# Chemisches Zentralblatt.

1911 Band I. Nr. 20. 17. Mai.

## Apparate.

**Schütte**, *Die Scheideflasche als Ersatz des Kugelscheidetrichters.* Die aus Fig. 54 ersichtliche Abänderung des Kugelscheidetrichters gewährt da besondere Vorteile, wo es sich um die Extraktion von Fll. handelt, die beim Schütteln mit dem Extraktionsmittel zur Emulsionsbildung neigen, z. B. beim *Nachweis von Salicylsäure und Benzoesäure in Bier, Wein* etc. Die Flasche wird liegend durch die nach oben gerichtete Halsöffnung mit der zu extrahierenden Fl. u. dem Extraktionsmittel beschickt. Durch Verschiebung der Flasche auf der Unterlage, nötigenfalls durch schwaches Schütteln, bewirkt man von Zeit zu Zeit eine Verschiebung der Flüssigkeitsschichten gegeneinander. Die Extraktion geht bei der großen Fläche mit der die beiden Fll. sich berühren, sowie der dadurch bedingten geringen Höhe der zu extrahierenden Schicht glatt von statten. Die Herst. der Scheideflasche (DRGM. 342 178) hat die Firma ALBERT DARGATZ, Hamburg I., übernommen. (Chem.-Ztg. **35**. 332. 28/3.) ALEXANDER.

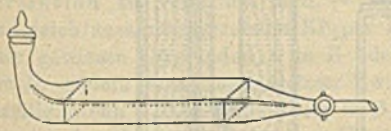


Fig. 54.

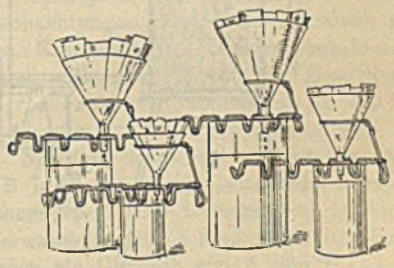


Fig. 55.

**A. A. Besson**, *Neue Filtriergestelle.* Die Gestelle zeigt Figur 55. Sie sind für kleine und große Bechergläser verwendbar, sitzen während des Gebrauches auf dem Becherglas auf, sind leicht transportabel u. leicht zu handhaben, leicht unterzubringen und werden auch zusammenlegbar angefertigt. — Zu beziehen von NIGGLI & Co., Zürich, Zollstr. 44, oder HEINRICH GÖCKEL & Co. in Berlin NW 6, Luisenstr. 21. (Chem.-Ztg. **35**. 408. 15/4. Basel.) BLOCH.

**A. Rosenburg**, *Ein regulierbares Stativ.* Die allgemein verwendeten Stative lassen ein bequemes Auf- u. Abwärtsbewegen ihrer mit der Stativstange fest verbundenen Ringe nicht zu, z. B. wenn bei einer Dest. ein schnelles Senken des hoch erhitzten Heizbades notwendig wird. Bei der vom Vf. beschriebenen Konstruktion (Abbildung im Original) ist dieser Nachteil dadurch beseitigt, daß der Ring mit einer im Inneren der Stativstange befindlichen Spindel fest verbunden ist, die durch ein Rad unter der Stativplatte gedreht werden kann und dadurch ein bequemes Senken und Heben des Ringes ermöglicht. Ähnlich läßt sich der

Brenner verschieben. Zu beziehen von der Armaturenfabrik u. Metallgießerei von JULIUS WINKLER, Warnsdorf in Böhmen. (Ztschr. f. angew. Ch. **24.** 638. 7/4. [6/3.] Warnsdorf.) HÖHN.

**R. Zsigmondy** und **R. Heyer**, *Über einen neuen Dialysator.* (Vgl. S. 1036.) Vff. beschreiben ihren schon früher (Ztschr. f. anorg. Ch. **68.** 169; C. **1910.** II. 1522) angegebenen *Sterndialysator.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide **8.** 123—26. März. [11/2.] Göttingen. Inst. f. anorgan. Chem.) GROSCHUFF.

**J. Livingston R. Morgan**, *Ein einfacher Thermostat für Temperaturen unter und über Zimmertemperatur* ist in Fig. 56 abgebildet. Das Gefäß rechts unten ist

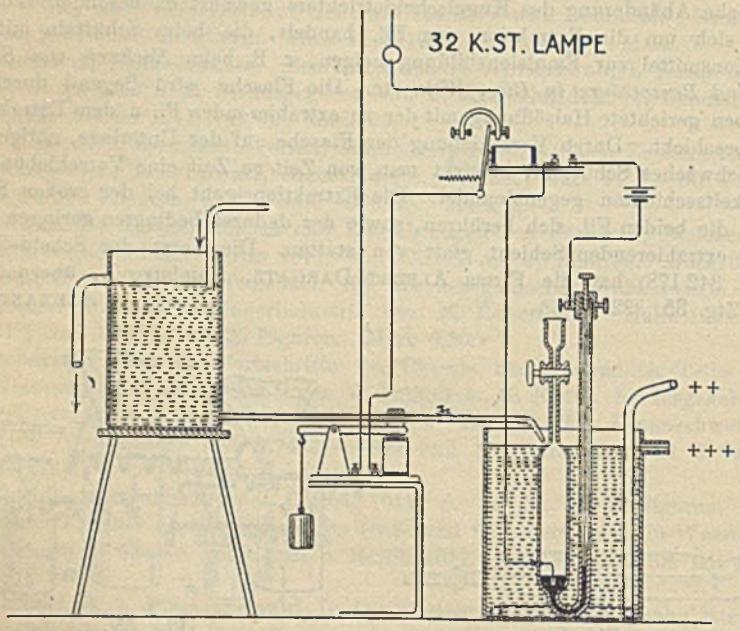



Fig. 56.

das auf konstanter Temp. gehaltene Wasserbad. Der Zu- und Abfluß des W. ist so eingerichtet, daß die Höhe des W. keinen Schwankungen ausgesetzt ist. Der Thermoregulator ist eine U-förmig gebogene, einerseits capillare Glasröhre, die in ihrem unteren Teil mit Hg gefüllt ist. In den weiten Teil taucht in das Hg ein seitlich eingeschmolzener Pt-Draht, über das Hg ist Toluol geschichtet. Im capillaren Teil, der oben auch etwas weiter ist, läßt sich ein Cu-Draht mit Pt-Ende bis zum Hg-Meniskus in jeder beliebigen Höhe verschieben. Sobald der Pt-Draht das Hg berührt, ist ein elektrischer Strom geschlossen, der den Zufluß von w. W. selbsttätig unterbricht. Das w. W. kommt aus dem Gefäß links ebenfalls mit konstantem Druck und kann durch eine Art Überhitzer, eine Spiralröhre, welche durch einen Bunsenbrenner von unten erwärmt wird, bevor es in dieses Gefäß gelangt, nahezu auf Siedehitze gebracht werden. Damit kann man die Temp. im Thermostaten auf ca. 90° halten. Will man unter Zimmertemp. gehen, dann umgibt man den Thermostaten mit Eiswasser oder einer Kältemischung und reguliert

mit W. von Zimmertemp. Zwischen 0,1 u. 90° kann man das Bad auf diese Weise bis auf wenige $^1/_{100}$° genau regulieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 344—49. März. [12/1.] HAVEMEYER Laboratories of Columbia Univ. Lab. of Physical Chem.) LEIMBACH.

**J. Livingston R. Morgan**, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze. III. Ein Apparat für schnelle und genaue Bestimmung des Gewichts eines fallenden Flüssigkeitstropfens.* (Vgl. MORGAN und HIGGINS, Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1055; Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 170; C. **1908**. II. 1316.) Eine bis in alle Einzelheiten gehende Beschreibung eines ganz aus Glas hergestellten App., der erlaubt, die Geschwindigkeit der Tropfenbildung genau zu verfolgen und jede beliebige Zahl von Tropfen genau zu wägen, der jeden Verdampfungsverlust vermeidet, der die Temp. des Tropfens ermittelt, der jeden Tropfen aus immer gleichgestellter Röhre und in immer gleicher Form liefert. Er ist so eingerichtet, daß die Tropfenbildung sich in einem mit einer Ventilationsröhre versehenen, sonst aber geschlossenen Glasgefäß vollzieht, daß sich die Vorratsfl. in einem ähnlichen Gefäß dicht dabei befindet. Beide Gefäße befinden sich in einem Luftbad, das durch einen Wasserthermostat (s. voranst. Ref.) auf konstanter Temp. gehalten wird. Alle Einzelheiten im Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 349—62. März. [12/1.] HAVEMEYER Laboratories of Columbia Univ. Lab. of Physical Chem.) LEIMBACH.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Einar Biilmann**, *Über Isomerie und Polymorphie.* Vf. diskutiert zunächst den Isomerie- und Polymorphiebegriff. Nur Beobachtungen können zur Annahme einer Isomerie zwingen (gleiche Zus., verschiedene Konstitution). Es sind Bezeichnungen notwendig, die klar hervortreten lassen, daß z. B. unter Tautomerie, Desmotropie, Allelotropie, Pseudomerie etc. nicht Arten von Isomerie, sondern Arten von Isomerisation zu verstehen sind. — Isomerisation ist die Umwandlung von A in den gleich zusammengesetzten Körper B. *Spontane Isomerisation* liegt vor, wenn unter gewissen Umständen A in B oder B in A verwandelt wird ohne nachweisbare B. anders zusammengesetzter Zwischenkörper. Die Isomerisation ist hierbei einseitig, wenn z. B. A vollständig in B verwandelt wird (A labil, B stabil). Liefert aber A oder B unter bestimmten Umständen ein Gemisch von A und B, so liegt *reziproke Isomerisation* vor. — Zwei Körper, die bisher als labil und stabil oder als dimorph aufgefaßt werden mußten, können sich eventuell bei schärferen Untersuchungsmethoden unter bereits benutzten Bedingungen als reziprok isomerisierbar erweisen. Manche Körper werden als polymorph bezeichnet, bis weitere Unterss. das Vorliegen von Isomerie und reziproker Isomerisation erkennen lassen.

Die Unterss. des *Methylphenylpikramids* (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1651; C. **1910**. II. 198) haben nicht gezeigt, daß die beiden Formen chemisch verschieden sind. Da sie durch Schm. u. Impfen ineinander übergeführt werden können, müssen sie, solange nicht Isomerie nachgewiesen wird, als dimorph aufgefaßt werden. Polymorphie und reziproke Isomerisation können nebeneinander auftreten; vielleicht liegt bei den 4 Formen des *o-Tolyl-2,4-dinitranilins*, $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (o), eine derartige Komplikation vor. Die zwei gelben Formen ($A_1$ u. $A_2$) sind als dimorphe Gattungen einer einzigen chemischen Verb. zu betrachten, desgleichen die zwei orangen Formen ($B_1$ u. $B_2$), $A_1$ u. $A_2$ sind als isomer mit $B_1$ u. $B_2$ anzusehen. Da man aus den identischen Lsgg. von $A_1$, $A_2$, $B_1$ und $B_2$ alle 4 Gattungen erhalten kann, so sind die isomeren Körper reziprok isomerisierbar. Aus einer diese beiden isomeren Körper enthaltenden Lsg. kann, je nach Umständen,

eine jede der isomeren Verbb. auskrystallisieren, u. zwar in jeder der zwei Formen jedes dieser zwei Isomeren, also in den zwei gelben und in den zwei orangen Gattungen, indem sich das beim Krystallisieren gestörte Gleichgewicht unter B. der auskrystallisierten Verb. wieder einstellt (Schema nebenstehend). Ein Grenzgebiet zwischen Isomerie und Polymorphie (STOBBE) existiert nicht, da Phänomene ganz verschiedener Art vorliegen (intra-, bezw. intermolekular).

$$\text{Dimorphie}\quad \begin{matrix} A_1 \rightleftharpoons \\ A_2 \rightleftharpoons \end{matrix} (A + B) \begin{matrix} \rightleftharpoons B_1 \\ \rightleftharpoons B_2 \end{matrix}\quad \text{Dimorphie}$$

Reziproke Isomerisation

Die Annahme von *Homochromisomerie* (HANTZSCH) hält Vf. nicht für begründet; er zeigt am *Methylphenylpikramid*, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot N(C_6H_5)CH_3$, daß der gewöhnliche Polymorphiebegriff zur Erklärung der Tatsache vollsändig ausreicht. Bei der Darst. des Methylphenylpikramids nach WEDEKIND wurde das erste Mal Prod. vom F. 108°, das zweite u. dritte Mal Prod. vom F. 128° erhalten (ungewollte Impfung?). Jedenfalls können beide Formen aus alkoh. Lsgg. entstehen. Daß Bzl. die B. der Substanz vom F. 128° fördert, ist unwahrscheinlich. Eine Umwandlung des 108°-Amins in das vom F. 128° durch Krystallisation aus Bzl. konnte Vf. nicht beobachten; vielmehr wurde hierbei die umgekehrte Metamorphose bewirkt, wie aus mehreren, im Original angeführten Belegen hervorgeht. — Durch Schm. und Impfen können beide Formen ineinander verwandelt werden; bei der Umwandlung des 128°-Amins in das vom F. 108° muß Infektion durch Keime des ersteren sorgfältig vermieden werden. Wie HANTZSCH schon angibt, läßt sich das 108°-Amin schon bei 100°, wie auch beim Erhitzen über den F. in 128°-Amin überführen; auch die umgekehrte Umwandlung kann leicht realisiert werden, wenn kleine Mengen des 128°-Amins kurze Zeit über den F. erhitzt u. dann rasch in Eiswasser abgekühlt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 827—37. 8/4. [9/3.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.)

