin zusammenfassen, daß das Schicksal der Zuckerabwässer in den untersuchten Wasserläufen das übliche ist, wie es von salzarmen Vorflutern her bekannt ist. Die Selbstreinigungskraft erschien weder gesteigert, noch vermindert. Zuckerfabrikabwässer, die vorwiegend Kohlenhydrate enthalten, verhalten sich in Vorflutern bei den ermittelten Salzwerken (Wipper: Cl 1205 mg/l, MgO 586 mg/l, Härte 111,5 D. Gr.; Unstrut: Cl 762 mg/l, MgO 392 mg/l, Gesamthärte 85,5 D. Gr.) ebenso, wie wenn diese Salze nicht vorhanden gewesen wären. Die Einleitung der Abwässer aus Kalifabriken in dem ermittelten Umfange braucht mit Rücksicht auf das Schicksal der Zuckerfabrikabwässer nicht versagt zu werden. (Mitt. K. Landesanstalt f. Wasserhygiene 1917. 99—193. [26/6. 1916.] Berlin-Dahlem.) BORINSKI.

M. Marsson und B. Weldert, *Über die Abwässer der Ammoniakgewinnung aus Koksofengasen*. Es wird über Unterss. berichtet, die zur Feststellung der Natur und Zus. der bei der Ammoniakfabrikation anfallenden Abwässer angestellt wurden. Ferner wurde die Einwirkung des rohen und des mechanischen Abwassers auf die Organismen der Vorflut geprüft und Verss. zur Reinigung des Abwassers durch chemische Zuschläge oder Filter vorgenommen. Die geschilderten Unterss. wurden in der Ammoniakfabrik der Imperial-Continental-Gas-Association in Niederschöne-weide, welche ihre Abwässer in die Spree entläßt, vorgenommen. (Mitt. K. Landesanstalt f. Wasserhygiene 1917. 237—84. Dez. 1917. Berlin-Dahlem.) BORINSKI.

Otto Johannsen, *Die Anfänge des Hüttenwesens in den nordischen Ländern*. Anknüpfend an MAEDGE (Schriften für Seeverkehr und Weltwirtschaft an der Univ. Kiel, Jena 1916, Heft 25) schildert Vf. die Anfänge des Hüttenwesens in den nordischen Ländern. Die ersten Anfänge reichen bis in die alte Sagenzeit (Heldenepos Kalewala und Sage von Eigil Skalwala) hinein. Das nordische Hüttenwesen ist nach alten Urkunden deutscher Herkunft. (Stahl u. Eisen 37. 917—919. 11/10. 1917. Brebach, Saar.) GROSCHUFF.

Paul Goerens, *Beitrag zur Frage über das Gefüge riffeliger Schienen*. Vf. beschreibt zunächst ausführlich das Gefüge von Schienenstahl und teilt die metallographische Unters. zweier riffeliger und einer ohne Riffelbildung abgenutzter Schienen mit. Es konnte festgestellt werden, daß Gefügeveränderungen zu beobachten sind. Falls sie sich an zahlreichen weiteren Beispielen bestätigen, würden sie über mechanische Vorgänge bei der Riffelbildung Aufklärung geben können. Die Beobachtungen stehen nicht im Widerspruch mit der RESALSchen Theorie, daß die Riffelbildung auf Schwingungserscheinungen des rollenden Systems zurückzuführen sind. Vf. schlägt ferner einen Plan zur weiteren systematischen Unters. der Frage vor. (Stahl u. Eisen 37. 993—1001. 1/11. 1917. Essen.) GROSCHUFF.

Öskar Simmersbach, *Die Herstellung von Ferromangan im Hochofen*. Vf. erörtert die Reduktion des Mangans im Hochofen und den Kohlenverbrauch beim Erblasen von Ferromangan, legt an Hand von Beispielen aus dem praktischen Betriebe die Schlackenführung und die Möllerberechnung bei der Herst. von Ferromangan dar und bespricht Zus. und Beschaffenheit von 50—80%ig. Ferromangan. Im Gegensatz zu Roheisen, das bis 4,8% C enthält, kann 80%ig. Ferromangan über 7% C enthalten, weil Mn den Eisencarbidkristallen eine größere Stabilität verleiht, indem es die B. von Graphit verhindert. Andererseits verringert Si den Sättigungsgrad für Kohlenstoff, so daß mit steigendem Si-Gehalt der C-Gehalt wieder sinkt. Ferromangan fließt träge aus dem Hochofen, ist unmagnetisch, enthält viel Gas (1,2%). Nach dem Erkalten ist der Bruch silberweiß; warm gebrochen, oxydiert es sich und zeigt eine irisierende Schicht. 80%ig. Ferromangan

oxydiert sich schon bei gewöhnlicher Temp. in Berührung mit W. (Regen, feuchte Luft) unter Entw. eines nach KW-stoffen riechenden Gases, das außer KW-stoffen auch H_2 und N_2 enthält. Unter 52—55% Mn ist das Gefüge lamellar; darüber nadelig. (Stahl u. Eisen 37. 894—99. 4/10. 919—25. 11/10. 1917. Breslau.)

