

Apparate.

Herm. Holtkamp, *Ein neuer Meßzylinder*. Bei der Bewertung von Benzolen und anderen nach Siedegrenzen gehandelten Fll. bestimmt man die überdestillierenden Mengen gewöhnlich mit 100 ccm-Meßzylindern. Zur Erhöhung der Genauigkeit konstruierte Vf. Meßzylinder, die an den eine genaue Ablesung erfordernden Stellen derart verjüngt sind, daß eine Einteilung in $\frac{1}{5}$ ccm möglich wird, z. B. im unteren Teil zur Best. der Siedegrenzen der zuerst übergehenden Anteile, im oberen Teil für sogen. 90er Benzol. Abbildung im Original. Ausführung durch C. GERHARDT, Bonn. (Chem.-Ztg. 35. 1131. 10/10.) HÖHN.

Georg Preuß, *Gasentwicklungsapparat*. Der Tubus des im Original abgebildeten, in der Form dem KIPPschen App. gleichenden Apparats ist mit einer eingeschlifften Gaswaschflasche versehen; im Inneren befindet sich unten am Tubus eine Längsnute, die bei Drehung der Waschflasche Öffnen oder Schließen bewirkt. Eine Stahlklemme verhindert das Herausdrücken der Waschflaschen durch Gasüberdruck. Gesetzlich geschützt. Hergestellt mit 1 oder 2 Tuben durch die Fabrik chemischer Apparate STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf. (Chem.-Ztg. 35. 1131. 10/10.) HÖHN.

K. Urban, *Bürette zur raschen Überprüfung von Meßkolben*. Die Bürette faßt 100 ccm; sie ist am oberen Teile kugelförmig erweitert und endigt dort in eine Capillare; der geteilte Raum faßt 1 ccm; die Länge eines 0,01 ccm entsprechenden Teiles beträgt etwa 2 mm. Der 100 ccm entsprechende Teilstrich befindet sich in der Mitte der Teilung. Unter dem tiefsten Teilstriche ist ein Seitenröhrchen angeschmolzen, das mit einem Gefäße in Verbindung steht, aus dem die Füllung der Bürette geschieht. Hierbei fließt der Überschuß des W. aus der Capillare aus. Die untere Öffnung ist derart gewählt, daß innerhalb $1-1\frac{1}{2}$ Minuten 50 ccm W. ausfließen. Zur Prüfung von 200 ccm-Kolben wird die Bürette mit zwei, je etwa 100 ccm fassenden, übereinander liegenden Kugeln versehen, die mittels einer Marke tragenden Capillare verbunden sind. Die Bürette, die an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung eingehend beschrieben wird, ist zu beziehen von der Firma AL. KREIDL, Prag. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 36. 17-23. Oktober. Peček.) RÜHLE.

Oscar Hagemann, *Das Respirationscalorimeter in Bonn und einige Untersuchungen mit demselben bei zwei Rindern und einem Pferde*. Vf. beschreibt das nach dem Prinzip von ATWATER und ROSA ausgeführte, für Stoffwechselversuche mit großen Haustieren bestimmte Calorimeter. Die Verss. mit 2 Ochsen u. einem Pferd zeigten, daß das Calorimeter auch bei längeren Versuchsperioden brauchbar ist. — Die Verss. an dem Pferd mit verschiedenen Heusorten ergaben, daß für die Beurteilung des Nähreffektes von Heu die botanische Analyse weiter führt als die chemische. Eine Unters. des Nähreffektes von Heu aus reinen Gräsern erscheint daher sehr wünschenswert. Nach den Verss. des Vfs. zeigt die Verdauungskraft

des Pferdes gegenüber verschiedenen Heuarten, d. h. gegenüber verschiedenen getrockneten Pflanzen eine große Verschiedenheit. Für Einzelheiten muß auf das Original der umfangreichen Arbeit verwiesen werden. (Landw. Jahrb. 41. Ergänzungsband I. 1—438. [12/8].) KEMPE.

I. L. Carl Eckelt, *Äther-Apparatur und vagabundierende elektrische Ströme*. In einer Ätherfabrik wurde jedesmal, nachdem der Betrieb aufgenommen war, nach 36-stdg. Arbeiten eine Zerstörung der Heizschlangen und Tauchrohre in der Rohätherapp. beobachtet. Ursache waren vagabundierende Ströme im Boden; der Rohätherapp. besteht aus Fe und Pb, die Füllung ist H_2SO_4 (Ätherschwefelsäure), gibt also ein galvanisches Element ab. Der Übelstand wurde dadurch behoben, daß man sämtlichen Apparaten an allen Ein- und Ausgängen je eine angelötete Anode gab u. sämtliche Anoden durch Kupferdrähte in eine gemeinsame Leitung führte, die in eine Metallplatte bis in den Grundwasserspiegel endigte. — In einem anderen Fall verursachten vagabundierende Ströme durch Funkenbildung die Explosion eines Druckgefäßes zum Lösen von Nitrocellulose in A.-Ä. (Chem.-Ztg. 35. 1131. 10/10. Berlin.) HÖHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

H. E. Armstrong, T. M. Lowry, Sydney Young, C. H. Desch, J. J. Dobbie, M. O. Forster und A. Lapworth, *Dynamische Isomerie*. (Mitgeteilt von T. M. Lowry.) Die Unterscheidung zwischen Verbb. mit *allgemeiner und spezifischer Absorption*, von denen jene auf eine unveränderliche Konstitution, diese aber auf *dynamische Isomerie* hinweisen soll, läßt sich nicht aufrecht erhalten, denn mit Hilfe der *anormalen Dispersion der magnetischen Rotation* lassen sich im Spektrum zahlreicher gesättigter Verbb. weit im Ultraviolett liegende, durch die allgemeine Absorption verdeckte Absorptionsstreifen (LOWRY, SOUTHGATE, Journ. Chem. Soc. London 97. 905; C. 1910. II. 308) nachweisen. Der Einfluß ungesättigter Gruppen auf die Absorption besteht in einer Verschiebung der spezifischen Absorption zum sichtbaren Teil des Spektrums hin. (Chem. News 104. 140—41. 22/9.) FRANZ.

A. Hantzsch, *Über den Zustand von Substanzen in Lösungen von absoluter Schwefelsäure*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 68. 204; C. 1910. I. 983.) Der Vf. wendet sich gegen die von ODDO und SCANDOLA an seinen Arbeiten geübte Kritik (vgl. Gazz. chim. ital. 40. II. 163; C. 1910. II. 1581). Die *Mol.-Gew.* der in absol. Schwefelsäure gelösten Substanzen betragen nicht, wie ODDO behauptet, annähernd die Hälfte der theoretischen, sondern liegen zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{3}$. Die von ODDO erhaltenen Werte sind aus folgenden Gründen zu klein: Die zu ihrer Berechnung benutzte Konstante ist in Wirklichkeit größer; die Verss. wurden in konz. Lsg. ausgeführt; die verwendete Schwefelsäure enthielt W.; verschiedenen Berechnungen liegen Fehler zugrunde; auch experimentelle Irrtümer lassen sich bei vielen Verss. feststellen. Verschiedene von ODDO gemachte Beanstandungen HANTZSCHER Versuchsergebnisse werden als ungerechtfertigt zurückgewiesen. Die Behauptung von ODDO, daß die *Ester der Fettsäuren* teilweise in Schwefelsäure gespalten seien, ist nicht richtig; es findet vollständige Dissoziation statt. (Gazz. chim. ital. 41. I. 645—66. 30/8. [15/5].) BUGGE.

Paul Drapier, *Untersuchungen über die Viscosität binärer Flüssigkeitsgemische in der Nähe ihrer kritischen Lösungstemperatur*. Nach ausführlicher Schilderung der Apparatur gibt Vf. die mit *Hexamethylen, Anilin, Hexan* und *Nitrobenzol*, sowie

die mit den Gemischen Nitrobenzol und Hexan, Anilin und Hexamethylen gefundenen Resultate an, die in Tabellen und Kurven dargelegt werden. Die Interpretation der Resultate ist hypothetisch. Entweder ist die Viscosität eine charakteristische Eigenschaft der Gemische, die dann als definierte Systeme mit eigenen neuen Eigenschaften zu gelten haben, oder man nimmt an, daß in der Nähe der Entmischungstemp. sich ein besonderer Zustand ausbildet, der die Homogenität der Mischung stört und die Viscosität stark beeinflußt, ohne die mechanischen, optischen und andere Eigenschaften der Mischung zu ändern. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 621—40. [5/8.].) LÖB.

P. Gruner, *Die modernen Anschauungen über die Natur der Elektrizität*. Vortrag, gehalten auf der 2. Hauptversammlung der Schweizer Gesellschaft für Naturwissenschaften in Solothurn, am 2. August 1911. Der Vf. bespricht die *Elektronentheorie* von LORENTZ, die zu ungunsten der Ätherhypothese sprechenden Resultate der Unterss. von MICHELSON und MORLEY und das von EINSTEIN formulierte *Relativitätsprinzip*. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 32. 185—89. 15/9.) BUGGE.

F. Haber und G. Just, *Über die Aussendung von Elektronenstrahlen bei chemischen Reaktionen*. Zur weiteren Unters. der bereits früher festgestellten Elektronenstrahlung bei chemischen Rkk. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 275; C. 1910. I. 1821) wurde folgende Versuchsanordnung benutzt. In ein völlig evakuiertes Glasgefäß tritt durch eine Silbercapillare ein regelmäßiger Tropfenstrom einer fl. Kalium-Natrium-Legierung. Gegenüber der Capillaröffnung befindet sich eine Silberplatte, die mit dem Elektrometer verbunden ist. Das Reaktionsgefäß enthält außer den zur Pumpe etc. führenden Röhren ein seitliches, durch fl. Luft gekühltes Ansatzrohr, in welchem sich in einem Glaskügelchen eingeschlossen Phosgen befindet. Nach völliger Evakuierung wird dieses Kügelchen durch einen Magnet zertrümmert. Der äußerst verdünnte Phosgendampf — sein Druck ist geringer als der Dampfdruck des Phosgens bei der Temp. der fl. Luft — reagiert mit der Kalium-Natrium-Legierung, deren Oberfläche ständig erneuert wird; gleichzeitig wird eine negative Aufladung des Elektrometers beobachtet. Diese wird vergrößert, wenn an die Legierung ein beschleunigendes negatives Potential bis zu 4 Volt gelegt wird, und sie wird verringert, bezw. aufgehoben, wenn die Capillare positiv geladen wird. Wird kein Potential angelegt, so nimmt die Reaktionsstelle von selbst eine positive Ladung von rund einem Volt an. Durch Einschaltung eines magnetischen Feldes wird der zur Platte gehende negative Strom verringert. Aus dem Betrage der magnetischen Ablenkung der Strahlen wird berechnet, daß die Elektrizitätsträger freie negative Elektronen sind.

Der Ersatz des Phosgens durch Brom liefert ebenfalls Elektronenstrahlen, der Ersatz der Kalium-Natrium-Legierung dagegen durch verdünnte Amalgame des Caesiums, Kaliums und Lithiums erzeugt zwar eine ebenfalls negative unipolare Strahlung, aber nicht von Elektronen, sondern von Ionen. Alle diese Reaktions-effekte treten auch bei Ausschließung jeglicher Lichtwirkung auf. Die experimentellen Ergebnisse werden eingehend theoretisch erörtert. (Ann. der Physik [4] 36. 308—49. 13/10. [17/7.]; Chem.-Ztg. 35. 1073—76. 30/9; Naturw. Rundsch. 26. 545—48. 26/10. 557—60. 2/11. Karlsruhe. Inst. f. Phys. Chemie u. Elektrochemie. Techn. Hochschule.) SACKUR.

J. W. Nicholson, *Über die Zahl der Elektronen, die an der Leitung der Metalle teilnehmen*. Ausgehend von der zuerst von DRUDE entwickelten Elektronentheorie der Elektrizitätsleitung versucht der Vf. zwischen den verschiedenen bisher vorgeschlagenen Formeln für die optischen Konstanten zu ent-

scheiden. In bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Experimentes lassen sich die optischen Konstanten unter Zugrundelegung des MAXWELLSchen Gesetzes der Geschwindigkeitsverteilung berechnen. Bezüglich der Zahl der freien Elektronen, die in den Atomen der Metalle bei gewöhnlicher Temp. anzunehmen sind, lassen sich Schlüsse ziehen, die den optischen Eigenschaften der Metalle genügend Rechnung tragen. Für das *Magnesiumatom* z. B. ergibt sich die Zahl der freien Elektronen genau = 3. Wahrscheinlich enthält das Molekül des festen Magnesiums 7 Atome. (Philos. Magazine [6] 22. 245—66. August.) BUGGE.

A. Becker, *Über die Elektrizitätsträger in Gasen.* Die vorliegende Unters. beschäftigt sich mit den großen, langsam wandernden *Gasionen*, die in leitenden Gasen bisher meist gefunden wurden, und mit der Frage, ob diese Nebelkerne bloß unter gewissen Umständen, z. B. bei Ggw. gewisser Dämpfe, entstehen, oder stets als Wrkg. der ionisierenden Bestrahlung aufzufassen sind. (Vgl. LENARD und RAMSAUER, Heidelb. Akad. 1910. 28., 31. und 32. Abhandlung.) Zu diesem Zwecke wurde zunächst die *Ionisation reiner Gase durch Röntgenstrahlen* untersucht und festgestellt, daß hierbei in staubfrei filtrierten Gasen immer nur kleine, schnell wandernde Elektrizitätsträger entstehen, selbst bei Ggw. von Wasserdampf und anderen Dämpfen. Dadurch wird es äußerst wahrscheinlich gemacht, daß die Entstehung größerer Komplexe in Gasen, die von ultraviolettem Licht oder Kathodenstrahlen getroffen werden, auf eine chemische Wrkg. des Lichtes auf die Gase zurückzuführen ist.

Aus diesem Grunde wurde die *Entstehung der Nebelkerne* systematisch untersucht, und zwar in der Weise, daß kleinen Elektrizitätsträgern durch Hinzuführung des mit Nebelkernen beladenen Gases Gelegenheit zur Anlagerung gegeben wurde und danach Anzahl und Beweglichkeit der großen Ionen bestimmt wurde. Hierbei ergab sich, daß die Nebelkerne auch dann noch nachweisbar sind, wenn das ultraviolett belichtete Gas durch dichte Wattefilter hindurchgeleitet war. Mithin ist die Kernbildung nicht notwendig an den Ort der Bestrahlung geknüpft, sondern sie ist die Folge einer Rk. zwischen einem gasartigen, durch das Licht erzeugten Prod. mit einem anderen Bestandteil des Gases. Wahrscheinlich beruht die Erzeugung der Kerne auf der primären B. von Ozon im Licht u. der nachfolgenden Oxydation eines leicht kondensierbaren Dampfes, da nach starker Abkühlung des Gasgemisches die Kernbildung aufhört.

Diese Hypothese wurde geprüft u. bestätigt, denn es gelang, durch Zusammenbringung von *Ozon* beliebiger Herkunft mit bestimmten Dampfspuren unter Zuhilfenahme einer Quelle kleiner Elektrizitätsträger langsam wandernde Ionen herzustellen, deren Größe von der Konzentration sowohl des Ozons wie der mit ihm reagierenden Dämpfe abhängig waren. Die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes ist sogar durch die Feststellung eines zeitlich fortschreitenden Wachstums der Nebelkerne direkt verfolgbar.

Auch bei der Ionisation durch Kathodenstrahlen ist die Ggw. langsam wandernder Träger auf die B. unelektrischer Nebelkerne zurückzuführen; in kalten gereinigten und auch schon in wenig dampfhaltigen Gasen entstehen im wesentlichen nur kleine Ionen. Die Nebelkernbildung rührt von der Wrkg. des die Kathodenstrahlen stets begleitenden ultravioletten Lichtes her. Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. (Ann. der Physik [4] 36. 209—80. 13/10. 4/7. Heidelberg. Radiologisches Inst. d. Univ.) SACKUR.

Lynde P. Wheeler, *Eine experimentelle Untersuchung über die Reflexion des Lichtes an gewissen Metall-Flüssigkeitsoberflächen.* (Philos. Magazine [6] 22. 229 bis 245. — C. 1911. II. 1302.) BUGGE.

J. W. Nicholson, *Notiz über die optischen Eigenschaften geschmolzener Metalle*. Es ist anzunehmen, daß Messungen optischer Konstanten von Metallen im geschmolzenen Zustand Aufklärungen über Änderungen des Zustandes der Molekülaggregate während des Schmelzens geben können. Der Vf. kommt, unter Berücksichtigung der für das Zinn vorliegenden Unterss., zu dem Ergebnis, daß bei diesem Metall eine einfache Dissoziation der Atomaggregate beim Schmelzen stattfindet. (Philos. Magazine [6] 22. 266—68. August.) BUGGE.

Edm. Van Aubel, *Über das Hallphänomen und den thermomagnetischen Transversaleffekt im Graphit*. (Vgl. S. 1197.) Der Vf. bestimmte mit dem 12,4 cm langen Graphitstück, das ihm zur Ermittlung des Halleffektes gedient hatte, die thermoelektrische Kraft. Diese ergab sich für ein Element Graphit — elektrolytisches Kupfer zu 17,8 Mikrovolt pro Grad zwischen 57,6 u. 21,0°; sie erreichte 18,4 Mikrovolt pro Grad zwischen 98,55 und 20,9°. — Ferner wurde die aus der Einw. eines Magnetfeldes auf einen normal zu den Kraftlinien des Feldes gerichteten Wärmestrom resultierende Potentialdifferenz untersucht. Die Messungen erstreckten sich auf ein Stück reines Antimon und auf den oben erwähnten Graphit. Der Wärmestrom wurde dadurch erzeugt, daß die kleinere Seite der rechteckigen Platte auf einer konstanten Temp. von 58,5°, die andere auf 20,7° gehalten wurde. Beim Übergang von der einen Magnetisierungsrichtung des Elektromagnets zur entgegengesetzten drehte sich der Spiegel des Galvanometers in dem Falle des Antimons um einen Winkel, der 38,3 Teilstrichen der Skala entsprach. Unter denselben Bedingungen erhielt man bei Anwendung des Graphits 101,5 Teilstriche. Diese Ablenkungen des Galvanometerspiegels sind den doppelten Intensitäten des transversalen thermomagnetischen Effektes proportional. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 568—69. [18/9.*]) BUGGE.

E. W. B. Gill, *Die Intensität des von einer elektrischen Entladung bei niederen Drucken emittierten ultravioletten Lichtes*. Die Unters. der Verteilung der Intensität von ultravioletten Strahlen längs des Elektrodenabstandes der Entladungsröhre ergab systematische Veränderungen mit wechselndem Druck. Bei einem Druck von 1,31 mm z. B. kommt der größte Teil des Lichtes von einer Stelle in der Nähe der Anode; der aus der Mitte der Entladungsstrecke stammende Betrag der Lichtemission ist unbedeutend, ebenso wie auch die von einem kleinen Maximum in der Nähe der Kathode herrührende Lichtemission. Ein ähnliches Gepräge zeigt die Verteilungskurve für etwas niedrigere Drucke (1,10—0,85 mm). Nach dem Überschreiten des Minimumpotentials von ca. 560 Volt ändert sich bei einem Druck von 0,52 mm die Intensitätsverteilung in der Weise, daß die Emission des Anodenmaximums geringer, die des Kathodenmaximums und der Mitte stärker wird. Bei einem Druck von 0,29 mm (820 Volt) verschwindet das Anodenmaximum fast ganz, die Emission der Mitte wird ebenso bedeutend, und das größte Maximum liegt in der Nähe der Kathode. (Philos. Magazine [6] 22. 412—18. Sept. Oxford. Merton Coll.) BUGGE.

Charles A. Sadler, *Die Umwandlung der Energie homogener Röntgenstrahlung in Energie korpuskularer Strahlung*. Der Vf. zieht aus früheren Verss. (vgl. Philos. Magazine [6] 19. 337; C. 1910. I. 1208) einige theoretische Folgerungen. (Philos. Magazine [6] 22. 447—58. Sept. [30/6.] The GEORGE HOLT Phys. Lab.) BUGGE.

Norman Campbell, *Deltastrahlen*. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich wie folgt resümieren: Die Geschwindigkeit der δ -Strahlen scheint nicht von der Geschwindigkeit der sie erregenden α -Strahlen abzuhängen. Zwischen den

Geschwindigkeiten der einfallenden und austretenden Strahlungen besteht kein Unterschied. Der Betrag der einfallenden Strahlung ist niemals geringer als derjenige der austretenden Strahlung. Ob die Geschwindigkeit der δ -Strahlen je nach dem Material, aus dem sie entstehen, variiert, läßt sich nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Änderungen in diesem Sinne wurden zwar beobachtet, sind aber wahrscheinlich auf Reflexionseffekte zurückzuführen. Die Zahl der emittierten δ -Strahlen scheint nicht von dem Material, das sie emittiert, abzuhängen.

In einem später angefügten Anhang berichtet der Vf. über Verss., die verschiedene der oben ausgesprochenen Ergebnisse beträchtlich modifizieren. Ein genauer Bericht über diese Verss. soll folgen. (Philos. Magazine [6] **22**. 276—302. August. [7/7.] Leeds.) BUGGE.

Charles G. Barkla, *Die Spektren der Fluoreszenz-Röntgenstrahlungen*. (Vgl. S. 181.) Wenn X-Strahlen auf Substanzen fallen, gehen von diesen zwei Arten von Sekundärstrahlen aus: 1. die sog. gestreute Strahlung, die in bezug auf Durchdringungsvermögen u. sonstige Eigenschaften den Primärstrahlen ähnelt, 2. die vollständig veränderte „charakteristische“ oder „homogene“ sekundäre Strahlung, die neuerdings wegen ihrer Ähnlichkeit mit dem Fluoreszenzlicht „*Fluoreszenz-X-Strahlung*“ genannt wird. Die vorliegende Arbeit ist eine Zusammenfassung und Erweiterung früherer Veröffentlichungen über die Eigenschaften dieser Sekundärstrahlen (vgl. BARKLA, SADLER, Philos. Magazine [6] **17**. 739; C. 1909. I. 98, und BARKLA, AYRES, Philos. Magazine [6] **21**. 72; C. 1911. I. 958). Erwähnt sei noch folgendes: Jedes Element hat sein eigenes charakteristisches Fluoreszenz-X-Strahlenspektrum (Linienspektrum), dessen Darst. (im Original für Antimon, Jod und Barium gegeben) von der eines Spektrums gewöhnlichen Lichtes sich dadurch unterscheidet, daß die Strahlungen nicht durch Wellenlängen, sondern durch ihre Absorption in einer Standardsubstanz definiert sind. Die Linien liegen um so näher nach dem „durchdringenderen“ Ende des Spektrums, je höher das At.-Gew. des Elements ist. Alle mit der Transmission der X-Strahlen durch Materie verbundenen Erscheinungen lassen sich höchstwahrscheinlich durch wenige einfache, auf diese Spektren bezug nehmende Gesetze erklären. (Philos. Magazine [6] **22**. 396—412. Sept. London. KING'S Coll. Univ.) BUGGE.

Alfred J. Lotka, *Über die Verhältnisse, in denen die Beträge der Substanzen bei radioaktivem Gleichgewicht zueinander stehen*. Der Vf. weist darauf hin, daß das von MITCHELL (vgl. Philos. Magazine [6] **21**. 40; C. 1911. I. 620) ausgesprochene Prinzip einer allgemeineren Anwendung auf biologische Probleme fähig ist. (Philos. Magazine [6] **22**. 353—54. August. [30/5.] New York.) BUGGE.

William H. Bragg, *Radioaktivität als eine kinetische Theorie eines vierten Zustandes der Materie*. Der Vf. vertritt die Anschauung, daß α -, β -, γ - und X-Strahlen einer Klasse von Korpuskularstrahlungen angehören. Die Bewegungen dieser Korpuskularstrahlen zeigen gewisse Analogien mit den Bewegungen der Moleküle eines Gases, so daß sich die Strahlungserscheinungen der Radioaktivität vielfach unter den Gesichtspunkten der kinetischen Gastheorie betrachten lassen. (Chem. News **104**. 110—13. 8/9.) BUGGE.

H. Ambronn, *Über anomale Doppelbrechung beim Celluloid* (vgl. S. 258). Erwähnt man die anisotropen Celluloidstreifen bis zum F. des Camphers, so ändert die Doppelbrechung ihr Vorzeichen, was so erklärt wird, daß dann nur diejenige der reinen Nitrocellulose zur Wrkg. kommt. Die Dispersion der Doppelbrechung von Campher wird an keilförmigen Krystallpartien bei Beobachtung in verschieden-

artigen monochromatischen Lichtern bestimmt. Der Mittelwert wird 1,04, also eine ganz normale, niedrige Dispersion gegenüber dem abnorm hohen Wert 1,6 für Celluloid. Nach derselben Methode wurde die Dispersion für Celloidinstreifen, die um etwa 70% gedehnt waren, zu nur 0,97 gefunden. Die hohe Dispersion der Mischung wird verständlich, wenn man die Mischungsregel in einer für optische Eigenschaften gegebenen Form von MALLARD anwendet. Für diese Erklärung spricht auch der weitere Befund, daß beim Erwärmen der gedehnten Celluloidstreifen die Doppelbrechung nicht für alle Farben des Spektrums gleichzeitig auf Null zurückgeht und daß man deshalb bei Beobachtung mit weißem Licht niemals völlige Dunkelheit erhält, sondern während des Überganges der negativen Doppelbrechung zur positiven und umgekehrt eigentümliche Interferenzfarben, die meist als ein purpurner Ton auftreten. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 63. 402—6. 17/7. [9/6.] Jena.) BYK.

Georges Meslin, *Untersuchung über die Struktur der Spektrallinien mit Hilfe von Apparaten mit großer Dispersion.* (Vgl. S. 512.) Der Vf. bespricht die Theorie und die praktische Anwendung der Apparate von MICHELSON und von LUMMER und GEHRCKE. (Ann. Chim. et Phys. [8] 24. 87—133. Sept.) BUGGE.

R. Mellecoeur, *Experimentelle Untersuchungen über das Thermocalorimeter.* In Anlehnung an einen Gedanken REGNAULTS wurde zur Bestimmung der spezifischen Wärmen von Fll. ein Thermocalorimeter konstruiert, das aus einem empfindlichen Thermometer besteht. Das Reservoir dieses Thermometers ist nach Art des WEINHOLDSchen Gefäßes geformt und zur Aufnahme einiger cem der zu untersuchenden Fll. geeignet. Nachdem das Thermocalorimeter mit einer bestimmten Menge m_1 einer Fl. von der spezifischen Wärme C_1 besetzt u. in einem Thermostaten auf höhere Temp. erwärmt worden ist, wird es in einen Zylinder gesetzt, dessen Wände durch Eiskühlung von außen auf 0° gehalten werden. Man stellt nun durch Beobachtung des Thermometers die Zeit τ_1 der Abkühlung von T_0 auf T fest. War die Zeit der gleichen Abkühlung beim ungefüllten Thermocalorimeter τ_0 und seine spezifische Kapazität gleich MC , so ist nach dem NEWTONSchen Abkühlungsgesetze $\frac{MC}{MC + m_1 \cdot c_1} = \frac{\tau_0}{\tau_1}$, wo $m_1 c_1$ die Wärmekapazität der Flüssigkeitsmenge ist. Mit Hilfe eines Versuches mit einer Fl. von bekanntem C_2 ergibt sich dann $C_1 = \frac{m_2}{m_1} \cdot C_2 \frac{\tau_1 - \tau_0}{\tau_2 - \tau_0}$. Da die Abkühlung nicht im Vakuum, sondern in Luft vor sich geht, sind die Verss. mit einem Fehler behaftet, der 1% wohl nicht überschreitet. Das Thermocalorimeter eignet sich gut zur Best. der spezifischen Wärmen bei verschiedenen Temp. Die Ergebnisse von vier Fll. waren:

	C_{15-10°	C_{10-5°		C_{15-10°	C_{10-5°
Benzol	0,398	0,389	Essigsäure	0,460	0,454
Aceton	0,501	0,482	Schwefelkohlenstoff	0,221	0,218

(Ann. Chim. et Phys. [8] 23. 556—66. August. Unterrichts-Lab. der Sorbonne. Paris.) MEYER.

Wm. C. Mc C. Lewis, *Über die latente Verdampfungswärme der Flüssigkeiten.* Bezeichnet α_1 den Ausdehnungskoeffizienten einer Fl. und β ihren Kompressibilitätskoeffizienten bei konstanter Temp., so besteht zwischen diesen beiden Größen und der latenten Verdampfungswärme der Fl. pro g die Beziehung: $L = - \frac{T \alpha}{\rho \beta}$,

worin ρ die D. der Fl. bei der betreffenden Temp. ist. Die Anwendbarkeit dieser Formel scheint aber auf normale Fl. beschränkt zu sein. Folgende Fl. wurden untersucht: Äthylchlorid, Äthylchlorid, Äthylbromid, Äthyljodid, Methyl- und Äthylacetat, Bzl., Toluol, Xylol, Cymol, Brom, Quecksilber, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Ä., Chlf., Kohlenstofftetrachlorid; Methyl-, Äthyl-, n. Propyl-, Isopropyl-, n. Butylalcohol, W.; Essigsäure. — Die Konstante von TROUTON hat für die Fl., die weder im fl., noch im dampfförmigen Zustand assoziiert sind, den normalen Wert (Äthylchlorid bis Kohlenstofftetrachlorid); Fl., die in fl. Zustand Assoziation aufweisen (Alkohole), haben eine abnorm hohe TROUTONsche Konstante. Bei der *Essigsäure* ist die berechnete latente Verdampfungswärme annähernd doppelt so groß wie die beobachtete; die TROUTONsche Konstante ist auffallend niedrig. (Philos. Magazine [6] 22. 268—76. August. London. Univ. Coll. Phys. Chem. Lab.)

BUGGE.

Anorganische Chemie.

Frank C. Mathers, *Studien über Perchlorsäure: Die Darstellung von Perchlorsäure aus Natriumperchlorat*. Vf. berichtet über Verss. zur Darst. von Perchlorsäure aus Natriumperchlorat mittels HCl. NaCl ist unl. in überschüssiger HCl u. kann von der Perchlorsäure und überschüssiger HCl durch Filtration durch ein Asbestfilter getrennt und mit konz. HCl ausgewaschen werden. Die Salzsäure kann aus der Perchlorsäure durch Erhitzen des Filtrates verflüchtigt werden. Die besten Bedingungen sind: 20 g Natriumperchlorat behandelt man in einem 100 ccm-Becherglase mit 25—30 ccm HCl ohne Wasserzusatz. Der NaCl-Rückstand wird durch einen GOOCHSchen Tiegel abfiltriert und 10-mal mit je 1 ccm konz. HCl ausgewaschen. Aus dem Filtrat und den Waschwässern verflüchtigt man die HCl durch Erhitzen auf 135°. Die Ausbeute an Perchlorsäure beträgt ca. 95% der Theorie. Nur ca. 1% NaClO₄ geht mit den NaCl-Rückständen verloren, die anderen 4% verbleiben in der Perchlorsäure als NaClO₄. Die Perchlorsäure ist chloridfrei.

Das Verf. läßt sich nicht mit KClO₄ und nicht in befriedigender Weise mit Ba(ClO₄)₂ ausführen. (Indiana Univ. Bulletin 8. 24—29. Juli. Sep.) ALEXANDER.