JOST.

**J. Boselli**, *Reaktionsgeschwindigkeiten in Systemen Gas-Flüssigkeit.* (Vg. S. 1174.) Die Oxydation von *Kaliumpyrogallol*, von *Ferrooxalat* und von *Hämoglobin*, sowie die Rk. des letzteren mit Kohlenoxyd, verlaufen praktisch momentan; die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur von der Geschwindigkeit ab, mit welcher die reagierenden Körper an die Trennungsfläche zwischen gasförmiger u. fl. Phase gebracht werden. Die Geschwindigkeiten wachsen, unter sonst gleichen Bedingungen, weniger rasch wie die Drucke des Sauerstoffs über der Fl. Je größer die Konzentration des gel. Körpers ist, desto mehr zeigt die Geschwindigkeit die Tendenz, vom Gasdruck unabhängig zu werden. Der Einfluß der Temperatur ist sehr gering, besonders gegen Ende der Rk., da eine Temperaturerhöhung einerseits die Diffusionskoeffizienten vergrößert und die Viscosität der Fl. vermindert, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, andererseits aber eine Temperaturerhöhung die Löslichkeit der Gase vermindert, was die Rk. verlangsamt. Wenn das Schütteln nicht zu schwach ist, wächst die Geschwindigkeit mit der Quadratwurzel aus diesem Faktor.

Der Vf. untersuchte ferner langsame Oxydationen: *Ferrosulfat* und *Glucose* in alkal. Lsg. In beiden Fällen mißt man die Geschwindigkeit einer Rk. in einem homogenen Medium, wobei die lebhaft geschüttelten Lsgg. praktisch als stets mit Sauerstoff gesättigt betrachtet werden können. Die Oxydation von Ferrosulfat wurde auch unter dem Einfluß von Katalysatoren studiert; Cu-Salze sind positive, Glucose und $H_2SO_4$ negative Katalysatoren. Die Wrkg. aller drei Katalysatoren wird, von einem bestimmten niederen Wert ihrer Konzentration ab, von dieser nahezu unabhängig. Diese Grenzkonzentration ist, in Molekülen ausgedrückt, von der Größenordnung der Konzentration des bis zur Sättigung gel. Sauerstoffs. — Die Geschwindigkeit der Oxydation von Glucose in alkal. Fl. wächst sehr rasch mit der KOH-Konzentration und merklich mit der dritten Potenz dieser Konzen-

tration. Kaliumferritartrat wirkt + katalytisch; von einer gewissen Konzentration des Fe-Salzes an scheint aber die Zugabe einer überschüssigen Menge dieses Salzes wenig Einfluß zu haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 602—3. [6/3.*].) BUGGE.

**G. Friedel und F. Grandjean**, *Anisotrope Flüssigkeiten. Bemerkungen zu der Notiz von O. Lehmann.* Vgl. S. 703. Die Vff. *definieren einen krystallisierten Stoff* als solchen, der diskontinuierliche vektorielle Eigenschaften hat (HAUY) und einen *Krystall* als jeden homogenen Teil eines krystallisierten Stoffes. Die Fähigkeit zu wachsen, kommt auch nichtkrystallinischen Körpern zu (Wassertropfen in einer Dampfatmosphäre). Nur die Definition der Vff. ist zufriedenstellend. An sich sind krystallinische Fll. wohl denkbar, nur entsprechen die LEHMANNschen Körper nicht den theoretischen Forderungen. Die Vff. haben wohlausgebildete fl. Krystalle nicht beobachten können. Was sie gesehen haben, paßt nicht zu dem Begriff Krystall. Die Vff. haben auch mit sehr dünnen Schichten gearbeitet, ohne die von LEHMANN beschriebenen Beobachtungen machen zu können. Auch die reinen Präparate von LEHMANN haben jene Bänder u. Kerne gezeigt. — Schließlich verbessern sich die Vff. an einer Stelle, die die sphärischen Tropfen betrifft. (Bull. Soc. franç. Minéral. **33**. 466—69. Dez. 1910.) W. A. ROTH-Greifswald.

**Nicola Pappadà**, *Die Kolloide.* Die *Kolloide* diffundieren sehr viel langsamer als die Krystalloide. Ein prinzipieller Gegensatz aber besteht nicht zwischen beiden. Die Theorie von VAN'T HOFF läßt das Mol.-Gew., das bei den Kolloiden sehr hoch ist, als ausschlaggebenden Faktor erscheinen. Die Kolloide werden entweder als gel. Substanzen von hohem Mol.-Gew. oder als Suspensionen angesehen. Die Phasenregel hat bisher keine rechten Resultate bezüglich der Kolloide ergeben. Wohl ist dies jedoch der Fall beim optischen und elektrischen Verhalten. Das Ultramikroskop zeigt, daß die Kolloide eine diskontinuierliche Struktur besitzen. Hier sind die Arbeiten von LOBRY DE BRUYN und WOLFF zu erwähnen, welche die weitgehende Analogie zwischen den Körnern der Kolloide und den Molekeln, resp. elektrolytischen Ionen zeigen. Die Verss. von COTTON und MOUTON beziehen sich auf kolloidales *Silber*. Unter dem Ultramikroskop zeigen sich in diesem helle Sternchen, die BROWNsche Bewegungen ausführen. Versenkt man zwei Elektroden in die Fl., so wandern die Teilchen zu einer derselben und zeigen sich so als elektrisch geladen. Da das Kolloid im ganzen neutral ist, so muß das Suspensionsmittel im entgegengesetzten Sinne geladen sein. Diese Ladung haftet aber an den Teilen der suspendierenden Fl., die den suspendierten Teilchen unmittelbar benachbart sind, da sich auch durch Filtration keine elektrisch geladenen Fll. herstellen lassen. Als wichtigste Eigenschaften der Kolloide erscheinen heute die BROWNsche Bewegung der Teilchen, die langsame Diffusion, der verschwindende osmotische Druck, die geringe Leitfähigkeit der Lsgg.

Vf. selbst hat Unterss. über die Koagulation angestellt und diesbezügliche Hypothesen formuliert. Um klare Resultate zu erhalten, ist erforderlich, daß die kolloidalen Lsgg. frei von der Substanz sind, die das Kolloid in Lsg. übergeführt hat; verd. Lsgg. eignen sich besser als konzentrierte. Das Koagulat enthält die reine Substanz, wenn die Koagulation durch Elektrolyte erfolgt. Organische, nicht dissoziierte Körper koagulieren nicht. Man unterscheidet positive [$Fe(OH)_3$] und negative ($SiO_2$) Kolloide, je nachdem sie durch Anionen oder Kationen gefällt werden. Kolloidales Eisenoxydhydrat wird auch durch $\beta$-Strahlen präcipitiert, die sich demnach als Elektronen wie negative Ionen verhalten. Bei Kationen gleicher Wertigkeit wächst die Fähigkeit zur Koagulation mit der Wanderungsgeschwindigkeit. Die koagulierende Eigenschaft wächst mit der Wertigkeit.

Die Anionen zeigen in dieser Beziehung nicht nachweisbare Differenzen. Die Theorie des Vfs. für die Koagulation ist die folgende. Der osmotische Druck treibt die Elektrolyte zur Ausbreitung. Dabei stoßen sie gegen die Teilchen der suspendierten Kolloide. Bei entgegengesetzter elektrischer Ladung erfolgt Neutralisation u. demgemäß Ausfällung. Entsprechend fällen sich gegenseitig Kolloide verschiedenen, nicht aber solche des gleichen Vorzeichens. Bei der Gelatinierung wird im Gegensatz zur Koagulation alles W. beim Übergang in den festen Zustand von der suspendierten Substanz zurückgehalten. Dieses W. kann im Exsiccator entzogen und durch hydratisierende Mittel wieder zugeführt werden. Der Vorgang ist in beiden Richtungen nicht genau der gleiche, wie schon der Gang des Dampfdruckes zeigt. Ein geschlossener Zyklus der Entziehung und Wiederzuführung von W. zeigt also chemische Hysterese, wie dies VAN BEMMELEN in Analogie mit den Vorgängen bei der Magnetisierung und Entmagnetisierung des Fe ausdrückt. Abgesehen von der Hysterese ist in manchen Fällen die Wiederaufnahme von W. überhaupt nicht möglich, u. Vf. unterscheidet deshalb reversible u. irreversible Gelatinierungen. Zu den ersteren gehört diejenige der Gelatine selbst, zu den letzteren die der Kieselsäure. Die Irreversibilität des letzteren Prozesses wird durch die Bildungsweise des betreffenden Gels plausibel gemacht. Die B. des Gels hängt sehr von der Konzentration der Lsg. ab. In der Reihe der Alkalimetalle wächst die Gelatinierungsgeschwindigkeit mit dem At.-Gew. des gelatinierenden Kations. Dieser Einfluß wird mit der Fähigkeit in Zusammenhang gebracht, W. in die Capillarräume der suspendierten Kolloidteilchen einzuführen. (VAN BEMMELEN-Festschrift 288—96. [Juli 1910.] Cremona.) BYK.

**Icilio Guareschi**, *Die Pseudosolutionen oder Scheinlösungen nach Francesco Selmi.* Vf. gibt eine historische Studie, in der er die Forschungen von SELMI über die *kolloiden Lösungen* eingehend bespricht (vgl. auch Chem.-Ztg. **34**. 1189; C. **1910**. II. 1853). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **8**. 113—23. März 1911. [13/12. 1910.] Turin. Univ.) GROSCHUFF.

**A. Rakowski**, *Zur Kenntnis der Adsorption. I. Chemische Hysteresis der Stärke.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 427; **40**. 932; C. **1907**. II. 1325; **1908**. II. 1422.) VAN BEMMELEN hatte durch seine klassischen Unterss. der Adsorptionserscheinungen (Die Absorption, Dresden 1910) gezeigt, daß die kolloiden Zustände der Materie sich von den krystallinischen auch dadurch wesentlich unterscheiden, daß ihre Eigenschaften von deren Vorgeschichte abhängig sind. So können z. B. dieselben Gels, je nach dem Wege, auf welchem sie ihren Zustand erreicht haben, verschiedene Dampfdrucke aufweisen. Dies hängt damit zusammen, daß die Entwässerungs- und Wässerungskurven kolloider Gele voneinander verschieden sind. Diese Erscheinungen werden gegenwärtig als *Erscheinungen der chemischen Hysteresis* bezeichnet. — Zur Entscheidung der Frage ob die chemische Hysteresis eine Eigentümlichkeit aller Gele bildet, versuchte Vf., in dieser Richtung verschiedene organische Kolloide zu untersuchen. In vorliegender Mitteilung berichtet er über Ergebnisse seiner Messungen an drei verschiedenen Stärkesorten, und zwar an *Weizenstärke, St. Vincent-Arrowroot* und *Kartoffelstärke.*

Die von ihm benutzten Stärkesorten wurden durch wiederholte Behandlung mit W., A. und Ä. so weit gereinigt, daß ihr Aschengehalt unterhalb von 0,1% und ihr Stickstoffgehalt ebenfalls unterhalb 0,1% gesunken war. Die mit diesen Präparaten ausgeführten Entwässerungs- und Wässerungsverss. wurden bei 19° in Exsiccatoren, über Schwefelsäure verschiedener Konzentration, während mehrerer Jahre fortgesetzt. Dasselbe Stärkepräparat hatte während dieser Zeit dem Entwässerungs-Wässerungszyklus wenigstens zweimal durchgemacht. Eine voll-

kommene Entwässerung der Stärke ließ sich bereits im Laufe von 1—2 Monaten erreichen.