GROSCHUFF.

E. B. Biggar, Nickel. *Canadas Anteil an der Weltproduktion. Die Zukunft der Nickelraffination in Canada.* Vf. gibt eine Übersicht über die Entw. der Ni-Gewinnung in Canada und ihrer Zukunftsaussichten. (Chem. News 116. 133—34. 14/9. 1917.)

BYK.

H. Kühl, Mineralfett enthaltende „Handseifen“. Vf. berichtet über einige Mineralfett enthaltende Waschmittel. (Seifensieder-Ztg. 44. 335. 2/5. 1917.)

Karl Micksch, Cumaronharz. Angaben über die Herst. von Cumaronharz und dessen Anwendung in der Lackfabrikation. (Seifensieder-Ztg. 44. 359. 9/5. 1917.)

SCHÖNFELD.

Patente.

Kl. 81. Nr. 302194 vom 21/5. 1916. [4/12. 1917].

Friedrich Krohmer, Pforzheim-Brötzingen, und Adolf Schätzle, Pforzheim, Baden, Verfahren zur Herstellung eines zur Nachbildung von Modellen usw. geeigneten Lederersatzstoffes. Es wird ein zweckmäßig weitmaschiger Stoffstreifen mit einer breiartigen M. durchsetzt oder abgedichtet, die aus pulverisiertem Leder als Grundstoff, einem Leimklebemittel und Fettzusatz besteht, wobei der M. erforderlichenfalls noch Farbstoffe zugesetzt werden können.

Kl. 12^e. Nr. 302092 vom 16/10. 1915. [28/11. 1917].

Paul Beck, Cöln-Ehrenfeld, Verfahren zum Entfernen von Gasen aus Gasgemischen. Es wurde gefunden, daß man Gase aus Gasgemischen entfernen und gegebenenfalls gewinnen kann, wenn man das Gasgemisch mit natürlich vorkommender *Braunkohle* oder den daraus hergestellten Braunkohlenbriketts allein unter Kühlung in geeignete Berührung bringt. Die Wirksamkeit dieser natürlichen Substanz wird noch erhöht, wenn man sie so lange erhitzt, bis die Gasentw. aufgehört hat. Es ist möglich, sowohl die meisten vorkommenden sauren (schweflige S., Salzsäure), als auch alkal. Abgase, wie Ammoniak, nach erfolgter Absorption, durch Evakuieren, Erhitzen mit oder ohne gleichzeitigem Durchleiten eines differentiellen oder indifferenten Transportmediums wieder auszutreiben.

Kl. 12^g. Nr. 302093 vom 29/4. 1915. [26/11. 1917].

L. Sarason, Charlottenburg, Verfahren zur Stabilisierung von Dispersoiden. Es wurde gefunden, daß die *Nucleinsäure* sich zur Erhaltung des dispersen Zustandes, so auch für solche Dispersoide, die keine Hydrosole bilden, eignet, z. B. für feinverteilte feste oder ölige Schwebestoffe, Anreibungen oder *Emulsionen*. Es ist z. B. das *Hefeplasma* als ein vorzüglich tragendes Bindemittel wirksam.

Kl. 12ⁱ. Nr. 302117 vom 7/10. 1916. [26/11. 1917].

Bernhard Wiesmann, Hannover, Verfahren zur Herstellung von Fluorsalzen durch Glühen von Flußspat mit Alkalisulfat, insbesondere Kaliumsulfat, und Kohle,

dadurch gekennzeichnet, daß man dem Gemisch so viel elektrisch leitende Kohle über die zur Umsetzung erforderliche Menge hinaus zusetzt, daß das Gemenge elektrisch leitend wird, worauf man die Umsetzung durch elektrische Widerstandserhitzung auf die erforderliche Glühtemp. durchführt.

Kl. 12i. Nr. 302154 vom 14/3. 1916. [28/11. 1917].