Frank C. Mathers und Albert F. O. Germann, *Studien über Perchlorsäure: Quecksilberperchlorat-Voltameter*. Nach den Verss. der Vff. eignet sich Quecksilberperchlorat zur Messung des elektrischen Stromes durch quantitative Best. des an der Kathode niedergeschlagenen Metalles. Die Vorteile des Quecksilberperchlorat-Voltameters sind die folgenden: 1. Es kann eine sehr hohe Stromdichte angewendet werden. 2. Quecksilberperchlorat ist in W. sl. und gibt eine Lsg., die weder Zersetzungsprodd. enthält, noch basisches Salz ausscheidet. 3. Die Menge des niedergeschlagenen Metalles kann, da es sich um einen flüssigen Körper handelt, sehr schnell durch Messung und schneller als durch Wägen bestimmt werden. 4. Äquivalente Elektrizitätsmengen fällen beim Mercuro-Quecksilber 2—6-mal größere Gewichtsmengen als bei anderen Metallen. Dies führt zu einer größeren Genauigkeit der Messungen. 5. Das Metall wird in solcher Form an der Kathode niedergeschlagen, daß es ohne jede weitere Behandlung der Anode zu erneutem Gebrauch zugeführt werden kann. (Indiana Univ. Bulletin 8. 41—49. Juli. Sep.)

ALEXANDER.

Alan W. C. Menzies und N. N. Dutt, *Die flüssige Oberfläche des aus den Nitraten von Kalium, Natrium und Calcium zusammengesetzten ternären Systems*. Es werden die FF. einer großen Anzahl Mischungen der Nitratre von Kalium, Natrium und Calcium bestimmt; aus den Ergebnissen der Unters. aber werden tri-

angulär die F.-Differenzen konstruiert (Fig. 51). Als F. des NaNO_3 wurde $315,1^\circ$ gefunden, als der des KNO_3 $346,3^\circ$, als der einer Mischung $[\text{NaNO}_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 261° . Als F. des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ wurde der von CARNELLEY bestimmte Wert $561,0^\circ$ angenommen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1366 bis 1375. August. [26/6.] Univ. Chicago. KentLab.)
LEIMBACH.

Maurice Barre, Beitrag zum Studium der Doppelsalze, welche von wenig löslichen Sulfaten mit Alkalisulfaten gebildet werden. Kurze Referate nach C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1604; 149. 292; 150. 1321. 1569; 151. 70. 231. 871; C. 1909. II. 502. 965; 1910. II. 369. 787. 952. 953; 1911. I. 377. Nachzutragen ist folgendes:

Calciumsulfat und Kaliumsulfat. Ausgehend vom *Syngénit*, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (so muß es statt $4\text{H}_2\text{O}$ im Referat C. 1909. II. 503 heißen), und der Gleichgewichtslsg. ohne Überschuß von Gips hat der Vf. nach 10-stdg. Kochen das *Pentacalciumkaliumsulfat* (*Pentasalz*), $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, erhalten können. Die Umwandlung erfolgt sehr langsam. Bei gewöhnlicher Temp., so lange der Gehalt an K_2SO_4 niedriger als etwa 2,8% ist, bildet der Gips die einzige feste Phase, ohne daß Doppelsalzbildung erfolgt; steigt der Gehalt an K_2SO_4 über diese Zahl, so entsteht Syngénit; steigt nur die Temp., so erscheint bei $31,8^\circ$ das Pentasalz und ist bei höherer Temp. die allein beständige Verb. — Calciumsulfat u. Natriumsulfat. Die erhaltenen Resultate stimmen mit der Formel $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von D'ANS und SCHREINER (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 129; C. 1909. I. 1964) für den *Natriumsyngénit* überein. Für den *Glauberit* wurden nachstehende Werte (g in 100 g Lsg.) gefunden: bei einem Überschuß von Na_2SO_4 bei $29,5^\circ$ 0,147 g CaSO_4 , bei $32,5^\circ$ 0,060 g CaSO_4 und 33,62 g Na_2SO_4 , bei 50° 0,054 g CaSO_4 und 31,90 g Na_2SO_4 , bei 99° 0,035 g CaSO_4 und 30,05 g Na_2SO_4 ; bei einem Überschuß von CaSO_4 bei 33° 0,214 g CaSO_4 und 23,92 g Na_2SO_4 , bei 70° 0,213 g CaSO_4 und 17,63 g Na_2SO_4 , bei 100° 0,183 g CaSO_4 und 13,48 g Na_2SO_4 . Die Löslichkeit des Natriumsulfats wird also durch die Ggw. von Calciumsulfat nicht beträchtlich geändert. In Übereinstimmung mit VAN'T HOFF zeigt sich, daß der Glauberit sich etwa bei 29° bildet. Unterhalb dieser Temp. bilden Na_2SO_4 und CaSO_4 zwei feste Phasen, ohne sich zu verbinden. Je mehr die Temp. sinkt, um so mehr wird die Löslichkeit von CaSO_4 durch überschüssiges Na_2SO_4 vermindert. Die Bildungstemp. des Natriumsyngénits liegt um etwa 30° herum. Die Grenzen des Existenzfeldes des Natriumsyngénits schneiden nicht diejenigen des Glauberits; beide Felder sind einander übergelagert. Natriumsyngénit befindet sich während der ganzen Dauer seiner Existenz im metastabilen Zustand; sein Umwandlungsbestreben in Glauberit wächst mit der Temp. — Calciumsulfat und Ammoniumsulfat.

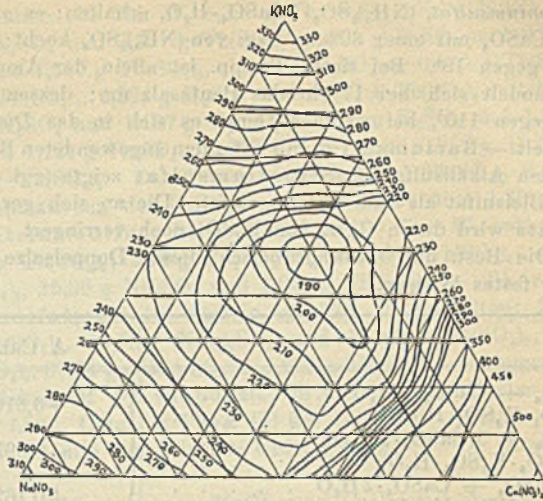


Fig. 51.

Außer dem *Ammoniumsungenit*, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Umwandlungspunkt 78°), u. der schon erwähnten Verb. $2\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wurde noch das *Pentacalciumammoniumsulfat*, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, erhalten; es entsteht, wenn man 30 Stdn. lang CaSO_4 mit einer 30%ig. Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kocht; seine untere Bildungstemp. liegt gegen 18° . Bei tiefen Temp. ist allein der Ammoniumsungenit beständig; er wandelt sich bei 17° in das Pentasalz um; dessen Existenzfeld erstreckt sich bis gegen 110° , bei welcher Temp. es sich in das *Dicalciumammoniumsulfat* umwandelt. — Bariumsulfat gab unter den angewendeten Bedingungen kein Doppelsalz mit den Alkalisulfaten, Strontiumsulfat zeigte (vgl. a. a. O.) größere Analogie zum Bleisulfat als zum Calciumsulfat. Die an sich geringe Löslichkeit des Bleisulfats wird durch Ggw. von K_2SO_4 noch verringert.

Die Best. der *Bildungswärmen* dieser Doppelsalze ergab: A für fl. Wasser, B für festes Wasser:

	A Cal.	B Cal.
$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+0,616	+2,016
$\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
$\text{K}_2\text{SO}_4 + 5(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	-9,097	+3,503
$5\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+0,162	+1,561
$\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	-6,646	+0,954
$2\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 5(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$	-4,829	+7,771
$5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
$2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+1,155	+1,155
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-2,145	+0,655
$\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$		
$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SrSO}_4$	-0,187	-0,187
$\text{SrSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$		
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{SrSO}_4$	+1,279	+1,279
$\text{SrSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		
$\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{PbSO}_4$	+0,018	-0,018
$\text{PbSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$		
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{PbSO}_4$	+1,982	+1,982
$\text{PbSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		

Mercurosulfat. Es wurde dessen Löslichkeit (Tabelle I.) nach dem volumetrischen Verf. von RANDALL bestimmt und die Menge der freien Schwefelsäure in der Lsg. durch Titration mit NaOH u. Phenolphthalein nach vollständiger Fällung durch NaCl und sorgfältigem Filtrieren. Bei der Einw. von W. entsteht Mercurisulfat, welches sich teilweise wieder in tribasisches Salz und freie S. zers. Es werden die Löslichkeiten in Kaliumsulfatlsgg. angegeben; ein Doppelsalz entsteht nicht. — *Silbersulfat*; Löslichkeit in W. (Tabelle II.); bildet mit Ammonium-

Tabelle I.

Temp.	Hg_2SO_4	H_2SO_4
	in 100 Tln. Lsg.	
$16,5^\circ$	0,055	0,008
33°	0,060	0,018
50°	0,065	0,037
75°	0,074	0,063
91°	0,084	0,071
100°	0,092	0,017

Tabelle II.

Temp.	Ag_2SO_4
	in 100 Tln. Lsg.
$14,5^\circ$	0,730
33°	0,909
$51,5^\circ$	1,062
75°	1,237
100°	1,393

sulfat kein Doppelsalz. — Thoriumsulfat und Kaliumsulfat (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1599; C. 1910. II. 787). Es seien die Löslichkeitszahlen nachgetragen: Bei 16° enthalten 100 Tln. W. 1,390 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 1,004 g K_2SO_4 und 2,193 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 1,152 g K_2SO_4 und 3,191 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 1,224 g K_2SO_4 und 2,514 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 1,378 g K_2SO_4 und 1,637 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 1,487 g K_2SO_4 u. 0,870 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 3,092 g K_2SO_4 und 0,70 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 4,825 g K_2SO_4 und 0,003 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$. Bei 75°: 0,9248 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 0,865 g K_2SO_4 und 1,137 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 1,167 g K_2SO_4 und 1,173 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 1,172 g K_2SO_4 und 1,121 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 4,659 g K_2SO_4 und 0,256 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 9,706 g K_2SO_4 und 0,022 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$. Das *Thoriumkaliumsulfat*, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, entsteht bei Konzentrationen der K_2SO_4 -Lsgg. von nicht über 1,35%. — Thoriumsulfat und Natriumsulfat; bei 16° sind in 100 Tln. W. enthalten: 1,094 g Na_2SO_4 und 1,743 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 2,98 g Na_2SO_4 und 3,962 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 4,11 g Na_2SO_4 und 3,375 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 15,36 g Na_2SO_4 und 1,048 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$. — Thoriumsulfat und Ammoniumsulfat; bei 16° sind in 100 Tln. W. enthalten: 2,13 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 3,361 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 16,56 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 13,330 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 28 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. 10,359 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$, 69,74 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. 1,653 g $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$. — Ammoniumsulfat erhöht immer die Löslichkeit der wl. Sulfate, in keinem Fall aber so stark wie beim Thoriumsulfat. (Ann. Chim. et Phys. [8] 24. 145—256. Oktober. Lab. Chim. gén. LE CHATELIER. Faculté des Sciences Univ. Paris.) BLOCH.

Otto Menge, *Die binären Systeme von MgCl_2 und CaCl_2 mit den Chloriden der Metalle K, Na, Ag, Pb, Cu, Zn, Sn und Cd*. Zur thermischen Analyse schmolz Vf. die Salzpaare über dem Gebläse in Jenaer Glasröhren, die mit Asbeststopfen verschlossen waren, zusammen. Das Thermoelement wurde dabei durch ein Capillarrohr aus Jenaer Glas geschützt. Als Eichpunkte dienten die FF. von Sn 231°, Zn 419°, Sb 629,5°, Au 1064°. Nach Möglichkeit wurden auch Dünn- schleife untersucht.

I. Die binären Systeme mit MgCl_2 : *System MgCl_2 - CaCl_2* . Bei den Mg-reicheren Schmelzen bildete sich unter der Einw. des Luftsauerstoffs etwas Cl (vgl. HIRSCHKIND, Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 113; C. 1910. II. 366). Das dabei oder durch Einw. von W. gebildete, stets etwas oxychloridhaltige MgO setzte sich in den Schmelzen als ein weiß- bis grauefärbter Bodensatz ab und wurde in Abrechnung gebracht; in der Schmelze war es nicht merklich l. Das CaCl_2 zersetzte sich nicht. F. des MgCl_2 (wahrscheinlich hexagonal) 711°, CaCl_2 (anisotrop) 777°. Mischkristalle von 88—100% CaCl_2 . Eutektikum [MgCl_2 + CaCl_2 -Mischkristalle] 42,8% CaCl_2 und 621°. — *System MgCl_2 -KCl*. F. von KCl 776°. Verb. $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ (Prismen mit geringer Doppelbrechung und undeutlicher Auslöschung). F. ca. 485°. Verb. 2 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ (tetragonal; stark doppelbrechend). F. 437°; da das Bereich der primären Kristallisation dieser Verb. ziemlich begrenzt ist, liegen die beiden Eutektika dem F. ziemlich nahe (ca. 433° mit $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$, ca. 427° mit KCl). Eutektikum [MgCl_2 + $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$] 36,9% KCl und 473°. Schmelzen mit mehr als 50 Mol.-% KCl scheiden kein MgO ab. — *System MgCl_2 -NaCl*. F. von NaCl 803°. Es traten zwei Verb. mit verdeckten Maxima auf, von denen die eine wahrscheinlich ein *Doppelsalz* $\text{NaCl} \cdot \text{MgCl}_2$ (stark doppelbrechend, Prismen mit gerader Auslöschung; Umwandlung in MgCl_2 und Schmelze der Zus. 39,4% NaCl bei 448°) ist, während die Zus. der anderen Mg-ärmeren Verb., vielleicht das *Doppelsalz* $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$ (doppelbrechend mit nahezu gerader Auslöschung; Umwandlung in NaCl und Schmelze der Zus. 50,2% NaCl bei 464°) nicht festgestellt werden konnte. Eutektikum der beiden Verb. bei 43,9% NaCl u. 430°. — *System MgCl_2 -AgCl*. F. von AgCl 455°. Eutektikum [MgCl_2 + AgCl] ca. 91% AgCl und 452°. — *System MgCl_2 -PbCl₂*. F. von PbCl₂ 496°. Eutektikum [MgCl_2 + PbCl₂] 91% PbCl₂ und 455°. — *System MgCl_2 -Cu₂Cl₂*. F. von Cu₂Cl₂ 418°. Eutektikum

[$MgCl_2 + Cu_2Cl_2$] ca. 96% Cu_2Cl_2 u. 406°. — *System $MgCl_2-ZnCl_2$* . Das Eutektikum [$MgCl_2 + ZnCl_2$] fällt praktisch mit dem F. von $ZnCl_2$ (271°) zusammen. — *System $MgCl_2-SnCl_2$* . Beim Schmelzen bildete sich neben MgO auch ein Bodensatz von SnO_2 , der ebenfalls in Abrechnung gebracht wurde. Das Eutektikum [$MgCl_2 + SnCl_2$] fällt praktisch mit dem F. von $SnCl_2$ (245°) zusammen. — *System $MgCl_2-CdCl_2$* . F. von $CdCl_2$ (hexagonal; rhomboedrische Hemiedrie) 563°. $MgCl_2$ u. $CdCl_2$ bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen ohne Maximum oder Minimum in der Schmelzkurve.

II. Die binären Systeme mit $CaCl_2$: *System $CaCl_2-KCl$* . Die Glasröhren werden von $CaCl_2$ -haltigen Schmelzen stärker als von den $MgCl_2$ -haltigen angeätzt. *Verb. $KCl \cdot CaCl_2$* (schwach doppelbrechende Prismen). F. 754°. Eutektikum [$CaCl_2 + KCl \cdot CaCl_2$] 19% KCl und 641°; [$KCl \cdot CaCl_2 + KCl$] ca. 66% KCl und 600°. — *System $CaCl_2-NaCl$* . Es bilden sich Mischkrystalle von etwa 90—100% $NaCl$, die sich beim Abkühlen entmischen. Außerdem existiert eine anisotrope *Verb.*, wahrscheinlich ein *Doppelsalz $4 NaCl \cdot CaCl_2$* , welches sich bei 605° in $NaCl$ -Mischkrystalle u. Schmelze der Zus. ca. 46% $NaCl$ umsetzt. Eutektikum [$CaCl_2 + Verb.$] ca. 500° und 32% $NaCl$. — *System $CaCl_2-AgCl_2$* . Eutektikum [$CaCl_2 + AgCl_2$] 86% $AgCl$ und 448°. — *System $CaCl_2-PbCl_2$* . Eutektikum [$CaCl_2 + PbCl_2$] 83% $PbCl_2$ u. 467°. — *System $CaCl_2-Cu_2Cl_2$* . Eutektikum [$CaCl_2 + Cu_2Cl_2$] 88% Cu_2Cl_2 und 393°. — *System $CaCl_2-ZnCl_2$* . Der Kp. von $ZnCl_2$ wird durch $CaCl_2$ stark erhöht, so daß die durch Verdampfen von $ZnCl_2$ hervorgerufene Konzentrationsänderung auf 2% beschränkt blieb. Das Eutektikum [$CaCl_2 + ZnCl_2$] fällt praktisch mit dem F. von $ZnCl_2$ zusammen. — *System $CaCl_2-SnCl_2$* . Infolge des Siedens von $SnCl_2$ konnte das Schmelzdiagramm nur von 66—100% $SnCl_2$ aufgenommen werden. Das Eutektikum [$CaCl_2 + SnCl_2$] fällt praktisch mit dem F. von $SnCl_2$ zusammen. — *System $CaCl_2-CdCl_2$* . Anscheinend liegt eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum bei 90% $CdCl_2$ und 540° vor, trotzdem die beiden Komponenten selbst nicht demselben Krystallsystem angehören.

Zum Schluß gibt Vf. eine tabellarische Zusammenstellung der Verbindungsfähigkeit und Mischbarkeit der untersuchten Chloride. Ein Vergleich mit den entsprechenden Metallegierungen führt den Vf. zu folgender Regel: Bilden die beiden Metalle untereinander keine *Verb.*, dann geben sie die Chloride, und gehen die beiden Metalle *Verb.* ein, dann gehen die beiden Chloride keine *Verb.* ein. Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 162—218. 22/9. [1/8.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.)

GROSCHUFF.

G. Reboul und E. Grégoire de Bollemont, *Transport von Metallteilchen unter der Wirkung der Wärme*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 758; C. 1911. I. 1577.) Ersetzt man in den früher beschriebenen Verss. das Platin durch andere Metalle, wie *Aluminium* oder *Nickel* (oder auch durch Porzellan), so erhält man analoge Ndd. wie auf Pt. Nur das Silber macht eine Ausnahme. Im Vakuum ($\frac{1}{50}$ mm Hg) vollzieht sich der Transport der Metallteilchen ebenso wie in Luft; an Stelle eines schwarzen Nd. erhält man einen mattgrauen Nd., der aber bei leichtem Erhitzen an der Luft in den schwarzen Oxydnd. übergeht. In Sauerstoff ist der Nd. reichlicher als in Luft; geringer ist er in Stickstoff, noch geringer in Kohlensäure. *Kupfer* gibt auf Silber deshalb keinen Nd., weil umgekehrt dieses letztere nach dem Cu hin transportiert wird. Zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen nimmt der Vf. an, daß unter dem Einfluß der Wärme in den oberen Schichten der erhitzten Blättchen infolge der Austreibung inkludierter Gase winzige Explosionen stattfinden, bei denen metallische Teilchen mitgerissen werden. Vielleicht verbinden die ausgetriebenen Gase sich hierbei mit den umgebenden Gasen. Im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen steht wohl die Emission positiver Ladungen aus erhitzten Metallen: Cu u. Ag sind unter

den Metallen diejenigen, welche unter der Wrkg. der Wärme am leichtesten positive Ladungen aussenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 628—30. [2/10.*])

BUGGE.

Alb. Colson, *Die Chromisulfate und die Ionen*. Die Arbeit, welche hauptsächlich eine Polemik gegen URBAIN vorstellt, kommt, gestützt auf die früheren Verss. des Vfs. über die wss. Lsgg. der normalen u. isomeren Chromisulfate, zum Schluß, daß der *osmotische Druck*, gemessen durch die kryoskopische Erniedrigung, unabhängig ist von der inneren Konstitution dieser Körper und von ihrem Ionisationsgrad, nämlich insofern, als die Isomeren, welche den organischen Körpern am nächsten stehen, bisweilen weniger ionisiert sind, als die salzartigen Verbb., die durch das Reagens sofort angegriffen werden. So bleibt die osmotische Kraft einer konz. Lsg. von 2 Mol. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ unverändert nach dem Kochen, wodurch die Verbb. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ entstehen, selbst wenn die Leitfähigkeit sich mit der Zeit ändert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 862—68. 20/9.—5/10. [17/7.])

BLOCH.

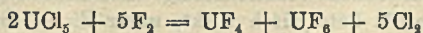
Robert Pers, *Über ein Gleichgewicht zwischen dem Chloropentamminkobaltchlorid und dem Aquopentamminkobaltchlorid in wässriger Lösung*. Die blaurote Lsg. des *Purpureokobaltchlorids* ändert ihre Farbe bei genügend langem Stehen in Rotorange, und dieselbe Farbe nimmt auch die gelbe Lsg. des *Roseokobaltchlorids* an. Diese Umwandlung wurde bei Siedehitze ausgeführt, wobei die Lsgg. zur Verhinderung der Zers. mit Salzsäure angesäuert waren. Das Gemisch des Roseo- u. Purpureosalzes, das sich in der Endlsg. befindet, kann durch Auskrystallisation in Form der Oxalate getrennt werden. Ferner läßt sich das Verhältnis beider Salze aus der fällbaren Chlormenge bestimmen, da im Purpureochlorid ein Chloratom maskiert ist. In den Lsgg. stellt sich ein Gleichgewicht her: $[\text{ClCo} \cdot 5\text{NH}_3]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co} \cdot 5\text{NH}_3]\text{Cl}_2$. Außerdem werden beide Salze allmählich zu Kobaltochlorid zers. Das Verhältnis der beiden Salze im Gleichgewichte ist 1,4, so daß auf 42 Moleküle Purpureochlorid 58 Roseochlorid kommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 673—75. [9/10.*])

MEYER.

G. N. Antonow, *Die Zerfallsprodukte des Urans*. Der Vf. fand bei der Unters. eines von allen bekannten radioaktiven Verunreinigungen befreiten Uranpräparates, daß *Uran* stets in geringer Menge ein Prod. enthält, das eine Periode von 1,5 Tagen besitzt („*Uran Y*“). Dieses Prod. sendet weiche β -Strahlen und wahrscheinlich auch α -Strahlen aus. Der Absorptionskoeffizient μ der ersteren beträgt 300 (cm)^{-1} . Seinem chemischen Verhalten nach ähnelt das *Uran Y* sehr dem *Uran X*, von dem es chemisch nicht getrennt werden konnte. Es scheint, daß *Uran Y* kein direktes Zerfallsprod. des *Uran X* ist; möglicherweise ist es ein „Zweigprod.“ des Urans, daß im Vergleich zum *Uran X* nur in sehr geringer Menge erzeugt wird. (Philos. Magazine [6] 22. 419—32. Sept.)

BUGGE.

Otto Ruff und **Alfred Heinzelmann**, *Über das Uranhexafluorid*. Vff. haben das *Uranhexafluorid* auf drei verschiedenen Wegen dargestellt: 1. durch Einw. von F auf Uranpentafluorid, 2. durch Einw. von wasserfreier Flußsäure auf Uranpentachlorid, und 3. durch Einw. von F auf metallisches Uran (Urancarbide). — Über die erste Darstellungsweise haben Vff. schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 495; C. 1909. I. 723) berichtet, das Verf. aber erneut durchgearbeitet (vgl. das Original). Das F reagiert mit UCl_5 unter mäßiger Erwärmung; das Cl wird quantitativ durch F ersetzt; als Reaktionsprod. tritt neben Uranhexafluorid aber auch *Uranetrafluorid* auf; die Menge des letzteren entspricht der von der Gleichung:



geforderten. Das UF_6 läßt sich als leichter flüchtiger Bestandteil unschwer von dem erst bei ca. 1000° schm. UF_4 durch Dest. trennen. Da das F hier nicht addierend, d. h. ausschließlich UF_6 bildend, sondern substituierend wirkt, liegt der Schluß nahe, daß auch schon die Ausgangssubstanz, das *Uranpentachlorid*, einem solchen Zerfall entsprechend binär, $2UCl_5 = UCl_4 \cdot UCl_6$, konstituiert ist. Ähnlich wie das F wirkt nach der 2. Darstellungsweise auch die wasserfreie Flußsäure. Kocht man UCl_5 mit H_2F_2 , bis in den Abgasen keine HCl mehr auftritt, u. treibt dann die überschüssige Flußsäure ab, so hinterbleibt ein Prod. der Zus. ($UF_5 \cdot xHF$). Dies spaltet sich schon bei geringem Erhitzen in je 1 Mol. UF_4 und UF_6 entsprechend der Gleichung: $2UCl_5 + 5H_2F_2 = UF_4 + UF_6 + 10HCl$. Da sich jedoch der Fluorwasserstoff von dem ähnlich sd. Hexafluorid ohne weiteres nicht trennen läßt, gelingt es nach diesem Verf. nicht, reines UF_6 zu gewinnen. Auch diese Rk. spricht für die Annahme, daß im Uranpentachlorid eine binäre Verb. von UCl_4 u. UCl_6 vorliegt, eine Annahme, die auch mit den sonstigen chemischen Eigenschaften des Uranpentachlorids in bestem Einklang steht. Eine Mol.-Gew.-Best. des Chlorids in fl. Cl ließ sich wegen der Unlöslichkeit des Pentachlorids in diesem Lösungsmittel nicht erreichen. — Beim Einleiten von F in eine Suspension von UCl_6 in fl. Cl wurde gar kein UF_6 gebildet.

Bei der B. von UF_6 aus Uran, bezw. Urancarbide läßt sich die B. von Tetrafluorid vermeiden, wenn man dem F eine geringe Menge Cl als Katalysator zusetzt; auf diese Weise läßt sich das metallische Uran restlos in das Hexafluorid überführen. Wahrscheinlich bildet sich unter diesen Bedingungen als Zwischenprod. ein noch unbekanntes Chlorofluorid, das infolge der geringeren Kondensation seines asymm. Mol. leichter in Hexafluorid übergeht, als das Tetrafluorid, wenn F darauf einwirkt. — Das als Ausgangsmaterial benutzte *Urancarbide*, UC_2 , das in dem Vakuumofen von RUFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1564; C. 1910. II. 181) aus Urandioxyd und Zuckerkohle leicht erschmolzen werden kann, schm. bei 2425° ; das *Urandioxyd* wird durch Reduktion von Uranoxyduloxyd, U_3O_8 , mit Wasserstoff bei Rotglut erhalten. Das von den Vf. hergestellte Carbide ist im Gegensatz zu den Angaben von LEBEAU fast graphitfrei u. liefert bei der Analyse, die hinsichtlich der C-Best. wie eine gewöhnliche Elementaranalyse ausgeführt werden kann, auf UC_2 stimmende Zahlen.

Das Uranhexafluorid ist schwach gelblich gefärbt, anscheinend monoklin kristallisiert und überaus flüchtig; es sd. unter Atmosphärendruck bei 55° , schm. aber wesentlich höher, bei $69,5^\circ$ (korr.), bei welcher Temp. sein Dampfdruck schon fast 2 Atmosphären erreicht. Die Dampfdichte des UF_6 wurde bei 448° zu 11,7 (bezogen auf Luft) gefunden und führt zu der einfachen Formel UF_6 ; der Dampf des UF_6 enthält somit das schwerste bisher bekannte Gasmolekül. Zur Best. des Dampfdruckes diente das von SMITH und MENZIES (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 897; C. 1910. II. 1435) mitgeteilte Verf., nach dem man Kpp., also auch Dampfdrucke mit sehr kleinen Substanzmengen bei beliebigen äußerem Druck bestimmen kann. Es wurden folgende Siedetemp. beobachtet: $56,2^\circ$ bei 764,6 mm Hg-Druck, 48° bei 521,2, 45° bei 410,1, 41° bei 406,1, 37° bei 298,2; beim F. $69,2^\circ$ betrug der Druck 1490 mm. Die mittlere Verdampfungswärme des UF_6 beträgt zwischen $42-57^\circ$ 29,4 cal. für 1 g, 10360 cal. für 1 Mol. UF_6 . — Das UF_6 hatte die D.^{20,7} 4,68; das Molekularvolumen berechnet sich aus dieser Zahl zu 75,4. Unter der Voraussetzung, daß das Atomvolumen des Urans auch im Hexafluorid 12,76 beträgt, ist das *Atomvolumen des Fluors* in dieser Verb. = 10,42.

Das UF_6 ist sehr hygroskopisch, l. mit gelblichgrüner Farbe in W. (Uranylfluorid). Seine wss. Lsg. entfärbt nicht $KMnO_4$, mit NH_3 fällt daraus Ammoniumuranat. Es ist außerordentlich reaktionsfähig. Mit Glas reagiert es bei Ggw. schon von Spuren W., das wohl katalytisch wirkt, unter B. von Siliciumtetrafluorid und

eines Uranoxyfluorids. Mit trockenem Bzl. entwickelt es unter Zischen Fluorwasserstoff unter gleichzeitiger Abscheidung von C u. B. einer Uranverb., die mit verd. SS. H_2 entwickelt; ebenso verhalten sich Toluol und Xylol. Mit A. und Ä. erfolgt lebhaftere Rk. unter Entw. von Flußsäure und Abscheidung von gelbem Uranylfluorid. In CS_2 ist es fast unl., doch reagiert es langsam mit trockenem CS_2 , indem es sich oberflächlich grün färbt und in UF_6 übergeht. Mit feuchtem CS_2 bildet sich in ziemlich heftiger Rk. ein übelriechendes Gas, das mit dem aus UF_6 und S (s. u.) entstehenden identisch sein dürfte. In Paraffinöl ist UF_6 unl., doch wird es langsam unter Abscheidung von C zersetzt. Es ist l. in symm. Tetrachloräthan, $Chf.$, CCl_4 ; beim Lösen in $Chf.$ tritt zunächst Rotfärbung auf, die aber rasch wieder verschwindet; die Lsgg. trüben sich nach kurzer Zeit, selbst in zugeschm. Röhren; es ist auch in Nitrobenzol mit dunkelrothbrauner Farbe l.; die Lsg. raucht schwach an der Luft; das beste Lösungsmittel scheint Tetrachloräthan zu sein. Stickoxyd färbt die gelbe Lsg. von UF_6 in Tetrachloräthan blaugrün, CO ist ohne Wrkg. NH_3 färbt die Lsg. grün unter gleichzeitiger Abscheidung einer flockigen Substanz, die 4-wertiges U, F u. NH_3 enthält, und im Gegensatz zu UF_6 ll. in verd. H_2SO_4 ist. Arsenrichlorid fällt aus der Tetrachloräthanlsg. einen rostbraunen Nd., l. im Überschuß des Fällungsmittels.