Die vom Vf. bestimmten Entwässerungs-Wässerungskurven zeigten einen viel regelmäßigeren Verlauf, als die von VAN BEMMELEN erhaltenen Wässerungs-Entwässerungskurven der Kieselsäuregallerten. Für *Weizenstärke* erhielt Vf. folgende Zahlendaten:

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Dampfdruck des Gels in mm . . . . . | 16,4 | 15,5 | 12,65 | 11,0 | 9,0 | 6,95 | 5,07 | 3,0 | 2,0 | 0,7 | 0,0 |
| Sein Wassergehalt in % während d. Entwässerung . . . | 27 | 22,9 | 17,7 | 15,9 | 14,0 | 12,2 | 9,1 | 7,7 | 6,2 | 3,6 | 0,0 |
| Wassergehalt in % währ. d. Wässerung | 27 | 20,6 | 15,5 | 13,7 | 12,1 | 10,4 | 8,5 | — | 5,3 | 2,6 | 0,0. |

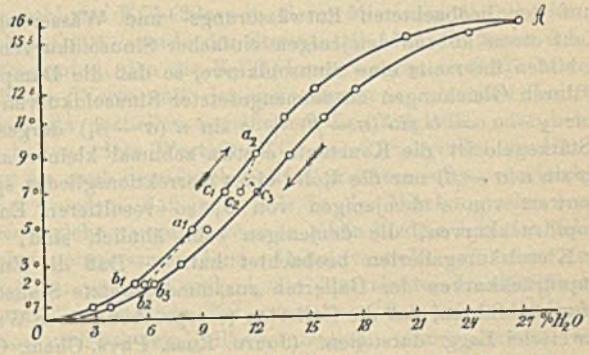



Fig. 57.

Graphisch sind diese Daten in Fig. 57 dargestellt worden, in welcher als Abszissen der Wassergehalt der Stärkegallerten in Gew.-%, als Ordinaten — deren Dampfdrucke im mm. aufgetragen wurden. — Ganz analoge Diagramme erhielt Vf. für St. Vincent-Arrowroot und für Kartoffelstärke. — Für Kartoffelstärke wurden außerdem noch Wässerungs-Entwässerungsdiagramme bei 100 und 120° bestimmt. Aus dem Vergleich dieser drei Diagramme ergab sich, daß die Temperaturkoeffizienten der Wasserdampfdrucke wss. Schwefelsäurelsgg. identisch mit denjenigen der Stärkegallerten sind. Betrachtet man wss. Schwefelsäurelsgg. als Lsgg. des W. in dem Hydrat $H_2SO_4 \cdot H_2O$ und die Stärkegallerten als Lsgg. des W. in der Stärke, so zeigt sich, daß die Wassergehalte dieser beiden Reihen von Lsgg., die dieselben Dampfdrucke aufweisen, in einem konstanten Verhältnis zueinander stehen. Hieraus schließt Vf. auf eine Analogie der Gele mit den gewöhnlichen Lsgg. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 170—86. 24/3. Moskau. Chem. Lab. d. Finanzministeriums.) v. ZAWIDZKI.

A. **Rakowski**, *Zur Kenntnis der Adsorption. II. Über chemische Hysteresis.* (vgl. vorstehendes Ref.) Die Verss., den Verlauf der von ihm bestimmten Entwässerungs- und Wässerungskurven der Stärkegallerten durch Gleichungen wiederzugeben, führten zu dem Ergebnis, daß sich diese Kurven in erster Annäherung durch Gleichungen der Sinusoiden der allgemeinen Form: $y - a = b \sin(\sigma - \beta)$ ausdrücken lassen. In diesen Gleichungen bedeuten: $y$ den Dampfdruck des W.

in mm; $a$ eine Konstante, gleich der Hälfte des maximalen Dampfdruckes, $a = \frac{y_m}{2}$; $\beta$ ebenfalls eine Konstante, $\beta \lessgtr 90$; $\sigma = 180 \frac{x}{x_m}$, wobei $x_m$ der maximale, $x$ der fragliche Wassergehalt der betreffenden Gele ist. So lauten die Gleichungen der Entwässerungskurven der *Weizenstärke:* $y - 8{,}2 = 8{,}2 \sin (180 \frac{x}{27} - 90)$ und des *St. Vincent-Arrowroots*: $y - 8{,}2 = 8{,}2 \sin (180 \frac{x}{28{,}5} - 92)$. Beim Übergang von der Entwässerungskurve zur Wässerungskurve derselben Gallerte ändern die Konstanten $b$ und $\beta$ ihre Zahlenwerte. So gibt Vf. für die Entwässerungskurve der *Kartoffelstärke* die Gleichung: $y - 8{,}2 = 8{,}23 \sin (180 \frac{x}{33} - 85)$ und für deren Wässerungskurve die Gleichung: $y - 8{,}2 = 8{,}57 \sin (180 \frac{x}{33} - 73)$ an.

Der Verlauf der beobachteten Entwässerungs- und Wässerungskurven der Stärkegele weicht etwas ab von demjenigen einfacher Sinusoidkurven, aber diese Abweichungen bilden ihrerseits eine Sinusoidkurve, so daß die Dampfdruckkurven der Stärkegele durch Gleichungen zusammengesetzter Sinusoidkurven von der allgemeinen Form: $y - a = b \sin (\sigma - \beta) + c \sin n (\sigma - \beta_1)$ dargestellt werden können. Für Stärkegele ist die Konstante $c$ etwa zehnmal kleiner als $b$, so daß der Ausdruck $\sigma \sin n (\sigma - \beta)$ nur die Rolle eines Korrektionsgliedes spielt. Nähert sich der Zahlenwert von $c$ demjenigen von $b$, so resultieren Entwässerungs-Wässerungsdampfdruckkurven, die denjenigen sehr ähnlich sind, welche VAN BEMMELEN für Kieselsäuregallerten beobachtet hat. — Daß die Entwässerungs-Wässerungsdampfdrückkurven der Gallerten zusammengesetzte Sinusoiden bilden, läßt sich darauf zurückführen, daß die Gallerten (entsprechend ihrer Wabenstruktur) Systeme von zweierlei Lsgg. darstellen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43**. 186 bis 201. 24/3. Moskau. Chem. Lab. des Finanzministeriums.) V. ZAWIDZKI.

**M. de Broglie**, *Über die Abnahme der Potentialdifferenzen bei der Berührung von Metallen infolge von Entfernung der anhängenden Feuchtigkeitsschichten.* Der Vf. folgert aus seinen Verss., daß die *Potentialdifferenzen*, die bei der Berührung zweier *Metalle* zutage treten, von der Feuchtigkeitsschicht zwischen den Metallen abhängig sind; sie sind nicht von der Größenordnung eines Volts, sondern betragen nur ca. $^1/_{100}$ Volt, vorausgesetzt, daß die angewandten Oberflächen genügend getrocknet sind. Erhitzt man z. B. die Metalle (Platin einerseits, Kupfer, Eisen, Stahl, Nickel, Zink, Aluminium andererseits) in Vaselinöl, so beobachtet man eine starke Herabsetzung und oft ein fast völliges Verschwinden der Potentialdifferenz. Waschen mit Benzin führt zum gleichen Resultat, wirkt aber nicht so regelmäßig. Die sichersten Resultate erhält man, wenn man alle Operationen in einem Gefäß mit durch $CaCl_2$ getrockneter Luft vornimmt; die Metalle werden mit trockenem Schmirgelpapier abgerieben und elektrisch auf 100—400° erhitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 696—98. [13/3.*].) BUGGE.

**Gilbert N. Lewis** und **Frank F. Rupert**, *Das Potential der Chlorelektrode.* (Vgl. S. 528.) Die bisherigen Beststs. des Potentials der Chlorelektrode müssen einmal mit der Hydrolyse des Chlors nach der Gleichung:

$$Cl_2 + H_2O = H^+ + Cl^- + HClO$$

rechnen, dann aber mit der B. von Trichloridionen: $Cl^- + Cl_2 = Cl_3^-$. Um diese Fehlerquellen möglichst zu vermindern, wurden die Chlorpotentiale bei

niedrigen Partialdrucken von 0,2—0,003 Atmosphären gemessen. Als Verdünnungsmittel wurde trockene Luft benutzt. Das Potential zeigte sich unter diesen Umständen konstant u. auf 0,0001 Volt reproduzierbar. Die Werte des Chlorpotentials bei Atmosphärendruck, aus dem Potential bei einigen niedrigen Drucken berechnet, stimmen mit diesen überein bei einer durchschnittlichen Abweichung vom Mittel von weniger als 0,0002 Volt. Auf 2 Wegen übereinstimmend gefunden ist das Elektrodenpotential des Chlors gegenüber der Normalelektrode —1,0795 mit einer wahrscheinlichen Genauigkeit innerhalb 0,2 oder 0,3 Millivolt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 299—307. März. [16/1.] Boston. Mass. Res. Lab. of Physical Chem. of the Massachusetts. Inst. of Technology.) LEIMBACH.

**G. M. J. Mackay**, *Überführungsversuche mit Mischungen von Kaliumchlorid und -sulfat in wässeriger Lösung.* In Verss. bei 18° mit einer Lsg., welche sowohl an KCl, als auch an $K_2SO_4$ 0,2009-n. war, wurde gefunden, daß 0,289 ± 0,001 Äquivalent Chlor pro Faraday überführt werden. Unter der Annahme, daß die Überführungszahl des KCl-Chlors in dieser Mischung dieselbe ist wie in verd. KCl-Lsgg., nämlich 0,504, wurde der Stromanteil, den die Ionen des KCl tragen, zu 0,573, der Stromanteil, den die $K_2SO_4$-Ionen tragen, zu 0,427 berechnet. Beim Vervielfachen dieser Werte mit der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit der Mischung wurden die partiellen spezifischen Leitfähigkeiten der beiden Salze in der Mischung erhalten. Der Wert für KCl war 2,0% größer, der für $K_2SO_4$ 5,2% kleiner, als wenn sie nach dem durch Leitfähigkeitsmessungen vorläufig bestätigten Prinzip berechnet wurden, daß jedes Salz in der Mischung eine Ionisation zeigt gleich derjenigen, welche es zeigt, wenn es allein in einer Lsg. ist bei äquivalenter Konzentration des gemeinsamen Ions. Dabei versteht man unter Ionisation das Verhältnis $\Lambda\eta/\Lambda_0\eta_0$, worin $\Lambda$ und $\Lambda_0$ die äquivalenten Leitfähigkeiten sind und $\eta$ u. $\eta_0$ die Viscositäten von Lsgg. der getrennten Salze bei der in Frage stehenden Ionenkonzentration und bei der Nullkonzentration. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 308—19. März 1911. [27/12. 1910.] Boston. Mass. Res. Lab. of Physical Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.) LEIMBACH.

**Charles Baldwin Gates**, *Über den Austausch von Metallen in nichtwässerigen Flüssigkeiten und über die Löslichkeit von Metallen in Ölsäure.* Nach den Unterss. von KAHLENBERG und seinen Schülern spielen sich die meisten chemischen Rkk. in nichtwss., nichtleitenden Lösungsmitteln in derselben Weise ab wie in wss., gut leitender Lsg. Zu diesen Rkk. gehört auch die Ausfällung eines Metalles aus einem Salze, das in einem nichtwss., nichtleitenden Lösungsmittel aufgelöst ist, durch ein anderes Metall. Vf. wendet die Cu-Salze der Campher-, Zimt-, Margarin-, Anis-, Phthal-, Abietin-, Laurin-, Palmitin-, Capron-, Isovaleriansäure u. des Acetessigesters in $CS_2$, Toluol, $CCl_4$, Aceton, Nitrobenzol, Amylalkohol, A., Ölsäure, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Pyridin, Acetonitril, Pentan, Äthylbenzoat, Äthylendibromid, Ä. und Pinen an. Die Leitfähigkeiten dieser Lösungsmittel waren sehr gering. Es ergab sich, daß das Cu aus diesen Lsgg. durch Pb, Zn, Cd, Sn, Bi, Sb, Hg, Ag, Fe, Ni, Co, Al, Mg, Na, K und Ca ausgefällt wurde, während Pt u. Au nicht einwirkten. In entsprechender Weise scheinen auch andere Metalle ausgefällt werden zu können. Ganz ebenso wirken diese Metalle auf die geschmolzenen organischen Cu-Salze. Auch in geschmolzenen anorganischen Salzen, wie $AgNO_3$, HgCl, AgCl, AgCl + NaCl, $ZnCl_2$, NaCl und $CaCl_2$, konnte die Ausfällung des Metalles durch andere Metalle beobachtet werden. Diese Rkk. sind häufig so energisch u. rasch wie in wss. Lsgg. Die Reihenfolge der Metalle nach ihrer Basizität in nichtwss. Lösungsmitteln entspricht nicht der elektrochemischen Spannungsreihe. Denn diese Reihenfolge hängt nicht nur von der Verwandtschaft der Metalle zu-

einander, sondern auch von der gegenseitigen Affinität der Metalle, Säureradikale und Lösungsmittel ab. Der Einfluß des Lösungsmittels ist ein Hauptfaktor für die Leichtigkeit, mit der ein Metall ein anderes ausfällt.