North Kommandit-Gesellschaft, Hannover, Verfahren zur Herstellung von Siliciumcarbid im elektrischen Ofen. Bei höherem Druck liegt die Temp., bei der das gebildete Carbid wieder in seine Komponenten zerfällt, höher. Es wird also die Temperaturspanne zwischen B. und Zerfall, die bekanntlich bei Atmosphärendruck nur etwa 100° beträgt, vergrößert. So war es bei einem Versuche möglich, die Temp. so zu steigern, daß das Carbid schmolz, ohne sich vorher zu zersetzen. Durch den Überdruck wird ferner die Diffusion der frei werdenden Siliciumdämpfe nach dem Ofenmantel erschwert. Das Verf. ist wichtig für die Herst. von Carbiden, die, wie *Siliciumcarbid*, in der Hitze wieder leicht zerfallen, im Gegensatz zu solchen, bei denen dieses nicht eintritt, wie z. B. beim Borcarbid, das selbst durch den elektrischen Lichtbogen nicht in seine Komponenten zerlegt werden kann.

Kl. 12i. Nr. 302278 vom 21/8. 1915. [7/12. 1917].

Emil Teisler, Dobna b. Dresden, Verfahren zur Herstellung von Flußsäure aus Bisulfat und Flußspat. Setzt man dem Gemisch von Bisulfat und Flußspat feste Stoffe hinzu, welche weder durch die Schwefelsäure des Bisulfats, noch durch die entstehende Flußsäure verändert werden, so wird die Verflüssigung des Bisulfats aufgehalten, u. die Umsetzung verläuft bei genügender Durcharbeitung annähernd vollständig. Als solche Stoffe, welche die Verflüssigung aufhalten, haben sich insbesondere die wasserfreien Sulfate der Metalle u. Kohlenstoff in Form von Graphit, Retortenkohle, reinem Anthrazit oder Ruß erwiesen. Während man von den Sulfaten ziemlich große Mengen braucht, um das Schmelzen des Bisulfats und das Entmischen der Umsetzungsstoffe zu verhindern, genügt ein verhältnismäßig geringer Zusatz von Kohlenstoff, um die Umsetzung einzuleiten und zu Ende zu führen. Möglicherweise wirkt hierbei der Kohlenstoff nicht allein verdickend, sondern auch wärmeleitend, so daß die Umsetzung bei niedrigerer Temp. eintritt, als es bei Ggw. von nur schlechten Wärmeleitern der Fall ist.

Kl. 12k. Nr. 302034 vom 4/6. 1915. [24/11. 1917].

(Die Priorität der norwegischen Anmeldung vom 23/6. 1914 ist beansprucht.)

Norsk-Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Kristiania, Verfahren zur Verarbeitung verdünnter nitroser Gase auf Ammoniumnitrat bei gleichzeitiger Wiedergewinnung des zur Absorption der nitrosen Gase dienenden Alkalibicarbonats, bezw. Alkalicarbonats. Die Verarbeitung des Gases wird in einem Kreisprozeß in der Weise durchgeführt, daß das bei der Absorption der nitrosen Gase in Alkalicarbonat oder Alkalibicarbonat erhaltene Nitrit- oder Nitrit-Nitratgemisch, nachdem es in Nitrit übergeführt worden ist, mit Chlorammonium in *Ammoniumnitrat* u. Alkalichlorid umgesetzt wird, letzteres unter Kochen ausgeschieden u. das Ammoniumnitrat durch nachfolgende Abkühlung der abgezogenen Lsg. zur Krystallisation gebracht wird, worauf das ausgeschiedene Alkalichlorid mit Ammoniumcarbonat, bezw. Ammoniak und Kohlensäure in Alkalibicarbonat, bezw. Alkalicarbonat und gelöst bleibendes Ammoniumchlorid umgesetzt wird, welches letztere wiederum zur Umsetzung weiterer Mengen Nitrat Verwendung findet. Wenn man nach Entfernung des während des Kochens ausgeschiedenen Alkalichlorids der Lsg. W. zuführt, krystallisiert nur reines Ammoniumnitrat aus.

Kl. 12k. Nr. 302195 vom 7/12. 1915. [4/12. 1917].

Carl Still, Recklinghausen in Westf., *Verfahren zur Verarbeitung von Gaswasser auf verdichtetes Ammoniakwasser* mit getrennter Abscheidung von Kohlensäure und Ammoniak in mehreren aufeinanderfolgenden Destillierkolonnen, deren letzter ein Kalkmischgefäß vorgeschaltet ist. Es wird die Gesamtmenge des Rohwassers nach einer teilweisen Abscheidung seiner Kohlensäure mittels der ersten Kolonne in zwei regelbare Teilströme unterteilt, wovon der eine Teilstrom in der anschließenden zweiten Kolonne von dem Rest seiner Kohlensäure und einem Teil seines Ammoniaks befreit u. dann sofort in dem Kalkmischgefäß mit dem zweiten unbehandelt gebliebenen Teilstrom wieder vereinigt wird, worauf die Gesamtmenge des Wassers in der dritten Kolonne völlig vom Ammoniak befreit wird.