Um das Verhalten von UF_6 gegen einige Elemente zu untersuchen, wurden in einem Glasröhrchen geringe Mengen der einzelnen Elemente in Zwischenräumen von einigen cm verteilt, und zwar so, daß diejenigen Elemente, bei denen flüchtige Fluoride zu erwarten standen, am Schluß lagen. Im vorderen Teil des Röhrchens befand sich etwas UF_6 , das bei Zimmertemp. mittels eines getrockneten N-Stromes über die Elemente weggeführt wurde. Pt und Au reagierten weder in der Kälte, noch in der Wärme erheblich; ersteres lief beim Erhitzen schwach bräunlich an. Hg überzog sich schon in der Kälte mit einer grauen Haut und haftete dann an den Glaswänden der App. an. Cu und Ag wurden erst beim Erwärmen schwach angegriffen; stärker reagierte beim Erhitzen Pb, Sn, Zn, Fe und Al; die beiden letzten überzogen sich weißgrün, die anderen bedeckten sich mit einer rein grünen Schicht von UF_6 . Na bedeckte sich mit weißer Haut u. reagierte beim Erwärmen unter Feuererscheinung. Si, As u. amorpher C reduzieren das Gas beim Erhitzen zu UF_4 unter B. von SiF_4 , AsF_3 u. CF_4 (?). P reagiert schon in der Kälte ähnlich. J zeigt auch in der Wärme keine sichtbare Rk. Gegen Luft, O, N, CO_2 und Cl war UF_6 völlig beständig; in verflüssigtem Cl, desgl. in Br war es beträchtlich l. H reduzierte es schon in der Kälte zu UF_4 . S bildete US_2 und UF_4 ; gleichzeitig entstand ein farbloses, ähnlich wie Schwefelchlorür riechendes Gas; zur B. größerer Mengen dieses Gases wurde UF_6 mit S im Überschuß in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 200° erhitzt. Das resultierende farblose Gas ließ sich in einer mit fl. Luft gekühlten Vorlage zu einer weißen pulverigen M. kondensieren, die bei -135° zu einer farblosen Fl. vom Kp. -40° schmolz. Wahrscheinlich stellt dieses Gas ein neues Schwefelfluorid dar. (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 63—84. 24/S. [25/6.] Danzig. Anorg. und elektrochem. Lab. der Kgl. techn. Hochschule.) BUSCH.

Felix Robin, *Über die Tonhöhe bei Legierungen und über ihre Änderungen als Funktion der Temperatur.* Die Höhe des Tones einer Stimmgabel hängt von der Natur des verwendeten Metalles, von dessen Elastizitätskoeffizienten und Dichte, ferner von der Dicke und Länge der Stimmgabel ab. Beim Stahl erhöht Cr die Tonhöhe, während Ni sie erniedrigt und ein Minimum bei 36% Ni bewirkt. Mit steigender Temp. sinkt die Tonhöhe nach der Formel $N = N_0(1 - \alpha \cdot t)$, wo N und N_0 die Schwingungszahlen in der Sekunde bei t° und bei 0° sind. Es wird die Konstante α für verschiedene Stahlsorten bestimmt. Bei den Ni-Stählen ergab sich eine starke Abhängigkeit von α vom Ni-Gehalt. So wächst z. B. bei einem

30%ig. Ni-Stahl die Tonhöhe mit der Temp. bis 90°, der Endtemp. der magnetischen Umwandlung, um dann wieder abzunehmen. Zur *Anfertigung von Stimmgabeln*, die von Temp.-Änderungen praktisch nicht beeinflusst werden, werden folgende *Eisenlegierungen* empfohlen: 44,5% Ni u. 2% Mn von 0—50°, 47% Ni u. 3% Cr von 0—60°, 42,4% Ni und 1,5% Cr von 0—100°, 45% Ni von 0—100° und von 180—280°. Für diese Legierungen ist α ungefähr gleich $1 \cdot 10^{-6}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 665—68. [9/10.*]) MEYER.

Organische Chemie.

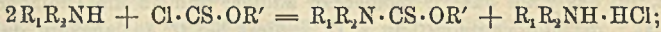
F. Couturier, *Katalytische Dehydratation der sekundären und tertiären Pinakolinalkohole*. Die Katalyse wurde nach der Methode von BOUVEAULT durch reduziertes Cu in einer vertikalen Kupferröhre, welche mit Hilfe einer Ni-Spirale auf elektrischem Wege erhitzt wurde, ausgeführt. — Der sekundäre Pinakolinalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$, bildete beim Überleiten über das reduzierte Cu bei 300° ausschließlich Pinakolin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$, Kp. 106°, das Dimethylisopropylcarbinol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COH}(\text{CH}_3)_2$, bei 315° in der Hauptsache Methylisopropyläthylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Kp. 56—57°, neben wenig Tetramethyläthylen, Kp. 71—72°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 898—901. 20/9.—5/10.) DÜSTERBEHN.

M. Delacre, *Über die Nebenprodukte der Hydrolyse des rohen Pinakons*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 240; C. 1911. I. 1409.) Vf. hat 10,3 kg Pinakolinrückstände vom Kp. oberhalb 133° wiederholt fraktioniert. Nach seiner Ansicht stammen die Prodd. vom Kp. ca. 210°, welche in den Rückständen des aus reinem Pinakon gewonnenen Pinakolins nur in geringer Menge enthalten sind, nicht von der Hydrolyse, sondern vom unreinen Pinakon selbst. Auch dürfte das Prod. vom Kp. 215° ein Gemisch sein, und es fraglich sein, ob aus demselben Isophoron und Desoxymesityloxyd in reiner Form isoliert werden kann. — In dem Vorlauf des aus rohem Pinakon gewonnenen Pinakolins fand Vf. neuerdings eine geringe Menge einer angenehm riechenden Verb. C_7H_{14} , Kp. 60—63°, unl. in W., DD. 3,75, fixiert Brom, welche aus einer Verunreinigung des verarbeiteten Acetons herrühren dürfte. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 885—89. 20/9.—5/10.) DÜSTERB.

M. Delacre, *Über die Nebenprodukte der Hydrolyse des reinen Pinakons*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Die aus reinem Pinakon gewonnenen Pinakolinrückstände können den aus rohem Pinakon erhaltenen Fl. gleichgestellt werden. — Isoliert wurde eine angenehm nach Minzen riechende Verb. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, Kp. 197—199°, bräunt sich allmählich an der Luft und am Licht. Oxim, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$, Nadeln, F. 75°. Semicarbazon, $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, F. 198°. In dieser Verb. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ liegt vielleicht ein neues Isomeres des Phorons vor. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 889—98. 20/9.—5/10.) DÜSTERBEHN.

Marcel Delépine, *Schwefel- und Stickstoffderivate des Schwefelkohlenstoffs*. XVIII. u. XIX. *Über Chlorsulfokohlensäureester. Über Thionsäureester oder Sulfoster*. (XVII. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 988; C. 1911. I. 298.) Zwecks Darst. von Chlorsulfokohlensäureestern, $\text{Cl} \cdot \text{CS} \cdot \text{OR}$ (Chlorthionkohlenensäureestern; vgl. KLASON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2384; C. 87. 1282), trägt man allmählich unter Wasserkühlung 2 Mol. des Alkohols in 1 Mol. reines Thiophosgen ein, läßt, wenn die Fl. orangegelb u. gelb geworden ist, 24 Stdn. bei 15° stehen, fügt unter Abkühlen das gleiche Volumen Ä. u. das gleiche Volumen W. zu, wäscht die äth. Schicht mit W., trocknet mit CaCl_2 und rektifiziert sorgfältig im CO_2 -Strom. Die geringe Ausbeute, 50% der Theorie bei der Methyl- u. Äthylverb., wenige % bei

der Propylverb., mag auch auf die Zersetzlichkeit der Ester in Kohlenoxysulfid und Alkylchlorid zurückzuführen sein, die besonders groß unter dem Einfluß des Lichtes ist. Die drei ersten Ester sind hellgelbe Fll. von lebhaftem, ozonartigem, pikantem, zu Tränen reizendem Geruch; sie rauchen an der Luft, nicht nur infolge der Einw. des Wasserdampfes, sondern auch infolge der Oxydation und B. von Schwefelsäuredämpfen; sie leuchten im Dunkeln, am wenigsten die Propylverb. Mit Aminen reagieren sie nach der Gleichung:



mit sekundären Aminen der Fettreihe entstehen so Dialkylthiocarbaminsäureester (vgl. DELÉPINE, SCHVING, Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 894; C. 1910. II. 1806). — *Methylester*, C_2H_5OCIS ; Kp. 107—108°; D_4^0 1,2975; D_4^{22} 1,2686. — *Äthylester*, C_4H_9OCIS ; Kp. 127—128°; D_4^0 1,2138; D_4^{15} 1,1955. — *Propylester*, C_3H_7OCIS ; Kp. 148—151°.

Über die XIX. Mitteilung ist kurz nach C. r. d. l'Acad. des sciences auf S. 1213 referiert worden. Nachzutragen ist folgendes: *Thionessigsäure*, *Methylester*, C_2H_5OS ; D_4^{21} 0,9842; $n_D^{20} = 1,46062$; *Äthylester*, C_4H_9OS ; D_4^{19} 0,9618; $n_D^{19} = 1,46389$. — *Thionpropionsäureäthylester*, $C_6H_{11}OS$; D_4^{19} 0,9451; $n_D^{19} = 1,46281$. — *Thionisovaleriansäure*, *Methylester*, $C_6H_{11}OS$; D_4^{15} 0,9436; $n_D^{12,5} = 1,46727$; *Äthylester*, $C_7H_{13}OS$; D_4^{15} 0,9414; $n_D^{12,5} = 1,45569$. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 901 bis 903. 904—8. 20/9.—5/10. [28/7.] École sup. de Pharmacie. Paris.) BLOCH.

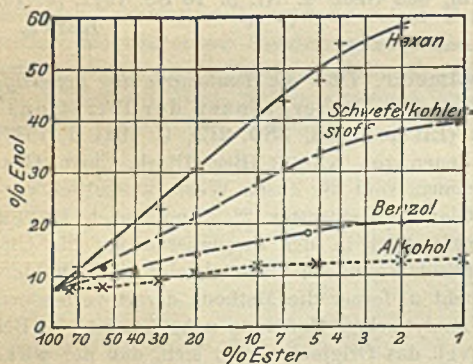
Hans Euler, *Über biochemische Reaktionen im Licht*. Der Inhalt der Arbeit ist im wesentlichen schon Ztschr. f. physiol. Ch. 71. 311; C. 1911. I. 1684 wiedergegeben. Nachzutragen ist, daß die Geschwindigkeit des Zerfalles der Milchsäure in A. und CO_2 unter Einw. des ultravioletten Lichtes innerhalb der untersuchten Konzentrationsgrenzen (0,25—1,00 n. Lsgg.) von der Konzentration der Lsg. fast unabhängig ist. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 8. 10 SS. 1911. [26/10. 1910.*]) KEMPE.

Kurt H. Meyer und Paul Kappelmeier, *Über die Tautomerie des Acetessigesters*. *Über Keto-Enol-Tautomerie III*. 1. Die Fehlergrenzen der Titrationmethode. Während die von MEYER (LIEBIGS Ann. 380. 212; C. 1911. I. 1534) erhaltenen Ergebnisse qualitativ mit denen von KNORR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1138; C. 1911. I. 1812) übereinstimmen, sind die absol. Werte wesentlich verschieden; nach KNORR enthält der Gleichgewichtsester 2% Enol, nach MEYER 7,71%. Um festzustellen, ob der Unterschied in den Ergebnissen auf die Ungenauigkeit in der Titration zurückzuführen ist, haben Vff. noch einmal die Fehlergrenzen der Titrationmethode untersucht u. ferner die Methode derart verbessert, daß sie an Genauigkeit den üblichen analytischen Methoden nahe kommt. — Bei Berücksichtigung aller Fehlerquellen (vgl. das Original) ergibt sich, daß der wirkliche Gehalt des Gleichgewichtsesters an Enol jedenfalls größer als 7% ist. Die Hauptfehlerquellen, die Langsamkeit der Titration und die Schwierigkeit, den Umschlag zu erkennen, lassen sich durch den Kunstgriff umgehen, daß man zu der fraglichen Lsg. des Esters Br im Überschuß zusetzt und dann sofort das überschüssige Br entfernt; als ein sehr geeignetes Reagens hierfür, das sehr rasch mit Br, aber gar nicht mit J reagiert, und dessen Reaktionsprod. mit Br nicht durch HJ verändert wird, erwies sich eine alkoh. Lsg. von β -Naphthol; der gebildete Bromacetessigeste wird dann zurücktitriert. Um z. B. das Mengenverhältnis im Gleichgewichtsester zu bestimmen, löst man 1—1,5 g Acetessigeste rasch in 30 ccm auf -7^0 gekühltem A., fügt sofort alkoh. Br-Lsg., ca. $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{10}$ -n., hinzu, so daß die Lsg. gelb bis braun wird, schwenkt um, und gibt unmittelbar darauf 2 ccm 10%ig.

β -Naphthollsg. hinein, bis die Lsg. entfärbt ist; dies läßt sich alles gut in 15 Sek. ausführen, dann wird KJ hinzugesetzt, erwärmt und mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat zurücktitriert. Da bei dieser Methode nur während 15 Sek. sich Keton umlagern kann, ist der Titrationsfehler sicher nicht größer als 0,1–0,2%. Von 7 Bestst. wurden im Mittel 7,51% gefunden, so daß der wahre Wert des Gleichgewichtsesters bei 7,4% Enol liegen dürfte.

Bei Anwendung der Titrationsmethode auf andere Keto-Enol-Tautomere muß man prüfen, ob das Enol das Br momentan addiert und ob die Umlagerung nicht zu schnell ist. *Acetyläbenzoylmethan* z. B. addiert bei 0° so langsam, daß man bei +10° titrieren muß, was den Umlagerungsfehler natürlich vergrößert. Andererseits ist bei Verbb. wie *Diacetylaceton*, das nach 2 Mol. Br einen sehr unscharfen Umschlag gibt, endlich bei *Dimethylcyclohexandion* und *Succinylornsteinsäureester* die Umlagerungsgeschwindigkeit auch bei –7° zu groß, als daß ein scharfer Umschlag sich erkennen ließe. Dagegen lassen sich Verbb. wie *Acetylaceton*, *Benzoylessigester*, *Oxallessigester*, *Acetondicarbonessigester* sehr gut titrieren. — Eine Erklärung der Differenz des KNORRSchen Wertes von dem der Vff. läßt sich einstweilen noch nicht geben.

2. Die Abhängigkeit des Gleichgewichtes von der Konzentration. Vff. haben das Gleichgewicht des *Acetessigesters* in verschiedenen konz. Lsgg. in absol. A., Bzl., CS₂ und n.-Hexan bestimmt. Zur Gleichgewichtsbest. wurden die verschieden konz. Lsgg. des Esters 3–4 Tage lang bei Zimmertemp. stehen gelassen, dann nachgewogen, mit der etwa 6-fachen Menge stark gekühlten A. verd., mit alkoh. Br-Lsg. versetzt, mit Naphthollsg. entfärbt und der gebildete Bromacetessigester mit KJ und Thiosulfat titriert. Hierbei ergibt sich das Resultat, daß bis zu den Verdünnungen, die sich mit Hilfe der Titration noch genau untersuchen lassen, d. i. bis zu $\frac{1}{5}$ – $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg., die Menge des Enols sich mit der Verdünnung vermehrt, das Gleichgewicht also von der Konzentration abhängig ist. Nach Meinung



Gleichgewicht des Acetessigesters bei verschiedenen Konzentrationen.

Fig. 52.

vergrößert wird. — In der Fig. 52 sind die Logarithmen der %-Gehalte der Lsg. an Ester auf der Abszisse aufgetragen, so daß also gleich starken Verdünnungen (z. B. von 40% auf 20% und von 20% auf 10%) gleiche Strecken der Abszisse entsprechen. Der Gehalt an Enol ist auf der Ordinate aufgezeichnet. Es scheint, als ob bei großen Verdünnungen (die von PICCARD, S. 281 ausgeführten Messungen sind bei sehr großer Verdünnung gemacht) von $\frac{1}{30}$ -n. abwärts, die Kurve wage-

nung der Vff. ist dies vielleicht so zu deuten, daß das Lösungsmittel selbst auch bei diesen Verdünnungen nicht als konstant anzusehen ist; d. h. Lösungsmittel ist eben nicht reiner A., Bzl. usw., sondern eine wechselnde Mischung von A. und Acetessigester. Da nach DIMROTH (LIEBIGS Ann. 377. 127; C. 1911. I. 154) das Gleichgewicht von der Löslichkeit der beiden Komponenten abhängig ist, die Löslichkeit aber durch ganz geringe Zusätze stark beeinflusst werden kann, so erscheint die Vorstellung annehmbar, daß durch Zusatz von Acetessigester die Löslichkeit der Ketoform erhöht und damit ihr Mengenanteil beim Gleichgewicht

recht wird, so daß tatsächlich dann das Gleichgewicht von der Konzentration unabhängig wäre; doch sind dann die Fehler der Methode schon zu groß, als daß sich dies einwandfrei feststellen ließe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2718—24. 23/9. [15/8.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissenschaften.) BUSCH.

Kurt H. Meyer, *Die Eisenchloridreaktion der Enole. Über Keto-Enol-Tautomerie. IV.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Der von HANTZSCH und DESCH (LIEBIGS Ann. 323. 1; C. 1902. II. 782) aus ihren Messungen gezogene Schluß, daß in einer Eisenenolatlg. des Acetessigesters trotz der intensiven Farbe nur sehr wenig Enolat vorhanden ist, wird durch folgende Unters. nicht bestätigt.

A. Das Gleichgewicht. Das Wegtitrieren der Enolatfarbe bei Ggw. von FeCl_3 mit Bromwasser gelingt ebenso, wie man im Acetessigester das Enol durch das Titrieren mit Br bestimmen kann, und läßt sich zu einem Demonstrationsvers. verwerten. Wenn die Farbe einer k., wss., mit FeCl_3 versetzten Lsg. des Acetessigesters intensiv genug geworden ist (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3068; C. 1910. II. 1882), gibt man einige Tropfen Bromwasser hinzu; die Farbe verschwindet sofort, kehrt aber, durch weitere Enolisierung, sehr bald wieder, läßt sich durch Bromwasser wieder vernichten u. s. f. Zur quantitativen Best. muß man daher sehr rasch titrieren und bei 0° arbeiten, um eine Enolisierung während der Titration selbst möglichst auszuschließen. Zur Best. des Gleichgewichtes wurden wechselnde Mengen von wss. Lsg. von Acetessigester mit verschiedenen Mengen $\frac{1}{10}$ -n. FeCl_3 -Lsg. versetzt, die Lsgg. auf 40 cem mit W. aufgefüllt, eine Stunde zur Einstellung des Gleichgewichtes bei 0° stehen gelassen, dann durch Eisstückchen abgekühlt und mit $\frac{1}{10}$ -n. Bromwasser titriert. Es bildeten sich z. B. bei Anwendung von 20 cem $\frac{1}{10}$ -n. Ester mit 2 cem FeCl_3 -Lsg. 4,5%, mit 5 cem 7,5%, mit 10 cem 9,0% Enol, bei 5 cem $\frac{1}{10}$ -n. Ester und 20 cem FeCl_3 -Lsg. 12% Enol etc. Aus den Vers. ergibt sich, daß das FeCl_3 direkt enolisierend wirkt und daß die Menge des gebildeten Enols von der des FeCl_3 abhängig, aber ihr nicht proportional ist. Offenbar wird ein Teil des Enols komplex gebunden und dem Gleichgewicht entzogen. Für die Menge des gebildeten Enolats stellt Vf. die

Formel $C_{\text{Enolat}} = K \cdot \sqrt{C_{\text{FeCl}_3} \cdot C_{\text{Keton}}}$ auf, in der C_{FeCl_3} u. C_{Keton} die Konzentration des FeCl_3 und Ketons bedeuten. Setzt man $K = 1,4$, so stimmen bei geringen Konzentrationen des FeCl_3 die berechneten mit den gefundenen Zahlen leidlich überein, divergieren dagegen sehr stark bei höheren Konzentrationen. Dies dürfte darauf beruhen, daß bei höheren Enolkonzentrationen, die mehr Bromlösung verbrauchen, der freiwerdende HBr etwas Enolat zerstört. In alkoh. Lsg. ist die Menge des gebildeten Enolats sehr viel schwerer zu bestimmen, da der Titerumschlag erheblich undeutlicher ist; auch ist anscheinend die Umlagerungsgeschwindigkeit in A. durch FeCl_3 katalytisch stark vergrößert. Man muß hier also mit einem Fehler von bis zu 10% rechnen. Es wurden z. B. bei Anwendung von 20 cem $\frac{1}{10}$ -n. Ester gefunden mit 2 cem $\frac{1}{10}$ -n. FeCl_3 18%, mit 5 cem 30%, mit 10 cem 35%, bei 5 cem Ester und 10 cem FeCl_3 40% Enol etc.

B. Die Bildungsgeschwindigkeit des Enolats. (Vgl. STOBBE, LIEBIGS Ann. 352. 132; C. 1907. I. 1681.) Die langsame B. des Enolats aus den Komponenten kann sowohl darauf beruhen, daß das in wss. Lsg. allein enthaltene Keton sich langsam enolisiert als auch darauf, daß die B. des komplexen Enolats selbst Zeit beansprucht. Im letzten Fall mußte die in der Zeiteinheit gebildete Menge Enolat von der Konzentration des Enols und des FeCl_3 abhängig sein, im ersten dagegen war sie von der des FeCl_3 unabhängig. Die Vers. des Vfs., bei denen je 20 cem $\frac{1}{10}$ -n. Esterlsg. mit verschiedenen Mengen FeCl_3 -Lsg. bei 0° versetzt und die nach 5 Min. gebildete Menge Enol titriert wurden, ergaben, daß die gebildete Menge Enolat von der Konzentration des FeCl_3 nahezu unabhängig, die Rk. also

monomolekular ist. Das Enolat bildet sich also in der Weise, daß sich das Keton dauernd enolisiert und das gebildete Enol, das sich sonst sofort zurückkettisieren würde, durch das FeCl_3 sofort komplex gebunden wird, solange noch FeCl_3 verfügbar ist. Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante $K = 0,017$ ist etwa dieselbe, wie die früher vom Vf. für die Umlagerung des Esters in $\frac{1}{10}$ -n. HCl erhaltene. In alkoh. Lsg. scheint FeCl_3 die Umlagerungsgeschwindigkeit stark katalytisch zu beeinflussen; eine genaue Messung der Geschwindigkeit wurde durch den unscharfen Titerumschlag vereitelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2725—29. 23/9. [15/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) BUSCH.

Kurt H. Meyer, *Die Desmotropie des Benzoylessigsäuremethylesters. Über Keto-Enol-Tautomerie. V.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Zufolge der Titration mit überschüssigem Br u. β -Naphthol enthält der *Benzoylessigsäuremethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$, bei Zimmertemp. 16,7%, der *Äthylester* 29,2% Enol. Aus $\text{NaOH} + \text{verd. H}_2\text{SO}_4$ unter starker Kühlung erhält man das Enol, den *β -Oxyzimtsäuremethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$, krystallinisch; F. ziemlich unscharf zwischen 30—40°; erstarrt wieder nach raschem Abkühlen; die alkoh. Lsg. wird von FeCl_3 intensiv rotviolett gefärbt und reagiert sehr schnell mit anti-p-Nitrophenyldiazohydrat; zerfließt bald zu einem Öl, d. h. dem ursprünglichen Gemenge von Enol + Keton. Die Titration des kryst. Enols mit Br in A. ergab 89,1% Enol. — Die Best. des Gleichgewichtes des Esters in Lsgg. ergab (T = 20°) in Eg. 14, in A. 21, in CS_2 56 und in Hexan 69% Enol. Zur Best. der Umlagerungsgeschwindigkeit wurden je 10 ccm einer bei 0° hergestellten Lsg. von Benzoylessigester in absol. A. nach verschiedenen Zeiten titriert; es ergab sich $K_1 = \text{Ketisierung} = 0,10$ und $K_2 = \text{Enolisierung} = 0,04$. — Wie beim Acetessigester verschiebt sich das Gleichgewicht in alkoh. Lsg. mit steigender Temp. zugunsten des Ketons; die sd., alkoh. Lsg. des Benzoylessigesters enthält nur 13,6% Enol, also nur ca. halb so viel wie die auf 0° abgekühlte Lsg. Während das Gleichgewicht des Acetessigesters in homogenem Zustande von der Temp. unabhängig ist, verschiebt sich das des Benzoylessigesters mit der Temp. zugunsten des Ketons; er enthält bei 100° 15,2, bei 200° nur noch ca. 14,0% Enol. Auch das *Acetylaceton* enthält bei höherer Temp. etwas mehr Keton als bei tiefer. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2729—32. 23/9. [15/8.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissenschaften.) BUSCH.

Ludwig Knorr, *Studien über Tautomerie. V. Über die Enolformen des Benzoylessigsäuremethylesters und Acetylaceton.* (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1138; C. 1911. I. 1812; vgl. auch vorstehendes Referat.) Die früher (l. c.) beschriebene Methode gestattet auch in anderen Fällen die bequeme Isolierung reiner Substanzen aus allelotropen Gemischen. Nicht immer ist es, wie beim Acetessigester, die Ketoform, sondern häufig auch die Enolform, welche beim Abkühlen der Lsgg. zur Abscheidung kommt, wie z. B. beim *α -Benzoylessigsäuremethylester*, *β -Oxyzimtsäuremethylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$. In wenig Ä.-Pae.-Mischung scheidet derselbe bei -78° Krystallnadeln aus, die in dem früher (l. c.) beschriebenen App. abgesaugt werden; F. im vorgewärmten Bade unscharf gegen 40°; zeigt mit alkoh. FeCl_3 -Lsg. intensive rotviolette Färbung; zeigt im ABBESchen Refraktometer $n_D^{12,5} = 1,5620$, während der ursprüngliche Gleichgewichtsester den Brechungsexponenten $n_D^{12,5} = 1,5418$ besitzt. Die gleiche Substanz konnte, allerdings nicht ganz so rein, auch aus dem Na-Salz mit H_2SO_4 abgeschieden werden. Die Ketisierung erfolgt bei Zimmertemp. ziemlich rasch; die Krystalle zerfließen auch im Exsiccator allmählich zu einem Öl, dessen Refraktion beständig abnimmt. Durch katalytische Einflüsse kann in gleicher Weise wie beim α -Acetessigester die Umwandlung sehr beschleunigt werden. — $\text{Na}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3$: Blättchen. — $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3)_3$, B. aus dem Ester in Methyl-

alkohol mit Na in Methylalkohol und Versetzen mit FeCl_3 in Ä. unter Eiskühlung; rote Nadeln, aus Bzl. + PAe., F. 188° unter vorhergehendem Sintern; unl. in W., A., Ä.; ll. in Chlf., Bzl., Essigester mit braunroter Farbe, die mit wenig S. oder FeCl_3 violett wird. — Ein chlorhaltiges Eisensalz $\text{Fe}(\text{Cl}_2)(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3) + 3\text{H}_2\text{O}$ (?) entsteht aus molekularen Mengen von sublimiertem FeCl_3 und Ester; gelbe Krystalle, sehr hygroskopisch, sl. in W. oder A. mit der für die Eisenreaktion charakteristischen, tief violettroten Farbe; verliert schon in gelinder Wärme Krystallwasser und färbt sich grünlichschwarz; wird dann an der Luft zunächst wieder gelb und zerfließt dann sofort zu einer dunkelgefärbten Lsg.

Das von Hermann Fischer ähnlich wie beim Benzoylessigsäuremethylester durch Krystallisation aus den stark abgekühlten Lsgg. in A., Ä. oder PAe. abgesetzene α -Isomere des Acetylacetons, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, zeigte den F. -9° ; $n_D^{15} = 1,4609$; es erleidet ähnlich dem α -Acetessigester bei Zimmertemp. ziemlich rasche Kettisierung u. verwandelt sich allmählich in das ursprüngliche allelotrope Gemisch von Diketon u. Enolketon mit dem Brechungsexponenten $n_D^{15} = 1,4550$ zurück; im ABESchen Refraktometer wird dieser Endwert bereits nach ca. 20 Min. erreicht. Durch Entfernung des α -Isomeren aus dem Gleichgewicht, z. B. mit Hilfe von Kupferhydroxyd, konnten sehr ketonreiche Präparate hergestellt werden, die einen viel niedrigeren Brechungsexponenten zeigten, als das gewöhnliche Acetylaceton und sich in dieses allmählich zurückverwandeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2767—72. 23/9. [15/8.] Jena. I. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

Ludwig Knorr, *Studien über Tautomerie. VI. L. Knorr und H. Schubert, Über eine colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Enolen in allelotropen Gemischen* (vgl. vorst. Referat). Vff. haben die Eisenreaktion der Enole zu einer brauchbaren quantitativen Best. der Enole ausgebildet und konnten mit ihrer Hilfe bei einigen Desmotropiefällen die Geschwindigkeit der desmotropen Umwandlung im Schmelzfluß und in Lsgg., sowie das Mengenverhältnis der Isomeren in den Gleichgewichten exakt bestimmen. In allen untersuchten Fällen wurde colorimetrisch festgestellt, daß bei der Umsetzung von 1 Mol. Enol mit 1 Mol. FeCl_3 , entsprechend der Gleichung: $\text{RH} + \text{FeCl}_3 = \text{FeRCl}_2 + \text{HCl}$, wobei R den Enolrest bedeutet, die größte Farbenintensität erreicht wird. Vff. benutzten deshalb als Vergleichslsgg. bei einem Teil ihrer Bestst. frisch bereitete Lsgg. der reinen Enolformen, die mit molekularen Mengen von sublimiertem, trockenem FeCl_3 versetzt waren (Vergleichslsgg. I.); mit diesen Testlsgg. wurden die gleich konz. Lsgg., in denen das Verhältnis Enol:Keto zu bestimmen war und denen die gleiche Menge FeCl_3 , wie den Vergleichslsgg. zugefügt wurde, colorimetrisch verglichen unter Benutzung eines DUBOSCQschen Colorimeters und eines von LÖWE (Fa. ZEISS, Jena) neu konstruierten App. Aus den abgelesenen Schichthöhen ergab sich die Enolmenge mit einer Genauigkeit von ca. 1%.

In Fällen, wo, wie z. B. beim Tribenzoylmethan, das Enol nicht in trockenem Zustande rein erhalten werden kann, wurden Vergleichslsgg. II. benutzt, die Vff. aus den leicht isolierbaren Salzen der Formel FeR_3 herstellten. Die Lsgg. dieser Salze sind relativ schwach gefärbt und nehmen auf Zusatz von HCl oder FeCl_3 die intensive Farbe der chlorhaltigen Eisensalze an. Das Maximum der Farbintensität wurde beim Zusatz von 2 Mol. FeCl_3 auf 1 Mol. FeR_3 entsprechend der Gleichung: $\text{FeR}_3 + 2\text{FeCl}_3 = 3\text{FeCl}_2\text{R}$ erreicht. Um diese Lsgg. II. mit den aus den reinen Enolen bereiteten Vergleichslsgg. I. identisch zu machen, wurde ihnen pro Mol. FeR_3 -Salz noch 3 Mol. HCl zugefügt. Manche Eisensalzlsgg. sind gegen SS. sehr empfindlich; Zusatz von HCl bewirkt hier (z. B. beim Acetessigester und Benzoylessigester) eine nicht unerhebliche Aufhellung der gefärbten Salzlsgg. In anderen Fällen dagegen sind die Chloreisensalze sehr wenig empfindlich gegen

HCl. Diese Vergleichslsgg. II. zeigen bei gleicher Konzentration genau die gleiche Farbenintensität wie die aus reinen Enolen hergestellten Lsgg. I. und sind mit diesen identisch.