Ölsäure, ein Nichtleiter, vermag viele Metalle unter $H_2$-Entw. in merklichem Maße aufzulösen. Ebenso verhalten sich Stearin- und Palmitinsäure. (Journ. of Physical Chem. **15**. 97—146. Februar 1911. [Juli 1910.] Phys.-chem. Lab. Univ. Wisconsin.) MEYER.

**O. W. Richardson** und **H. L. Cooke**, *Die Wärmeentwicklung bei der Absorption von Elektronen durch verschiedene Metalle.* (Forts. von Philos. Magazine [6] **20**. 173; C. **1910**. II. 533.) Die früheren Verss. wurden mit anderen absorbierenden Metallen, nämlich *Gold*, *Nickel*, *Kupfer*, *Silber*, *Palladium*, *Aluminium*, *Phosphorbronze und Eisen* und einer etwas verbesserten Versuchsanordnung fortgesetzt. Wiederum ergab sich, daß die durch Absorption der Elektronen erzeugte Wärme unabhängig von der kinetischen Energie der Elektronen u. äquivalent der Potentialdifferenz ist, die zum Abschleudern der Elektronen notwendig ist. Diese Potentialdifferenz ist der Größenordnung nach (einige Volt) unabhängig von der Natur der absorbierenden Metalle, aber abhängig von der Natur u. dem Zustande des thermionischen Strahlers. Vom Gasdruck ist sie nicht abhängig, vorausgesetzt, daß dieser hinreichend klein ist. Die thermionische Emission des Osmiums bleibt nicht konstant, doch bedarf diese Erscheinung noch weiterer Aufklärung. (Philos. Magazine [6] **21**. 404—10. April. Palmer Phys. Lab. Princeton. N. J.) SACKUR.

**Pierre Weiss**, *Über das Magneton in den festen paramagnetischen Körpern.* (Vgl. S. 1178.) Der Vf. berechnet aus den Magnetisierungskoffizienten von *Neodym*, *Samarium*, *Europium*, *Gadolinium*, *Terbium*, *Dysprosium* (bestimmt von URBAIN, vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 1286; C. **1909**. I. 344) die Zahl der Magnetonen. Diese Zahlen sind, mit Ausnahme für das Europium, sehr angenähert ganze Zahlen. Betrachtet man die zwei kleinsten molekularen Sättigungen, die im Verhältnis 9 : 4 stehen, so erhält man einen vorläufigen Wert für einen aliquoten Teil, aus dem man unter Benutzung der obigen Beobachtungen (mit Ausschluß des Europiums) den Wert 1122,7 für das Magneton ableitet. Dieser Wert weicht nur um $^7/_{10000}$ von der bisher angenommenen Zahl 1123,5 (gefunden aus Verss. über die Metalle bei sehr niederen Tempp.) ab.

Von **E. Feytis** sind die Magnetisierungskoeffizienten für folgende Substanzen ermittelt worden: $FeCl_3$ (sublimiert), $FeCl_3 \cdot 2\,NH_4Cl \cdot H_2O$, $FeF_3 \cdot 3\,NH_4F$, $FeF_3 \cdot 2\,NH_4F \cdot H_2O$, $FeF_3 \cdot 3\,H_2O$, *Ferriacetylacetonat*, $Mn_3O_4$, $CrCl_3$, *Kobaltoacetylacetonat*, $[Cr(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$, $[Cr(NH_3)_4(C_2O_4)][Cr(NH_3)_2(C_2O_4)_2]$. Auch bei diesen Stoffen bewahrheitet sich das Gesetz von dem allen absol. Molekularsättigungen gemeinsamen aliquoten Teil.

Neuere Messungen von WEISS u. FOËX haben verschiedene CURIEsche Konstanten geliefert, welche die entsprechenden absol. Werte der molekularen Sättigung ergeben. Für das *Nickel* liegen zwei Beobachtungen vor, die beide zu ganzen Zahlen von Magnetonen führen. Beim *Eisen* ändert sich der Magnetisierungskoeffizient jäh beim Übergang von $\beta$- zu $\gamma$- u. von $\gamma$- zu $\delta$-Eisen. Das $\beta$-Gebiet zerfällt in zwei Teile, $\beta_1$ und $\beta_2$, deren jeder seine CURIEsche Konstante besitzt. Berechnet man die Zahl der Magnetonen, so erhält man keine ganzen Zahlen. Da bedeutende Versuchsfehler sehr unwahrscheinlich sind, so bleibt zur Erklärung dieser Tatsachen — wenn man die Bedingung der ganzen Zahlen beibehalten will — nur folgende Hypothese: Das Molekül des $\beta$-Eisens ist $Fe_3$, das des $\gamma$-Eisens $Fe_2$, das des $\delta$-Eisens Fe; in diesem Fall kommt auf jedes Atom eine ganze Zahl von Magnetonen. Möglicherweise läßt sich die oben erwähnte Unregelmäßigkeit, welche

das Europium zeigt, ebenfalls durch die Annahme eines Moleküls $Eu_2$ erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 688—91. [13/3.].) BUGGE.

**O. M. Corbino**, *Elektromagnetische Wirkung der Metallionen, welche von ihrer geradlinigen Bahn durch ein magnetisches Feld abgelenkt sind.* Eine Kreisscheibe aus *Wismut* wird radial von einem Strom durchlaufen. Sie ist von einer Spule umgeben, die mit einem Galvanometer in Verbindung steht. Wird innerhalb des Bi ein Magnetfeld erzeugt, so entsteht in der Spule beim Ein- u. Ausschalten des Magnetfeldes ein Stromstoß. Vf. erklärt dies in der Art, daß die positiven und negativen Ionen, welche beide beim Bi zur Stromleitung beitragen, durch das äußere Magnetfeld ungleich stark abgelenkt werden. Dadurch entsteht in der Scheibe ein wahres Magnetfeld, das im Augenblick seiner Erzeugung induzierend auf die Spule wirkt. Die Stromrichtung wird durch folgende Regel angegeben: Wenn innerhalb der Scheibe der Strom vom Mittelpunkt zum Rande geht, so wird diese unter Einfluß des Elektromagnets in eine magnetische Schicht verwandelt von demselben Drehungssinn wie der magnetisierende Strom. Der Effekt unterscheidet sich von dem ihm ähnlichen Halleffekt dadurch, daß innerhalb des Bi keine Änderung der Potentialverteilung, sondern eine solche der Stromlinien eintritt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20**. I. 342 bis 344. 5/3.) BYK.

**A. A. Michelson**, *Über metallische Färbungen bei Vögeln und Insekten.* Bei Vögeln und Insekten treten häufig sog. metallische Färbungen auf. Vf. entwickelt die physikalischen Bedingungen, unter denen diese entstehen können, und zeigt durch eingehende Verss., daß eine Reihe von Anilinfarben z. B. ein derartiges Absorptions- u. Reflektionsvermögen besitzen, daß sie bereits in dünnen Schichten metallische Färbungen hervorrufen können. Optische Messungen an den Lebewesen beweist die Gleichartigkeit der Erscheinungen. (Philos. Magazine [6] **21**. 554—67. April. Ryerson Lab. Univ. of Chicago.) SACKUR.

**J. Crosby Chapman**, *Homogene Röntgenstrahlung von Dämpfen.* Die sekundäre Röntgenstrahlung besteht nach BARKLA bei Atomen von niedrigem At.-Gew. im wesentlichen aus zerstreuten Primärstrahlen, bei Elementen mit großem At.-Gew. dagegen hauptsächlich aus einer homogenen Sekundärstrahlung. (Philos. Magazine [6] **5**. 685; C. **1903**. II. 4.) In der vorliegenden Arbeit wird der experimentelle Nachweis erbracht, daß die Durchdringungsfähigkeit dieser Strahlung lediglich von dem als Sekundärstrahler dienenden Element abhängig ist, mag dieses in einer festen Verb. oder im Dampfzustande enthalten sein. So gibt Äthylbromiddampf die gleiche Strahlung wie festes Natriumbromid und festes Brombydrat, ferner Methyljodiddampf die gleiche Strahlung wie festes Jod. Weitere Verss. widerlegen die Anschauung, daß die sekundäre Strahlung als Folge eines Bombardements primär abgespaltener Elektronen anzusehen ist. (Philos. Magazine [6] **21**. 446—54. April. Wheatstone Lab. King's College.) SACKUR.

**T. S. Taylor**, *Über die Ionisation verschiedener Gase durch die α-Teilchen von Polonium und die verschiedenen Energiebeträge, die zur Erzeugung eines Ions notwendig sind.* (Forts. von Philos. Magazine [6] **18**. 604; C. **1909**. II. 1834.) Der Vf. hat nach der bereits früher benutzten Methode die Ionisationskurven der α-Strahlen des Poloniums in verschiedenen Gasen aufgenommen, nämlich in *Luft, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Äthan, und den Dämpfen von Schwefelkohlenstoff, Methyljodid, Äthylchlorid, Äther.* Die Verss. bestätigen durchaus die Gleichung von GEIGER

(Proc. Royal Soc. London. Serie A. **83**. 505; C. **1910**. II. 69) $I = \frac{c}{(r - x)}^{1/3}$. Hier bedeutet $I$ die Stromstärke, $c$ eine für jedes Gas charakteristische Konstante, deren Wert von der zur Erzeugung eines Ions notwendigen Energie abhängig ist, $r$ den Wirkungsbereich der $\alpha$-Strahlen und $x$ den Abstand von der Strahlungsquelle. Daraus folgt, daß die erzeugte Ionisation proportional der verbrauchten Energie ist. Die zur Erzeugung eines Ions benötigte Energie ist von der Natur der ionisierten Molekel abhängig und ist um so größer, je größer und zusammengesetzter die Molekel ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **31**. 249—56; Philos. Magazine [6] **21**. 571—79. April. [28/1.] Lab. of Physics. Univ. of Illinois.) SACKUR.

**Nadjeschda Galli und Karl Försterling**, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen über das optische Verhalten dünnster Metallschichten.* STATESCU hat (S. 116) dünne, elektrolytisch hergestellte Metallschichten optisch untersucht. Die der Vff. sind chemisch erzeugte *Silberschichten*, wobei $AgNO_3$-Lsg. mit Formaldehyd reduziert wurde. Anregung zur Ausarbeitung der Theorie gab die Beobachtung, daß, wenn linear polarisiertes Licht, dessen Azimut gegen die Einfallsebene 45° betrug, auf eine dünne Metallschicht fiel, das reflektierte Licht wieder merklich linear polarisiert sein konnte. Angenommen wurde bei Entw. der Formeln, daß die beiden Medien, zwischen denen sich die Schicht befindet, durchsichtig, die Substanz der Schicht aber absorbierend ist. Es werden die Polarisationszustände des reflektierten u. durchgegangenen Lichtes betrachtet, wobei 2 Fälle unterschieden werden, je nachdem die Reflexion an einer Schicht stattfindet, die sich zwischen 2 gleichen Medien befindet, oder je nachdem alle drei Medien verschieden sind. Insbesondere werden die Intensitäten des durchgegangenen und reflektierten Lichtes bei senkrechter Inzidenz abgeleitet. Die Beobachtung an der oben erwähnten Ag-Schicht mit einem FUESSschen Polarisationsspektrometer und mit einem Spektralphotometer nach MARTENS und GRÜNBAUM ergaben in qualitativer Hinsicht das von der Theorie geforderte Resultat, daß das reflektierte Licht nur für eine Farbe linear polarisiert sein sollte, dann aber für alle Einfallswinkel. Auch war, wie es sein sollte, der Haupteinfallswinkel der Schicht stets größer als der Polarisationswinkel des Glases. Auch in quantitativer Hinsicht erhielten die Vff. eine befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie. Die Brechungsindices ($n$) und Absorptionsindices ($k$) sind für massives Ag und dünnste Schichten des Metalles sehr verschieden. Für massives Ag ist $n = 0{,}17$, $k = 17{,}2$, für dünnste Schichten $n = 2{,}2$, $k = 0{,}4$. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1911**. 58—70. Dezember 1910. Göttingen. Physik. Inst. der Univ.) BYK.