Kl. 12n. Nr. 302040 vom 19/7. 1914. [27/11. 1917].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Regenerierung von Zinnchloridlösungen*. Um Zinnchloridlösung zu regenerieren, bedient man sich der Elektrolyse und läßt den Elektrolyten über eine oder mehrere wagerecht gelagerte Elektroden strömen, während die Gegenelektroden in durch Diaphragmen abgetrennten Räumen angeordnet sind. Bei der Elektrolyse wird derart verfahren, daß die Zinnchloridlsg. als Elektrolyt allein durch den die wagerechten Elektroden enthaltenden Raum geführt wird, so daß durch die Diaphragmen, abgesehen von der nicht in Betracht kommenden Diffusion, nur eine Ionenwanderung stattfindet, und nur das abgeschiedene Gas (Chlor) aus dem Diaphragmenraum austritt.

Kl. 12n. Nr. 302155 vom 3/5. 1916. [29/11. 1917].

Georg A. Krause, München, *Verfahren zur Herstellung von sehr fein verteiltem Zinnoxid aus Stannatlaugen*. Ein Zinnoxid von außerordentlich geringem spezifischen Gewicht und deshalb sehr hoher Deckfähigkeit wird gewonnen, wenn das in bekannter Weise aus den Stannatlaugen durch Kohlensäure ausgefällte Oxyd, nach evtl. vorherigem Auswaschen, durch Düsen, rotierende Teller oder dgl. in äußerst feine Verteilung gebracht wird, um dann durch einen gegen den Nebelschwaden geeignet geführten, evtl. erwärmten Luft- oder Gasstrom ganz oder teilweise getrocknet zu werden.

Kl. 12n. Nr. 302279 vom 1/6. 1916. [7/12. 1917].

Gesellschaft für angewandte Photographie m. b. H., Freiburg, Br., *Metallabscheidungsverfahren und -vorrichtung*. Es kommt das Fällmetall in der Form rundlicher Körper, wie Kugeln oder Walzen, zur Verwendung, die durch dauerndes Bewegen und Reiben immer wieder von dem Nd. befreit und zu neuer Wirkung blank erhalten werden. Hierdurch ist ein ununterbrochenes Arbeiten mit hoher Fällgeschwindigkeit ermöglicht, u. die Fällkörper sind von dem Nd. gut trennbar, so daß sie restlos ausgeritzt werden.

Kl. 12o. Nr. 302094 vom 13/10. 1916. [26/11. 1917].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines Salzes der Fructosediphosphorsäure*. Es wurde gefunden, daß man durch Überführung der beispielsweise durch Einw. von Metaphosphorsäureestern auf Fructose erhältlichen Fructosediphosphorsäure in ihr neutrales Calciumsalz zu einem Prod. gelangt, das trotz seiner Wasserschwerlöslichkeit vom Organismus glatt resorbiert wird. Es hat sich als wertvolles Heil- und Kräftigungsmittel bei Rachitis und anderen Schwächezuständen erwiesen.

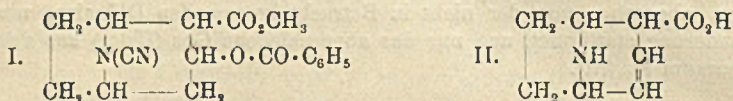
Kl. 12o. Nr. 302210 vom 12/12. 1916. [5/12. 1917].

Hugo Baner, Kolin, Böhmen, *Verfahren zur Herstellung technisch reiner Naphthensäuren*. Es wird das eventuell vorgereinigte Ausgangsmaterial mit Anilin oder Toluidin in Rührwerken vermenzt und die bei Ruhenlassen sich bildende untere Schicht einem Destillationsprozeß unterworfen, bei welchem das Lösungsmittel in die Vorlagen übergeht, und die *Naphthensäuren* in der Blase zurückbleiben. Die gewonnenen *Naphthensäuren* weisen einen Reinheitsgrad von 98—99% auf. Sie können durch Wiederholung der Operation fast völlig von Mineralöl befreit werden.

Kl. 12p. Nr. 301870 vom 12/11. 1915. [8/11. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 286743; früheres Zus.-Pat. 289273; C. 1916. I. 195.)