Manchmal erwies es sich als zweckmäßig, mit 1 Mol. FeCl_3 versetzte, alte, haltbare Gleichgewichtslsgg., deren Enolgehalt durch Vergleich mit den Lsgg. I. oder II. genau ermittelt worden war, als Vergleichslsgg. zu verwenden. Diese Vergleichslsgg. III. zeigten oft monatelang die gleiche Intensität der Farbe. Die Testlsgg. I. und II., die als 100% Enol enthaltend angenommen wurden, verändern ihre Farbenintensität mit der Zeit nicht erheblich, falls nicht Zersetzungsrkk. eintreten. In Form der Eisensalze können demnach die Enole in Lsgg. fixiert, d. h. vor der sonst eintretenden Ketisierung bewahrt werden. — Als Beispiele teilen Vff. einige beim *Mesityloxydoxalsäuremethylester* gefundene Werte mit, um daran die Methode zu illustrieren. Es wurden untersucht: 1. die wechselseitigen Umwandlungen der desmotrop-isomeren Mesityloxydoxalsäuremethylester im Schmelzfluß bei 98°, 2. in absol. A. bei 78°, 3. die Umwandlung des α -Mesityloxydoxalsäuremethylesters in absol. A. bei Zimmertemp., wobei sich das Gleichgewicht mit 96% Keton und 4% Enol erst nach ca. 8 Wochen einstellt, und 4. die Gleichgewichte, die sich in verschiedenen Lsgg. der Mesityloxydoxalsäureester nach 14-tägigem Erhitzen auf 80° einstellen. Die gefundenen Werte sind aus dem Original zu ersehen.

Zur Herst. der Vergleichslsgg. II. haben Vff. folgende Ferrisalze neu dargestellt: *Ferriacetessigester*, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_3$, B. aus der konz., absol.-alkoh. Lsg. des Natracetessigesters mit der äquivalenten Menge äth. FeCl_3 -Lsg.; rote Kryställchen, F. 99 bis 100°; ll. in Bzl., Ä., Chlf., Acetessigester, wl. in A., unl. in W.; die Lsgg. sind orangefarben; durch Zusatz von FeCl_3 vertieft sich die Farbe zu Kirschrot. — *Ferriformylphenylessigester*, $\text{Fe}(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2)_3$, B. aus dem Ester in Ä. mit Natriumäthylatlg., FeCl_3 in A. und Natriumacetat in verd. A.; Krystalle, aus Bzl.-Ä.-Lg.; ll. in den meisten Lösungsmitteln; die weinrote, alkoh. Lsg. wird mit FeCl_3 oder HCl blauviolett; überschüssige S. entfärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2772–78. 23/9. [15/8.] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.)
BUSCH.

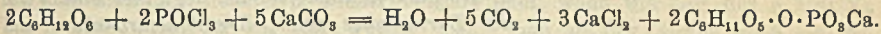
Hedwig Hamburger, *Bildung von Lävulinsäure aus Glucosamin, Chitin und Chitose*. Wie die Verss. zeigen, kommt außer den echten Hexosen auch dem *d*-Glucosamin und dessen anhydridartigem Polysaccharid, dem *Chitin*, die Fähigkeit zu, in *Lävulinsäure* überzugehen. Man muß daher in Zukunft auch die Glucosamingruppe als Lävulinsäurequelle in Betracht ziehen müssen. — 5 g Glucosaminchlorhydrat liefern beim 4–5-tägigen Sieden mit 100 ccm 30%ig. H_2SO_4 1,02 g lävulinsaures Silber. 5 g Chitin (aus Hummerschalen) lieferten 0,74 g lävulinsaures Silber. — Entfernt man die Aminogruppe des Glucosamins vor der Säurebehandlung, so tritt die Lävulinsäurebildung äußerst leicht und reichlich ein. 54 g HCl-Glucosamin wurden in 60 ccm W. gel., mit einer Lsg. von 1,75 g NaNO_3 in 20 ccm W. gemischt. Nach 24-stdg. Stehen wird die N-Entw. durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Beim Kochen der *Chitoselsg.* mit dem doppelten Volumen rauchender HCl wurden 1,66 g lävulinsaures Silber isoliert. (Biochem. Ztschr. 36. 1–4. 19/9. [15/7.] Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der K. Landwirtschaftl. Hochschule.)
RONA.

Sumio Saneyoshi, *Über 2-Butanolglucuronsäure*. Vf. hat untersucht, ob das einfachste, einer asymmetrischen Reduktion fähige Keton, das *Methyläthylketon* im Organismus in optisch-aktiven Butylalkohol (*2-Butanol*) übergehen kann. Nach Verfütterung von 2–3 g Methyläthylketon pro die an Kaninchen konnte aus dem Harn *butanolglucuronsaures Barium*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_7)\text{Ba}$, isoliert werden. Da die Substanz

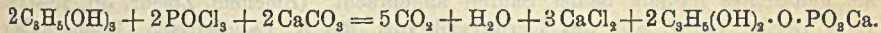
FEHLINGSche Lsg. direkt nicht reduziert, darf man für die Butanolglucuronsäure wohl den Glucosidtypus $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \underbrace{(\text{CHOH})_2}_{\text{O}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ annehmen.

Die bezweckte Hydrolyse zum 2-Butanol, durch dessen polarimetrische Prüfung die Frage nach einer eventuellen asymmetrischen Reduktion zu entscheiden wäre, konnte noch nicht ausgeführt werden. (Biochem. Ztschr. 36. 22—24. 19/9. [15/7.] Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Inst. d. K. Landwirtsch. Hochschule.) RONA.

C. Neuberg und E. Kretschmer, *Weiteres über künstliche Darstellung von Kohlenhydratphosphorsäureestern und Glycerinphosphorsäure*. Da aus Gehirn- und Organlipoiden mehrere Substanzen dargestellt worden sind, denen eine *Galaktosephosphorsäure* zugrunde liegt (das Sphingomyelin, die Cerebrinphosphorsäure, das Carnaubon), so war eine synthetische Darst. einer *d-Galaktosephosphorsäure* wünschenswert, und sie ist von den Vff. ausgeführt worden. Das Verf. beruht auf der Einw. von POCl_3 auf die wss. Lsg. des Zuckers in Ggw. eines säurebindenden Mittels nach der Gleichung:



Auch andere Zucker lassen sich auf diese Weise phosphorylieren, so die *Fructose*, der *Milchzucker* und die *Maltose*. In allen diesen Fällen konnte die reichliche B. der organischen Kohlenhydratphosphorsäuren nachgewiesen werden, die Reindarst. scheiterte jedoch an der Unmöglichkeit, das CaCl_2 zu entfernen. — Auf dem Umwege der partiellen Hydrolyse des *Rohrzuckerphosphorsäureesters* mittels verd. HCl (NEUBERG u. POLLAX, Biochem. Ztschr. 24. 171; C. 1910. I. 1238) konnte die Darst. der *Fructosephosphorsäure* durchgeführt werden. Zus. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{PO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$. Sie reduziert stark beim Erwärmen FEHLINGSche Lsg., gibt die SELIWANOFFSche Probe und gärt mit Bierhefe. — Die Phosphorylierung des *Glycerins* ließ sich ebenfalls durch Schütteln einer wss. Glycerinlsg. mit POCl_3 ausführen nach der Gleichung:



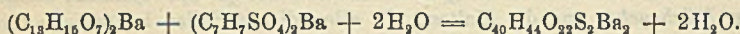
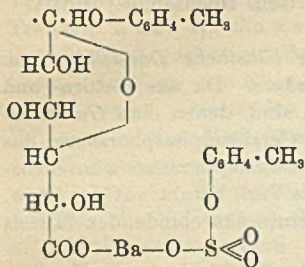
Die Umsetzung geht ziemlich glatt vor sich, das Verf. hat aber keine Vorteile vor der bekannten Synthese der Glycerinphosphorsäure. Auch beim *Inosit* läßt sich durch Phosphorylierung Esterbildung erreichen, wenn man die Verb. bei Ggw. von Soda mit POCl_3 schüttelt. Die Trennung von beigemischem Calciumphosphat ist jedoch noch nicht gelungen. Zus. $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{PCa} + \text{H}_2\text{O}$.

d-Galaktosephosphorsäure, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{P}$. 60 g Galaktose wurden in 1500 cem W. gel., in dem 160 g kohlensaurer Kalk suspendiert waren. Zu diesem Gemisch wurden unter starker Kühlung und lebhaftem Turbinieren langsam (ca. 6 Stdn.) 50 g POCl_3 , gel. in ca. 100 cem Chlf., zugetropft. Die Mischung bleibt dann 12 Stdn. sich selbst überlassen. Das wasserklare Filtrat wird bei 40° im Vakuum bis zum Sirup eingeengt, die filtrierte Fl. in ca. 1 l absol. A. eingetropt. Dabei fällt das galaktosephosphorsaure Ca in groben Flocken aus. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in W. und Füllen mit A. — Lockeres, weißes Pulver, frisch gefällt leicht in W. l., nach dem Trocknen nur zum Teil l. Die frisch bereitete Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. intensiv, gibt keine Rk. mit Magnesiummolybdat. Mit Bierhefe tritt kräftige Gärung ein, eine anscheinend intensivere als bei der freien Galaktose. Bei 110° verliert es ein Mol. W. — Bei der Darst. der *Fructosephosphorsäure* wurden 5 g des Ca-Salzes der Rohrzuckerphosphorsäure in 100 cem W. gel. und mit 10 cem HCl (D. 1,12) hydrolysiert. Nach Entfernung der anorganischen Phosphorsäure mit CaCO_3 wurde das Filtrat bei 40° im Vakuum eingeengt, in absol. A. eingetropt, durch Lösen und wiederholtes Fällen

gereinigt. (Biochem. Ztschr. 36. 5—14. 19/9. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der K. Landwirtschaftl. Hochschule.)

RONA.

C. Neuberg und E. Kretschmer, *Über p-Kresolglucuronsäure*. Zwecks Isolierung der *p-Kresolglucuronsäure* aus dem Harn, wurde der Harn zweier Hunde benutzt, die 50 g *p-Kresol* in Dosen von 1 g pro Tag mittels Schlundsonde erhalten hatten. Der gesammelte Urin wurde mit NH_3 schwach alkal. gemacht, auf ca. 3 l eingeengt, mit 100 g kryst. Phosphorsäure angesäuert und 6 mal mit einem Gemisch von 2 Tln. Ä. u. 1 Tl. A. ausgeschüttelt. Nach reichlichem Zusatz von BaCO_3 zum Ätherauszug wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand durch Eindampfen unter Zusatz von W. vom A. befreit. Nach dem Erkalten erstarrt der Schaleninhalt zu einem Brei. Die gesamte Krystallmasse wurde mehrmals aus h. W. umkrystallisiert. Es liegt hier eine *Verb. der Bariumsalze von p-Kresolglucuronsäure* und *p-Kresolschwefelsäure* zu gleichen Molekülen vor. Zus.:



Nach Erhitzen mit HCl, durch BaCl_2 Fällung von BaSO_4 u. Rkk. nach *p-Kresol*. — 0,1013 g Substanz in 10 ccm h. W. gel. dreht $-0,70^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} = 34,55^\circ$. Probe mit Naphthoresorcin höchst intensiv. Orcinrk. negativ, erst nach sehr langem Kochen positiv. Mit konz. HCl grünviolette (vergängliche) Färbung; der Farbstoff läßt sich mit Amylalkohol und Ä. mit grüner, bezw. violetter Farbe ausziehen. Absorptionsstreifen ungefähr in derselben Lage wie der Streifen der Orcinrk. Der Vers., aus der Verb. die *p-Kresolglucuronsäure* zu isolieren, scheiterte. Bei der festen Vereinigung der gepaarten Säuren ist die Annahme nebenstehender Formel als gemischtes Ba-Salz beider Säuren angebracht. (Biochem. Ztschr. 36. 15—21. 19/9. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der K. Landwirtsch.. Hochschule.)

RONA.

Karl Schröder, *Über die Reindarstellung und analytische Kontrolle des Kaliumferrocyanids*. Während Vf. die Angabe von MÜLLER u. DIFENTHÄLER (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 421; C. 1910. II. 1566), daß das mit A. ausgefällte Salz $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ den normalen Wassergehalt zeige, bestätigen kann, stimmt er nicht der von genannten Autoren gemachten Einschränkung seiner früheren Angaben (Chem.-Ztg. 23. 534; C. 99. II. 272) zu, daß nur solche Präparate die Zus. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ besitzen, die nicht aus kochend gesättigten Lsgg. erhalten werden. Vf. konnte nie einen zu niedrigen Wassergehalt des aus sd. gesättigter wss. Lsg. umkrystallisierten, zwischen Filtrierpapier an der Luft getrockneten Salzes beobachten, wohl aber feststellen, daß bei der Wasserbest. aus dem Gewichtsverlust beim Trocknen die Form des benutzten Wäggläschens durchaus nicht gleichgültig ist. Außer einer bei Luftzutritt stattfindenden Oxydation ist bei der indirekten Wasserbest. auch Abgabe von CNH und Aufnahme von CO_2 möglich; auch ist das wasserfreie $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ziemlich hygroskopisch. Da die Aufnahme eines Bestandteiles der umgebenden Atmosphäre, welche das Ergebnis der H_2O -Best. herunterdrückt, um so ausgiebiger sein wird, je größer die obere Grenzfläche der Salzmasse ist im Verhältnis zu ihrem Gewicht, so muß man für möglichst geringe relative Oberflächenentwicklung sorgen.

Zur Kontrolle des $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch gewichtsanalytische Best. des Fe-Gehaltes nach vorausgegangener Zers. durch Kochen mit konz. H_2SO_4 läßt sich

das von BAUDISCH (vgl. Chem.-Ztg. 33. 1298; C. 1910. I. 684; vgl. auch BILTZ, HÖDTKE, Ztschr. f. anorg. Ch. 66. 426; C. 1910. I. 2139) empfohlene *Cupferron* (*Nitrosophenylhydroxylaminammonium*) mit Vorteil verwenden. Vor der Fällung mit NH_3 besitzt sie den Vorzug, daß sie mit einmaliger Fällung zum Ziele führt, und daß sie nicht wie diese besonderer Vorsichtsmaßregeln, wie Vermeidung von Glasgefäßen u. Reinigung des NH_3 durch Dest., oder Best. von Verunreinigungen des Nd. bedarf. Dasselbe gilt auch für die Fe-Kontrolle in anderen Titersubstanzen für die maßanalytische Eisenbest. — Nach Beobachtungen des Vfs. werden auch TiO_2 und ZrO_2 aus ihren sauren Lsgg. durch Cupferron quantitativ in komplexer Bindung gefällt. Nach den Ergebnissen dieser gewichtsanalytischen Eisenbest. war das vom Vf. auf die beschriebene Art erhaltene $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ normal zusammengesetzt.

Die Zers. des $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in wss. Lsg. mit HgCl_2 läßt sich so leiten, daß unmittelbar nachher die Titration des entstandenen Ferrochlorids durch KMnO_4 möglich ist. — Gießt man eine Lsg. von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in eine k., gesättigte HgCl_2 -Lsg., so entsteht ein gelblicher Nd. des Hg-Salzes der Ferrocyanwasserstoffsäure, der aber nahe der Siedetemp. wieder verschwindet, wenn die Lsg. des $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ nur in kleinen Anteilen zugesetzt wurde. Führt man mit der Zugabe des $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ fort, so erreicht man einen Punkt, wo der Nd. sich bald bläut und nicht mehr verschwindet, vielleicht infolge B. eines Salzes $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ oder $\text{K}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$. Für das vollständige Gelingen der Zerlegung wurde deshalb wie folgt verfahren: 2 g $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ werden in 50—100 ccm k. H_2O in 100 ccm kalt gesättigter HgCl_2 -Lsg. übergespült; unterdessen bringt man 200 ccm k. gesättigter HgCl_2 -Lsg., die mit 15 Tropfen verd. HCl (1 Vol. HCl , D. 1,19, + 10 Vol. H_2O) versetzt wird, zum Sieden und gibt dann den Hg-Nd. mit Fl. in kleinen Anteilen in dem Maße zu, wie er sich löst. Nach beendeter Zers. und Abkühlung setzt man noch 30 ccm der bei der REINHARDT'schen Methode benutzten schwefelsäure- u. phosphorsäurehaltigen MnSO_4 -Lsg. zu u. titriert. Der mittlere Fehler beträgt +0,12% an $\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 89—99. 24/3. [24/6.] Wiesbaden. Lab. v. MEINEKE u. Gen.)

BUSCH.

Jul. Obermiller, *Die Reaktionsfähigkeit der Benzolsubstituenten, sowie die Acidität aromatischer Säuren, in ihrer Abhängigkeit von herrschenden, orientierenden Einflüssen: Ein Beitrag zur Struktur des Benzols*. Durch Erhitzen der Mononatriumsalze der drei Phenolsulfosäuren (das p-Salz hat $2\text{H}_2\text{O}$, das m-Salz $1\text{H}_2\text{O}$) im Rohr mit HCl und Best. der entstandenen Schwefelsäure wurde festgestellt, daß in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen der labile Charakter der Sulfoxyle dieser Phenolsulfosäuren mit ihrer im Sinne einer Diagonalformel erfolgenden Annäherung an das reaktionsbegünstigende Hydroxyl wächst, d. h. im Sinne eines Schreitens von m- über p- nach o-. Der hemmende und begünstigende Einfluß eines Substituenten kann sich noch über das Haftatom eines anderen Substituenten hinaus erstrecken. Ist diese „sekundäre Orientierungserscheinung“ mit einer Steigerung des sauren Charakters der H-Atome identisch, so müßte auch der saure Charakter einer entsprechenden Seitenkette mit ihrem Näherrücken von m- über p- nach o- wachsen, bezw. es müßte die Seitenkette ganz allgemein stets um so saurer sein, je weniger fest sie sitzt. Diese Schlußfolgerungen rechtfertigt z. B. das Verhalten der Sulfanilsäuren, der Nitroaniline u. der Phenolsulfosäuren. Eine $\frac{1}{5}$ -n. Lsg. der Monomagnesiumsalze der letzteren nimmt nur im Falle des o-Salzes die (für das Di-Mg-Salz) berechnete Menge Magnesia auf (Zurücktitrieren mit HCl). Unter den gleichen Bedingungen hatte das p-Salz schon etwas weniger MgO aufgenommen, das m-Salz erwies sich am schwächsten sauer. Andererseits erfolgte die beim Erhitzen dieser Lsgg. unter Abscheidung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sich bemerkbar machende

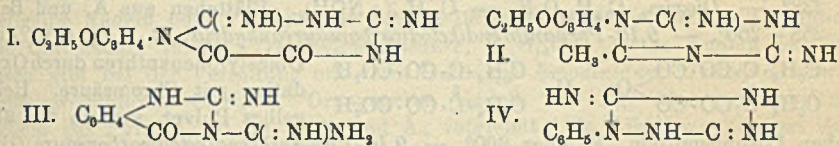
Hydrolyse am leichtesten beim m-Salz, trotzdem es am wenigsten MgO aufgenommen hatte, weitaus am schwersten beim o-Salz, das sich auch allein in kristallinischem Zustand gewinnen ließ. Überraschenderweise ergab eine in ebenfalls $\frac{1}{5}$ -n. Lösung ausgeführte Best. der H-Ionenkonzentration bei den Mononatriumsalzen, die das freie Hydroxyl noch haben, daß der saure Charakter des Hydroxyls beim Rücken von o- über m- nach p- zunimmt, d. h. hier umgekehrt mit dem Auseinanderrücken der Gruppen-, jedoch im Sinne der Kekuléformel. (Verhältnis der H-Ionenkonzentrationen von o : m : p = 1 : 153,6 : 180,7.)

Der Vf. ist mit BAEYER der Ansicht, daß der Benzolring in verschiedenen, wohl tautomeren Zuständen existenzfähig ist, doch scheint die Diagonalformel jedenfalls den bevorzugten Zustand des Ringes darzustellen. Möglicherweise sind die Substitutionen, in letzter Phase wenigstens, als reine Austauschrrk. zu betrachten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 449—59. 3/10. Inst. f. Elektrochemie u. techn. Chemie d. techn. Hochschule Stuttgart.) BLOCH.

Georg Cohn, *Zur Kenntnis der Biguanide*. Vf. hat die bisher noch wenig bekannten aromatischen Biguanide näher untersucht. Sie entstehen glatt, wenn man die Chlorhydrate primärer und sekundärer Amin- oder Hydrazinbasen in wss. Lsg. mit Dicyandiamid kocht. Die Biguanide sind stärker basisch als die zugrunde liegenden Amine. Im übrigen sind die charakteristischen chemischen und physiologischen Eigenschaften der Amine durch den Übergang in die Biguanidform verschwunden.

Phenylbiguanid, $C_6H_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. Aus Dicyandiamid und Anilinechlorhydrat beim Kochen in wss. Lsg. Die Base wird aus dem Hydrochlorid mit Kalilauge erhalten. Perlmutterglänzende Blätter aus W. oder Toluol. F. 144—146°; zll. in k. W. Schmeckt brennend bitter. — Hydrochlorid. Krystalle aus W. Bei 16° in 115 Tln. W. l. — Pikrat. Gelbe Nadelchen aus A. F. 176—179°. — Phenylbiguanidhydrochlorid fällt viele Farbstoffe aus ihrer Lsg. aus. — *m-Nitrophenylbiguanid*, $C_8H_{10}ON_6$. Aus m-Nitranilin u. Dicyandiamid analog. Gelbe Blättchen oder Prismen mit Krystallalkohol aus A. F. nach dem Trocknen 147—149°. — Hydrochlorid. Gelbe Warzen aus W.; swl. in k. W. — Pikrat. Gelber Nd.; wl. in A. F. 210—211°. — *p-Oxyphenylbiguanid*, $C_8H_{11}ON_6 + 2H_2O$. Aus p-Aminophenolchlorhydrat und Dicyandiamid. Weiße Nadeln aus W.; wl. in k. W. Zers. sich bei 211°. — Hydrochlorid. Weiße Krystalle aus A. F. 203°. $FeCl_3$ gibt violette, schnell braun werdende Färbung. — Pikrat. Gelber Nd.; wl. in A. F. 205—206°. Sintert bei 203°. Das Hydrochlorid liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Verb. vom F. 236—237°. — *p-Phenetylbiguanid*, $C_{10}H_{15}ON_6 = C_2H_5OC_6H_4 \cdot C_2H_5N_3$. Aus p-Phenetidinhydrochlorid und Dicyandiamid. Farblose Blättchen oder Rhomben aus Alkohol, F. 170—172°, leicht löslich in Aceton und heißen Alkohol. — Hydrochlorid. Schwach rosa gefärbte Krystalle; l. in ca. 36 Tln. W. von 20°. — Pikrat. Gelber Nd.; wl. in A. F. 186—189°. Das Hydrochlorid liefert mit konz. H_2SO_4 eine Verbindung $C_{10}H_{14}O_2N_4 = C_2H_5OC_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH)NH_2$ (?). Kugelige Aggregate aus W. Basisch. F. 225—226° unter Zers. Mit Oxaläther liefert Phenetylbiguanid eine Verb. $C_{12}H_{15}O_3N_5$ (?). Gelbe Krystalle. F. 195—196°; wl. in den üblichen Lösungsmitteln. Mit Salicylaldehyd liefert Phenetylbiguanid ein Kondensationsprod. vom F. 148° (weiße Krystalle). Auch mit Formaldehyd und mit Phenolen verbindet sich Phenetylbiguanid. Mit Essigsäureanhydrid liefert Phenetylbiguanid eine Verb. $C_{16}H_{19}O_3N_5$, die ein Diacetylderivat der Triazinbase II. ist. Schwach gelbes Pulver; swl. in h. A. F. 176—178°. — *Phenylbiguanid-p-carbonsäureäthylester*, $C_{11}H_{15}O_2N_5 + H_2O = C_2H_5OCO \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5N_3 + H_2O$. Aus p-Aminobenzoesäureester und Dicyandiamid. Klare, wasserfreie Blöcke vom F. 177—178° oder

Blätter mit 1 Mol. H_2O aus verd. A.; sll. in h. W. — Schmeckt bitter. — Pikrat. Gelber Nd. F. 196—197°. — α -Naphthylbiguanid, $C_{12}H_{13}N_5 = C_{10}H_7 \cdot C_2H_6N_5$. Aus α -Naphthylamin und Dicyandiamid. Farblose Blätter aus Bzl. F. 154—155°. — Hydrochlorid. Krümelige MM. aus W. — Pikrat. Eigelber Nd. F. 200—203°. — *m*-Phenylendibiguanid, $C_6H_4(C_2H_6N_5)_2$. Aus *m*-Phenylendiamin und Dicyandiamid. Weißes Krystallpulver aus verd. Aceton. F. 168—169° unter Zers.; ll. in W., swl. in Bzl. und Ä. Schmeckt bitter. — Pikrat. F. 208—210°; ll. in sd. A. — *Diphenyldibiguanid*, $C_2H_5N_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_6N_5$. Aus Benzidin und Dicyandiamid. F. 241°; unl. in den üblichen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Krystalle. Scheidet sich aus W. zuerst gelatinös ab. — Sulfat. Warzen aus W.; wl. in k. W. Die Base gibt mit Salicylaldehyd eine gelbe Verb. vom F. 185—187°. — *Aminodiphenylbiguanid*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_6N_5$. Aus Benzidin und Dicyandiamid. Krystalle aus Anilin. F. 203—204°; swl. in A. Schmeckt bitter. — Sulfat; ll. in W. — *Phenylbiguanid-o-carbonsäureanhydrid*, $C_6H_5ON_5$ (III.). Aus Anthranilsäure und Dicyandiamid. Kryst. Pulver. Schm. bei 280° noch nicht; wl. in sd. W. und A. —



Hydrochlorid; zwl. in verd. HCl. Gibt mit salpetriger Säure eine kryst. Verb., die sich bei 245—246° zers. — *Phenylmethylbiguanid*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3)C_2H_6N_4$. Aus Methyl-anilinchlorhydrat und Dicyandiamid. Weiße Nadeln aus Aceton oder Bzl. Sehr hyroskopisch. Zers. sich beim Erhitzen. Die verschiedenen Biguanide haben die Fähigkeit, Farbstoffe auszufällen. Auch *Phenylguanazol* (IV.) kann man durch Kochen von Phenylhydrazinchlorhydrat mit Dicyandiamid in wss. Lsg. erhalten. Glitzernde Krystalle aus W. oder Aceton; ll. in A., swl. in Ä. F. 174—175°. — Pikrat. Gelb. F. 225°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 394—409. 16/9.) POSNER.

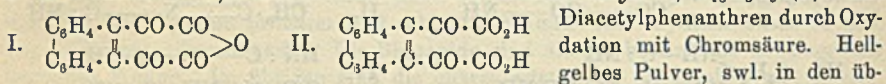
Victor Skworzow, *Zur Methodik der Hydrierung von hydroaromatischen Verbindungen*. Nach vorgeblichen Verss. mit anderen Reduktionsmitteln ist es gelungen, *Linksmenthon* in A. mit überschüssigem Natrium in messingnen Autoklaven bei 30—40 Atmosphären Druck glatt zu reduzieren. Es liefert quantitativ ein Gemenge von *festem* und *flüssigem Rechtsmenthol*. Analog liefert *Pulegon* fast quantitativ ein Gemenge von *festem* und *flüssigem Linksmenthol*. Die Anwendung des Verfahrens zur Hydrierung von ungesättigten KW-stoffen und Alkoholen hat noch keine positiven Resultate ergeben. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 422—24. 16/9.)

POSNER.

C. Willgerodt und Bruno Albert, *Über acylierte Phenanthrene und einige Derivate derselben*. *9-Acetylphenanthren*, $C_{14}H_9 \cdot CO \cdot CH_3$. Aus Phenanthren und Acetychlorid in CS_2 mit Aluminiumchlorid. Bläulich fluoreszierende, weiße Blättchen aus A., F. 123°, ll. in A., Ä., Bzl. Flüchtig mit überhitztem Wasserdampf. — *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_{13}N_2 = C_{10}H_7 : N \cdot NHC_6H_5$. Hellgelbe Blättchen aus Eg., F. 181°. — *Oxim*, $C_{10}H_{13}ON = C_{10}H_{12} : NOH$. Weiße Blättchen aus A., F. 80°. Das 9-Acetylphenanthren liefert bei der Oxydation mit Chromsäure *Phenanthrenchinon*. Letzteres existiert in zwei physikalisch-isomeren Modifikationen. Labile Form. Goldglänzende Blättchen aus A., F. 205°. Wird durch Lösen in konz. H_2SO_4 oder Kochen mit alkoh. Kalilauge in die stabile, gewöhnliche Form umgelagert. — Stabile Form. Orange gelbe Nadelchen aus A., F. 205°. — *Phenanthrophenazin*. Aus Phenanthrenchinon und Phenylendiamin in Eg. und A. Hellgelbe Nadeln, F. 219—220°. — *9-Phenanthrenessigsäureamid*, $C_{16}H_{13}ON = C_{14}H_9 \cdot CH_2 \cdot$

CO·NH₂. Aus 9-Acetylphenanthren und gelbem Schwefelammonium bei 170–180° im Rohr. Weiße Blättchen aus A., F. 250–252°. — 9-Phenanthrenessigsäure, C₁₄H₉·CH₂·CO₂H. Aus 9-Acetylphenanthren u. gelbem Schwefelammonium neben vorstehender Verb. Nadelchen aus Ä., F. 213–215°. — AgC₁₆H₁₁O₂. Gelber Nd. — 9-Dichloräthylphenanthren, C₁₆H₁₃Cl₂ = C₁₄H₉·CCl₂·CH₃. Aus 9-Acetylphenanthren und PCl₅. Gelbe Nadelchen aus Bzl., F. 80–100° unter Schwarzfärbung. Färbt sich an der Luft dunkel. — 9-Phenanthrylmethylcarbinol, C₁₆H₁₄O = C₁₄H₉·CHOH·CH₃. Aus 9-Acetylphenanthren mit Zinkstaub und Eg., Nadeln aus Bzl., F. 136°. — 9-Äthylphenanthren, C₁₆H₁₄ = C₁₄H₉·C₂H₅. Aus 9-Acetylphenanthren mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 180–185°. Nadeln aus A., F. 61°.

9,10-Diacetylphenanthren, C₁₈H₁₄O₂ = C₁₄H₉(CO·CH₃)₂. Aus Phenanthren und Acetylchlorid mit Aluminiumchlorid in CS₂. Weiße, grünlich fluorescierende Nadeln aus Bzl. und A., F. 178°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Phenanthrenchinon. — Monophenylhydrazon, C₂₄H₂₀ON₂ = C₁₈H₁₄O(:N·NHC₆H₅), F. 189°. — Diphenylhydrazon, C₃₀H₂₆N₄ = C₁₈H₁₄(:N·NHC₆H₅)₂. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 238°. — Dioxim, C₁₈H₁₆O₂N₂ = C₁₈H₁₄(:NOH)₂. Blättchen aus A. und Bzl., F. 258–260°. — 9,10-Phenanthrendiketodicarbonsäureanhydrid, C₁₈H₈O₆ (I). Aus



Diacetylphenanthren durch Oxydation mit Chromsäure. Hellgelbes Pulver, swl. in den üblichen Lösungsmitteln, F. über 360°. — 9,10-Phenanthrendiketodicarbonsäure (II). Das NH₄-Salz entsteht aus dem Anhydrid beim Lösen in Ammoniak. Die freie S. ist nicht beständig. — Ag₂C₁₈H₈O₆, gelber Nd. — 9,10-Phenanthryldimethyldicarbinol, C₁₈H₁₆O₂ = C₁₄H₉(CHOH·CH₃)₂. Aus Diacetylphenanthren mit Zinkstaub und Eg. Weiße Blättchen aus A. oder Bzl., F. 165–166°. — 9,10-Bisdichloräthylphenanthren, C₁₈H₁₄Cl₄ = C₁₄H₉(CCl₂·CH₃)₂. Aus Diacetylphenanthren mit PCl₅. Gelbe Blättchen. Zers. sich bei 130–140°, ohne zu schm. — 9,10-Diäthylphenanthren, C₁₈H₁₈ = C₁₄H₉(CH₂·CH₃)₂. Aus Diacetylphenanthren mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Blättchen, F. 90–91°.