**W. Voigt**, *Allgemeines über Emission und Absorption in Zusammenhang mit der Frage der Intensitätsmessungen beim Zeemaneffekt.* Die Kenntnis der Intensitätsverhältnisse der Komponenten einer im Magnetfeld zerlegten Spektrallinie ist für die Aufstellung einer Theorie der komplizierteren Zerlegungen notwendig. Hierfür ist die Vorfrage zu erledigen, inwieweit aus der okular oder photographisch wirksamen Energie einer Spektrallinie auf deren Emissionsvermögen zu schließen ist. Damit hängt die genauere Unters. des Vorganges der Emission einer Lichtquelle zusammen, dessen Theorie gegeben wird. Die Entw. beschränkt sich auf die Betrachtung reiner Temperaturstrahlung. Die ersten Beobachtungen, die sich auf die Intensitätsverhältnisse der parallel und normal zum Magnetfeld schwingenden Komponenten beim Zeemaneffekt beziehen, sind von EGOROFF u. GEORGIEWSKY angestellt. Sie erwiesen, daß bei mit Dämpfen von Na, K, Li gefärbten Flammen das im Magnetfeld emittierte Licht sich nicht als natürliches darstellt, sondern einen parallel dem Feld polarisierten Anteil enthält. Da verschiedene

Erscheinungen darauf hinweisen, daß die ponderablen Moleküle aeolotrope Struktur haben und sich im Magnetfelde orientieren, so entsteht die Möglichkeit, daß die molekulare Emission für die Komponenten parallel und normal vom Felde primär verschieden ist. Eine Feststellung derartiger Wrkgg., für welche eine Aussonderung der Absorptionen in der Lichtquelle erforderlich ist, bietet großes theoretisches Interesse. Das Neue an den in diesem Zusammenhange angestellten Unterss. ist das Studium der Polarisationsverhältnisse nicht des ganzen von der Quelle ausgehenden Lichtes, sondern der einzelnen Spektrallinien. Die Messungen sind an GEISSLERschen Röhren ausgeführt, die mit ihren Capillaren longitudinal zum Magnetfeld standen.

FÖRSTERLING fand, daß die blaugrüne und rote H-Linie, sowie die beiden gelben, die grüne und die violette Hg-Linie keine Wrkg. des Magnetfeldes auf die Polarisation des emittierten Lichtes erkennen ließen, daß aber einige *Heliumlinien* (die hellrote und die gelbe) Effekte ergaben, die bequem meßbar waren. An ihnen wurde auch der Einfluß der Feldstärke studiert. Es verändert sich im Magnetfeld das Verhältnis der Schwingungsamplituden parallel und senkrecht zu den Kraftlinien. Diese Veränderung erreicht ein Maximum für eine Feldstärke von 3700 Gauß.

H. A. LORENTZ behandelt die theoretischen Fragen dieser Abhandlung in einem Zusatz zu ihr auf einem anderen Wege zum Teil eingehender. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1911**. 71—97. 26/11. 1910. 28/1. 1911.) BYK.

**R. Rossi**, *Über die Druckverschiebung von Spektrallinien.* Zur weiteren Klärung der in der Überschrift genannten Frage ließ der Vf. einen Eisenbogen in *Luft* u. *Kohlendioxyd* bei verschiedenen Drucken bis 50 Atm. brennen und bestimmte die Linienverschiebungen mittels eines Gitterspektrographen. Die mittlere Linienverschiebung betrug bei allen Linien etwa 4 Å.-E. pro Atm. Wahrscheinlich ist die Druckverschiebung nicht ein eigentlicher Dichteeffekt, sondern hängt nur von der Zahl der Atome im Dampf, aber nicht von ihrer Natur ab. (Philos. Magazine [6] **21**. 499—501. April. Physical. Lab. Univ. of Manchester.) SACKUR.

**R. D. Kleeman**, *Die Mischungswärme von Stoffen und die relative Verteilung der Molekeln in der Mischung.* (Vgl. S. 607, 1024 und frühere Arbb.) Der Vf. zeigt, daß man mit Hilfe des früher hypothetisch entwickelten *Attraktionsgesetzes der Molekeln die Mischungswärme zweier Stoffe berechnen kann*, wenn man annimmt, daß die totale Änderung der potentiellen Energie auf die chemische Anziehung der Molekeln zurückzuführen ist. Die entwickelten Formeln, deren Begründung im Referat nicht kurz wiederzugeben ist, werden für die Lösungswärmen einiger Gase in W. mit der Erfahrung verglichen. In manchen Fällen besteht Übereinstimmung, in anderen treten Abweichungen auf, die aber ebenfalls theoretisch gedeutet werden können. (Philos. Magazine [6] **21**. 535—53. April. [1/2.] Cambridge.) SACKUR.

## Anorganische Chemie.

**Karl Jellinek**, *Über das elektrolytische Potential von Hydrosulfitreaktionen.* Durch Einw. von elektrolytisch oder chemisch entwickeltem $H_2$ auf Bisulfit entsteht Hydrosulfit. Die freie Energie des Vorganges: $H_2 + 2HSO_3' \rightleftharpoons S_2O_4'' + 2H_2O$, bezw.: $H_2 + S_2O_5'' \rightleftharpoons S_2O_4'' + H_2O$ wird durch Messung des Potentiales dieses Vorganges festgelegt. Die Empfindlichkeit der Sulfit-Hydrosulfitelektrode gegen Luft erforderte eine besondere Apparatur. Da die Elektrode gegen kathodische und anodische Polarisation unempfindlich ist, so kann man die elektro-

motorische Rk. als reversibel betrachten. Nach Eliminierung der Kontaktpotentialdifferenzen ergab sich das Potential $\pi_o$ gegen die 0,1-n. $H_2$-Elektrode:

$$\pi = +0{,}029 \log \frac{[S_2O_4''][SO_3'']^2}{[HSO_3']^4}$$

trotz großer Variation der Ionenkonzentrationen mit genügender Konstanz zu $-0{,}245$ *V* bei 20°, oder auf die Normal-$H_2$-Elektrode bezogen, $\pi_o = -0{,}316$ *V*. Wasserstoffgleichgewichtsdrucke lassen sich wegen der Unbekanntheit der Wasserstoffionenkonzentrationen aus diesen Potentialen nicht berechnen. Das ist jedoch möglich, wenn man die Gleichung: $\pi_n = -0{,}316 - 0{,}029 \log \frac{K_3^2[S_2O_4'']}{[H^\cdot]^2 \cdot [HSO_3']^2}$ benutzt, wo sich $K_3$ aus $K_3[HSO_3'] = [H^\cdot][SO_3'']$ ergibt, und vom Vf. aus der Leitfähigkeitskonzentrationskurve des $KHSO_3$ und $NaHSO_3$, sowie aus der Wasserstoffionenkonzentrationskette Pt | $H_2$ | 0,1-n. $H_2SO_4$ | $\begin{matrix} NaHSO_3 \\ Na_2SO_3 \end{matrix}$ | $H_2$ | Pt im Mittel zu $5 \cdot 10^{-6}$ bei 20° bestimmt worden ist. Mit Benutzung dieses Wertes ergibt sich, daß der Wasserstoffgleichgewichtsdruck an einer Hydrosulfit-Bisulfitelektrode von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig und bei Normalkonzentration der $HSO_3'$- und $S_2O_4''$-Ionen gleich 2 Atm. ist. Demnach kommt das Hydrosulfit bei 1-n. Ionenkonzentration als Reduktionsmittel sehr nahe neben dem $H_2$ von 1 Atm. zu stehen. Wenn Hydrosulfit viel energischer als $H_2$ wirkt, so ist dies auf die Reaktionsträgheit der $H_2$-Moleküle zurückzuführen. Da das Zn | $Zn^{\cdot\cdot}$-Potential bedeutend größer ist als das Hydrosulfitpotential, so ist die Darst. des Hydrosulfits durch Einw. von Zn auf $NaHSO_3$ wenig rationell.

Aus den Potentialen berechnet Vf. die maximale Arbeit, die zum Aufbau des $S_2O_4''$-Ions aus 2 Bisulfitionen erforderlich ist, zu 415 cal., und für die elektrochemische Darst. eine Potentialdifferenz von 0,154 *V*. Die latente Wärme *q* der Rk.: $S_2O_4'' + 2H_2O \rightleftharpoons H_2 + 2HSO_3'$ wurde zu $-30670$ cal. bei 20° berechnet u. die Änderung der Gesamtenergie *U* zu $-13920$ cal. Die Oxydationswärme des Vorganges: $S_2O_4'' + H_2O + O = 2HSO_3'$ ist 53060 cal., die Bildungswärme der Rk.: $2S + 4O + aq = S_2O_4''$ aq ist 177000 cal., die der Rk.:

$$2S + 4O + 2Na = Na_2S_2O_4$$

ist 292000 cal., die der Rk.: $2S + 3O + H_2O = H_2S_2O_4$ ist 105000 cal. Die freie Energie des Vorganges: $S_2O_4'' + 2H_2O \rightleftharpoons H_2 + 2HSO_3'$ nimmt pro Grad um 50,9 cal. zu und hat daher den allgemeinen Ausdruck:

$$A = -15300 + 50{,}9\,T + 4{,}58\,T \cdot \log \frac{[S_2O_4'']}{[H_2] \cdot [HSO_3']^2} \text{ cal.}$$

Das Potential der Sulfit-Hydrosulfitelektrode in alkal. Lsg. entspricht nicht dem in saurer Lsg. bestimmten, so daß hier eine andere Rk. elektromotorisch wirksam zu sein scheint. Zum Schluß werden die Potentialbeziehungen zwischen Hydrosulfit, Sulfit und Thiosulfat erörtert und versucht, das Thiosulfat-Hydrosulfit- und das Thiosulfat-Sulfitpotential zu bestimmen. Indessen zeigte sich das Thiosulfat in beiden Fällen als elektromotorisch unwirksam. (Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 157—76. 1/3. [4/1.] Danzig-Langenfuhr. Phys.-Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

MEYER.

**Karl Jellinek**, *Über die elektrolytische Herstellung von Hydrosulfit aus Bisulfitlösung.* Nach früheren Unterss. lassen sich elektrolytisch Hydrosulfitlsgg. von nur geringer Konzentration darstellen, was von K. ELBS u. K. BECKER (Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 361—64; C. **1904**. II. 11) auf eine elektrolytische Reduktion des Bisulfits und des gebildeten Hydrosulfits zu Thiosulfat zurückgeführt worden war.

Zur Aufklärung des Mechanismus der Rk. hat Vf. eine Apparatur konstruiert, die jedes Hinüberwandern der Anodenfl. in den Kathodenraum vermeidet u. Potentialmessungen gestattet. Ferner wurde öfters die Hydrosulfit- und die Thiosulfatkonzentration festgestellt, und wurden durch Zusatz festen Hydrosulfits noch höhere Konzentrationen untersucht. Vor allem aber wurde die Zers. von Hydrosulfitlsgg. variabler Konzentration in verschieden konz. Bisulfitlsgg. ihrem absoluten Werte nach festgestellt. Während JUL. MEYER (Ztschr. f. anorg. Ch. **34**. 56; C. **1903**. I. 686) den Zerfall des reinen $Na_2S_2O_4$ in wss. Lsg. nicht aufklären konnte, findet Vf., daß es sich in konz. Bisulfitlsgg. monomolekular zersetzt, u. daß der stationäre Zustand der Bisulfithydrosulfitlaugen bei der Elektrolyse auf diese Zers. des Hydrosulfits, $2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5$, zurückzuführen ist, nicht aber auf eine Reduktion des Hydrosulfits zu Thiosulfat. Um demnach auf elektrolytischem Wege eine hochprozentige Hydrosulfitlauge zu erhalten, muß man in bestimmte Kathodenvolumina unter guter Kühlung und Rührung stets so viel Strom schicken, daß die elektrolytische Bildungsgeschwindigkeit die Zersetzungsgeschwindigkeit der Hydrosulfitlsg. von beabsichtigter Konzentration, die eine vom Strom unabhängige Konstante darstellt, beträchtlich übertrifft. So stellt auch die Herstellung des Hydrosulfits aus konz. Bisulfit mit Zn-Staub eine derartige Elektrolyse mit außerordentlich großer Stromstärke dar, bei der das Zn den $H_2$ herauselektrolysiert, der dann von dem Depolarisator Bisulfit hinweggefressen wird. (Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 245—61. 1/4. [4/1.] Danzig-Langfuhr. Phys.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) MEYER.