Chemische Werke Grenzach Akt.-Ges., Grenzach, Baden, *Verfahren zur Darstellung von am Stickstoff entmethylten Derivaten von Alkaloiden der Cocain- und Atropingruppe, ihrer Derivate und Salze*. Es wurde gefunden, daß sich auch die Alkaloide der Cocain- u. Atropingruppe bei der Einw. von Chlor- oder Bromcyan in am Stickstoff entmethylte Derivate überführen lassen. *Cocain* liefert beim Erhitzen mit *Bromcyan* und Chlf. am Rückflußkühler *Cyannorcocain* (I.), farblose Prismen (aus h. A.), F. 125°; in k. W. unl., in h. W. wl., in h. A. ll., in Ä. unl., in Chlf. ll. Bei der Verseifung mit konz. Salzsäure entsteht *Anhydro-norecgonin* (*Tropen-2-carbonsäure*) (II.), kleine, glänzende Krystalle (aus A. durch Ä.), F. 256°;



in W. ll., in A. ll., in Ä. unl. — *Anhydroecgoninäthylester* gibt beim Stehen mit *Bromcyan* u. Ä. den *Cyannoranhydroecgoninester*, ein unter Zers. sd. Öl, das beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 120° das Chlorhydrat von *Anhydro-norecgonin* liefert. — Beim Erwärmen von *Acetyltropin* (aus *Tropin* durch Kochen mit Essigsäureanhydrid) mit Chlf. und *Bromcyan* wird *Acetylcyanortropin* erhalten, Krystalle, F. 96°, in W. unl., in Ä., A. und Chlf. ll. Beim Übergießen mit konz. Salzsäure erfolgt unter Erwärmung Lsg.; zur Gewinnung von *Nortropin* wird die Lsg. in konz. Salzsäure mit W. verd. und am Rückflußkühler erhitzt.

Kl. 12p. Nr. 302156 vom 16/9. 1916. [29/11. 1917].

Albert Bernard Nachfolger Einhorn-Apotheke, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von in Wasser leicht löslichen Derivaten des Succinimidquecksilbers*, darin bestehend, daß man wss. Lsgg. von Alkalisalzen der *Monomethylarsinsäure* auf *Succinimidquecksilber* zweckmäßig in molekularen Mengen einwirken läßt, und gegebenenfalls aus den erhaltenen Lsgg. die gebildeten Doppelverb. durch Krystallisation oder Eindunsten zur Trockne, am besten im Vakuum, in fester Form abscheidet. Im Capillarröhrchen erhitzt, schm. die Krystalle oberhalb 120° unter Zers. Das Doppelsalz ist in organischen Lösungsmitteln unl.; es wird durch Mineralsäuren zersetzt.

Kl. 22b. Nr. 302138 vom 2/4. 1914. [28/11. 1917].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Farbstoffe der Triphenylmethanreihe*, darin bestehend, daß man *Tetrachlorbenzaldehyd* mit o-Oxycarbonsäuren, wie z. B. *o-Kresotinsäure*, oder Gemischen dieser SS. nach den üblichen Methoden zu Leukokörpern kondensiert und diese zu Farbstoffen oxydiert (vgl. Pat. 290209; C. 1916. I. 396). Die erhaltenen Farbstoffe übertreffen an Farbstärke u. Deckung die bisher im Handel

befindlichen analogen Farbstoffe u. zeichnen sich dadurch aus, daß sie gedecktere, dem Indigo näherliegende Töne geben und bei künstlicher Beleuchtung eher nach Grünblau als nach Violett umschlagen.

Kl. 22 g. Nr. 302158 vom 14/4. 1915. [29/11. 1917].

Franz Nathó, Hamburg, Verfahren zur Herstellung einer Imprägnierungsmasse für Leder, Gewebestoffe usw. Das Verfahren besteht darin, daß Burgunderharz, Cumaron- oder ähnliche andere Harze und tierische Fette in einem zu ermittelnden Verhältnis (je nachdem die Imprägnierungsmasse für Leder, Baumwolle, Kamelhaar, Segeltuch usw. verwendet wird) erhitzt werden. Nachdem die Mischung eine gewisse Konsistenz und eine bestimmte Temp. erreicht hat, wird sie durch Zusatz von pulverisiertem Schwefel vulkanisiert, dann auf 30—40° abgekühlt und mit flüchtigen Lösungsmitteln, wie Bzl., Tetrachlorkohlenstoff, verdünnt.

Kl. 23 c. Nr. 302188 vom 30/5. 1915. [5/12. 1917].

Kirchbachsche Werke, Coswig, Sachsen, Schmiermittlersatz, bestehend aus einem Gemisch von Graphit, Talkum oder anderen Mineralien mit Sulfitlauge.

Kl. 26 b. Nr. 302122 vom 12/10. 1916. [29/11. 1917].

(Die Priorität der schwedischen Anmeldung vom 25/11. 1915 ist beansprucht.)