9-Benzoylphenanthren, C₂₁H₁₄O = C₁₄H₉·CO·C₆H₅. Aus Phenanthren, Benzoylchlorid u. Aluminiumchlorid in CS₂. Weiße Nadeln aus A., F. 127°. — 9-Benzylphenanthren, C₂₁H₁₆ = C₁₄H₉·CH₂·C₆H₅. Aus vorstehender Verb. durch Zinkstaubdest. Weiße Blättchen aus A., F. 91–92°. — 9,10-Dibenzoylphenanthren, C₂₈H₁₈O₂ = C₁₄H₉(CO·C₆H₅)₂. Aus Phenanthren, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in CS₂. Blättchen aus Bzl. + CS₂, F. 317°. — 9,10-Dibenzylphenanthren, C₂₈H₂₂ = C₁₄H₉(CH₂·C₆H₅)₂. Aus vorstehender Verb. mit Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 180–190°. Nadeln aus A. + Bzl., F. 180–182°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 333–94. 16/9. [April.] Freiburg i. Br.) POSNER.

O. Fischer und H. Gross, Zur Kenntnis der Chrysophansäure, des Frangulaemodins und einiger Ozoniumverbindungen von Anthracenderivaten. Die Vff. haben die früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 208; C. 1911. I. 1135) mitgeteilten Resultate ausgearbeitet und dabei noch festgestellt, daß auch das Frangulaemodin in eine Carbonsäure überführbar ist, die sich als eine Trioxyanthrachinoncarbonsäure erwies und vorläufig Emodinsäure genannt wird. Es ist jetzt erwiesen, daß Aloeemodin nur zwei von den drei Hydroxylgruppen im Kern, die dritte aber in der Methylgruppe enthält, während Frangulaemodin drei Hydroxylgruppen im Kern enthält. Beide Substanzen sind also durchaus strukturverschieden.

Experimentelles. Chrysophansäure. Darst. Aus Chrysarobin durch Entmethylierung mit Jodwasserstoff und Oxydation oder durch direkte Oxydation und Trennung des entstehenden Gemisches mit Methylemodin. Goldglänzende Blättchen aus Bzl. + A. oder aus Lg., F. 193–194°. Hellrot l. in reiner H₂SO₄, wasser-

freie Borsäure färbt die Lsg. violettrot. — *Dimethylchrysophansäure* entsteht aus roher, methylemodinhaltiger Chrysophansäure mit 3 Mol. KOH u. Dimethylsulfat. Ist in Essigester leichter l. als das daneben entstehende Trimethylemodin. Krystalle aus Bzl. + Eg., F. 191°. — *Trimethylemodin*. Feine, hellgelbe Nadeln, wl. in Essigester. — *Diacylrhein*. B. Aus Diacylchrysophansäure mit Essigsäureanhydrid, Eg. und Chromsäure. Sternförmig gruppierte, gelbe Nadeln. — *Dibenzoylchrysophansäure*. Aus Chrysophansäure in Pyridin mit Benzoylchlorid. Nadeln aus Eg., F. 212°. — *Dibenzoylrhein*. B. aus Dibenzoylchrysophansäure mit Essigsäureanhydrid, Eg. und Chromsäure. Gelbe Prismen aus Eg., F. 253—255°, swl. in W., A., Bzl., Ä. Wird von konz. H_2SO_4 rot gefärbt u. löst sich allmählich braunrot.

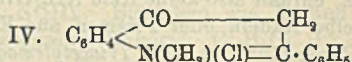
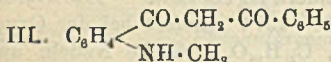
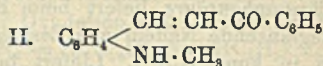
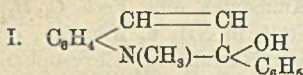
Chrysophansäure liefert beim Erhitzen mit Ammoniak eine Verb. $C_{18}H_{11}O_3N$. Bronzeglänzende Nadeln aus Essigester. Rotviolett l. in NH_3 u. Alkalien, orange-farben in konz. H_2SO_4 . Liefert beim Kochen mit Natronlauge Chrysophansäure zurück, enthält also keine freie NH_2 -Gruppe, sondern ist ein Imid. — *Triacytylemodin*. Hellgelbe Nadeln oder Prismen aus Eg., F. 196—197°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eg. *Triacytylemodinsäure*, $C_{31}H_{14}O_{10}$. Gelbe Nadeln aus Eg. Diese gibt bei der Verseifung mit verd. Kalilauge *Emodinsäure* (*Trioxy- β -anthrachinoncarbonsäure*), $C_{16}H_3O_7$. Orange-gelbe Nadeln aus Eg. oder pyridinhaltige Nadeln aus Pyridin, wl. in k. A. und Ä., rotviolett l. in Alkalien. Zersetzt sich gegen 360°.

(Mitbearbeitet von P. Neber.) Anthracen, Methylantracene, Dimethyl- und Diäthylhydroanthrachinone liefern keine additionellen Verbb. mit Bromwasserstoffsäure oder Überchlorsäure, Oxyanthrachinone geben meist gelbrote bis rote Lsgg., aber keine faßbaren Oxoniumsalze, wohl aber liefern *Methoxy-* oder *Äthoxyäther der Oxyanthrachinone* analysierbare Oxoniumsalze. Dagegen geben Methoxy- und Dimethoxyanthracene keine Oxoniumsalze. Die Fähigkeit der Oxoniumsalzbildung scheint also durch die Kombination von Keto- und Äthergruppe bedingt zu sein. — *Hexamethylrufigallussäure*, $C_{30}H_{20}O_8$. Hellgelbe Nadeln aus Essigester. F. 240°; unl. in verd. Alkali. — *Trimethylemodin*. Hydrobromid, $C_{18}H_{17}O_5Br$. Roter Nd. aus Chlf. + PAe. — Zinkbromiddoppelsalz. $C_{18}H_{17}O_5Br_3Zn$. Rote Kryställchen aus Chlf. + Essigester. — Perchlorat. $C_{18}H_{17}O_5ClO_4$. Scharlachrotes, krystallinisches Pulver. Wird von W. zers. — *Chrysophansäuredimethyläther*. Perchlorat. Feine, rote Nadeln. — Hydrobromid. Scharlachrote Flocken aus Bzl. + PAe. — Zinkbromiddoppelsalz. $C_{17}H_{15}O_4ZnBr_3$. Zinnoberrote Flocken aus Bzl. + Essigester, F. 127—129°. — *Dimethylchrysozin* (*1,8-Dioxyanthrachinondimethyläther*) Hydrobromid. Unbeständige, scharlachrote Flocken aus Bzl.-PAe. — Zinkbromiddoppelsalz. $C_{16}H_{12}O_4, HBr, ZnBr_3$. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 369—82. 16/9. [14/7.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.)
POSNER.

E. Léger, *Über die Konstitution einiger bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Aloine erhaltenen Nitroderivate*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 908 bis 911. 20/9.—5/10. — C. 1911. II. 957.)
DÜSTERBEHN.

Adolf Kaufmann und J. M. Plá y Janini, *Zur Konstitution der Pseudobasen des Chinolins*. II. (I Mitteilung: KAUFMANN, STRÜBIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 680; C. 1911. I. 1138.) Das Jodmethylat des 2-Phenylchinolins sollte nach den Anschauungen von DECKER (vgl. DECKER, v. FELLEBERG, LIEBIGS Ann. 356. 307; C. 1907. II. 1916) bei der Einw. von Ätzalkalien das N-Methyl-2-phenylchinolanol(2) (I.) geben, und dieses unbeständige Carbinol würde sich nach der Auffassung der Vf. in das o-Methylaminozimtsäurephenylketon (II.) umlagern. Da eine solche „Pseudobase“ ohne Abspaltung der Phenylgruppe kein 2-Chinolon geben

kann, wurde angenommen, daß es vor Oxydation geschützt bliebe. Durch Verseifung des obigen quaternären Salzes entsteht zwar eine Pseudobase, die durch Überführung in das Anil genügend als Keton charakterisiert zu sein scheint. Entgegen der Annahme wird sie aber sehr leicht, schon durch Luftsauerstoff, oxydiert. Das Oxydationsprod. $C_{16}H_{15}O_2N$ gibt mit HCl das Salz $C_{16}H_{14}ONCl$, das beim Kochen mit W., Soda etc. die Base $C_{16}H_{15}O_2N$ regeneriert und beim Erhitzen über seinen F. unter Abspaltung von CH_3Cl in das von CONRAD u. LIMPACH beschriebene 2-Phenyl-4-oxychinolin übergeht. Dem Oxydationsprod., $C_{16}H_{15}O_2N$, ist die Konstitution eines *Benzoyl-o-methylaminoacetophenons* (III.), bezw. die des geschlossenen isomeren Körpers (4-Keto-2-phenyl-2-oxy-N-methyltetrahydrochinolin), u. dem Chlorid, $C_{16}H_{14}ONCl$, die Formel IV. zuzuschreiben.



2-Phenylchinolinjodmethylat. Man läßt eine äth. Phenylmagnesiumbromidlsg. auf Chinolinjodmethylat in Ä. einwirken und oxydiert das entstehende N-Methyl-2-phenyldihydrochinolin, ohne es zu isolieren, sofort mit alkoh. Jodlsg. Derbe, orangerote Krystalle oder bisweilen kleinere, hellgelbe Nadeln aus W., F. 200°; l. sich in W. farblos, in A. mit gelber Farbe, in Chlf. mit orangeroter. Auf Zusatz von NaOH zu der wss. Lsg. des Jodids scheidet sich die *Pseudobase* in Flocken ab. Nimmt man diese in Bzl. auf u. behandelt mit verd. HCl, so wird der Benzol-lsg. die Pseudobase unter B. des *Chlormethylats des 2-Phenylchinolins* entzogen, das auch aus AgCl und Phenylchinolinjodmethylat entsteht. Fast farblose Nadeln aus A. + Ä., zers. sich von ca. 170° an, schm. zwischen 195–200° vollständig. — Verb. $C_{22}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C : (N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. Beim Hinzufügen von KOH zu der mit Anilin versetzten, wss. Lsg. des Chlorids. Grünlichgelbe Nadeln aus Lg., F. 140°; wl. in Ä. und Lg., ll. in Bzl., A. etc. Wird bei längerem Erhitzen, auch in indifferenten Lösungsmitteln, unter B. eines schmutzigrünen Farbstoffes zers. Spaltet sich mit k. verd. HCl in Anilin und Phenylchinolinchlormethylat. — *Benzoyl-o-methylaminoacetophenon* (III.), bezw. *4-Keto-2-phenyl-2-oxy-N-methyltetrahydrochinolin*. Bei der Einw. von Luftsauerstoff oder von Ferricyankalium auf die alkal. Aufschwemmung der Pseudobase. Nadeln aus Bzl., F. 123°, l. in Lg., ll. in Ä., sl. in Bzl. und Chlf., äußerst ll. in A., unl. in Alkalien, l. in verd. SS. Wird durch $KMnO_4$ in H_2SO_4 -Lsg. oxydiert. — *Chlorid*, $C_{16}H_{14}ONCl$ (IV.). Aus der eben beschriebenen Verb. mittels HCl. Fast farblose Nadeln, F. 237° (Zers.). — *Jodid*. Hellgelb, F. 220°. — *Pikrat*, $C_{22}H_{16}O_6N_4$. Gelbe Krystalle aus A., F. 180°. — Beim Erhitzen des Chlorid $C_{16}H_{14}ONCl$ auf 250–260° entsteht das *2-Phenyl-4-oxychinolin*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2670–77. 23/9. [14/8.] Genf. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

J. Bongault und C. Charaux, *Über die Lactarinsäure, eine aus einigen Pilzen der Gattung Lactarius gewonnene Ketostearinsäure*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 4. 337–43. 16/10. — C. 1911. II. 1463.) DÜSTERBEHN.

John Köhler, *Chemische Untersuchung des Harzes der Rottanne (Picea excelsa L. K.)*. (Vgl. KLASON, KÖHLER, Arkiv. för Kemi, Min. och Geol. 2. Nr. 3; Journ. f. prakt.

Ch. [2] 73. 337; C. 1906. I. 1884). Während *Lävopimarsäure* bisher nur im Fichtenharz (Galipot) und da nur bei einer Gelegenheit angetroffen wurde, wird vom Vf. bewiesen, daß sie allgemein im Harz der Rottanne vorkommt, gewöhnlich gemeinsam mit den schwächer linksdrehenden, leichter löslichen und an der Luft leicht oxydierbaren SS., wahrscheinlich Sapinsäuren. Sie wurde aber auch beinahe rein in der Form gut entwickelter Krystalle im Winterharz an der oberen Hälfte des Stammes angetroffen. Für die nun zum ersten Male rein erhaltene S. wird nach Analyse u. Mol.-Gew. die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ bestätigt. Das Drehungsvermögen wurde höher gefunden als früher. Die *Lävopimarsäure* hat gleichwie die Sapinsäuren keinen festen Schmelzpunkt, und zwar deswegen, weil sie sich bei den Schmelztemp. teilweise in Kolophonsäuren umwandelt, und zwar in um so stärkerem Grade, je schneller die Erhitzung erfolgt. Die *Lävopimarsäure* wird beim Erhitzen in linksdrehende Kolophonsäure umgewandelt, die identisch ist mit den aus Sapinsäuren hergestellten α -Kolophonsäuren, sowie in eine inaktive Kolophonsäure. Die Temperaturoptima für die B. der ungleichen Kolophonsäuren (VESTERBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4131) scheinen einander sehr nahe zu liegen, da, obwohl beim Erhitzen sehr verschiedene Temp. und Zeiten angewendet wurden, stets nur Gemische der SS. erhalten wurden. Da indessen die Kolophonsäuren selbst beim Erwärmen nicht beständig sind, sondern in Kolophonsäuren mit anderen Drehungs- u. Löslichkeitsverhältnissen umgewandelt werden, so sind, wenigstens beim stärkeren Erhitzen von *Lävopimarsäure*, gewisse Kolophonsäuren als Prodd. einer sekundären Umlagerung anzusehen. Die aktiven, monoklin krystallisierenden *Kolophonsäuren* sind vollständig isomorph, weshalb es nicht gelingt, eine von ihnen durch fraktionierte Krystallisation mit Sicherheit zu isolieren. Die inaktiven Kolophonsäuren dagegen, welche ebenso wie die *Lävopimarsäure* im rhombischen System krystallisiert, ohne daß die SS. isomorph sind, scheinen beim Erhitzen vollkommen einheitlich zu bleiben. Allen Kolophonsäuren gemeinsam ist im Gegensatz zu den in der Natur vorkommenden Harzsäuren die Eigenschaft, beim Behandeln mit Ammoniak zu gelatinieren.

Durch die Feststellung, daß sich die *Lävopimarsäure* beim Erhitzen in Kolophonsäure oder *Abietinsäure* umwandelt, wurde erst Klarheit geschaffen bezüglich der Entstehung dieser viel umstrittenen S. Nachdem früher bewiesen worden war, daß die von der *Lävopimarsäure* vollständig verschiedenen Sapinsäuren sich beim Erhitzen in Kolophonsäuren umwandeln, stellt sich nämlich diese Gruppe von SS. als ein für Natursäuren gemeinsames Umwandlungsprod. dar. Die sich widersprechenden Angaben betreffs des V. von *Abietinsäure* in einem von einer bestimmten Nadelholzart herstammenden Material sind darauf zurückzuführen, daß es nicht gleichgültig ist, ob dieses Material aus dem Harz als Fichtenharz selbst oder aus dem Kolophonium des Harzes besteht und wie hoch die Erhitzungstemp. bei der Darst. der S. gewesen war. Aber auch bei der gleichen Nadelholzart können ungleiche Resultate erhalten werden, wenn das Material vom ungleichen Baum oder auch nur von ungleichen Stellen desselben Baumes genommen wird.

Der Vf. gibt auf Grund der ungleichen Empfindlichkeit der *Harzsäuren*, weil diese vielleicht in einem nahen Zusammenhang zur Konstitution stehend sich erweisen wird, und dadurch veranlaßt B. von Kolophonsäure nachstehende *Einteilung*:

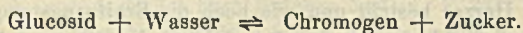
A) Natürliche Harzsäuren. I. SS., welche nicht an der Luft oxydiert werden und beim Erhitzen relativ beständig sind; II. SS., welche sich leicht an der Luft oxydieren und sehr empfindlich sind gegen Erwärmung; zu I. gehören die beiden *Pimarsäuren*, zu letzteren die *Sapinsäuren*. Beide Arten von SS. verwandeln sich beim Erhitzen in B) *Kolophonsäuren*. I. α -*Kolophonsäuren*, linksdrehend, II. β -*Kolophonsäuren*, rechtsdrehend. I. und II. oxydieren sich leicht an der Luft und gehen beim Erhitzen in SS. innerhalb derselben Gruppe

über. III. Inaktive Kolophonsäure. Die SS. der A- u. B-Gruppen kann man am ungleichen Verhalten zu Ammoniak erkennen. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 5. 29 SS. 25/1. 1911. [14/9.* 1910.] Techn. Hochschule Stockholm.) BLOCH.

Harald Kylin, *Über die grünen und gelben Farbstoffe der Florideen*. I. Chlorophyll und dessen Verhältnis zu Phykoerythrin. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 69. 169; C. 1911. I. 329.) Nach den WILLSTÄTTERSchen Methoden hat der Vf. nachweisen können, daß das Chlorophyll der Florideen (*Ceramium rubrum* Huds. Ag), wie das der höheren Pflanzen magnesiumhaltig ist. Aus der Übereinstimmung in der Farbe, in der Fluorescenz und im Absorptionsspektrum, aus dem Übergehen in den PAe. bei der KRAUSSchen Entmischung, sowie aus der gleichartigen Reinigungsmöglichkeit des Chlorophyllins wie des Chlorophyllins der höheren Pflanzen schließt der Vf. auf die Wahrscheinlichkeit, daß der grüne Farbstoff der Florideen dem Chlorophyll im Sinne von WILLSTÄTTER angehört. Die spektroskopischen Unterss. von REINKE (Botan. Ztg. 1886) müssen wohl so gedeutet werden, daß Chlorophyll und Phykoerythrin in den lebenden Florideenchromatophoren zwei selbständige nebeneinander vorkommende Farbstoffe sind, die nicht chemisch miteinander verbunden sind.

II. Die gelben Begleiter des Florideenchlorophylls. Mit MOLISCHS Kalimethode konnte der Vf. die orange-gelben Nadeln des *Carotins* bei folgenden Florideen, zum Teil in den Zellen selbst, nachweisen: *Callithamnion hiemale* Kjellm., *Ceramium diaphanum* und *rubrum*, *Chondrus crispus*, *Corallina officinalis*, *Cystoclonium purpurascens*, *Delesseria sanguinea*, *Dumontia filiformis*, *Furcellaria fastigiata*, *Laurencia pinnatifida*, *Phyllophora Brodiaei* und *membranifolia*, *Polyides rotundus*, *Polysiphonia nigrescens*, *Porphyra hiemalis*, *Rhodomela subfusca* und *virgata*, *Spermothamnion reseolum*. Aus seinem Material hat der Vf. drei gelbe Farbstoffe extrahieren können: Carotin, Xanthophyll, wahrscheinlich mit dem Xanthophyll der höheren Pflanzen identisch, und einen Farbstoff der mit Xanthophyll verwandt zu sein scheint, der sich aber von diesem durch seine Löslichkeit in PAe. unterscheidet. Einer dieser drei Farbstoffe, wahrscheinlich der dritte, ist möglicherweise auf Verunreinigungen (Diatomaceen und Fucoiden) zurückzuführen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 105—21. 11/9. [10/7.] Mediz.-chem. Inst. Univ. Upsala.) BLOCH.

M. Wheldale, *Über die Bildung des Anthocyans*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 137; C. 1909. II. 295.) Durch verschiedene Beobachtungen ist Verfasserin zu dem Schlusse geführt worden, daß die B. des Anthocyans aus einem Chromogen von 2 Prozessen, an denen wenigstens zwei verschiedene Enzyme beteiligt sind, abhängt. Die erste Rk. ist reversibel und verläuft nach dem Schema:



Für die zweite Rk., eine Oxydation, bei der eine Oxydase tätig ist, gilt die Gleichung: Chromogen + Sauerstoff = Anthocyan. — Aus dieser Hypothese folgt, daß die Menge Anthocyan in jedem Gewebe von der Menge freien Chromogens abhängt, und daß die letztere direkt proportional der Konzentration des Glucosids und umgekehrt proportional der Konzentration des Zuckers im Gewebe ist. Zur Prüfung der Gültigkeit der aufgestellten Hypothese war festzustellen, ob die Bedingungen, die zur Pigmentbildung führen, derart sind, daß sie die Menge der anwesenden Glucoside und Zucker beeinflussen. Ihre Beweise aus verschiedenen Quellen ordnet die Verfasserin folgendermaßen an: 1. Analoge Rkk., 2. Verbreitung des Anthocyans, 3. Konzentration der Zucker und Glucoside in verschiedenen Geweben, 4. Vorhandensein von Enzymen, 5. Ernährung mit Zucker.

1. Es gibt eine ganze Anzahl von Enzymwirkungen, bei denen Rkk. von der

Art, wie sie Verfasserin für die B. des Anthocyans annimmt, im Zusammenhang mit der Oxydation aromatischer Verbb. in der Pflanze vorsiegehen. Der Unterschied liegt in der Natur der Oxydase. — 2. Außer unter normalen Bedingungen (cf. Original) findet sich das Anthocyan unter abnormen Bedingungen in Blättern, die mechanisch oder durch Angriffe von Insekten oder Pilzen beschädigt worden sind, in herbstlichen Blättern u. in Blättern, die niedrigen Temp. (immergrüne Blätter im Winter) oder der Trockenheit ausgesetzt waren. — 3. Die Konzentration des Zuckers, welche einmal auf die Menge des freien Chromogens, dann aber auch, und zwar in entgegengesetztem Sinne, auf die Menge des Glucosids wirkt, ist abhängig von der Assimilationstätigkeit, der Tätigkeit der Stärkebildung und von der Schnelligkeit der Ableitung der Zucker. Das Auftreten des Anthocyanfarbstoffs steht zweifellos im Zusammenhang mit der Zuckerkonzentration. Im allgemeinen sind die chlorophyllhaltigen Gewebe frei von Farbstoff, die nicht chlorophyllhaltigen sind häufiger pigmentiert. Dafür, daß Glucosidanhäufung Pigmentbildung verursacht, liefern unter anderem die Erscheinungen des Rotwerdens infolge von Verletzung einen Beweis. Die Verletzung hindert die Ableitung der Glucoside und führt dadurch zur B. von freiem Chromogen und von Farbstoff.

4. Die Anwesenheit glucosidspaltender Enzyme ließ sich in den Blättern einer großen Anzahl von Phanerogamen und in Kartoffeln mit folgender Methode nachweisen: Aus dem mit 75%ig. A. gewaschenen und getrockneten Gewebe wurden wss. Auszüge hergestellt, die Verfasserin auf eine wss. Lsg. von Salicin einwirken ließ. Das etwa abgespaltene Saligenin wurde nach Extraktion mit Ä. durch die Eisenchloridreaktion nachgewiesen. — Die Abhängigkeit der Pigmentbildung von der Gegenwart von Sauerstoff läßt sich in einfacher Weise zeigen, wenn man abgeschnittene Blätter von *Taraxacum officinale* so in Zuckerlsg. legt, daß die Spreite teilweise eintaucht. Es tritt dann Rötung nur in dem der Luft ausgesetzten, nicht in dem untergetauchten Teile ein. — Gegen die PALLADINSche Ansicht, daß das Anthocyan in direkter Beziehung zur Atmung steht, etwa ein Medium für die Übertragung von O darstellt, spricht das Vorhandensein einer großen Anzahl gut entwickelter, weißblühender Varietäten. — Die Frage des oxydierenden Fermentes bietet einige Schwierigkeiten. Es scheint so, als ob die Oxydase in der lebenden Pflanze Anthocyan bilden, nach dem Tode aber ein Postmortempigment.

5. Daß man durch Ernährung mit Zucker vermehrte Pigmentbildung bei Pflanzen erhalten kann, hat schon OVERTON gezeigt. Daß zwischen der Pigmentbildung und der Fähigkeit zur B. von Stärke aus dargereichtem Zucker eine gewisse Beziehung besteht, konnte Verfasserin durch Verss. an 14 Pflanzenarten bestätigen. In der Regel sind die Blätter, die rot werden, auch diejenigen, welche aus der Zuckerlsg. am wenigsten Stärke bilden. — Schließlich wendet Verfasserin ihre Theorie noch auf MENDELSche Faktoren an. (*Journal of Genetics* 1. 133 bis 158; *Naturw. Rundsch.* 26. 453—56. 7/9. 471—74. 14/9.)

KEMPE.

Ernst Masing, *Chemische Beiträge zur Blutregeneration*. Die vorliegenden Unterss. entspringen dem Bestreben, zu den bekannten morphologischen und biologischen Eigentümlichkeiten des Blutes bei verstärkter Regeneration chemische Korrelate zu finden. In der Tat vollziehen sich im Blut anämischer Kaninchen und Gänse charakteristische, als Regenerationserscheinungen zu deutende Veränderungen der P-haltigen Bestandteile. Die Feststellung dieser Veränderungen erfolgte durch Best. des *Gesamt-P*, des *Lipoid-P* und des *Nuclein-P* in *Blutkörperchen* und in *Serum normaler und anämischer Tiere* nach der Methode von PLIMMERS und SCOTT (*Proceedings Chem. Soc.* 24. 200; C. 1908. II. 1941). Während in 20 ccm normalen Kaninchenserums ca. 1—2 mg P enthalten sind, findet man bei

Blutungsanämien höhere Werte, und zwar nehmen sie mit der Schwere der Anämie zu. Am höchsten liegen sie bei Phenylhydrazinanämien. Analoge Veränderungen wie der Gesamt-P zeigt der in A.-Ä. I. P; er beträgt 0,5—0,7 mg in 20 ccm normalen Serums, 1,0—1,3 mg im Aderlaßserum, bis 3,5 mg im Serum giftanämischer Tiere.

Aus den Verschiebungen der P-Verhältnisse in den roten Blutkörperchen resultiert ebenfalls eine Zunahme des Gesamt-P, welcher bei Phenylhydrazintieren bis auf das Doppelte des Normalwertes steigen kann. Der Lipoid-P ist deutlich, aber nicht erheblich vermehrt. Relativ sehr bedeutend ist die Zunahme des Nuclein-P, der von den meßbaren Mengen des gesunden Tieres progressiv mit der Blutungsanämie wächst und im giftanämischen Blut bis auf das 10fache der Norm ansteigt. Die kernhaltigen Gänseerythrocyten verhalten sich in bezug auf ihren P-Gehalt analog den kernlosen Säugererythrocyten. Der schon im normalen Blut erhebliche Nuclein-P-Gehalt erfährt beim anämischen Tier eine absolute Zunahme, die ungefähr von der gleichen Größenordnung ist wie beim Kaninchen. Der normale Gänseerythrocyt enthält wahrscheinlich im Protoplasma Nucleinsäure in I. Form, welche bei der Hämolyse in Lsg. geht. Die aus den Verss. hervorgehende *Zunahme der Nucleinsäure und Phosphatide im anämischen Blut* ist als ein Kriterium für die Jugendlichkeit roter Blutkörperchen aufzufassen, ähnlich wie dies WARBURG (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 112; C. 1909. I. 1421) und MORAWITZ (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 60. 298; C. 1909. II. 460) für die vermehrte O-Atmung anämischen Blutes angenommen haben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 71—83. 14/9. Heidelberg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Leone Lattes, *Über den Fettgehalt des Blutes des Hundes unter normalen und unter verschiedenen experimentellen Verhältnissen (Verdauung, Hungern, Phosphor-, Phlorrhizin- und Chloroformvergiftung)*. Der nach der Methode von KUMAGAWA, SUTO (Biochem. Ztschr. 8. 212; C. 1908. I. 1494) bestimmte normale Gehalt des Hundebutes an PAe.-Extrakt (höhere Fettsäuren und Cholesterin) schwankt zwischen 0,3 und 0,42% und scheint im venösen Blut etwas höher als im arteriellen zu sein. Während der Resorption eines fettreichen Futters und besonders der Milch steigt der Gehalt des Blutes an PAe.-Extrakt fast bis auf das Doppelte. Auch bei Phlorrhizin- und P-Vergiftung kann eine bedeutende Zunahme erfolgen. Im kurzdauernden Hungerzustande ist die Zunahme gering, im langdauernden nicht sicher nachweisbar. Während der Chloroformnarkose ergibt sich auch bei längerer Dauer derselben keine merkliche Vermehrung des PAe.-Extraktes. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 132—42. 14/9. Turin. Inst. f. gerichtl. Med.) GUGGENHEIM.

Olof Hammarsten, *Untersuchungen über die Galle des Nilpferdes*. Vf. untersuchte frische Galle von zwei gesunden, wild lebenden Tieren. Die alkoh. Lsg. hatte eine rötlichgrüne Färbung. Ihre spektroskopische Unters. zeigte 4 Absorptionsstreifen, die sehr an die des Cholehämamins erinnerten, aber nicht mit ihnen identisch waren. Band I entsprach einer Wellenlänge λ 660—648, das viel dunklere Band II λ 608—589, das schwache Band III λ 577—554 und das noch schwächere Band IV λ 536—523. Es scheint sich hier um ein Gemenge von mindestens 2 Farbstoffen zu handeln. Die Galle war auffallend reich an in W. l., in A. unl. Salzen. Ihre Menge betrug 10,9% der gesamten festen Stoffe. Sie bestanden zum allergrößten Teil aus Chloriden; daneben kamen nur Carbonate, kleine Mengen von Sulfaten u. Spuren von Phosphaten vor. Von den in A. l. Stoffen waren 95,42% durch Ä. fällbar. Dementsprechend war die Galle arm an Phosphatiden u. enthielt keine jecorinähnliche Substanz. Cholesterin war nicht nachweisbar. Die in reinem Ä. l. Stoffe, deren Menge nur sehr klein war, bestanden hauptsächlich aus Olein und etwas festem

Fett. Vom S kamen 6,4% als Ätherschwefelsäure vor. Der Rest des S, auf gewöhnliches Taurocholat umgerechnet ergab einen Gehalt von 28,89% Natriumtaurocholat. Die Nilpferdgalle gehört also zu den glykocholsäurereichen Gallen, womit auch ihr Verhalten zu verschiedenen Fällungsmitteln übereinstimmt. Sie wird, wie die Schweinegalle, von den l. Salzen der Erdalkalien reichlich gefällt.