**Karl Jellinek**, *Über die Herstellung von reinem Hydrosulfit und über das System Hydrosulfit-Wasser.* Die *Reindarst. des Natriumhydrosulfits, $Na_2S_2O_4$,* bietet wegen seiner leichten Oxydationsfähigkeit und wegen seiner Selbstzersetzlichkeit große Schwierigkeiten. Vf. löst unter sorgfältigem Luftabschluß u. guter Kühlung technisches 80%ig. Hydrosulfitpulver in ausgekochtem W. auf und salzt dann mit so viel festem NaCl aus, daß sich fast momentan ein weißer, dicker Brei von $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ ausscheidet. Die Apparatur wird eingehend beschrieben. Das ausgeschiedene Hydrat ist äußerst unbeständig und wird durch Entwässerung und Trocknung in das beständigere wasserfreie Salz übergeführt. Die Entwässerung des Hydrats unter absol. A. und Haltbarmachung des 100%ig. Präparates ist dem Vf. nicht gelungen. Bei der Entwässerung unter gesättigter NaCl-Lsg. ist nur bei Zusatz von Alkali ein 100%ig. Präparat zu erzielen. Zur Gehaltsbest. wird das Hydrosulfit mit ammoniakalischer $CuSO_4$-Lsg. titriert. Um vorhandenen Sulfatschwefel zu bestimmen, wird eine andere Probe der Substanz unter $CO_2$ mit HCl versetzt und gekocht, wodurch Hydrosulfit und Thiosulfat zersetzt werden, u. $SO_2$ entweicht, so daß nur Sulfat übrig bleibt u. als $BaSO_4$ gefällt werden kann. Thiosulfat wird bestimmt, indem durch eine genügende Menge J-Lsg. das Hydrosulfit und Sulfit in Sulfat, das Thiosulfat in Tetrathionat verwandelt wird, welches dann mit Al und HCl in $H_2S$ übergeführt, mit J behandelt und mit Thiosulfat zurücktitriert wird. Der Gehalt des Präparates an Sulfit wird durch ammoniakalische $H_2O_2$ in Sulfat übergeführt. Vf. bestimmt ferner die Gefrierpunkts- und die Löslichkeitskurve des $Na_2S_2O_4$. Der eutektische Punkt liegt bei —4,58° und 19,00 g $Na_2S_2O_4$ auf 100 g $H_2O$. Aus den Gefrierpunktsmessungen ergibt sich für das Hydrosulfit die Formel $Na_2S_2O_4$. Der Umwandlungspunkt des Hydrats in das wasserfreie Salz liegt schätzungsweise bei 52°. (Ztschr. f. anorg. Ch. **70**. 93 bis 134. 6/3. 1911. [30/9. 1910.] Danzig-Langfuhr. Phys.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) MEYER.

**Karl Jellinek**, *Über die Leitfähigkeit und Dissoziation von Natriumhydrosulfit und hydroschwefliger Säure im Vergleich zu analogen Schwefelsauerstoffverbindungen.*

*Ein Beitrag zur Dissoziation ternärer Elektrolyte.* Es wurden die Leitfähigkeiten eines 98,2%ig. Natriumhydrosulfitpräparates, das nur durch geringe Mengen von $Na_2SO_3$, $Na_2S_2O_3$ u. $Na_2SO_4$, also von Salzen ähnlicher Leitfähigkeit, verunreinigt war, bei 0, 18 und 25° gemessen und der Temperaturkoeffizient daraus berechnet. Ein Vergleich der Leitfähigkeiten der Lsgg. von $Na_2S_2O_4$, $Na_2S_2O_3$, $Na_2SO_3$, $Na_2SO_4$ und $Na_2S_2O_6$ zeigt, daß die Leitfähigkeitskurven nahe zusammenliegen. Die Beweglichkeit des $S_2O_4''$-Ions ist 69 bei 25°. Auch für die freie, hydroschweflige S., die äußerst instabil ist und durch Versetzen einer sehr verd. $Na_2S_2O_4$-Lsg. mit der äquivalenten Menge HCl dargestellt wurde, nahm Vf. Zeitleitfähigkeitskurven auf, aus der sich dann die Leitfähigkeit der reinen $H_2S_2O_4$ ergibt. Es wurde ferner der Temperaturkoeffizient dieser Leitfähigkeit festgestellt und ein Vergleich der Leitfähigkeiten der $H_2S_2O_4$, $H_2SO_4$, $H_2SO_3$, $H_2S_2O_3$, $H_2S_2O_6$ u. $H_2S_4O_6$ durchgeführt. Nach einer Darlegung unseres Wissens über den Dissoziationsgrad ternärer Elektrolyte, wird der Dissoziationsgrad der Na-Salze sämtlicher bis jetzt untersuchten Schwefelsauerstoffsäuren vergleichend berechnet. Aus der Gefrierkurve des Na-Hydrosulfits ergibt sich die Wahrscheinlichkeit der Existenz von Hydrosulfithydraten in wss. Lsg. Bei allen in Frage stehenden Na-Salzen wurden Stufenionen konstatiert, während die K-Salze dies nicht tun. Es wird ferner der Dissoziationsgrad sämtlicher gemessenen Schwefelsauerstoffsäuren vergleichend berechnet. Bei zweibasischen SS., die bei ihrem Zerfall nur ein Stufenion liefern, gibt der aus den äquivalenten Leitfähigkeiten berechnete Quotient $\alpha$ für alle Verdünnungen die Mengen H-Ionen an, die auf ein Äquivalent S. kommen. Die Konzentration der H-Ionen läßt sich somit nicht nur aus kryoskopischen Messungen für sich ohne Hinzuziehung elektrischer bestimmen, sondern auch allein aus elektrischen Messungen ohne Hinzuziehung kryoskopischer. Es wird weiterhin unser heutiges Wissen über die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissoziation der ternären Elektrolyte zusammengestellt. Vf. vergleicht dann die Affinitätskonstanten der Schwefelsauerstoffsäuren miteinander und berechnet die der $H_2S_2O_3$ u. $H_2S_2O_4$ neu. Die Leitfähigkeiten von konz. Bisulfitlsgg. wurden bei 25° gemessen u. die Dissoziation des Bisulfits berechnet. Die Beweglichkeit des $HSO_3$-Ions ergibt sich bei 25° zu 52. Die zweite Affinitätskonstante der $H_2SO_3$ wird durch Messung einer H-Ionenkonzentrationskette, sowie aus den Leitfähigkeiten der Bisulfite und der freien, schwefligen S. zu $5 \cdot 10^{-6}$ bestimmt. (Ztschr. f. physik. Ch. **76**. 257 bis 354. 14/3. 1911. [30/9. 1910.] Danzig-Langfuhr. Phys.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

MEYER.

**A. Gutbier und F. Flury,** *Zur Kenntnis des Tellurs.* Vff. haben die *Halogenosalze des Tellurs* systematisch untersucht und dabei im großen und ganzen die Resultate der früheren Unterss. (Literatur vgl. Original) bestätigt. — Die Darst. der Halogenosalze erfolgte allgemein durch Vereinigung einer halogenwasserstoffsauren Lsg. von reinem Tellurdioxyd, in der die Verbb. $H_2TeCl_6$, bezw. $H_2TeBr_6$ enthalten sind, von bekanntem Gehalt mit Lsgg. der Alkalihalogenide oder der aliphatischen Ammoniumhalogenide bei gewöhnlicher Temp. Im allgemeinen genügt es, $^1/_2$ bis $^3/_4$ mehr als die berechnete Menge des Wasserstofftellurhalogenids anzuwenden, nur beim Kaliumhexachlorotellurat ist noch etwas mehr, als die doppelte, berechnete Menge $H_2TeCl_6$ anzuwenden; zur Erzielung reiner Ndd. muß bei der B. genügend Halogenwasserstoff zugegen sein, damit die Abscheidung von telluriger S. verhindert wird. — Die Verbb. lassen sich durch Umkrystallisieren aus verd. HCl, bezw. HBr bequem reinigen; die Chlorosalze sind gelb, die Bromoverbb. hellorangerot bis dunkelrot; alle sind wasserfrei und krystallisieren gut. Krystallographisch wurden die Verbb. von H. LENK untersucht. Während sämtliche Bromosalze ohne Ausnahme an der Luft beständig sind, war das bei den Chloroverbb. nicht immer der

Fall. In sehr geringen Mengen W. sind die Halogensalze teils schon bei gewöhnlicher Temp., sicher bei schwachem Erwärmen ohne Zers. l. u. werden durch den geringsten Überschuß von W. schnell und weitgehend, die Bromosalze etwas langsamer als die Chloroverbb., stets unter Abscheidung von telluriger S. zerlegt; es ist daher, im Gegensatz zu Mitteilungen früherer Forscher, nicht angebracht, die Anlagerungsverbb. aus reinem W. umzukrystallisieren. In ihrem chemischen Verhalten, z. B. gegen Hydrazin und seine Salze, $SO_2$, $H_2S$ etc. entsprechen die gel. Salze den Lsgg. von Tellurdioxyd in verd. HCl, bezw. HBr.

Experimenteller Teil. (Bearbeitet von **H. Micheler.**) Zur *Reindarstellung von Tellurdioxyd* wurde fein gepulvertes Rohtellur mit $HNO_3$ (D. 1,255) zu $TeO_2$ oxydiert, aus dessen salzsaurer Lsg. durch $SO_2$ in der Siedehitze die Hauptmenge des Te wieder ausgefällt, dieses nach STAUDENMEYER (Ztschr. f. anorg. Ch. **10.** 189; C. **96.** I. 11) in Tellursäure übergeführt, diese mit $HNO_3$ wiederholt umgefällt, mehrmals umkrystallisiert und durch Erhitzen wieder in Dioxyd übergeführt. Dieses wurde durch gereinigten H reduziert, das so gewonnene Te wieder in Tellursäure übergeführt, nach der Reinigung 12 mal unter Störung der Krystallisation aus W. umkrystallisiert, auf dem Wasserbade scharf getrocknet, abermals aus W. umkrystallisiert, entwässert u. in Dioxyd verwandelt. — Bei den gewichtsanalytischen Beststs. des Te bewährte sich das Verf von LENHER und HOMBERGER (Journ. Americ. Chem. Soc. **30.** 387; C. **1908.** I. 1573) besonders gut.

*Ammoniumhexachlorotellureat*, $[NH_4]_2TeCl_6$, reguläre Oktaeder; sind, gut getrocknet, an der Luft einige Wochen haltbar; überziehen sich dann aber mit einer matten, weißlichen Schicht. Anzeichen für die Existenz einer Verb. $8NH_4Cl,3TeCl_4$ wurden nicht gefunden; anscheinend war das Prod. von RAMMELSBERG (vgl. GMELIN-FRIEDHEIM, III. **2.** 903 und 917) mit $NH_4Cl$ verunreinigtes Hexachlorotellureat. — *Kaliumhexachlorotellureat*, $K_2TeCl_6$, reguläre Oktaeder; in trockner Luft lange Zeit beständig, zerfließen in feuchter Atmosphäre. Auch hier wurden keine Anzeichen für die von RAMMELSBERG (vgl. l. c.) beschriebene Verb. $8KCl,3TeCl_4$ aufgefunden. — *Rubidiumhexachlorotellureat*, $Rb_2TeCl_6$, reguläre Oktaeder; ist bedeutend schwerer l. als das $NH_4$- und K-Salz. — *Caesiumhexachlorotellureat*, $Cs_2TeCl_6$, reguläre Oktaeder; ist durchaus luftbeständig und noch schwerer l. als das Rb-Salz. — *Methylammoniumhexachlorotellureat*, $[CH_3 \cdot NH_3]_2TeCl_6$, reguläre Platten; ist sehr hygroskopisch; ll. in verd. HCl. — *Dimethylammoniumhexachlorotellureat*, $[(CH_3)_2 \cdot NH_2]_2TeCl_6$, Nadeln von tetragonalem Habitus; hygroskopisch, zeigt aber, wie auch die vorige Verb., keine Abscheidung von telluriger S. an der Oberfläche; ll. in verd. HCl. — *Trimethylammoniumhexachlorotellureat* $[(CH_3)_3NH]_2TeCl_6$, Nadeln, die dem regulären System angehören; in verd. HCl schwerer l. als die Methyl- u. Dimethylammoniumverb. — *Äthylammoniumhexachlorotellurat*, $[C_2H_5 \cdot NH_3]_2TeCl_6$, reguläre Blättchen; ist etwas hygroskopisch, jedoch in gewöhnlicher Atmosphäre längere Zeit haltbar. — *Diäthylammoniumhexachlorotellureat*, $[(C_2H_5)_2NH_2]_2TeCl_6$, monokline Krystalle; monatelang an der Luft ohne Zers. haltbar. — *Triäthylammoniumhexachlorotellureat*, $[(C_2H_5)_3NH]_2TeCl_6$, nicht hygroskopische, krystallographisch undefinierbare Nadeln. — *n-Propylammoniumhexachlorotellureat*, $[C_3H_7 \cdot NH_3]_2TeCl_6$, Tafeln, tetragonal oder rhombisch; verhältnismäßig wl. in verd. HCl; an der Luft haltbar. — *i-Propylammoniumhexachlorotellureat*, $[C_3H_7NH_3]_2TeCl_6$, etwas grünstichig gelbe Krystalle von tafeliger Ausbildung; zeigt monoklinen Habitus; bei längerem Aufbewahren an der Luft Verwitterungserscheinungen. — *Dipropylammoniumhexachlorotellureat*, $[(C_3H_7)_2NH_2]_2TeCl_6$, würfelähnliche, an der Luft beständige Krystalle; entweder tetragonal oder rhombisch. — *n-Butylammoniumhexachlorotellureat*, $[C_4H_9 \cdot NH_3]_2TeCl_6$, Nadeln, tetragonal oder rhombisch; zll. in verd. HCl; ist stark hygroskopisch. — *i-Butylammoniumhexachlorotellureat*, $[C_4H_9 \cdot NH_3]_2TeCl_6$, zeigt dieselben Eigenschaften wie das vorher beschriebene Chlorosalz.