Aktiebolaget Lux, Lilla Essingen b. Stockholm, Schweden, Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Acetylen in Spiritus. Die Herstellung geschieht in solcher Weise, daß das Carbid mit wasserhaltigem Spiritus in Berührung gebracht wird, wobei der Spiritus eine solche Konzentration besitzt, daß nach der Wegnahme des W. durch die Rk. der zurückbleibende Spiritus zur Verwendung als Brennstoff für Kraftmaschinen o. dgl. genügend konzentriert ist. Das Carbid wird in einem Beutel aus dichtem Stoff oder einer anderen Hülle eingeschlossen, welche in den Spiritus hineingeführt wird. Der Spiritus dringt dabei in die Hülle hinein, die er in einem gewissen Grade für das Gas undurchdringlich macht.

Kl. 29 b. Nr. 301085 vom 28/12. 1915. [5/10. 1917].

(Die Priorität der Anm. in Belgien vom 15/4. 1914 ist beansprucht.)

Vereinigte Cöln-Rottweiler Pulverfabriken, Berlin, Verfahren zur Gewinnung der in den Blättern der Palmen, in Hanf, Flachs, Jute, Sisal, Ramie u. a. enthaltenen Zellstoffasern. Das Verf. besteht darin, daß die in den genannten Fasern und Blättern enthaltenen Farbstoffschüppchen durch Wärme, Druck und Feuchtigkeit, in Verb. mit geeigneten Chemikalien, wie z. B. Palmitinsäure und Soda, oder Stearinsäure u. Soda, Oxalsäure u. Chlorcalcium, vor der Freilegung der Faser von der Zellstoffaser abgespalten werden.

Kl. 29 b. Nr. 301557 vom 16/2. 1917. [27/10. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 301085; s. vorst. Ref.)

Vereinigte Cöln-Rottweiler Pulverfabriken, Berlin, Verfahren zur Gewinnung der in den Blättern der Palmen, in Hanf, Flachs, Jute, Sisal, Ramie u. a. enthaltenen Zellstoffasern, dadurch gekennzeichnet, daß den Lagg. außer Palmitinsäure, Stearinsäure, Soda, Oxalsäure u. Chlorcalcium noch Chlorkalk u. schwefel-saures Natrium zugesetzt werden.

Kl. 39 b. Nr. 301958 vom 14/12. 1916. [16/11. 1917].

Harburger chemische Werke Schön & Co. und Werner Daitz, Harburg a. E., Verfahren zur Herstellung eines Radiermittels, darin bestehend, daß man Stärke

durch Zusatz von Chlormagnesiumlauge, Chlorcalciumlauge oder Chlorzinklauge in bekannter Weise aufschließt und nach Zusatz von Holzschliff zu einem Teig verknetet.

Kl. 40c. Nr. 301959 vom 30/12. 1915. [20/11. 1917].

(Die Priorität der schwedischen Anmeldung vom 31/5. 1915 ist beansprucht.)

Edward Salomon Berglund, Trollhättan, Schweden, *Verfahren zur Gewinnung von Zink in einem elektrischen Schmelzofen*, dessen Zinkdämpfe in einer zweistufigen Kondensationsvorrichtung verdichtet werden, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe nur Zinkpulver gebildet wird, das, ohne in Berührung mit Luft zu kommen, als solches in den Reduktionsofen zurückgeführt wird.

Kl. 48a. Nr. 301886 vom 14/2. 1917. [8/11. 1917].

Franz Fürstenhaupt, Gotschdorf, Schles., *Verfahren zum Schärfen von Feilen auf chemischen Wege* mittels eines Ätzbades aus W., Schwefel- und Salpetersäure, dadurch gekennzeichnet, daß dem Bade neutrale Salze, zusammen mit Chloriden, nämlich Kochsalz, wolframsaures Natrium, Eisenchlorid und Kupfervitriol zugesetzt werden.

Kl. 53e. Nr. 301966 vom 5/9. 1915. [22/11. 1917].

Hermann Laessig, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Entkeimung von Milch und anderen eiweißhaltigen Flüssigkeiten*, dadurch gekennzeichnet, daß die Fl. über annähernd auf Eiweißgerinnungstemp. beheizte Rieselflächen geleitet und dadurch annähernd auf die für die Sterilisierung gewünschte Temp. erhitzt wird, während die für die völlige Erreichung der zur raschen Keimabtötung erforderlichen Temp. nötige Restwärmemenge durch Bestrahlung der Oberfläche der rieselnden Fl. geliefert wird.

Kl. 53c. Nr. 301967 vom 17/6. 1916. [17/11. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 280446; C. 1915. I. 107.)

Deutsches Nahrungsmittelwerk Eichloff, G. m. b. H., Greifswald, *Verfahren zur Herstellung einer Speisewürze aus Magermilch*. Es hat sich herausgestellt, daß während der Vergärung des Milchzuckers und der gleichzeitigen Peptonisierung der Eiweißstoffe eine derartig starke Säurebildung eintritt, daß die nach der Abtötung der Fermente durch Erhitzen bei der Gärung entstandenen SS. abgestumpft werden müssen. Verss. haben ergeben, daß bei der Verarbeitung kondensierter Magermilch die Säurebildung viel geringer ist als bei der Verarbeitung gewöhnlicher Milch.