Von *Gallensäuren* enthielt die Nilpferdgalle geringe Mengen von *Cholsäure*. Sie kommt wahrscheinlich als Taurocholat vor, da sie aus der Taurocholatfraktion erhalten wurde. In sehr kleiner Menge, überwiegend in der Glykocholatfraktion, wurde eine S. gefunden, die sich wie Glykocholeinsäure verhielt, deren Natur aber nicht festgestellt werden konnte. Die Glykocholatfraktion enthielt als hauptsächlichste S. eine in anderen Gallen bisher nicht gefundene Gallensäure, deren Alkalisalz zu verd. SS. und anderen Fällungsmitteln sich wie ein Glykocholeinat verhielt. Dieses Salz wurde reichlich von den l. Salzen der Erdalkalien gefällt, ebenso leicht durch verhältnismäßig kleine Mengen NaCl. Seine spezifische Drehung in 8,1% ig. wss. Lsg. war $\alpha_D^{20} = +13,15^\circ$. Das auffälligste Resultat der Unters. liegt wohl darin, daß diese S. trotz der verschiedensten Reinigungsverff. (z. B. Fällung mit CuSO_4 , mit BaCl_2 und mit NaCl) immer schwefelhaltig war. Der Schwefelgehalt betrug 1,2—1,3%. Wie dieser Schwefelgehalt, der nicht von Ätherschwefelsäuren oder von einer einfachen Beimengung von Taurocholat herrührt, zu erklären ist, bleibt eine noch offene Frage. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 123—41. 11/9. [22/7.]

KEMPE.

Olof Hammarsten, *Über die Darstellung von pepsinarmen oder pepsinfreien Chymosinlösungen*. Die Darst. von pepsinarmen Chymosinlsgg. gelingt leicht durch Fällung einer sauren Mageninfusion mit Caseinlsg. Das Verf. besteht in seinen Hauptzügen darin, daß man eine saure Kalbsmageninfusion mit einer neutralen Caseinatlsg. in solchen Verhältnissen mischt, daß das zuerst ausfallende Casein von der S. wieder gerade aufgelöst wird. Diese saure Caseinlsg. wird nun mit nur so viel $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge versetzt, daß eine reichliche Caseinausfällung bei noch stark saurer Rk. stattfindet und die Filtration leicht von statten geht. Von dem ausfallenden Casein werden hierbei beide Enzyme niedergezogen, das Pepsin aber in viel reichlicherer Menge als das Chymosin. Das Filtrat zeigt eine ganz andere Relation zwischen Pepsin- und Chymosin als die ursprüngliche Infusion. Pepsinfreie Chymosinlsg. erbielt Vf. mit der Methode nur einmal; pepsinarmer Chymosinlsg. sind damit aber leicht darzustellen.

Von einer schädigenden Einw. der Reagenzien auf die Enzyme kann bei dieser Methode keine Rede sein. Ebenso wenig kann die Abschwächung der Pepsinwrkg. durch die Entstehung von hemmenden Substanzen bedingt sein. Man kann sie vielmehr nur durch die Armut der Caseinfiltrate an Pepsin erklären. Vorläufig kann diese Armut an Pepsin nicht in anderer Weise erklärt werden als durch die Annahme, daß hier zwei verschiedene Enzyme vorliegen, von denen das eine, das *Pepsin*, reichlicher als das andere, das *Chymosin*, von dem Casein niedergezogen wird. Diese vollständige Aufhebung der zwei Enzymwrkgg. kann Vf. jedenfalls nicht mit der Annahme, daß beide Wrkgg. von demselben Enzyme herrühren, in Einklang bringen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 142—68. 11/9. [22/7.]) KEMPE.

Max Kauffmann, *Über den Befund von Cholin im Ochsengehirn*. Aus den Verss. des Vfs. ergibt sich, daß in frischem Ochsengehirn kein freies Cholin vorhanden ist. Wie schon GULEWITSCH (Ztschr. f. physiol. Ch. 27. 50; C. 99. I. 991) selbst vermutet hat, ist also das von ihm gefundene Cholin wohl als ein Zeretzungsprodukt von einem Teil des Protagons, resp. des Lecithins zu betrachten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 175—78. 11/9. [28/7.] Halle. Chem. Inst.) BUSCH.

St. Engel und A. Bode, Zur Kenntnis des Colostralfettes. In einer früheren Unters. (ENGEL und EICHELBERG, Archiv f. Kinderheilk. 43. 200) hatte es sich ergeben, daß wesentliche Unterschiede zwischen dem Colostral- und dem Milchfett des Menschen zu bestehen scheinen, in dem Sinne, daß das Colostralfett dem Körperfett ähnlicher sei als das Milchfett. Zur Prüfung dieser Verhältnisse haben Vf. bei Kuh und Ziege aus dem Colostrum und aus den Übergangsstufen des Milchdrüsensekrets Fett extrahiert u. hierin die Jodzahl, die REICHERT-MEISZLSche Zahl und die POLENSKESche Zahl bestimmt. Nach diesen Unterss. läßt sich die Behauptung, daß das Colostralfett dem Körperfett besonders nahe stehe, für die Kuh u. die Ziege nicht aufrecht erhalten. Der Charakter des Milchfettes ist hier schon allzu deutlich ausgesprochen. Der Übergang des Colostralfettes in das der Milch vollzieht sich im ganzen allmählich, nur die flüchtigen Fettsäuren nehmen vom 1. zum 2. Tage stark zu. Das Colostralfett der Ziege differiert weniger vom Ziegenmilchfett, als die gleichen Stoffe bei der Kuh. (Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 169—74. 11/9. [28/7.] Düsseldorf. Akademische Klinik f. Kinderheilkunde.) KEMPE.

Hernando, Über den Einfluß der Stoffe der Digitalingruppe auf den Blutdruck von Kaninchen. Der Einfluß von *Gratus-Strophantin* und *Helleborein* auf den Blutdruck von Kaninchen wurde unter verschiedenen Bedingungen genauer untersucht, und zwar 1. an Tieren mit möglichst normal hohem Blutdruck, 2. an Tieren, welchen durch Chloralhydrat oder Aderlaß der Blutdruck erniedrigt war, 3. an Herzen, welche nach dem Verf. von BOCK vom großen Kreislauf isoliert waren. Bei normalem Zustand der Zirkulationsorgane war mit Ausnahme der Urethannarkose der steigende Einfluß der beiden Präparate im Durchschnitt geringer, und vor allem in den einzelnen Verss. ein sehr ungleicher, im Maximum 21%, im Minimum 1%. An chloralisierten Tieren ist die Wrkg. durchschnittlich noch geringer. Bei normalhohem Blutdruck ist die Wrkg. zudem nicht vorübergehend. An Tieren mit durch Aderlaß erniedrigtem Blutdruck ist die Steigerung viel intensiver, im Durchschnitt 22%. Alle diese Befunde erklären sich, wenn man eine Kombination der am isolierten Herzen unmittelbaren Herzwirkung und der Gefäßwirkung der Drogen in Betracht zieht. Über diese Interpretation vgl. das Original. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 118—31. 14/9. Straßburg. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

G. G. Wilenko, Zur Wirkung intravenöser Einspritzungen von konzentrierten Salz- und Zuckerlösungen. Intravenöse Einführung konz. Salzlösungen ruft durch Reizung des zentralen Nervensystems eine Hyperglucämie hervor, wobei die Muskeln, vielleicht auch die Leber ihr Glykogen einbüßen. Der Nervenreiz ist eine Kationenwirkung. Ferner wird durch die Salzlsg. die Durchlässigkeit der Niere für Zucker verändert. Die Veränderung ist durch osmotische Faktoren bedingt und verursacht zuerst eine gesteigerte, dann eine verminderte Permeabilität der Niere für Zucker. Intravenöse Einführung konz. Glucoselsgg. ruft dieselbe, nur etwas schwächere Durchlässigkeit der Niere für Zucker hervor, wie die Salzlsgg. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 143—59. 14/9. Lemberg. Inst. f. exp. Pharmakol.) GUGGENHEIM.

Curt Hartung, Die Wirkung des krystallisierten Aconitins auf das isolierte Froschherz. In den älteren Arbeiten über die Herzwirkg. des Aconitins waren fast immer Präparate verschiedener Herkunft an den in situ freigelegten Froschberzen geprüft worden. Die daraus resultierten, zum Teil widersprechenden Schlüsse, sollten Klärung erhalten durch Verss. mit krystallisiertem Aconitin (MERCCK) am überlebenden isolierten Esculentaherz (vgl. STRAUB, Biochem. Ztschr. 28. 395;

C. 1910. II. 1830). Diese Methodik gestattete bei Ausschaltung extrakardialer Einflüsse genauere und sichere Dosierung des Giftes und zuverlässige Registrierung der Ventrikel- und der Vorhofsbelegungen. Nach dem ausführlichen und weitgehend analysierten Versuchsmaterial besteht die *Wrkg. des Aconitins auf das Froschherz* in einer Steigerung der Erregbarkeit namentlich des Ventrikels, weniger des Vorhofes, ferner in Überleitungsstörungen, sowie in Herabsetzung der Kontraktionsintensität mit nachfolgender Lähmung. Über Details vgl. das Original. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 1—57. 14/9. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Curt Hartung, *Die Wirkung des krystallisierten Aconitins auf den motorischen Nerven und auf den Skelettmuskel des Kaltblüters*. Die am isolierten motorischen Nerven (Ischiadicus-Gastrocnemius) und am isolierten Muskel ausgeführten Versuche ergaben folgende Resultate. Aconitin bewirkt in starker Konzentration ($1:5 \times 10^2$ u. $1:10^3$) sowohl bei direkter, als bei indirekter Einw. auf den motorischen Nerven erst Erregung, dann Lähmung. Schwächere Aconitinlsgg. ($1:2 \times 10^3$ bis $1:4 \times 10^6$) lösen entweder gar keine oder nur geringe Erregungserscheinungen aus, führen aber nach längerer Zeit zur Lähmung der motorischen Nerven und erheblich später auch zur Lähmung der Muskelsubstanz. Die Grenzkonzentration der toxischen Wirksamkeit liegt für den Nerven etwa bei 1:2 bis 4 Millionen, für den Muskel 1:200000 bis 1:400000. Da jedoch Aconitin, ganz abgesehen von der Wrkg. auf das Atemzentrum, das Herz, insbesondere den Ventrikel ungleich rascher lähmt als den motorischen Nerven, so wird intra vitam eine vollkommene Lähmung des letzteren, wenn überhaupt, nur ausnahmsweise vorkommen, noch weniger eine Lähmung der Muskelsubstanz. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 58—70. 14/9. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Soichiro Miura, *Über das Verhalten von Äthylenglykol, Propylenglykol und Glycerin im Tierkörper*. Nach Verabreichung von Glycerin oral oder subcutan konnte niemals eine reduzierende Substanz im Harn von Hunden und Kaninchen nachgewiesen werden. Auch konnte man selbst nach excessiven Gaben von Glycerin keine Glucuronsäureverb. im Harn auffinden. Verabreichung von Äthylenglykol gibt ebenfalls keinen Anlaß zur Ausscheidung reduzierender Substanzen oder zur Glucuronsäurebildung. Hingegen führte Verfütterung von Propylenglykol zur B. von Propylenglykolmonoglucuronsäure. Zus. des Ba-Salzes $(C_3H_7O_2)_2Ba$. Mit Orcin und Naphthoresorcin intensive Rk. FEHLINGSche Lsg. wird erst nach vorangegangem Kochen mit HCl reduziert. (Biochem. Ztschr. 36. 25—31. 19/9. [15/7.] Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der K. Landwirtschaftl. Hochschule.) RONA.

Carl Neuberg und Sumio Saneyoshi, *Über das Verhalten der stereoisomeren Weinsäuren im Organismus des Hundes*. Entgegen den Angaben von A. BRION (Ztschr. f. physiol. Ch. 25. 282) fanden Vff., daß hinsichtlich der Verbrennbarkeit von d- und l-Weinsäure im Organismus des Hundes keine Unterschiede bestehen. Dementsprechend ist auch bei der Verfütterung von Traubensäure (d,l-Weinsäure) der ausgeschiedene Anteil opt.-inakt. Die d,l-Weinsäure ist demnach aus der Reihe der Substanzen zu streichen, die vom Organismus des Hundes asymmetrisch angegriffen werden. (Biochem. Ztschr. 36. 32—36. 19/9. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der K. Landwirtschaftl. Hochschule.) RONA.

Carl Neuberg und Soichiro Miura, *Über die hydrolysierende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds*. Vff. stellten Unterss. darüber an, ob auch das H_2O_2 (wie verschiedene Strahlenarten) in Ggw. von Eisensalz bei gewöhnlicher Temp. neben

seiner bekannten oxydierenden eine hydrolysierende Wrkg. auf hochmolekulare Verbb. entfaltet. Die Verss. an *Ovalbumin*, *Gelatine*, *Glykogen*, *Stärkearten*, *Inulin*, *Hefenucleinsäure*, *Chondroitinschwefelsäure* und *Lecithin* haben gezeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist. Das H_2O_2 , das ja wahrscheinlich intermediär im Tier- und Pflanzenkörper auftritt, ist also imstande, schon bei gewöhnlicher Temp. tiefgehende hydrolytische Spaltungen zu bewirken. — Bei der Einw. von H_2O_2 auf *Ovalbumin* konnte neben Aldehyden und Ketonen NH_3 nachgewiesen werden; ebenso verläuft die Rk. bei der *Gelatine*. Das *Glykogen* wird reichlich verzuckert (isoliert wurde das *Maltosazon*), ebenso die *Stärke* und das *Inulin* (isoliert wurde das *d-Glucosazon*). (Biochem. Ztschr. 36. 37—43. 19/9. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der K. Landwirtschaftl. Hochschule.) RONA.

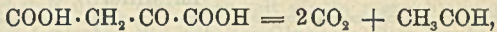
R. Chiari und A. Fröhlich, *Zur Frage der Nervenregbarkeit bei der Oxalatvergiftung*. Die *Erregbarkeit der vegetativen Nerven und Nervenendigungen oxalatvergifteter Tiere* ändert sich nicht in gleichem Sinne für faradische und chemische Reize. Für die chemischen Reize — Wrkg. von *Adrenalin*, *Pilocarpin* — resultiert eine gesteigerte Erregbarkeit (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 64. 214; C. 1911. I. 1225). Die faradische Erregbarkeit des *Herz vagus* wird durch die Oxalatvergiftung herabgesetzt, seine chemische Reizbarkeit — Wrkg. von *Atropin* — erhöht. Herabsetzung der faradischen Erregbarkeit der vasodilatierenden Fasern der *Chorda tympani*, der tetrusorkontrahierenden Fasern der *Nervus pelvius* und der pupillenerweiternden Fasern des *Halssympathicus* waren als Folgen der Oxalatvergiftung nicht festzustellen. Hingegen waren die spontanen Tonusschwankungen der Blase bei oxalatvergifteten Tieren vermindert oder aufgehoben; Injektion von $CaCl_2$ bewirkt Wiederauftreten oder Verstärkung der Spontanbewegungen. Die Spontanbewegungen des Dünndarmes bleiben unbeeinflusst. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 66. 110—17. 14/9. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Carl Neuberg und L. Karczag, *Über zuckerfreie Hefegärungen III*. (Vgl. NEUBERG u. HILDESHEIMER, Biochem. Ztschr. 31. 170; C. 1910. I. 1603, NEUBERG und TIR, Biochem. Ztschr. 32. 323; C. 1911. I. 1869.) Außer der Messung der CO_2 bei der B. der zuckerfreien Gärung, war es wünschenswert, auch das Verschwinden derjenigen Substanz nachzuweisen, in deren Ggw. Hefe CO_2 produziert. Dies ist von Vff. für die *Brenztraubensäure*, die *d-Weinsäure* und die *Glycerinphosphorsäure* durchgeführt worden, womit ein neuer Beweis geliefert wurde, daß Hefe ohne Anwesenheit von Zucker bestimmte C-Verbb. angreift. — Außerdem fanden die Autoren, daß bei solchen Heferassen, die keine Vergärung der erwähnten Substanzen bewirkten oder bei Verbb., die nicht gärfähig waren, die Selbstgärung der Hefe zurückgedrängt, oft sogar völlig aufgehoben wurde. (Biochem. Ztschr. 36. 60—67. 19/9. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der Landw. Hochschule.) RONA.

Carl Neuberg und L. Karczag, *Über zuckerfreie Hefegärungen IV. Carboxylase, ein neues Enzym der Hefe*. Während die Natur der aus brenztraubensauren Salzen bei der zuckerfreien Gärung hervorgehenden Substanz bis jetzt nicht genau aufgeklärt war, zeigen die an freier *Brenztraubensäure* angestellten Verss., daß bei der Vergärung dieser Substanz, das mit gärkräftigen Reinzuchthefen sowie mit etwas größeren Mengen gewöhnlicher Preßhefe ohne Schwierigkeit gelingt, neben CO_2 glatt *Acetaldehyd* entsteht. Die Gärung der *Brenztraubensäure* vollzieht sich demnach nach der Gleichung: $CH_3 \cdot CO \cdot COOH = CO_2 + CH_3 \cdot COH$. Das bei der

Vergärung des brenztraubensauren Kalium entstehende K_2CO_3 verändert den Acetaldehyd durch Kondensation zu Aldol und entzieht ihn so dem Nachweis. Bedingung für das Gelingen der Verss. ist, daß die Konzentration der Brenztraubensäure nicht zu hoch ist (ca. 1% u. noch weniger), da der entstehende Acetaldehyd als starkes Protoplasmagift, dem Gärprozeß einen Stillstand bereitet. Darum ist es auch unmöglich, sämtliche Brenztraubensäure zum Verschwinden zu bringen. Hingegen schreitet die Zerlegung bei den brenztraubensauren Salzen weiter fort, da der entstandene Acetaldehyd durch das gleichzeitig gebildete Carbonat verändert und in weniger giftige Prodd. übergeführt wird. Die Best. des Acetaldehyds geschah durch Titration mit saurem Permanganat (näheres siehe Original). Die Abscheidung des Acetaldehyds erfolgte in Form seines schön krystallisierenden p-Nitrophenylhydrazons (F. 128°). — Auch die *Oxalessigsäure* wird durch Hefe zu CO_2 und Acetaldehyd vergoren und zwar entsteht nach der Gleichung:



auf 2 Mol. CO_2 , 1 Mol. Aldehyd. — Wie bereits früher gezeigt werden konnte (vgl. NEUBERG u. TIR, *Biochem. Ztschr.* 32. 323; C. 1911. I. 1869) bewirkt durch Aceton abgetötete Hefe die gleiche Spaltung. — Vf. fanden nun, daß bei der Vergärung mit Hefanol und Toluol der Acetaldehyd auch nachweisbar ist. Damit ist der ganze Vorgang mit Sicherheit als ein enzymatischer Prozeß gekennzeichnet. Es handelt sich um ein neues Ferment, von den Vf. Carboxylase genannt, die sie bisher in allen untersuchten Heferasen gefunden haben. Es liegt hier der erste Fall vor, wo eine prompte Decarboxylierung von Carbonsäuren auf fermentativem Wege sichergestellt ist. — Biologisch ebenso wichtig ist der hier zum ersten Male geführte Nachweis einer B. von fixem Alkali aus neutralen Salzen auf fermentativem Wege: $2CH_3 \cdot CO \cdot COOK + H_2O = 2CH_3 \cdot COH + CO_2 + K_2CO_3$. Die Organismen können demnach auch durch fermentative Prozesse die OH-Ionenkonzentration erhöhen. (*Biochem. Ztschr.* 36. 68—75. 19/9. Berlin. Chem. Abt. des Tierphys. Inst. der Landwirtsch. Hochschule.)

RONA.

Carl Neuberg und L. Karczag, *Über zuckerfreie Hefegärungen V. Zur Kenntnis der Carboxylase*. Die freie Brenztraubensäure wird von fast allen Hefen gespalten, wenn etwa 12 ccm einer 1%ig. Lsg. mit 2 g der betreffenden Hefe in Berührung kommen. Als wirksam erwiesen sich die Reinzuchthefen, D, K, M, II, XII, ferner verschiedene Preßhefen des Handels sowie das Hefanol. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Oxalessigsäure. — Bei einer geeigneten Versuchsanordnung, die im Original genau beschrieben ist, sieht man, daß die Gärung der Brenztraubensäure eine recht beträchtliche ist, und nicht hinter der von Glucose zurückbleibt, während die von Oxalessigsäure etwas zurückbleibt. Nach etwa 20 Min. lassen sich auch die Prodd. der Gärung mit voller Deutlichkeit nachweisen. — Die Carboxylase ist gegen freie S. viel empfindlicher als gegen Salze der Brenztraubensäure. Die Carboxylase in der durch Chlf. und Toluol abgetöteten Hefe vergärt freie Brenztraubensäure nicht, wohl aber deren Salze. Die Verss. zeigen ferner, daß die brenztraubensauren Salze durch die frischen Hefen bei Ggw. von Toluol oder Chlf. vergoren werden. Durch dieses Verhalten ist die Carboxylase scharf von der Zymase unterschieden. (*Biochem. Ztschr.* 36. 76—81. 19/9. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der Landw. Hochschule.)

RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Malfatti, *Eine eigentümliche Verfälschung von Wachs*. Ein Wachssiegel aus dem Jahre 1430 erwies sich als stark mit Asant (*Asa foetida*) parfümiert. Als

das Wachs nach PINKUS (Chem.-Ztg. 34. 577; C. 1910. II. 605) auf Ggw. von Walrat (Nachweis von Cetylalkohol durch Ausziehen der Rückstände von der Verseifung mit PAe.) geprüft wurde, fanden sich in der Cetylalkoholfraktion die Riechstoffe des Waxes vor, die als Asant erkannt wurden. (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 693—94. 25/8.) RÜHLE.

A. A. Besson, *Zur Beurteilung des Tees. I.* (Vortrag auf der Jahresversammlung d. Schweiz. Vereins f. analyt. Chemiker in Genf.) Vf. hat den Gehalt zahlreicher Teeproben bekannter Herkunft an Stengeln festgestellt. Trockenverlust und Asche dieser Sorten betrug bei:

	Trockenverlust		Asche	
		im Mittel		im Mittel
Chinesischem Grüntee . .	6,00—7,69%	6,77%	4,88—7,46%	5,65%
Foochowtee, China . . .	6,29—9,06 „	7,81 „	4,80—5,73 „	5,12 „
Hankowtee, China . . .	6,45—8,33 „	7,25 „	4,95—5,65 „	5,36 „
Chinesischer Tee	8,22—10,50 „	9,33 „	5,05—7,26 „	5,86 „
Ceylontee	4,57—8,12 „	7,25 „	4,54—5,65 „	4,90 „
Indischer Tee	4,00—8,08 „	6,45 „	4,72—5,64 „	5,21 „
Javatee	5,53—7,32 „	6,48 „	5,53—7,32 „	6,15 „

(Chem.-Ztg. 35. 813—15. 25/7. Basel.)

RÜHLE.

Carl Neuberg und Sumio Saneyoshi, *Über den Nachweis kleiner Mengen von Disacchariden.* Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Arbeit sind in den folgenden Punkten zusammengefaßt. Aus tierischen Fl. und Pflanzensäften kann man noch bei großer Verdünnung die Zucker als Osazone abscheiden. In einem Gemisch von beliebigen Disaccharidosazonen kann man *Maltosazon* dadurch erkennen, daß es in wss. Lsg., bezw. Suspension durch Hefenmaltase gespalten wird und eine reduzierende Fl. liefert, die Traubenzucker enthält. Die Rk. läßt sich mit 0,01 g Maltosazon (0,0065 g Maltose entsprechend) bequem ausführen. *Isomaltosazon* wird von Hefefermenten nicht angegriffen, d. h. ergibt unter ihrer Einw. keine reduzierende Lsg. *Milchzuckerosazon* u. *Melibiosazon* können in praxi weder durch Emulsin noch durch Kefiractase hydrolysiert werden. Durch Kochen mit 1,5%ig. H_2SO_4 wird *Isomaltosazon* unter B. von Traubenzucker zerlegt, der durch Drehung, Reduktion und Gärung nachgewiesen werden kann. *Milchzuckerosazon* und *Melibiosazon* werden durch h. verd. Mineralsäure (z. B. H_2SO_4 von 1,5—2%) unter Erzeugung von d-Galaktose gespalten. Letztere kann durch Reduktions- u. Drehungsvermögen, namentlich durch ihr charakteristisches Verhalten zu Hefe oder zu Zymen erkannt werden. Eine Unterscheidung von *Lactosazon* und *Melibiosazon* ist auf diesem Wege unmöglich, auch in Wirklichkeit von untergeordneter Bedeutung, da Milchzucker ein Produkt des Säugetierorganismus ist, Melibiose höchstens im Pflanzenreich vorkommt. — Offensichtlich ist es ein großer Vorteil, die *Erkennung der Disaccharide* an den Osazonen durchführen zu können. Denn abgesehen von der Anreicherung schaltet man alle nicht reduzierenden Di- und Polysaccharide aus u. entfernt alle fremden, der enzymatischen oder unspezifischen Hydrolyse unterliegenden Substanzen. Sowohl bei der spezifischen Fermenthydrolyse des Maltosazons wie bei der Säurehydrolyse von Isomaltosazon, Lactosazon und Melibiosazon können beliebige Hexosazone und Pentosazone zugegen sein. Denn diese werden weder durch Hefefermente angegriffen, noch liefern sie unter den im Original angegebenen Bedingungen reduzierende, drehende oder gar gärungsfähige Fl. — Zur Erkennung der Isomaltose, der Melibiose und des Milchzuckers

sind 0,2 g Osazon erforderlich. Über experimentelle Einzelheiten vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 36. 44—55. 19/9. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der Landwirtsch. Hochschule.)
RONA.

Carl Neuberg und Sumio Saneyoshi, Über den Nachweis kleiner Mengen Glucuronsäure als Osazon. In einer Beimengung von Glucuronsäureosazon mit anderen Phenylhydrazinverb. konnte ersteres bisher nicht sicher nachgewiesen werden. In recht einfacher Weise gelingt dieses auf Grund der Feststellung, daß die Phenylhydrazinverb. der Glucuronsäure die Naphthoresorcinrk. sehr schön geben. Während nun Pentosazone, Hexosazone und Disaccharidosazone mit Naphthoresorcin ein Reaktionsgemisch liefern, aus dem Bzl. und Chlf. nichts auszieht, nimmt Bzl. aus einem noch warmen Reaktionsprod. von Glucuronsäureosazon mit HCl + Naphthoresorcin den Farbstoff mit leuchtend violetter Farbe auf; auch in Chlf. geht der Farbstoff über, und zwar mit einem mehr blauvioletten Ton. Diese Auszüge zeigen den typischen Streifen der Glucuronsäure-Naphthoresorcinprobe. — Die Probe wird wie folgt ausgeführt. Eine Messerspitze (0,008 g) Glucuronsäure wird mit 4 ccm rauchender HCl und 4 ccm W. nach Zusatz von ca. 0,01 g Naphthoresorcin zum Sieden erhitzt und 1 Min. darin belassen. Man kühlt dann auf ca. 50° ab und schüttelt 1 ccm des Gemisches mit ca. 1 ccm Bzl. aus. — Wenn andere Osazone zugegen sind, oder zu lange gekocht wird, kann der Farbstoff aus Glucuronsäureosazon wieder verschwinden. Man verfährt dann folgendermaßen. Das zu prüfende Osazongemisch wird bei Zimmertemp. in 4 ccm rauchender HCl möglichst gel., die Fl. mit dem gleichen Volumen W. versetzt, aufgeköcht, man gibt erst dann Naphthoresorcin hinzu und erwärmt noch $\frac{1}{2}$ Min. Zusatz von starker Essigsäure vertieft die Farbe der Benzol- oder Chloroformauszüge mit mehr blauer Nuance. (Biochem. Ztschr. 36. 56—59. 19/9. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der Landwirtsch. Hochschule.)
RONA.

Agrikulturchemie.

Oswald Schreiner und Elbert C. Lathrop, Die Verteilung der organischen Konstituenten in Böden. Die bisher aus Böden isolierten organischen Verb. (vgl. SCHREINER, SHOREY, LATHROP, Journ. of Biol. Chem. 8. 381. 385. 9. 9; Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1674. 1680. 33. 78. 81; Journ. Franklin. Inst. 171. 295; C. 1911. I. 507. 585. 586. 678. 679. 1238) sind: 1. Paraffin-KW-stoffe Hentriakontan, 2. Oxyfettsäuren (α -Oxy- und Dioxystearinsäure), 3. organische SS. unbekannter Konstitution (Agrocerin-, Paraffin-, Lignocerinsäure und eine Anzahl von Harzsäuren, 4. Ester und Alkohole (Agrosterin, Phytosterin, Glyceride der Fettsäuren und Harzester), 5. Kohlenhydrate (Pentosane u. Pentosen), 6. Hexonbasen (Histidin, Arginin), 7. Pyrimidinderivate (Cytosin), 8. Purinbasen (Xanthin, Hypoxanthin) und 9. Pyridinderivate (Picolincarbonsäure). Nach den früher angegebenen Methoden haben Vff. 26 Bodenproben aus 11 Einzelstaaten der Vereinigten Staaten von Nordamerika auf das V. dieser Verb. untersucht. Aus 23 dieser Böden (3 wurden nicht geprüft) wurde *Pentosan* isoliert, das demnach ein allgemein verbreiteter organischer Bodenkonstituent zu sein scheint. Das gleiche dürfte für das V. von *Pentosen* gelten, die in 11 daraufhin untersuchten Proben gefunden wurden. *Histidin* wurde in 17 von 24 untersuchten Proben gefunden. Arginin, das sich nur in 2 Böden vorfand, scheint kein längere Zeit beständiger Bodenkonstituent zu sein. Cytosin wurde in 10 von 24 Proben gefunden, 5 enthielten Xanthin, 9 Hypoxanthin, einige enthielten nur Xanthin, andere nur Hypoxanthin, während 4 sowohl Xanthin, als auch Hypoxanthin enthielten. Agrocerinsäure, Lignocerin-

säure, Paraffinsäure, α -Oxystearinsäure, sowie Agrosterin, Phytosterin und Henriakontan wurden nur je ein- oder zweimal in den untersuchten Böden gefunden. Über die Häufigkeit des V. dieser Verbb. können keine bestimmten Angaben gemacht werden. 11 von den 26 Bodenproben, von denen 5 aus derselben Gegend stammten, enthielten Dioxystearinsäure. Nur in einem Falle wurde Dioxystearinsäure gefunden, ohne daß gleichzeitig auch Xanthin oder Hypoxanthin oder auch beides zugegen war. (Journ. Franklin Inst. 172. 145—51. Aug. Washington. Lab. of Fertility Investigations. Bur. of Soils. U. S. Dep. of Agr.) ALEXANDER.

V. Lommel, *Der Düngungswert des Sisalabfalles*. Zu Düngezwecken kommen in Betracht: 1. der frische Abfall, bestehend aus Saft und Blattresten; 2. der trockene Abfall, erhalten durch Eindampfen von 1.; 3. der veraschte Abfall. — Vf. bringt Analysen dieser 3 Präparate. Aus den Zahlen ergibt sich, daß der Verwendung des veraschten Abfalles als Dünger infolge stärkerer Konzentration und geringeren Volumens der Vorzug zu geben ist. (Pflanzer 7. 531—34. September.)

GRIMME.