*Ammoniumhexabromotellureat*, $[NH_4]_2TeBr_6$, rote, reguläre Oktaeder; nicht gerade ll. in verd. HBr. — *Kaliumhexabromotellureat*, $K_2TeBr_6$, dunkelrote, reguläre Oktaeder. Das wasserhaltige Salz, das nach HAUER (Journ. f. prakt. Ch. **73.** 98 [1858]), nach WHEELER (Ztschr. f. anorg. Ch. **3.** 428; Amer. Journ. Science, SILLIMAN [3] **45.** 267; C. **93.** I. 817) mit 2 Mol. W. krystallisiert, konnte auf keine Weise gewonnen werden. — *Rubidiumhexabromotellureat*, $Rb_2TeBr_6$, rote, reguläre Oktaeder; zwl. in verd. HBr. — *Caesiumhexabromotellureat*, $Cs_2TeBr_6$, rubinrote, reguläre Oktaeder. — *Methylammoniumhexabromotellureat*, $[CH_3 \cdot NH_3]_2TeBr_6$, dunkelrote Krystalle, regulär. — *Dimethylammoniumhexabromotellureat*, $[(CH_3)_2NH_2]_2TeBr_6$, orangerote Nadeln, tetragonal oder rhombisch, zwl. — *Trimethylammoniumhexabromotellureat*, $[(CH_3)_3NH]_2TeBr_6$, reguläre, oft etwas verzerrte Oktaeder; ist etwas heller gefärbt als die beiden letzten Verbindungen. — *Äthylammoniumhexabromotellureat*, $[C_2H_5 \cdot NH_3]_2TeBr_6$, hellrote, hexagonale Tafeln und Blättchen. — *Diäthylammoniumhexabromotellureat*, $[(C_2H_5)_2NH_2]_2TeBr_6$, orangerote Nadeln; zeigt tetragonalen oder rhombischen Habitus. — *Triäthylammoniumhexabromotellureat*, $[(C_2H_5)_3NH]_2TeBr_6$, orangerote Krystalle, monoklin; zwl. in verd. HBr. — *n-Propylammoniumhexabromotellureat*, $[C_3H_7 \cdot NH_3]_2TeBr_6$, tafelige, orangerote Krystalle; tetragonal oder rhombisch. — *i-Propylammoniumhexabromotellureat*, $[C_3H_7 \cdot NH_3]_2TeBr_6$, orangerote Nadeln, tetragonal. — *Dipropylammoniumhexabromotellureat*, $[(C_3H_7)_2 \cdot NH_2]_2TeBr_6$, unregelmäßig ausgebildete, monokline, orangerote Täfelchen. — *n-Butylammoniumhexabromotellureat*, $[C_4H_9 \cdot NH_3]_2TeBr_6$, orangerote, tetragonale Nadeln. — *i-Butylammoniumhexabromotellureat*, $[C_4H_9 \cdot NH_3]_2TeBr_6$, orangerote, nach Art des Glimmers spaltbare Tafeln; tetragonal oder rhombisch. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **83.** 145—63. [Okt. 1910.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ., u. Würzburg.) BUSCH.

**Hartwig Franzen** und **Hubert L. Lucking**, *Über die Hydrazinate einiger Metallsalze.* II. Mitteilung. (I.: Ztschr. f. anorg. Ch. **60.** 247; C. **1909.** I. 346.) Der Vorgang bei der B. von Mercurinitratmonohydrazin aus wss. Lsgg. von Mercurinitrat u. Hydrazinnitrat (vgl. HOFMANN u. MARBURG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30.** 2019; C. **97.** II. 852; LIEBIGS Ann. **305.** 215; C. **99.** I. 975), also eigentümlicherweise in saurer Lsg., läßt sich wohl so deuten, daß sich beim Mischen der beiden Salzlsgg. zunächst ein Doppelsalz, Mercurinitrathydrazinnitrat, bildet; diese Verb. wird dann durch das W. weitgehend hydrolysiert, und das unl. Hydrazinnitratmonohydrazin fällt aus; die Hydrolyse schreitet so weit fort, bis die frei gewordene $HNO_3$ ihr das Gleichgewicht hält. Vff. haben in vorliegender Arbeit nach Analogiefällen der Rk. von HOFMANN u. MARBURG gesucht und solche auch bei der Einw. von Nickel- und Kobaltjodid auf Hydrazinjodid gefunden; die Bromide und Chloride geben dagegen mit den entsprechenden Hydrazinsalzen keine Hydrazinate: beim Eindampfen der wss. Lsgg. scheiden sich die entsprechenden Doppelsalze aus. — Weiter gelang es Vff., aus Metallcyaniden und Hydrazincyanid Hydrazinate zu erhalten. Bringt man wasserfreie HCN u. frisch dest. Hydrazinhydrat zusammen, so mischen sich die beiden Fll. nicht; in A. u. W. lösen sich dagegen beide Fll. klar auf; diese Lsgg., in denen wahrscheinlich *Hydrazincyanid* vorhanden ist, zers. sich beim Aufbewahren unter Entw. von $NH_3$ und Abscheidung dunkelrotbraun gefärbter Substanzen. Bei einem Vers., das Hydrazincyanid durch Verdunsten der wss. Lsg. im Vakuumexsiccator zu erhalten, hinterblieb Hydrazinhydrat, das durch Zersetzungsprodd. des Hydrazincyanids dunkel gefärbt war. Die Affinität des Hydrazins und der HCN ist danach jedenfalls sehr gering.

*Kobaltjodiddihydrazin*, $CoJ_2(N_2H_4)_2$, rosenrotes Pulver, aus einer konz. wss. Lsg. von Hydrazinmonojodid und Kobaltojodid; ll. in SS., kaum l. in W.; leichter und besser erhält man es durch Mischen einer wss. Lsg. von $CoJ_2$ mit Hydrazinhydrat. — *Kobaltobromiddihydrazinmonobromid*, $CoBr_2(N_2H_4, HBr)_2 \cdot 4H_2O$, B. s. o.; grob-

krystalline, braunrote M., sll. in W.; verliert bei 100° das Krystallwasser, wobei die Krystalle eine blaue Farbe annehmen. — *Kobaltochloriddihydrazinmonochlorid*, $CoCl_2(N_2H_4,HCl)_2 \cdot 2H_2O$, braunrote Krystalle, sll. in W.; verliert bei 100° vollkommen sein Krystallwasser und wird dunkelblau; verliert auch im Vakuumexsiccator über KOH und $H_2SO_4$ langsam Krystallwasser und nimmt eine violette Farbe an. — *Nickelojodiddihydrazin*, $NiJ_2(N_2H_4)_2$, B. analog der Co-Verb.; gelbes, krystallines Pulver, ll. in SS., in W. anscheinend unl. — *Nickelobromiddihydrazinmonobromid*, $NiBr_2(N_2H_4,HBr)_2 \cdot 4H_2O$; dunkelgrüne Krystallmasse, sll. in W.; verliert im Vakuumexsiccator, auch schon an der Luft einen Teil des Krystallwassers und läuft braun an, bei 100° verliert es sein Krystallwasser vollkommen und wird hellgelb. — *Nickelochloridtrihydrazinmonochlorid*, $NiCl_2(N_2H_4,HCl)_3 \cdot 1H_2O$; grüne Krystalle, ll. in W.; wird daraus durch A. ausgefällt; verliert bei längerem Erhitzen im VICTOR MEYERschen Toluolbade sein Krystallwasser vollständig; ist etwas hygroskopisch. — *Cuprichloriddihydrazinmonochlorid*, $CuCl_2(N_2H_4,HCl)_2 \cdot 2H_2O$; prismatische, tief dunkelblaue Krystalle, F. 85°; zers. sich beim Lösen in W.

Die im folgenden beschriebenen Hydrazinate von Metallcyaniden erhält man beim Eindunsten der wss. Lsgg. von Hydrazincyanid mit Metallcyaniden im Vakuum. — *Cadmiumcyaniddihydrazin*, $Cd(CN)_2(N_2H_4)_2$, farbloses, krystallines Pulver, ll. in verd. SS. — *Zinkcyaniddihydrazin*, $Zn(CN)_2 \cdot 2N_2H_4$, entsteht auch durch Lösen von Zinkoxyd in Hydrazincyanidlsg. und Verdampfen im Vakuumexsiccator; farblose Nadeln; zers. sich mit W. unter Abscheidung von Zinkcyanid. — *Silbercyanidmonohydrazin*, $AgCNN_2H_4$, farblose Krystalle, zersetzt sich an der Luft unter Schwärzung. — *Cupricyanidmonohydrazin*, $Cu(CN)_2N_2H_4$, gelbe Nadeln, F. 160 bis 162°; unl. in W. und in k. verd. SS., l. in w. verd. SS. — *Mercuricyanidmonohydrazin*, $Hg(CN)_2N_2H_4$, farblose Nadeln; identisch mit dem von HOFMANN und MARBURG (l. c.) erhaltenen Prod. — *Nickelcyanidtrihydrazin*, $Ni(CN)_2 \cdot 3N_2H_4$, gelbe Nadeln, F. 120—121°; wird beim Liegen an der Luft rot; beim Erhitzen entweicht $NH_3$ u. HCN. — Beim Kobaltcyanid bildet sich kein Hydrazinat, sondern *Kobaltcyanidhydrazincyanid*, $(N_2H_4)_4Co(CN)_6$; farblose, prismatische Krystalle; werden im Vakuumexsiccator trübe und zerfallen zu einem Pulver, wahrscheinlich unter Verlust von Hydrazin und HCN; zieht an der Luft Feuchtigkeit an und bedeckt sich mit einer Schicht von Kobaltcyanid. Die Analysen sprechen dafür, daß in der wss. Lsg. nur vier der sechs vorhandenen CN-Gruppen ionisiert sind. (Ztschr. f. anorg. Ch. **70**. 145—56. 6/3. [18/1.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

**Gilbert N. Lewis** und **Arthur Edgar**, *Das Gleichgewicht zwischen Salpetersäure, salpetriger Säure und Stickoxyd.* Ein schwacher Strom von Stickoxyd wurde durch $^1/_{10}$-n. Salpetersäurelsg. geschickt und durch Leitfähigkeitsmessungen die Veränderungen festgestellt, welche die Rk.:

$$HNO_3 + 2NO + H_2O = 3HNO_2$$

verursacht. Die Leitfähigkeit kommt ganz auf Rechnung der Salpetersäure, weil die $HNO_2$ als schwache S. daneben nur sehr wenig dissoziiert ist. Die $HNO_3$ ist zu 84,1% dissoziiert. Nimmt man die Aktivität des W. als konstant und ebenso die des Stickoxyds, welches immer unter demselben Druck zugegen ist, so kann man für die Gleichgewichtskonstante schreiben: $K = \frac{(HNO_2)^3}{(H^+)(NO_3^-)}$. Aus den bei den Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Werten berechnet sich $K = 0{,}0267$.

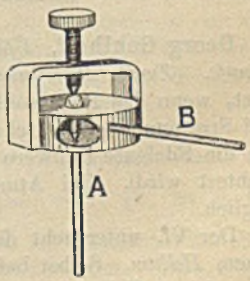


Fig. 58.

Um einen *konstanten Gasstrom* zu erhalten, benutzten Vff. den in Fig. 58 (S. 1491) abgebildeten App. Von *A* strömt das Gas in eine ganz luftdichte Metalltrommel, an deren oberem ziemlich dünnen und darum beweglichen Metalldeckel innenseits ein kegelförmiger Stift befestigt ist. Durch einen Druck auf den Deckel wird der Stift in das Gasrohr *A* hineingetrieben und hindert so das Entweichen des Gases durch das Rohr *B*. Der Druck wird leicht regulierbar ausgeübt durch eine in einem festen Bügel gedrehten Schraube. Das Ende der Schraube ist eine Kugel, welche in eine auf dem Trommeldeckel befestigte Düse paßt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **33**. 292—99. März 1911. [22/12. 1910.] Boston. Mass. Res. Lab. of Physical Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.) LEIMBACH.

**H. Kamerlingh Onnes** und **C. A. Crommelin**, *Isothermen von einatomigen Stoffen und ihren binären Mischungen.* VIII. *Das Verhalten von Argon hinsichtlich des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände.* (Vgl. S. 627.) Vff. besprechen die mittlere reduzierte Zustandsfläche für einatomige Gase, vergleichen die Isothermen von Argon mit den von Isopentan, Ä., $CO_2$ und berechnen einige für die Kenntnis der Abweichungen von dem Gesetz der übereinstimmenden Zustände wichtige Größen. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam Wisk. en Nat. Afd. **19**. 1177—87. 9/3. [25/2.*] Leiden. Naturw. Lab.) GROSCHUFF.