Kl. 75c. Nr. 301971 vom 6/6. 1917. [16/11. 1917].

Albert Wolf, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Spritzmetallüberzügen aus Eisen oder einem anderen magnetischen Metall*, dadurch gekennzeichnet, daß der zu überziehende Körper während des Arbeitsvorganges magnetisch gemacht wird.

Kl. 80b. Nr. 301932 vom 17/3. 1915. [13/11. 1917].

Maschinenfabrik Petry & Hecking, G. m. b. H., Dortmund, *Verfahren zum Erbbrennen von langsam bindendem Stuckgips*. Dem Verf. liegen die Tatsachen zugrunde, daß nur dann lediglich Halbhydrat erhalten wird, wenn die Stück-, bezw. Korngröße des zu brennenden Gipses gleichmäßig ist, und daß der einmal bei höherer Temp. eingeleitete Brennvorgang auch bei niedrigeren Temp. gut fortschreitet, so daß die Gefahr der B. von totgebranntem Gips sehr vermindert wird.

Klasse:

- 22 b, 3. Sch. 50719. Anthracenderivate, Verfahren zur Darstellung eines —. Dr. Roland Scholl, Dresden. 10/11. 1916.
- 29 b, 3. G. 45749. Kupferoxydammoniakzelluloselösung., Verfahren zur Herstellung haltbarer spinbarer — unter Mitverwendung von Zuckerarten für Kunstfäden o. dergl. Glanzfäden-Akt.-Ges. Pötersdorf i. Riesaengeb. 12/10. 1917.
- 42 b, 19. N. 17050. Mikrometer. Joan Nicolescu, Langen b. Darmstadt. 28/11. 1917.
- 49 f, 11. H. 70731. Weichlot. Höyler & Dieckhaus, Papenburg. 10/8. 1916.
- 80 c, 5. K. 64125. Kanalmykelfoten für keramische Erzeugnisse o. dgl. Alois Krautzberger, Wlstritz b. Tepitz, Böhmen. 16/5. 1917.
24. Januar 1916.
- 121, 16. T. 21383. Superoxyde, Verfahren zur Herstellung spaltbarer —. Wilhelm Truupp, Mannheim. 19/5. 1917.
- 121, 30. C. 26596. Saure Natriumpyrophosphate, Verfahren zur Herstellung von — für Backzwecke. Chemische Fabrik Budenheim Ludwig Utz m. b. H., Mainz. 12/2. 1917.
- 121, 38. T. 21360. Titansäure, Verfahren zur Fällung von — aus konzentrierten Lösungen. Titan Co. A./S., Christiania, Norwegen. 6/10. 1916.

Klasse:

- 12 m, 3. E. 22311. Dolomitischer Kalkstein, Verfahren zur Verarbeitung — auf gefällten kohlen-sauren Kalk und gefällte kohlen-saure Magnesit. Dr. Werner Esch, Hamburg. 30/4. 1917.
- 12 m, 9. S. 42056. Thorium, Verfahren zur Trennung des — von den anderen Edelerdmetallen. Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg. 23/4. 1914.
- 23 a, 13. B. 82262. Gerbstoff, Verfahren zur Gewinnung eines hochwertigen — aus Fichtenrinde. Ludwig Bruhl und Dr. Richard Silberberger, Klattau, Böhmen. 21/8. 16.
- 33 b, 2. St. 20593. Imprägnieren, Verfahren zum — von Telegraphenstangen, Holzmasten o. dgl.; Zus. z. Anm. St. 20545. Reinhold Stuedtner, Ober-Obersdorf, Sa. 10/9. 15.
- 38 b, 2. St. 20794. Imprägnieren, Vorrichtung zum — von Holz, Holzmasten, Telegraphenstangen usw.; Zus. z. Anm. St. 20593. Reinhold Stuedtner, Ober-Obersdorf, Sa. 21. 2. 16.
- 40 b, 1. B. 84234. Metalle und Legierungen, Einschmelzen von fein verteilten — nebst Vorrichtung hierzu. Israel I. Bronn u. Rombacher Hüttenwerke A.-G., Rombach/Lothr. 20/7. 1917.
- 55 f, 11. B. 85047. Pappe, Verfahren zum Fett- und Wasserdichtmachen von —. Fa. L. Buchbinder, Wien. 1/12. 17.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserm Verlage erschien:

Die Lebensvorgänge in Pflanzen und Tieren.

Versuch einer Lösung der physiologischen Grundfragen

von

Dr. Julius Fischer,

Ingenieur.