Hans Remmler, *Über die Fähigkeit der Zuckerrübe, Arsen aufzunehmen*. Die Verwendung von Schweinfurter Grün zur Bekämpfung des Aaskäfers (*Silpha atrata*) in Rübenkulturen veranlaßte Vf., zu untersuchen, ob die Zuckerrübe befähigt ist As aufzunehmen und ob die bei den zur Anwendung gelangenden Konzentrationen des Schweinfurter Grüns aufgenommenen Arsenmengen so groß sind, daß toxische Wrkgg. beim Genuß der Rübenblätter durch Rindvieh zu befürchten sind. Es ergab sich zwar, daß die Zuckerrübe As aufnehmen kann, und daß die Menge des aufgenommenen Arsens mit der den Rüben zugefügten Menge von Schweinfurter Grün wächst, daß aber in den im landwirtschaftlichen Betriebe mit Schweinfurter Grün besprengten Blättern As in nachweisbaren Mengen nicht vorkommt. (Chem.-Ztg. 35. 977—79. 7/9. Breslau. Chem. Untersuchungsamt der Stadt.) KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

Emil Baur, *Über hydrothermale Silicate*. (Optische Bestst. von F. Becke.) (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 42. 567; C. 1903. I. 682.) Vf. teilt seine Verss. (S. 263), gesteinbildende Silicate aus wss. Lsg. bei 350 und 450° darzustellen, genauer mit. Die stattfindenden Vorgänge werden eingehend diskutiert und die Ergebnisse tabellarisch mitgeteilt und graphisch dargestellt; außerdem sind der Abhandlung Mikrophotogramme beigegeben.

Die Krystallisation setzt meist rasch ein, ohne daß zuvor eine klare Lsg. eintritt. Längeres Erhitzen u. langsames Abkühlen war auf die Krystallisation ohne wesentlichen Vorteil. Krystallisierte Silicate, sowie Quarz werden durch überhitztes alkal. W. nur äußerst langsam angegriffen. Je alkalireicher die Mischungen sind, desto mehr amorphe Substanz bleibt übrig. Die erhaltenen Krystalle waren bei verschiedenen Temp. (350, 450, zum Teil 550°) weder der Art, noch der Größe u. Ausbildung nach wesentlich verschieden. Folgende Prodd.: *Quarz, Opal, Orthoklas, Albit, Oligoklas, Kaliumfaujasit, Analcim, Kaliumnephelinhydrat, Andalusit, Pyrophyllit, Muscovit, Desmin, Gyrolith, Natriumpektolith, Kaliumpektolith* wurden erhalten, und ihre Bildungsbedingungen (besonders eingehend bei Orthoklas und Albit) umschrieben.

Ein besonders großes Existenzgebiet hat der Kaliumfaujasit (mineralogisch unbekannt; l. in HCl); er wurde stets neben den anderen Phasen, am besten aus Mischungen, die der Zus. des Leucits nabestehen, erhalten. Kaliumnephelinhydrat (ebenfalls mineralogisch unbekannt) ist wahrscheinlich identisch mit dem von LEM-

BERG (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 37. 968; 39. 563; vgl. auch WEIBERG, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 395; C. 1908. II. 288) dargestellten, zeolithisches W. enthaltenden „*Kaliumnephelin*“, u. steht zu dem Orthoklas in ähnlichem Verhältnis wie Analcim zu Albit; ferner kann es neben Muscovit, resp. Pyrophyllit auftreten. Der Orthoklas kann zusammen mit Quarz, resp. Andalusit, Pyrophyllit, Kaliumnephelinhydrat, dagegen (wenigstens bei den Versuchstemp.) nicht mit Muscovit vorkommen. Nach Ansicht des Vfs. enthält der *Sericit* sowohl Muscovit, wie Pyrophyllit und muß eine Zwischenstufe bei der *Kaolinisierung des Feldspats* bilden. Die *Zeolithe* sind von den säurebeständigen Silicaten mehr durch die Art der Mutterlauge (alkalireicher), als durch ein anderes Temperaturgebiet getrennt. Pektolith bildete sich fast bei allen Verss., bei denen Kalk in irgendeiner Form zugesetzt war; wahrscheinlich verfallen alle *Kalksilicate* von 450° ab einer „*Pektolithisierung*“. — Bezüglich der Einzelheiten, namentlich auch bezüglich der optischen Untersuchungen, welche F. Becke gesondert in einem Anhang mitteilt, muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 72. 119—61. 22/9. [23/6.] Braunschweig. Physik.-chem. Lab. d. techn. Hochschule. Wien. Mineral.-petrogr. Univ.-Inst.)

GROSCHUFF.

J. Calafat y León, *Über die Thermoluminescenz der Mineralien*. Kleine Mengen des Pulvers vieler Mineralien wurden im Dunkeln auf eine erhitzte, aber nicht glühende Metallplatte gebracht. Als thermoluminescent werden nur die Mineralien betrachtet, welche ohne Zers. ein andauerndes und allgemeines Leuchten, wie eine Verbrennung ohne Flamme zeigen. Es zeigen sich sehr verschiedene Farben. Die gelbe und orangefarbene Farbe scheint den calciumcarbonathaltigen Mineralien (Kalkstein), die grüne den Phosphaten, die blaue den Sulfiden eigen zu sein, vom Rot konnte nichts ermittelt werden. Die Intensität ist auch sehr wechselnd, bald ist das Leuchten kaum bemerkbar, bald auch am Tage gut sichtbar. Die Dauer ist im allgemeinen kurz, und zwar meist um so kürzer, je feiner das Pulver ist, es gibt aber auch Mineralien, welche bis 1 Stunde luminescieren, bald kontinuierlich abnehmend, bald mit einer plötzlichen starken Intensitätsabnahme kurz nach Beginn des Leuchtens. Die Farbe kann sich auch während des Leuchtens ändern, so war sie bei einem sibirischen Fluorit erst grün u. wurde dann plötzlich violett. Die Thermoluminescenz schwankt bisweilen nach den Fundorten, u. war: rot beim Hydrozinkit, Erythrin, Calamin, Tonschiefer; orangefarb beim Aragonit; gelb beim oolithischen Kalkstein, Calcit, Marmor, Baryt, Kalkstein, Disthen, Glaukonit, Serpentin; grün beim Phosphorit, Apatit, Vesuvian; blau beim Zinnober, pisolithischen Kalkstein, Cerussit, Baryt, Wolframit, Cölestin, Phosphorit, Sillimanit, Ottrelith; violett beim Fluorit und Pyrit. (Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. 7. 160; Ztschr. f. Krystallogr. 49. 618—19. 10/10. Ref. SOUZA-BRANDÃO.)

ETZOLD.

J. Joly, *Das Alter der Erde*. Die bisher ausgeführten Verss., das Alter der Erde schätzungsweise zu ermitteln, basieren entweder auf der Best. der dem Ozean durch die Flüsse zugeführten *Natriummenge* u. der Berechnung des jetzigen annähernden Natriumgehaltes des Ozeans oder auf der Unters. der Mineralien in bezug auf ihren Gehalt an *radioaktiven Zerfallsprodd.* Der Vf. gibt eine Übersicht über die auf diese Weise erhaltenen Resultate u. unterzieht beide Methoden einer kritischen Besprechung. (Philos. Magazine [6] 22. 357—80. Sept. [18/7.])

BUGGE.

F. Loewinson-Lessing, *Versuche über Umkrystallisation von Gesteinen im festen Zustande*. Von zahlreichen Handstücken, die 8 Monate lang im Mauerwerk eines Martinofens einer Temp. von 1200—1300° ohne Zutritt der Ofengase ausgesetzt waren, blieb ein Pyroxenit und ein Dunit ungeschmolzen. Namentlich in letzterem

ist im festen Zustande eine recht bedeutende Umkrystallisation vor sich gegangen. Der Serpentin ist in rhombischen Pyroxen und Olivin, der sich wohl mit dem ursprünglichen Olivin vereint hat, zerfallen; der Olivin hat eine Umlagerung erlitten; es ist monokliner Pyroxen entstanden, das Eisen hat sich oxydiert und ist in den Olivin hineindiffundiert. Nach der unten stehenden Analyse 1. des frischen Dunits vom Deneshkin Kamen im Ural und 2. des geglihten Dunits vom gleichen Fundort zeigen sich als chemische Unterschiede das Ausgeschiedensein des W. u. die fast gänzliche Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd. Durch die Vers. erlangen die modernen Anschauungen über die Genesis der krystallinen Schiefer und der Kontakthornfelse eine experimentelle Bestätigung. Vf. schlägt folgende *Gruppierung der Gesteine* vor. Die Eruptivgesteine umfassen 2 Typen: 1. Eumagmatische oder einfach magmatische Gesteine, solche, die ihre Struktur durch direktes Krystallisieren aus dem Schmelzfluß erhalten haben; 2. paramagmatische Gesteine, solche, die im festen Zustande umkrystallisiert worden sind (aus Eruptivgesteinen entstandene krystalline Schiefer und wohl manche Tiefengesteine). Die krystallinen sedimentären Gesteine würden in 3 Gruppen zerfallen: 1. protokrystalline oder schlechtweg krystalline Gesteine, solche, die direkt aus Lsgg. auskrystallisiert sind (Steinsalz, Gips); 2. parakrystalline, im festen Zustande aus sedimentärem Material umkrystallisiert (aus Sedimenten entstandene krystalline Schiefer u. Kontakthornfelse); 3. metakrystalline Gesteine, auf hydrochemischem Wege umkrystallisiert (Marmor, krystalliner Dolomit etc.):

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	Na ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	38,72	2,55	4,50	3,76	41,36	0,57	7,70	99,16
2.	40,11	3,16 ¹⁾	10,89	0,60	44,27	—	—	99,03

¹⁾ + Cr₂O₃.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 607—14. 1/10. St. Petersburg.)

ETZOLD.

James Cox Sanderson, *Der wahrscheinliche Einfluß des Bodens auf lokale atmosphärische Radioaktivität*. Der Vf. bestimmte den Betrag der Radiumemanation in Bodenluft (120 cm unter der Erde) mittels einer Modifikation der Methode von ELSTER und GETTEL. Pro cem Bodenluft ergab sich eine Emanationsmenge, die dem Gleichgewichtsbetrag von $2,4 \times 10^{-18}$ g Ra entsprach; pro cbem Erde entsprach diese Menge der Emanation, die mit $8,9 \times 10^{-14}$ g Ra im Gleichgewicht steht. Der Betrag der Erde an Thoriumemanation ergab sich pro cbem gleich derjenigen Menge, die unter sonst gleichen Bedingungen von $1,35 \times 10^{-8}$ g Thorium produziert wird. Das Emanierungsvermögen des Bodens spielt demnach für die radioaktiven Eigenschaften der Atmosphäre eine wichtige Rolle. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 169—84. Sept. [Mai.] New-Haven, SLOANE Phys. Lab.)

BUGGE.

A. Piutti und G. Maglie, *Über die Radioaktivität der Produkte von der letzten Eruption des Ätna*. Von den auf ihre Radioaktivität hin untersuchten Eruptionsprodd. erwiesen sich am stärksten aktiv die Sublimationen u. Inkrustationen auf den Schlacken; dann folgen die Schlacken selber, die Laven und der am stärksten aktive Sand. Die erhaltenen Werte liegen zwischen 0 und $2,74 \times 10^{-9}$ Einheiten. Die höhere Aktivität der Sublimationen und Inkrustationen steht nicht in Beziehung mit einem etwaigen Bleigehalt dieser Prodd., wie dies bei Eruptivprodd. des Vesuvs der Fall ist; die Analyse dieser Materialien ergab nicht die Anwesenheit von Pb. (Gazz. chim. ital. 41. I. 717—22. 30/8. 1911. [23/10. 1910.] Neapel. Univ.)

BUGGE.

Analytische Chemie.

Franz Fischer, Carl Thiele und Emil Stecher, *Schnellelektroanalyse unter Rühren durch eingeblasene Gase.* (Vorläufige Mitteilung.) Eine Rührung durch eingeblasene Gase während der Schnellelektroanalyse ist bisher noch nicht mit Erfolg versucht worden, offenbar weil es nicht gelang, das Verspritzen der Fl. vollständig zu verhüten. Die Vf. beschreiben einen App. (Abbildung ist beigegeben), der diese Aufgabe vollständig löst. Zum Rühren wird Wasserstoff verwendet, der am unteren Ende des röhrenförmigen Elektrodengefäßes aus einer Anzahl kleiner Löcher austritt. Als Kathode dient ein Pt-Drahtzylinder, das Reaktionsgefäß ist so lang, daß etwa verspritzte Teilchen der Fl. durch den sich oben kondensierenden Dampf dauernd in die Lsg. zurückgespült werden. Bisher wurden Cu und Ni mit gutem Erfolg innerhalb weniger Minuten bei 60° quantitativ abgeschieden. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 905—6. 15/10. [26/7.] Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule Charlottenburg.) SACKUR.

Franz Fischer, Carl Thiele und Emil Stecher, *Schnellelektroanalyse unter vermindertem Druck* (vgl. vorstehendes Referat). Man kann die an den Elektroden entstehenden Gase selbst zur Rührung benutzen, wenn man das ganze Reaktionsgefäß durch einen mehrfach durchbohrten Gummistopfen verschließt und an der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Dann ist die Rührung sehr intensiv, da ja die Gase bei vermindertem Druck ein weit größeres Volumen einnehmen, und außerdem die Fl. durch gelindes Erwärmen zum Sieden erhitzt wird. Das in der vorigen Mitteilung beschriebene lange Reaktionsgefäß genügt vollständig, um das Verspritzen der Fl. zu verhüten. Die Resultate, die mit dieser in jedem Laboratorium leicht auszuführenden Methode erhalten wurden, sind recht befriedigend. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 906—8. 15/10. [26/7.] Charlottenburg. Elektrochem. Lab. Techn. Hochschule.) SACKUR.

A. Herzfeld, *Prüfung des zur Saturation benutzten Schwefligsäuregases auf Schwefelsäure.* In den Dicksäften einiger Fabriken war gegenüber den Dünnsäften eine auffällige Zunahme der Schwefelsäure zu beobachten. Es konnte nun die eingeleitete schweflige S. im Saft selbst zu Schwefelsäure oxydiert worden oder letztere fertig gebildet mit dem Gas in den Saft gelangt sein. Um letztere Eventualität nachzuweisen, wurde ein bequemes Verf. zur Prüfung des Schwefligsäuregases auf Schwefelsäure ausgearbeitet. Das Verf. beruht auf Resultaten, die bei der Unters. der katalytischen Oxydationswrkg. verschiedener Körper auf das schwefelsäurefreie Schwefligsäuregas des Handels erhalten worden waren. Dest. W. zeigte nach 5 Minuten positive, NH_3 und NaOH-Lsg. keine, Rohr- und Invertzuckerlsg. stark negative katalytische Wrkg. Bei Zusatz von Eisensalzen in größerer Menge setzt aber auch bei Ggw. von Zuckerlsg. die Umwandlung der schwefligen S. in Schwefelsäure kräftig ein. — Im Fall, daß in den Dicksäften verdächtige Mengen von Sulfaten gefunden werden, empfiehlt der Vf., das Schwefligsäuregas in der Weise zu prüfen, daß das Gas etwa 10—20 Minuten in eine 40 bis 50%ig. Lsg. von käuflicher Raffinade geleitet u. ein Teil der Fl. alsdann mit HCl u. BaCl₂ versetzt wird. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 917—22. Oktober. Inst. f. Zuckerindustrie.) BLOCH.

Robert Cohn, *Der Nachweis von Salpetersäure in gewässerten Fruchtsäften.* Etwa 75 ccm des Saftes werden mit NaOH alkal. gemacht, fast zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit etwa 50 ccm A. mehrere Minuten bei 40° aus-

gezogen. Der Rückstand des A., der, wenn er noch zähflüssig sein sollte, nochmals mit A. ausgezogen wird, wird in etwa 10 ccm W. aufgenommen und mittels Diphenylaminreaktion auf HNO_3 geprüft. Bei naturreinen Himbeer-, Kirsch- und Johannisbeersäften wurde nie eine positive Rk. erhalten. Für Heidelbeersäfte ist die Rk. nicht anwendbar, da diese einen Körper enthalten, der durch H_2SO_4 allein Blaufärbung veranlaßt (vgl. PLÄHL, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 1; C. 1907. I. 837). Bei Ggw. von Heidelbeersäften erfolgt der Nachweis der HNO_3 in der, wie oben angegeben, darzustellenden wss. Lsg. des Rückstandes des alkoh. Extrakts mittels Nitron. In naturreinen Himbeer-, Kirsch-, Johannisbeer- und Heidelbeersäften erzeugte essigsäure Nitronlsg. keine Fällung; bei Ggw. von HNO_3 entstand bald Ausscheidung von Nitronnitrat. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 17. 361—63. 15/10. [30/9.] Berlin N. 24. Chem. analyt. Lab.) RÜHLE.

W. Morres, *Beziehungen zwischen Reduktaseprobe, Säuregrad und Alkoholprobe*. Die Alkoholprobe in ihrer Verbindung mit Alizarin (vgl. Hildesheimer Molkereizeitung 1909. Nr. 47 u. 1910. Nr. 98), die Vf. Alizarolprobe nennt, gibt leicht und schnell den zuverlässigsten Bescheid über den Grad und die Art der Zers. der Milch. Ein Vergleich der Reduktaseprobe mit der Alizarolprobe ergab: 1. Die Alizarolprobe hält mit der Reduktaseprobe gleichen Schritt, sowohl hinsichtlich Flockenstärke als auch der Farbenänderung, wenn reine Milchsäuregärung vorliegt. — 2. Der geringste Zersetzungsgrad, den die Alizarolprobe noch deutlich anzeigt (8 Säuregrade), entspricht einer Entfärbungszeit von 16 Min. bei 40° , entsprechend mehr als 20 Millionen Keimen in 1 ccm. Da es sich bei der Beurteilung der Milch in hygienischer Beziehung mehr um quantitative als um qualitative Verhältnisse handelt, empfiehlt Vf., die Ausdrücke „gut“ und „schlecht“ fallen zu lassen u. die Milch nach ihrem Keimgehalte zu bezeichnen. „Keimreich“ ist demnach eine Milch, die in 5—15 Min. bei 40° entfärbt, „sehr keimreich“ eine solche, die in weniger als 5 Min. bei 40° entfärbt. Derartige Milch kann sehr zuverlässig und rascher als mit der Reduktaseprobe mittels der Alizarolprobe herausgefunden werden, letztere Probe vermag erstere also in solchen Fällen sehr gut zu ersetzen. Bei keimärmeren Milchen, die mehr als 15 Minuten zur Entfärbung des Methylenblaus brauchen, ist die Reduktaseprobe das einzige praktisch ausführbare Verf. zur Erkennung des ungefähren Keimgehaltes. Über die Art der vorhandenen Bakterien gibt dann die Gärprobe oder die Gärreduktaseprobe nach ORLA JENSEN näheren Aufschluß. Da in praktischen Betrieben die Ausführung der Reduktaseprobe bei 40° gewissen Schwierigkeiten begegnet, empfiehlt Vf., die Reduktaseprobe bei Zimmertemp. — etwa 20° — auszuführen und die erhaltenen Ergebnisse durch Multiplikation mit $\frac{4}{3}$ auf 40° umzurechnen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 7. 441 bis 445. Oktober. Friedland i. Böhmen. Molkereischule.) RÜHLE.

D. Holde und J. Marcusson, *Zur Bestimmung freier Fettsäuren in Fetten bei Gegenwart von Erdalkali- und Alkaliseifen*. Es sind die Fehlerquellen des Verf. von MARCUSSON (Mitt. K. Materialprüfngs.-Amt Groß-Lichterfelde West 22. 48; C. 1904. II. 962) mit Rücksicht auf etwaige Hydrolyse von Alkaliseifen und die zulässigen Alkoholkonzentrationen erneut studiert und allgemeiner gültige Versuchsbedingungen für die Ausführung der Best. der S. in verschiedenen konsistenten Fetten aufgesucht worden. Es empfiehlt sich, für die Säurebest. in gewöhnlichen konsistenten Fetten 10 g Fett in 50 ccm eines Gemisches von 9 Raumteilen Bzn. und 1 Raumteil absol. A. sd. am Rückflußkühler zu lösen, wenn nötig h. zu filtrieren u. mit wenig Bzn.-A. auszuwaschen. Das Filtrat wird mit 30 ccm A. von 50 Raum-% tüchtig geschüttelt und unter Zusatz von 1% ig. alkoh. Lsg. von Phenolphthalein bis zur Rotfärbung der unteren Schicht titriert. Bei Kalypsol-

fetten, die Alkaliseifen neben Erdalkaliseifen in erheblichen Mengen enthalten, wendet man statt 50 cem Bzn.-A. (9 : 1) 100 cem Bzn.-A. (8 : 2) an u. fügt, wenn nötig, zur besseren Lsg. noch 10 cem A. hinzu; weiter wird wie oben angegeben verfahren. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 1945—48. 13/10. [8/7.] Kgl. Materialprüfungsamt.)
RÜHLE.

Chas. Baskerville, *Die Chemie der Anästhetica. II. Chloroform.* Von den gleichen Gesichtspunkten aus wie beim Äthyläther (vgl. BASKERVILLE, HAMOR S. 399) bespricht Vf. die physikalischen Konstanten, die Veränderungen beim Lagern und die Verunreinigungen und die geeignetste Art der Lagerung des Chlf. (Journ. Franklin Inst. 172. 113—44. Aug.)
ALEXANDER.

Technische Chemie.

J. O. Arnold, W. E. S. Turner, W. P. Wynne, A. Mc William, C. Chappell und F. Hodson, *Der Einfluß von Kohlenstoff und anderen Elementen auf die Korrosion des Stahls.* Stäbe aus Eisen-Kohlenstoff-Legierungen verschiedener Zus. und Bearbeitung wurden 13 Wochen lang der Einw. von Seewasser ausgesetzt, wobei je nach dem Zustande des Carbids zwei verschiedene Gruppen von Resultaten erhalten wurden. Liegt das Carbid in der diffusen normalen Form oder als blätteriger Pearlit vor, so wächst die *Korrodierbarkeit*, allerdings nicht regelmäßig, mit dem C-Gehalt bis zum Sättigungspunkt, um dann nach dem Auftreten des *Zementits* wieder abzunehmen. Wird aber das Carbid durch Härten und Tempern in *Hardenit* oder die emulgierte Form des Pearlits umgewandelt, so wächst, anfangs sehr schnell, die Korrosion, ohne daß im Sättigungspunkt ein Maximum auftritt. Die Umwandlung des Pearlits in Hardenit bringt eine erhebliche Steigerung der Korrodierbarkeit mit sich. An den korrodierten Stäben beobachtet man eine hellbraune, flockige, leicht zu entfernende Schicht auf einer blauschwarzen, von denen die letztere vielleicht noch in zwei verschiedenen Formen auftritt. Die Best. des *Lösungsdruckes der Stahlsorten in Seewasser* führte noch zu keinen definitiven Resultaten. Nach dreiwöchentlicher Einw. von Seewasser auf gesättigten Stahl ist emulgierter Pearlit elektropositiv gegenüber der diffusen und der blätterigen Form; Hardenit ist gegen alle Varietäten des Pearlits negativ.

Auch hinsichtlich der Löslichkeit der Stahlsorten in 1%ig. H_2SO_4 oder HCl zeigt sich ein großer Einfluß der Menge des C und des Zustandes des Carbids, aber in wesentlich anderer Weise als bei den Verss. mit Seewasser; jetzt ist Hardenit viel beständiger als alle Pearlitarten. Der Lösungsdruck von angelassenem Stahl in 1%ig. H_2SO_4 zeigt nach 24 Stdn. ein Maximum bei 0,22% C und ein zweites, weniger großes beim Sättigungspunkt; dazwischen erreicht die EMK. bei 0,45% ein Minimum. Gehärteter Stahl hat bei 0,4—0,5% C ein Minimum der EMK., die nun schnell zu einem Maximum beim Sättigungspunkt ansteigt, um dann wieder scharf abzufallen; er ist stets elektronegativ gegen anderen Stahl. Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, daß es keine bestimmte Zus. und Bearbeitung gibt, die Stahl unter allen Umständen größte Widerstandsfähigkeit verleiht. (Chem. News 104. 142—43. 22/9. 155—57. 29/9.)
FRANZ.

J. Newton Friend, *Über den Bericht der Korrosionskommission der British Association 1911* (vgl. vorst. Ref.). Vf. stimmt den erhaltenen Resultaten zu, die er durch literarische Notizen ergänzt. Die B. der braunen und der schwarzblauen Schicht auf Stahl in Seewasser beruht auf der leicht zu erklärenden B. von Fe_2O_3 und FeO. (Chem. News 104. 164—65. 6/10.)
FRANZ.

Peter Klason und Bror Segerfelt, *Über den chemischen Verlauf der Herstellung von Sulfatcellulose*. Der chemische Verlauf des Kochprozesses besteht hauptsächlich darin, daß die gummiartigen Kohlenhydrate in Saccharinsäuren umgewandelt werden, welche das Alkali neutralisieren, sowie darin, daß die hochmolekularen Ligninmoleküle sich in niedrigere spalten, die sich infolge des Vorhandenseins von 2 Hydroxylkomplexen, deren Menge durch die Verseifung von etwa $\frac{1}{5}$ des Ligninmethoxylkomplexes noch etwas vermehrt wird, in Alkali auflösen. Durch diese Verseifung bildet sich beim Kochen immer sowohl Methylalkohol in großer als auch Methylmercaptan u. Methylsulfid, beide in untergeordneter Menge. Bei unzureichender Alkalimenge steigt der Gehalt von Methylmercaptan, bei erhöhter Alkalimenge der Gehalt an Methylsulfid. Unter den gleichen Verhältnissen gibt die Föhre etwa doppelt so viel Methylmercaptan wie die Fichte. Die Weizenhalme enthalten eine kleinere Menge Methoxyl u. geben auch bei der Alkalikochung eine bedeutend kleinere Menge Methylmercaptan. — Von *Saccharinsäuren* wurden in der Lauge nachgewiesen Meta- u. Parasaccharinsäure, sowie eine *neue Form der Isosaccharinsäure*, von den Vf. *Sapinisosaccharinsäure* genannt, welche die Hauptmenge ausmacht. Im Falle, daß NEFS Hypothese über die B. der Saccharinsäuren richtig ist, deutet dies darauf hin, daß sich im Fichtenholz gummiartige Kohlenhydrate finden, welche als Hauptbestandteile eine der nachstehenden Kotohexosen enthalten: l-Fructose, l-Pseudofructose, l-Tagetose oder d-Sorbose. Beim beendeten Kochen mit Weißlauge von der üblichen Zus. findet man etwa die Hälfte ihres Gehaltes an Schwefel organisch gebunden mit Lignin in der Schwarzlauge. Hierdurch und durch die B. von flüchtigen Methylschwefelverb. wird das in der Lauge befindliche Schwefelnatrium nur nach und nach als Natriumhydroxyd wirksam. In diesem Umstand liegt die schützende Wrkg. auf die Cellulosefaser, welche das Schwefelalkali ausübt. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 6. 20 SS. 25/1. 1911. [12/10.* 1910]. Techn. Hochschule Stockholm.)

BLOCH.

W. Wüst, *Einfluß des Marquier-Maischbades auf die Extraktausbeute*. Mit dem Marquier-Maischbade erhielt Vf. im allgemeinen zu hohe Extraktausbeutezahlen. Durch entsprechende Abänderungen suchte er zu befriedigenden Resultaten zu gelangen. (Wchschr. f. Brauerei 28. 416—17. 9/9. Kirn a. Nahe.)

KEMPE.

Franz Harder, *Die schnelle Gerinnung der Vorderwürze* erzielte Vf. durch Anwendung eines der HOFFMANNschen Schwimmkiste ähnelnden Schwimmsiebtes, welches näher beschrieben wird. (Wchschr. f. Brauerei 28. 418. 9/9. Fribourg (Schweiz). Brasserie du Cardinal.)

KEMPE.

Stockmeier, *Kritische Betrachtungen zur Sudhausausbeute des Malzes und zum Stammwürzegehalt des Bieres*. Zusammenfassender Vortrag auf dem 7. Bayerischen Brauertage in Regensburg. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 473—77. 23/9. 490—93. 30/9. [9/9.*] Nürnberg.)

KEMPE.

C. Bleisch und H. Leberle, *Die Ausbeuten von Malzen aus derselben Gerste mit verschieden langer Tennenzeit unter Berücksichtigung der Feinheit des Schrottes und verschiedener Maischverfahren*. Um die Rentabilität neuerer Maisch- und Mälzereiverfahren zu prüfen, haben Vf. Vers. mit Gersten derart durchgeführt, daß Malze von verschiedener Tennenzeit hergestellt wurden, welche dann im Grob- sowohl wie im Feinschrot nach dem gewöhnlichen Maischverfahren des Laboratoriums, nach einem Eiweißbrastverfahren (1 Stde. bei 46—48° R. stehen lassen), nach dem Digestionsverfahren (Einmaischen am Abend vorher) und endlich nach dem Druckverfahren (15 Minuten bei 2 Atmosphären) behandelt wurden. Die Vers. ergaben

zunächst die schon bekannte Tatsache, daß Malze mit kürzerer Tennenzeit in der Ausbeute fallen. Das Maximum der Ausbeute scheint nicht am Schlusse der normalen Tennenzeit, sondern einen Tag vorher erreicht zu werden. Der Feinschrot ist ein sehr wirksames Mittel, die Extraktergiebigkeit der Malze mit kürzerer Tennenzeit zu erhöhen. Namentlich beim Eiweißrastverfahren wird sich die jeweilige Feinheit der Schrotens sehr bemerkbar machen, weniger beim Digestionsverfahren, am wenigsten beim Druckverfahren. Das Druckverfahren dürfte am meisten geeignet sein, günstig auf die Extraktergiebigkeit der Malze mit kürzerer Tennenzeit einzuwirken u. trotz Einsparung an Malzschwand fast dieselbe Ausbeute zu geben wie die normalen Malze. Aber auch die Digestion kann (namentlich bei älteren Kurzmälzen) Ausbeuten geben, die dem Druckverfahren gleichkommen; die Eiweißrast wirkt am wenigsten. — Für eine Rentabilitätsberechnung, die Vff. ausführlich behandeln, ist zu beachten, daß ein Malz mit kurzer Tennenzeit die Tendenz zu einer geringeren Sudhausausbeute zeigt. Die Rentabilität einer Malzschwandsparnis beim Kurzmalz von $2\frac{1}{2}\%$ kann durch eine Abnahme der Sudhausausbeute um 1% vollkommen aufgehoben werden. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 485—90. 30/9.)

KEMPE.

Oskar Fürnrohr, Umfassende Studien über das Einweichen von Gersten aus der Praxis. Durch Laboratoriums- und Betriebsverss. studierte Vf. die Art des Einweichens der Gerste. Die Anwendung höherer Temp. von ca. 40° bei der Vorweiche regt die Keimfähigkeit der Gersten im allgemeinen an. Eine Temp. von 45° ist schon zu hoch. Übrigens verhalten sich die einzelnen Gersten verschiedenen Temp. gegenüber verschieden. Die Wrkgg. einer bloßen Änderung des Einweichens dehnen sich bis auf das fertige Bier aus. Mit der Höhe der Einweichtemp. steigt die prozentuale Höhe des im Bier durch Phosphorwolframsäure fällbaren Nd. Die echten Albumosen dagegen, welche durch Zinksulfat fällbar sind, nehmen mit dem Höherwerden der Vorweichtemp. der Gerste ab. Die Verss. zeigen ferner, daß nicht die erhöhte Temp. in der Weiche eine auflösende Wirkung im Gerstenkorn hervorbringt, sondern daß die auflösende Wirkung innig mit dem Wachstum der Gerste zusammenhängt. Die Wärme wirkt nur indirekt, indem sie die Wirkung des Sauerstoffs der Luft erhöht, welcher vom warmen Gerstenkorn viel intensiver aufgesogen wird als vom kalten. Die Einw. des Sauerstoffs auf das Keimgut ist für das Wachstum der Gerste von größter Bedeutung, und man sollte daher alles tun, um der wachsenden Gerste in ihrem ersten Stadium in der Weiche möglichst viel Luft zuzuführen, und das Weichgut, ohne es zu beschädigen, unter Luftzufuhr intensiver, als es bisher üblich war, zu waschen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 449—53. 9/9. 461—66. 16/9.)

KEMPE.

Ed. Moufang und Al. Scheer, Beitrag zur Bonitierung des Hopfens auf analytischem Wege. Die Bonitierung des Hopfens erfolgt noch ausschließlich nach subjektiven Gesichtspunkten. Vff. haben sich nun bemüht, eine Hopfenanalyse auszuarbeiten, die über die wichtigsten Momente bei der Hopfenbereitung zahlenmäßige Anhaltspunkte liefert. Die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich mit der *Hopfenextraktbestimmung*. Vff. benutzten hierzu ein spezielles Hopfensieb aus Nickelblech, welches zugleich als Rührer diente. Es ist im Original abgebildet u. beschrieben. Die Verss. ergaben, daß die Extraktbest. des Hopfens im wesentlichen von folgenden Momenten abhängt: 1. Von der Wassermenge, die zum Einmischen verwendet wird. Dieselbe kann bei 20 g Hopfenmenge mit ca. 285 ccm beissen werden, wenn der Hopfen einen normalen Wassergehalt hat; für das verdunstende W. sind, je nach den Umständen, ca. 40 ccm während der Analyse zuzugeben. — 2. Die zur Analyse zu verwendende Menge Hopfen kann vorteilhaft mit 20 g gewählt werden. — 3. Als Optimum für Maischtemperatur mag

90° gelten. — 4. Dabei liegt das Optimum für die Maischdauer bei 55—60 Min. — 5. Richtig zu bemessen ist das Zuwägengewasser; seine Menge darf höchstens 3—5 g betragen. Vorteilhaft erscheint es, auf das nächst zu vollendende Gramm aufzufüllen, nachdem auf normale Temp. abgekühlt war. — 6. Der zur Analyse zu verwendende Hopfen ist von Stengeln u. sonstigen Verunreinigungen zu reinigen u. vollständig zu zerreiben; besondere Sorgfalt ist bei stark gepreßten Hopfen (Büchsenhopfen) zu beobachten. — 7. Als Fehlergrenze in der Extraktausbeute kann ca. 0,2—0,3% betrachtet werden.

Die Brauchbarkeit dieser Methode für die Praxis haben Vf. an 10 reinen Hopfensorten von verschiedener Qualität geprüft. Zwischen den untersuchten Hopfen ergaben sich Differenzen im Extraktgehalt bis 6,7%. Die im Handel als beste Sorten geltenden Hopfen zeigen deutlich auch die größte Extraktergiebigkeit. Im Preise ziemlich gleichstehende Hopfen erwiesen sich auch dem Extrakt nach als ebenbürtig. Neben diesem Vergleich der Extraktergiebigkeit gibt dieselbe Methode gleichzeitig über Aroma der einzelnen Hopfen in sehr einfacher Weise Aufschluß u. läßt bezüglich der Farbe zahlenmäßigen Vergleich zu. (Wchschr. f. Brauerei 28. 449—52. 30/9. Kirn a. Nahe. Erfurt. Brauerei RIEBECK & Co., Abteil. Erfurt, vorm. J. BAUMANN.)

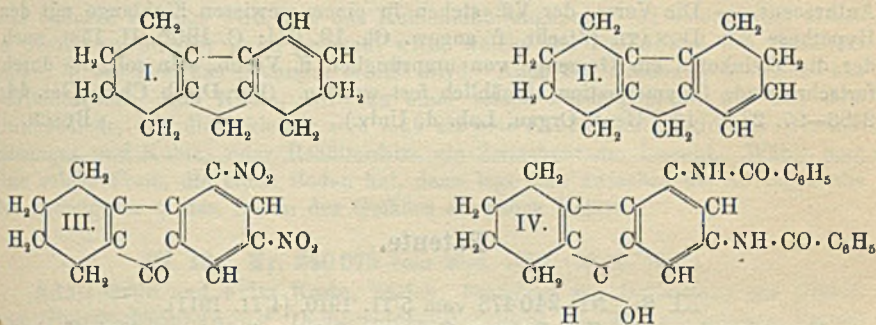
KEMPE.

Amé Pictet und Louis Ramseyer, *Über einen Bestandteil der Steinkohle*. Da sich unsere chemischen Kenntnisse der fossilen Brennstoffe bis jetzt fast ausschließlich auf die prozentuale Zus. der verschiedenen Kohlenarten, sowie auf Prodd. ihrer trockenen Dest. beziehen, dagegen nicht auf die Natur der einzelnen Bestandteile, und da, so lange hier keine Resultate vorliegen, es nicht möglich ist, in die Fragen der Entstehung fossiler Kohlen aus pflanzlichen Stoffen und der Rkk., die bei ihrer trockenen Dest. stattfinden, einiges Licht zu bringen, haben Vf. in vorliegender Arbeit versucht, nach zwei Methoden, durch Extraktion mit organischen Solvenzien und durch Dest. unter vermindertem Drucke bei möglichst niedriger Temp., aus der Steinkohle definierte Verbb. zu gewinnen. Zur Unters. kam eine französische, fette Gaskohle aus Montrambert (Loire).

Durch Extraktion von 248 kg fein gepulverter Kohle mit annähernd demselben Gewicht sd. Benzol, Ausschütteln der Lsgg. mit verd. NaOH und dann mit verd. H₂SO₄ und Abdestillieren des Bzl. erhielten Vf. 244 g eines braunen, neutralen, ziemlich leichtfl. Öles. Bei der Dest. bei 10 mm fing es bei 110° zu sieden an, dann stieg das Thermometer ununterbrochen bis 265°, wobei ca. 60% ursprünglicher Substanz übergingen; der Rest erstarrte beim Erkalten zu einer dunklen, kolophoniumartigen M. Aus dem Destillat ließen sich nicht konstant sd. Fraktionen abscheiden, da sich bei jeder Dest. die oberen Fraktionen auf Kosten der niederen anreicherten; in keiner Fraktion (das Material wurde in 8 annähernd gleiche Fraktionen geteilt) konnte N oder S nachgewiesen werden, dagegen kleine Mengen O. Durch Dest. über metallisches Na konnte die Summe von C + H auf 99,40% gebracht werden, doch verschmierte dabei ein Teil der Substanz. In allen Fraktionen war, nach Abzug der wechselnden Mengen O, das Verhältnis C : H dasselbe, entsprechend der Formel C₁₃H₁₆; das Mol.-Gew. der ersten Fraktion entsprach dieser Zahl; die übrigen Fraktionen bestanden aus Gemischen des einfachen KW-stoffs mit Polymeren. Bei 4-stdg. Erhitzen der Fraktion 5 bei gewöhnlichem Druck auf Siedetemp. wurde wahrscheinlich der *Kohlenwasserstoff* (C₁₃H₁₆)₂ erhalten: farblose Blättchen, F. ca. 150°; Kp.₇₃₀ 305°; D.₂₀ 1,033; Mol.-Gew. 311.

Zur weiteren Unters. bedienten sich Vf. nur der Fraktion 1, die den einfachen *Kohlenwasserstoff* C₁₃H₁₆ enthält; stellt eine ölige, farblose Fl. dar; zeigt violette, in Bzl. bis zu großer Verdünnung bemerkbar bleibende Fluoreszenz; D.₂₀ 0,920; Kp.₁₀ 110—120°; Kp. 240—250°; riecht angenehm, an Terpene erinnernd; ist schwer

flüchtig mit Wasserdämpfen; ll. in Bzl., Ä., Chlf., Eg., weniger l. in A., PAe., fast unl. in W.; nimmt an der Luft allmählich eine schwach gelbliche Färbung an, indem es O absorbiert und die Fluorescenz verliert; entfärbt Br und KMnO_4 in der Kälte augenblicklich; wird durch verd. HNO_3 und Chromsäure in essigsaurer Lsg. heftig angegriffen. Bei der Dest. durch ein zur Rotglut erhitztes Verbrennungsrohr im trockenen Wasserstoffstrom entstand *Fluoren*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$, bei der Einw. einer 25%ig. Lsg. von Br in CS_2 bei 0° *Dibromfluoren*; *Monobromfluoren* wurde beim Stehen einer kleinen Menge der Fraktion 1 neben Br im Vakuumexsiccator erhalten. Nach diesen Rkk. ist der KW-stoff ein *Hexahydrofluoren*. Zur Entscheidung der Stellung der addierten H-Atome wurde die Substanz 3 Stdn. lang mit 1%ig. KMnO_4 -Lsg. und etwas NaOH geschüttelt. Da hierbei keine Phthalsäure entstand, sind die H-Atome nicht in demselben 6gliedrigen Ringe des Fluorens enthalten. Da aber *Essigsäure*, *norm. Adipinsäure* und *Oxalsäure* aus dem Oxydationsprod. isoliert werden konnten, müssen die H-Atome nach Formel I. oder II. verteilt sein.



Diese Formeln stehen auch im Einklang mit der Polymerisationsfähigkeit, der leichten Oxydierbarkeit des KW-stoffes und seinem im folgenden beschriebenen Verhalten gegen konz. HNO_3 . Bei der Einw. von 3 Tln. rauch. HNO_3 und 3 Tln. konz. H_2SO_4 auf eine k. Lsg. von 1 Tl. KW-stoff in 5 Tln. Eg. resultierte ein hellgelbes, amorphes Pulver; es zers. sich bei $95-100^\circ$ ohne zu schm., ist in Alkalien unl., fast unl. in W. und A. in der Kälte, zll. in der Wärme; etwas besser l. in Ä., Chlf., CCl_4 ; gibt ein farbloses Oxim, das sich ebenfalls beim Erhitzen ohne bestimmten F. zers., u. hat annähernd die Zus. eines *Dinitrotetrahydrofluorenon*s, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ (III.); bei seiner Reduktion mit Sn und HCl entstand eine feste, farblose, aber an der Luft sich rasch unter Braunfärbung oxydierende Base, die die charakteristischen Rkk. der Metadiamine zeigte und bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN das *Dibenzoyldiaminotetrahydrofluorenol*, $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$ (IV.) gab; farblose Krystalle, aus verd. Essigsäure oder A., F. 150° .

Bei der Behandlung einiger kg einer weniger fetten Steinkohle aus der Nähe von Saarbrücken in derselben Weise wurden bei der fraktionierten Dest. des Extraktionsprod. genau dieselben Erscheinungen der Polymerisation und Sauerstoffabsorption beobachtet. Die berechnete Formel stimmte hier mit $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ überein; doch konnte wegen der unzureichenden Menge nicht bestimmt werden, ob hier ein *Octahydrofluoren* vorliegt. — Bei der Dest. von 1,75 kg Steinkohle von Montrambert in Portionen von 250 g aus einem eisernen Rohr bei 10 mm in einem Verbrennungs-ofen bei unter 450° wurden 60 g eines fl. Destillats erhalten, das bei gewöhnlichem Druck zwischen $150-350^\circ$ übergang. Bei der Fraktionierung wurde wieder das allmähliche Verschwinden der niederen Fraktionen und die rasche Absorption von O aus der Luft konstatiert. Hier war das Verhältnis C:H der verschiedenen Fraktionen nicht konstant, woraus auf die Ggw. mehrerer KW-stoffe zu schließen

ist. Bei der Oxydation mit KMnO_4 wurde stets Oxalsäure, nie eine aromatische S. gefunden, wonach das Destillationsprod. wohl ebenfalls aus hydroaromatischen KW-stoffen besteht; in der 5. Fraktion findet sich dasselbe Hexahydrofluoren wie in dem Extraktionsprod. vor.

Die Erscheinung, daß das Hexahydrür des Fluorens bei hoher Temp. H verliert und in Fluoren übergeht, und die man wohl auch von den anderen Hydrüren erwarten darf, bildet somit bei der trockenen Dest. der Steinkohle unter gewöhnlichem Druck, wenn nicht die einzige, so doch eine Quelle der B. der aromat. KW-stoffe des *Teers*, sowie des H des *Leuchtgases*. Sehr fraglich erscheint es nach den Verss. der Vff., ob höhere, nicht hydrierte, aromat. KW-stoffe bereits in der Kohle präexistieren. — Daß unter den Hydrüren der höheren aromat. KW-stoffe gerade die des Fluorens sich in der Kohle auffinden ließen, findet seine Erklärung vielleicht darin, daß sie sich in den untersuchten Kohlen auf einer weniger hohen Stufe der Polymerisation befinden, als die Hydrüre des Naphthalins oder des Anthracens. — Die Verss. der Vff. stehen in einem gewissen Einklange mit der Hypothese von DONATH (Ztschr. f. angew. Ch. 19. 664; C. 1906. II. 153), nach der die Steinkohle ein Gemenge von ursprünglich fl. Verbb. sein soll, die durch fortschreitende Polymerisation allmählich fest wurden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2486—97. 23/9. [4/8.] Genf. Organ. Lab. d. Univ.)

BUSCH.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 240473 vom 5/11. 1910. [4/11. 1911].

Maschinenbau Akt.-Ges. Golzern-Grimma, Grimma i. Sa., und Alois Zeckendorf, Cincinnati, Ohio, *Verfahren zur Gewinnung des beim Durchlüften gärender Maische, insbesondere bei der Lufthefefabrikation mit der Luft entweichenden Alkohols*. Die alkoholhaltige Luft wird vor dem Einleiten in die zum Niederschlagen des Alkohols dienende Vorrichtung mit Wasserstaub, Wasserdampf oder anderen Alkohol absorbierenden Dämpfen vermischt.

Kl. 8m. Nr. 240265 vom 7/10. 1909. [2/11. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von echten Färbungen*. Die in der Imidgruppe substituierten Anthrachinonhydroazine (*Indanthrene*) u. ihre Derivate besitzen die Eigenschaft, die Faser auch in kalter Küpe kräftig anzufärben, während die nicht substituierten Indanthrene u. deren Derivate vornehmlich nur in warmer Küpe (über 50°) gute Färberesultate liefern. In manchen Fällen, wie bei dem einfachsten durch Kondensation von 1-Amino-2-halogenanthrachinon mit 1-Methylamino-2-halogenanthrachinon erhältlichen *Methylindanthren*, wird die Faser in kalter Küpe sogar bedeutend kräftiger angefärbt als bei den für die nicht substituierten Indanthrene gebräuchlichen höheren Temp.

Kl. 12i. Nr. 239909 vom 26/5. 1910. [30/10. 1911].

Société générale des nitrures, Paris, *Verfahren zur Darstellung vom Aluminiumnitrid*. Um ein Aluminiumnitrid herzustellen, das so gut wie frei von Siliciumverbb. u. Carbiden ist, u. zugleich den Wärmeverbrauch auf das geringste Maß herabzusetzen, nimmt man die eigentliche Rk. in einem elektrischen Ofen vor, der in eine rotierende Trommel eingeschaltet ist. Von Vorteil ist es, diese mit einer zweiten, ebenfalls drehbaren Trommel zu verbinden, in der die Beschickung

vorgewärmt u. calciniert wird, u. außerdem die der Rk. zu unterwerfenden Gase durch das den Ofen verlassende Nitrid vorzuwärmen.

Kl. 12i. Nr. 240189 vom 3/8. 1909. [30/10. 1911].

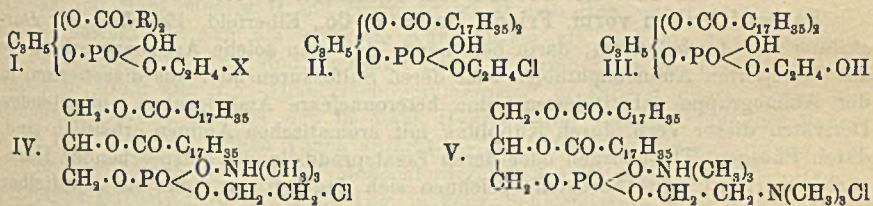
Chemische Fabrik „Vahrenwald“ G. m. b. H., Hannover-Vahrenwald, *Verfahren zur Darstellung von Phosphorcalcium aus Kalk und Phosphor*. In verschließbaren Gefäßen aus feuerfestem Material, Retorten, Tiegeln, Muffeln o. dgl., werden roter Phosphor und Kalkstückchen in Wechsellagen übereinander geschichtet und die gefüllten, verschlossenen Gefäße der Rotglut ausgesetzt.

Kl. 12m. Nr. 240267 vom 26/1. 1907. [30/10. 1911].

Hermann Schulze, Bornburg, *Verfahren zur Herstellung von porösem Bariumoxyd durch Erhitzen eines Gemisches von Bariumcarbonat und Kohle*. Das Brenngut darf nicht unmittelbar mit der Tiegel- oder Retortenwand in Berührung kommen, was dadurch erreicht wird, daß das Kohleumhüllungspulver zu einer festen Masse in Gestalt irgendeiner Form gebracht wird, welche die Innenwand des Behälters bildet, in welchem das Brenngut erhitzt wird. Auch das Brenngut, bestehend aus Bariumcarbonat und Kohle, wird zu einer festen Form gepreßt, nur mit dem Unterschiede, daß diese kleiner sein muß als jene Kohleumhüllung, damit zwischen Brenngut und Kohle- oder Behälterform ein Zwischenraum besteht. Wählt man eine solche Form, die einen Boden hat, dann legt man zwischen die Auflagefläche des Brenngutes u. den Boden des Gefäßes ein Stück Papier.

Kl. 12o. Nr. 240076 vom 20/8. 1910. [28/10. 1911].

Adolf Grün und Fritz Kade, Zürich, *Verfahren zur Darstellung von Glykol- und Glykolhydrinestern der Diglyceridphosphorsäuren* von der allgemeinen Formel I. (worin R = Alkyl und X = Halogen oder Hydroxyl bedeutet) u. deren Aminalsolen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Diglyceride nacheinander Phosphorsäureanhydrid u. Äthylenglykol oder dessen Halogenhydrine einwirken läßt, eventuell mit Halogenierungsmitteln nachbehandelt und die entstandenen Verbb. mit Aminen, insbesondere mit Trimethylamin, neutralisiert. — Das Prod. aus α, β -Distearinphosphorsäureester und Äthylenchlorhydrin besteht aus ungefähr gleichen Teilen Glykolester (II.) und Glykolhydrinester (III.) der Distearinphosphorsäure, da das Glykolechlorhydrin zum Teil unter Abspaltung des Chlors, zum wenig geringeren



Teil unter Abspaltung der Hydroxylgruppe mit einem Wasserstoffatom der Distearylphosphorsäure reagiert. Beim Erwärmen mit Thionylchlorid erhält man aus dem Gemenge fast reinen Distearylchlorhydrinester (II.), mattweiße Kryställchen (aus Schwefelkohlenstoff oder Benzol), sintern bei 60° und schm. bei 65–66°. Er gibt mit Trimethylamin das Salz von der Formel IV., ein Isomeres von salzsaurem Lecithin; es wird aus Äther, Schwefelkohlenstoff oder Benzol in zähen, weißen Krystallen, F. 69° (nach vorherigem Sintern bei 66°) erhalten. Bei weiterer Einw. von Trimethylamin reagiert ein zweites Molekül derart, daß es sich unter B. des Trimethylaminsalzes (IV.) des salzsauren Lecithins einlagert. — Die Patent-

schrift enthält noch Beispiele für die Darst. eines Isomeren von Stearinsäurelecithin aus α, β -Distearin, für die gleichzeitige Einw. von Phosphorsäureanhydrid und Glykolchlorhydrin auf α, α -Distearin sowie für die Einw. von Distearylorthophosphorsäureester auf Glykolchlorhydrin in Ggw. von entwässertem Kupfersulfat.

Kl. 12^o. Nr. 240316 vom 4/7. 1909. [2/11. 1911].

Ludwig Kaufmann, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von aromatischen Stibinen*, darin bestehend, daß man die Schwefelverb. der Arylstibine mit Metallen in Rk. bringt. Man gewinnt so die Stibine in einfacher Weise in sehr reinem Zustande. Aus *Triphenylstibinsulfid* erhält man beim Erhitzen der Lsg. in A.-Bzl. mit Naturkupfer C oder mit Eisenpulver (unter Zusatz von wenig Eisenchloridlg.) *Triphenylstibin* vom F. 53°.

Kl. 12^o. Nr. 240353 vom 1/9. 1910. [31/10. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Bromacylisoharnstoffäthern*, darin bestehend, daß man Bromdiäthylacetylhaloide auf Isoharnstoffäther oder ihre Salze in Ggw. von alkal. Agenzien einwirken läßt. Die Prodd. sind Sedativa, die sich leicht im Magensaft lösen und dadurch eine sehr prompte Wrkg. bedingen. Sie sind geruchlos und werden vom Magen gut vertragen. — *Bromdiäthylacetylisoharnstoffmethylläther* (aus *Isoharnstoffmethyllätherchlorhydrat*, Bromdiäthylacetylbromid und Natronlauge) bildet farblose Krystalle, F. 72°; in W. wl., in A., Ä., Aceton und SS. ll.

Kl. 12^o. Nr. 240393 vom 29/11. 1910. [4/11. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 233638 vom 25/3. 1910; C. 1911. I. 1334.)

Karl Roth, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung organischer Schwermetallpräparate, die in verdünnten Alkalien kolloidal leicht löslich sind*. Es werden die Alkalisalze der Harzsäuren durch die Alkalisalze von *Gallensäuren*, z. B. *Glykocholsäure*, *Taurocholsäure*, oder Gemischen dieser SS. oder von *Cholsäure* ersetzt. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Herst. eines *Silberpräparats* aus Natrium cholemicum techn. (Gemisch von taurocholsaurem und glykocholsaurem Natrium, Silbernitrat, Kalilauge und Hydroxylamin. Das Präparat bildet ein schwarzbraunes Pulver, in verd. Alkalien ll.

Kl. 22^a. Nr. 240163 vom 14/8. 1910. [30/10. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen*, darin bestehend, daß man solche Aminoazoverbb., die aus diazotierten Aminonaphtholen oder deren Sulfosäuren oder aus diazotierten, in der Aminogruppe substituierten, eine heteronucleare Aminogruppe enthaltenden Derivaten dieser Verb. durch Kupplung mit aromatischen Aminen erhältlich sind, durch Phosgen, Thiophosgen oder deren Ersatzprodd. in die entsprechenden Harnstoffe überführt. Die Farbstoffe zeichnen sich dadurch aus, daß sie unmittelbar auf Baumwolle ziehen, u. daß ihre mit diazotierten Aminen, z. B. mit diazotiertem p-Nitranilin, nachbehandelten Färbungen gute Ätzbarkeit und Waschechtheit aufweisen. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung der Monoazofarbstoffe aus *1,6-Aminonaphthol-3-sulfosäure*, aus *m-Aminophenyl-5-oxy-2-naphthimidazol-7-sulfosäure* und aus *m-Aminobenzoyl-2,5-aminonaphthol-7-sulfosäure*.

Kl. 22^b. Nr. 240079 vom 11/5. 1909. [26/10. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Baumwollküpenfarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß man auch, von Monoaminoanthrachinonen ausgehend, zu Baumwollküpenfarbstoffen von durchweg

großem Ziehvermögen bei hoher Echtheit und Farbkraft gelangt, wenn man in den Benzoylrest (bezw. Arylacidylrest) noch eine Acylaminogruppe einführt. Dies geschieht, indem man die Aminoarylacidylaminoanthrachinone, erhältlich durch Reduktion der Nitroarylacidylaminoanthrachinone, mit acylierenden Mitteln behandelt. Während z. B. das rotbraune *p*-Aminobenzoyl- α -aminoanthrachinon wegen seiner freien Aminogruppe nicht säure- und chlorecht ist, sind seine Acylierungsprodd. säure- und chlorechte Küpenfarbstoffe von viel größerer Affinität zur Baumwollfaser, als das einfache Benzoylaminoanthrachinon sie aufweist. — Benzoyl-*p*-amino-benzoyl- α -aminoanthrachinon bildet gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol); färbt Baumwolle aus violetter Küpe gelb an. — Die Acylverb. aus Anthrachinoncarbon-säurechlorid und *p*-Aminobenzoyl- α -anthrachinon schm. bei 280° und ist swl. in Nitrobenzol. — β -Anthrachinonylharnstoffchlorid gibt mit *p*-Aminobenzoyl- α - u. mit β -aminoanthrachinon Verb., die über 300° schm.; wl. in Nitrobenzol. Mit *m*-Amino-benzoyl- α -aminoanthrachinon entsteht ein Harnstoff, F. 285°; in Nitrobenzol l. — Das Prod. aus (2 Mol.) Anthrachinonylharnstoffchlorid und 3,5-Diaminobenzoyl- α -aminoanthrachinon zers. sich bei 235°. — Benzoylaminoanthrachinoncarboxy- α -aminoanthrachinon schm. bei 300°, ist ll. in Nitrobenzol. — Das gelbe, hochschm. Harnstoffchlorid aus *p*-Aminobenzoyl- α -aminoanthrachinon und Phosgen von der Formel $C_{21}H_{13}O_9N_2Cl$ soll als Ausgangsmaterial zur Darst. von Küpenfarbstoffen dienen.

Kl. 22b. Nr. 240080 vom 27/3. 1910. [26/10. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe. Es werden Di-, bezw. Trianthrimide mit Aluminiumchlorid behandelt. — Der aus α, α -Dianthrimid erhaltene Farbstoff bildet ein dunkles Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure rot löst und Baumwolle aus roter Küpe in echten braunen Tönen anfärbt. 1,5-Di- α, α -anthriminoanthrachinon liefert einen Farbstoff, der ein braunschwarzes Pulver bildet, das sich in konz. Schwefelsäure violettblau löst und Baumwolle aus roter Küpe in echten braungelben Tönen anfärbt.

Kl. 22b. Nr. 240192 vom 11/2. 1909. [30/10. 1911].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von Halogensubstitutionsprodukten des β, β^1 -Dianthrachinonylharnstoffs. Behandelt man den β, β^1 -Dianthrachinonylharnstoff der Patentschrift 236375 (C. 1911. II. 322) mit Halogenen, z. B. mit Brom, so erhält man Halogensubstitutionsprodd., welche sowohl für sich als wertvolle Küpenfarben als auch als Ausgangsprodd. für Farbstoffe verwendbar sind. So erhält man z. B. durch Einw. von überschüssigem, flüssigem Brom auf β, β^1 -Dianthrachinonylharnstoff in äußerst glatter Weise ein Bromierungsprod., welches sich in alkal. Hydrosulfiten verkippen läßt und Baumwolle und Wolle in gelben Tönen anfärbt. — β, β^1 -Dianthrachinonylharnstoff gibt mit Sulfurylchlorid bei 130° ein Monochlorderivat, das Baumwolle aus der Hydro-sulfitküpe intensiv gelb färbt; die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

Bibliographie.

- d'Albe, E. E. F., Contemporary Chemistry. Survey of the present state, methods and tendencies of Chemical Science. London 1911. 8. 196 pg. cloth. Mark 4,20.
Christy, C., The African Rubber Industrie and Funtumia elastica (Kiekxia). London 1911. 8. 268 pg. with illustrations. cloth. Mark 12,80.

- Collection des Manuels pratiques d'Analyses chimiques.** (24 volumes.) Paris 1911. 8. relié.
- Volumes parus: **Méker, P.**, Soude, potasse, sels. Mark 4. — **Delehaye, H.**, Huiles minérales. Mark 3,50. — **Jacomet, L.**, Matières tannantes, cuirs. Mark 4. — **Calvet, L.**, Alcools. Mark 3.
- Fay, J. W.**, Chemistry of Coal Tar Dyes. London 1911. roy 8. cloth. Mark 16,50.
- Fritsch, J.**, The Manufacture of Chemical Manures. London 1911. 8. 320 pg. cloth. Mark 10,80.
- Hooper, L.**, Silk; its Production and Manufacture. London 1911. 8. 134 pg. with illustrations. cloth. Mark 1,70.
- Hurst, G. H.**, Lubricating Oils, Fats and Greases. Their origin, preparation, properties, uses and analyses. 3. edition. London 1911. 8. 406 pg. cloth. Mark 10,80.
- Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie**, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1910, bearbeitet von **F. Fischer**. Jahrgang 56 (Neue Folge. Jahrg. 41). 2 Abteilungen (Anorganischer und Organischer Teil). Leipzig 1911. 8. 733 und 681 SS. mit 488 Figuren. Mark 30.
- Jellinek, K.**, Das Hydrosulfit. (2 Teile.) Tl. I: Grundzüge der physikalischen Chemie des Hydrosulfits im Vergleich zu analogen Schwefelwasserstoffderivaten. Stuttgart 1911. (Aus der HERZschen Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge.) gr. 8. VI und 188 pg. mit 15 Figuren. Mark 6.
- Malette, J.**, Analyse chimique des Chaux et Ciments. Paris 1911. 8. 73 pg. Mark 3.
- May, P.**, Chemistry of Synthetic Drugs. London 1911. 8. 244 pg. cloth. Mark 7,80.
- Medicus, L.**, Praktikum für Pharmazeuten. 3. Aufl. Tübingen 1911. 8. XII und 284 SS. Mark 4.
- Proust, G.**, Recherche pratique et exploitation des Mines d'Or. Paris 1911. 8. 116 pg. av. 14 figures. Mark 2,80.
- Rhead, E. L.**, and **Sexton, A. H.**, Assaying and Metallurgical Analysis. 2. edition. London 1911. 8. 464 pg. cloth. Mark 12,80.
- Schidrowitz, P.**, Rubber. London 1911. 8. 320 pg. with illustrations. cloth. Mark 10,80.
- Schimpf, H. W.**, Essentials of Volumetric Analysis. 2. edition. London 1911. 8. cloth. Mark 6,80.
- Simmons, W. H.** and **Mitchell, C. A.**, Edible Fats and Oils, their Composition, Manufacture and Analysis. London 1911. 8. 158 pg. cloth. Mark 7,80.
- Steinkopf, W.**, Beiträge zur Kenntnis des Einflusses negativer Atome und Atomgruppen bei Derivaten des Acetonitrils und Acetamids. Karlsruhe 1910. 8. 116 SS. Mark 2,80.
- Stuckert, L.**, Über die Lichtbrechung der Gase und ihre Verwendung zu analytischen Zwecken. Karlsruhe 1910. gr. 8. 40 SS. mit 15 Figuren. Mark 2.
- Sutton, F.**, Volumetric Analysis. A systematic Handbook. 10. edition, thoroughly revised and rewritten by **W. L. Sutton** and **A. E. Johnson**. Philadelphia 1911. 8. 636 pg. cloth. Mark 21,60.
- Thorpe, E.**, Essays in Historical Chemistry. London 1911. 8. 614 pg. cloth. Mark 12,50.
- Trotman, S. R.**, and **Thorp, E. L.**, Principles of Bleaching and Finishing of Cotton. London 1911. 8. 360 pg. cloth. Mark 16,50.