Mit 13 in den Text gedruckten Figuren.

Preis 3 Mark.

Die Arbeit fußt auf dem Gedanken, daß die Energieumwandlungen in den Organismen den Grundgesetzen der Thermodynamik unterzuordnen sein müssen.

Der erste Teil bringt eine ausführliche Theorie der vegetativen Assimilation, die auf thermochemische Kreisprozesse im Protoplasma zurückgeführt wird. Wesentlich ist bei diesen der Temperaturunterschied zwischen den von den Sonnenstrahlen erwärmten Chlorophyllkörnern und der Zellwandung, die von außen gekühlt wird. Die Wasserförderung im Pflanzenkörper wird gleichfalls auf thermochemische Umsetzungen im Plasma der Zellen zurückgeführt.

Der zweite Teil behandelt die Lebensvorgänge im tierischen Körper. In eine gänzlich neue Beleuchtung treten hier die Nerven. Ihr mechanischer und chemischer Aufbau macht es wahrscheinlich, daß sie die Funktion haben, Wärme in elektrische Energie umzuwandeln. In den Drüsen wird hiernach chemische Energie aus elektrischer Energie gewonnen, die ihnen von den Nerven zugeführt wird. Die Muskeln erscheinen als Stromverbraucher, die elektrische Energie in mechanische Arbeit umzuwandeln. Der histologische Aufbau der Muskelfaser läßt alle Eigenschaften eines Elektromotors erkennen. Es wird auch ein Modell angegeben, an dem sich die Tätigkeit der Muskelfaser künstlich reproduzieren läßt.

Im Zusammenhang mit den physiologischen Untersuchungen wird eine Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen entwickelt, vermöge deren die Joulesche Wärme der Peltiereffekt, der Thomsonsche Effekt, die Elektrizitätsleitung und die Wärmeleitung auf dieselben Grundvorgänge zurückgeführt werden.

Früher erschienen:

Dr. Julius Fischer, Die organische Natur im Lichte der Wärmelehre. 2. Auflage. 1906. 20 Seiten, Groß-Oktav . . . M. 1.—.

In dieser, viele neue Gedanken enthaltenden Studie wird ausgeführt, daß die organischen (also Tiere und Pflanzen) und die technischen Wärmemotoren nach denselben Grundprinzipien arbeiten. Es wird ein reicher Stoff zum Nachdenken geboten und bei der Schilderung der Organismen als Wärmekraftmaschinen ein ausgedehntes Material verwertet, so daß die Schrift eine sehr interessante Lektüre bildet.

„Kosmos“, Handweiser für Naturfreunde. Bd. IV. 1907. Heft 2.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

Von uns ist zu beziehen:

Carl Wilhelm Scheele.

Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen.

Herausgegeben von

A. E. Nordenskiöld.

48 und 491 Seiten groß 8° mit 1 Lichtdrucktafel (Standbild von Scheele)
und 6 Facsimileblättern. 1898.

== Preis 24 Mark. ==

Inhalt: Vorwort. Lebensbeschreibung. Verzeichnis der gedruckten Arbeiten. Die wichtigsten Biographien. Briefe an Retzius, Gahn, Bergius, Bergman, Hjelm, Hising und Lavoisier. Aufzeichnungen von J. P. Gahn über Scheele's Experimente und Ansichten. Ungedruckte, unter Gahn's Papieren gefundene Abhandlungen von Scheele. Laboratoriumsaufzeichnungen von Scheele.

Stärke-Ersatz.

Vorschrift zur Herstellung eines wirklich guten Stärke-Ersatzes aus beschlagnahmefreien Rohstoffen gegen gute Bezahlung, event. Anteil am Gewinn gesucht. Offerten unter K. E. 26 an Annoncen-Expedition G. Schlochauer, Berlin W. 8, Jägerstrasse 70. (927)

Eichenrindenpulver

in größeren Posten laufend abzugeben.

Karl Thain, Hofheim, Ufr.

Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6, Karlstr. 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente
von W. Preyer.

104 S. gross-8, mit 1 lithogr. Tafel. 4 Mk.

Verlag von R. Friedländer & Sohn, Berlin NW 6.

In unserem Verlag erschien 1891:

Biographisch-literarisches Handwörterbuch der wissenschaftlich bedeutenden Chemiker

herausgegeben von

Dr. Carl Schaedler.

→ Preis gebunden in Leinwand 3 M. 60 Pf. ←

Spedition, Kommission, Lagerung, Assekuranz, Internationale Transporte, Zollabfertigung, Verteilung von Wagenladungen, Möbeltransport.

==== Eigener grosser Fuhrpark. ==== (926)

ERICH JACOBY, Berlin-Schöneberg,
Hauptstrasse 103.

Nollendorf, 2942-2943.