**H. Kamerlingh Onnes**, *Weitere Verss. mit flüssigem Helium.* A. *Isothermen von einatomigen Gasen.* VIII. *Thermische Eigenschaften von Helium.* Vf. beschreibt ein Bad von fl. Helium, ein *Heliumthermometer*, einen App. zur Dichtebestimmung, teilt Beststs. der *Dampfspannung* und der *Dichte von flüssigem Helium* und der *Dampfdichte* desselben mit und diskutiert die Molekularattraktion des Heliums. Das fl. Helium zeigt ein Dichtemaximum. Im übrigen weicht es von den n. Stoffen im entgegengesetzten Sinn wie die assoziierten Stoffe ab.

B. *Über die Veränderung des Widerstandes reiner Metalle bei sehr niedrigen Temperaturen.* III. *Der Widerstand von Platin bei Heliumtemperaturen.* Vf. bestimmte den elektrischen Widerstand von sehr reinem Platindraht bei niedrigen Tempp., diskutiert den Widerstand von absolut reinem Pt und Au bei Heliumtemp. und die Veränderung des Widerstands reiner Metalle (Pt, Ag, Au, Pb) bei niedrigen Tempp. Der elektrische Widerstand nähert sich gegen den absoluten Nullpunkt der Null und geht (entgegen einer früher vom Vf. ausgesprochenen Ansicht) vor dieser Temp. vermutlich nicht durch ein Minimum. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam Wisk. en Nat. Afd. **19**. 1187—1208. 9/3. [25/2.] Leiden. Naturw. Lab.) GROSCHUFF.

**Georg Gehlhoff**, *Über die Glimmentladung und Emission der Alkalimetalldämpfe.* (*Zweite Mitteilung.*) Vgl. S. 121. In Dämpfen von Hg, K, Rb und Cs setzt, wenn das Rohr vollkommen gasfrei ist, der Strom selbst bei hohen Tempp. und Spannungen sehr schwer ein. Die Metalldämpfe verhalten sich hier ähnlich wie die Edelgase (schwere Ionisation, die durch fremde elektronegativere Gase erleichtert wird). Bei Atmosphärendruck und darüber ist noch Glimmentladung möglich.

Der Vf. untersucht die *Emission der Alkalimetalldämpfe bei Ggw.* von ganz reinem *Helium.* Selbst bei sehr kleinem Partialdruck des *Caesiumdampfes* werden im positiven Teil des Glimmlichtes die He-Linien überdeckt; bei schnellen Elektronen hat die Attraktion durch elektronegativere Moleküle nur einen geringen Einfluß. Cs-Linien sind schon bei Zimmertemp. zu beobachten! Das spricht gegen die FREDENHAGENsche Oxydtheorie. Die Beobachtungen sprechen nicht gegen

den früheren Schluß des Vfs., daß die Moleküle oder Atome der Alkalimetalldämpfe durch langsame Elektronen zur Emission der Hauptserie, durch schnellere zur Emission der Nebenserien, u. durch noch schnellere zur Emission der Funkenlinien erregt werden.

Die Erhöhung des Druckes des zugesetzten indifferenten Gases bewirkt dasselbe, als ob der Druck des Alkalimetalldampfes selbst erhöht wird: Die Linien der Hauptserie werden sehr hell. In den Kathodenstrahlen mit ihren hohen Geschwindigkeiten erhält man hauptsächlich die Funkenlinien. Aus den Intensitätsänderungen der Linien der Hauptserie mit Änderung des Druckes geht hervor, daß bei der Emission auch die Zahl der Zusammenstöße der Cs- und He-Molekeln eine Rolle spielt. (Verh. Phys. Ges. **13**. 183—92. 15/3. [Jan.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

**Georg Gehlhoff**, *Über eine einfache Methode zur Erzeugung von Metallspektren in der Glimmentladung.* Der Vf. fand (s. vorsteh. Ref.), daß bei Ggw. von Helium das *Spektrum des Caesiums* im positiven Teil der Glimmentladung schon bei erstaunlich niedrigen Tempp. sichtbar ist, während sonst unbequem hohe Tempp. oder störende Gasbeimengungen erforderlich sind. Bei 70° sind im positiven Glimmlicht und in der Lichtsäule die He-Linien ganz verschwunden, beide zeigen nur die Haupt- und Nebenserien des Cs, für *Rubidium* liegt die Temp. wenig höher, für *Kalium* und *Natrium* erscheinen die Linien bei 80° und sind bei 140° gut und allein sichtbar (im positiven Teil der Entladung). Quecksilberspektralröhren braucht man bei Ggw. von He gar nicht zu erhitzen. Die Ausdehnung der verschiedenen Teile der Entladung hängt nur vom Partialdruck des Heliums ab. Beim Vorschalten einer kleinen Funkenstrecke erhält man im ganzen Rohr nur das Spektrum des negativen Glimmlichtes. Man kann durch Veränderung des He-Partialdruckes oder durch Änderung der Erregungsart die verschiedenen Spektren eines Metalles getrennt erhalten u. beobachten. Man kann sehr schmale Spektrallinien erhalten. Metall und Helium müssen rein, namentlich frei von Wasserstoff sein. Eine praktische Form (zu beziehen von R. Goetze, Leipzig) wird abgebildet. (Verh. Phys. Ges. **13**. 266—70. 30/3. [Februar.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

**R. Pohl** und **P. Pringsheim**, *Bemerkung über die lichtelektrischen Effekte an kolloidalen Alkalimetallen.* Die von Elster und Geitel beobachtete Verstärkung des *lichtelektrischen Effektes* an *Alkalimetallen*, wenn letztere *kolloidal* sind (Physikal. Ztschr. **11**. 257; C. **1910**. I. 1684), hat ihren Grund nicht nur in der vergrößerten Lichtabsorption, sondern vermutlich auch darin, daß in den mkr. kleinen Teilchen mehr Elektronen aus der Oberfläche austreten können. Da die Teilchen von der Größenordnung der Lichtwellen sind, muß sich die Empfindlichkeitskurve beim Übergang von einer ebenen zu einer kolloidalen Metallfläche im gleichen Sinne ändern, als ob man zu dünneren absorbierenden Schichten übergeht (das langwellige Ende der Kurve muß relativ zum violetten stark in die Höhe gehen).

Das ist bei dem selektiven Effekt, dessen Elektronen sehr langsam sind, der Fall. Während $\frac{\eta\ 254\,\mu\mu}{\eta\ 546\,\mu\mu}$ für gewöhnliches reines *Kalium* = 27 ist, ist es für Kalium mit kolloidalen Schichten = 2. Der große Einfluß der kolloidalen Teilchen ist bei den früheren Verss. der Vff. nicht genügend beachtet worden. (Verh. Phys. Ges. **13**. 219—23. 15/3. [Febr.] Breslau. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

**A. Werner**, *Über den räumlichen Stellungswechsel bei Umsetzungen von raumisomeren Verbindungen.* Vf. hat bei seinen umfassenden Unterss. über die *stereo-*

*isomeren Kobaltiake* bei Umsetzungen häufig Konfigurationsänderungen in dem Sinne beobachtet, daß die neu in das komplexe Radikal eintretenden Gruppen nicht die räumlichen Stellungen der ausgetretenen Gruppen einnahmen. Diese Erscheinung wird durch folgende Beispiele illustriert. Substitutionsreaktionen. Konz., wss. $NH_3$ liefert mit *1,6-Chloroisorhodanatodiäthylendiaminkobaltisalzen* Salze der *1,2-Hydroxoisorhodanatodiäthylendiaminkobaltireihe*, die in Form von Aquosalzen isoliert werden können:

$$\left[\begin{matrix}(1)\,SCN\\(6)\,Cl\end{matrix}\,Co\,en_2\right]X + NH_4OH = \left[\begin{matrix}(1)\,SCN\\(2)\,HO\end{matrix}\,Co\,en_2\right]X + NH_4Cl;$$

$$\left[\begin{matrix}(1)\,SCN\\(2)\,HO\end{matrix}\,Co\,en_2\right]X + HX = \left[\begin{matrix}(1)\,SCN\\(2)\,H_2O\end{matrix}\,Co\,en_2\right]X_2.$$

Aus der Lsg. von *cis-Chlorobromodiäthylendiaminkobaltibromid*, in w. HBr erhält man quantitativ *1,6-Dibromodiäthylendiaminkobaltibromid*:

$$\left[\begin{matrix}(1)\,Cl\\(2)\,Br\end{matrix}\,Co\,en_2\right]Br + HBr = \left[\begin{matrix}(1)\,Br\\(6)\,Br\end{matrix}\,Co\,en_2\right]Br + HCl.$$

*1,2-Chloroammindiäthylendiaminkobaltinitrit* gibt mit $NaNO_2$ in verd. Lsg. neben 1,2-Nitroammindiäthylendiaminkobaltinitrit ziemlich viel *1,6-Nitroammindiäthylendiaminkobaltinitrit*:

$$\left[\begin{matrix}(1)\,Cl\\(2)\,H_3N\end{matrix}\,Co\,en_2\right](NO_2)_2 + NaNO_2 = \left[\begin{matrix}(1)\,O_2N\\(6)\,H_3N\end{matrix}\,Co\,en_2\right](NO_2)_2 + NaCl.$$

Einlagerungsreaktionen. Durch Einw. von konz., wss. $NH_3$ auf *1,6-Dichloro-* oder *1,6-Dibromodiäthylendiaminkobaltisalze* entstehen fast quantitativ *1,2-Chloroammin-* und *1,2-Bromoammindiäthylendiaminkobaltisalze:*

$$\left[\begin{matrix}(1)\,Cl\\(6)\,Cl\end{matrix}\,Co\,en_2\right]Cl + NH_3 = \left[\begin{matrix}(1)\,H_3N\\(2)\,Cl\end{matrix}\,Co\,en_2\right]Cl_2.$$

Löst man *1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid* in W., so bildet sich *1,2-Chloroaquodiäthylendiaminkobaltichlorid:* $\left[\begin{matrix}(1)\,Cl\\(6)\,Cl\end{matrix}\,Co\,en_2\right]Cl + H_2O = \left[\begin{matrix}(1)\,H_2O\\(2)\,Cl\end{matrix}\,Co\,en_2\right]Cl_2.$ — Verdrängungsreaktionen. Beim Erwärmen von 1,2-Chloroammindiäthylendiaminkobaltinitrit in konz., wss. Lsg. bildet sich 1,6-Chloronitrodiäthylendiaminkobaltinitrit: $\left[\begin{matrix}(1)\,Cl\\(2)\,H_3N\end{matrix}\,Co\,en_2\right](NO_2)_2 \longrightarrow \left[\begin{matrix}(1)\,Cl\\(6)\,O_2N\end{matrix}\,Co\,en_2\right]NO_2 + NH_3.$ — *1,6-Diaquodiäthylendiaminkobaltichlorid* geht beim Aufbewahren über in 1,2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid: $\left[\begin{matrix}(1)\,H_2O\\(6)\,H_2O\end{matrix}\,Co\,en_2\right]Cl_3 = 2H_2O + \left[\begin{matrix}(1)\,Cl\\(2)\,Cl\end{matrix}\,Co\,en_2\right]Cl.$ — Diese Umlagerungsvorgänge führen durchaus nicht immer zu den stabileren Isomeren; unter Umständen sind sie derart, daß sich Paare von Stereoisomeren gewissermaßen entgegengesetzt verhalten. So entsteht aus der 1,6-Dichlorodiäthylendiaminreihe mit KOH 1,2-Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltisalz, aus der stereoisomeren 1,2-Dichlorodiäthylendiaminreihe mit konz. $NH_3$ dagegen die 1,6-Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltireihe. In anderen Fällen erfolgt die Umwandlung ganz nach einer Richtung. Aus 1,2-, wie auch aus 1,6-Isorhodanatoammindiäthylendiaminkobaltisalzen entsteht beim Erwärmen mit Rhodankalium ausschließlich 1,6-Diisorhodanatodiäthylendiaminkobaltisalz:

$$\left.\begin{matrix}\left[\begin{matrix}(1)\,H_3N\\(6)\,SCN\end{matrix}\,Co\,en_2\right](SCN)_2\\ \left[\begin{matrix}(1)\,H_3N\\(2)\,SCN\end{matrix}\,Co\,en_2\right](SCN)_2\end{matrix}\right\} + KSCN \rightarrow \left[\begin{matrix}(1)\,SCN\\(6)\,SCN\end{matrix}\,Co\,en_2\right] + NH_3$$

In wieder anderen Fällen erhält man ein Gemisch der stereoisomeren Rk.-Prodd.; z. B. bilden sich aus 1,2- und 1,6-Chloroisorhodanatodiäthylendiaminsalz durch fl. $NH_3$ die stereoisomeren 1,2- und 1,6-Isorhodanatoammindiäthylendiaminkobaltisalze in etwa gleichem Verhältnis. — Die sterischen Umformungen bei diesen Rkk. sind, wenn überhaupt, so nur in beschränktem Maße von der größeren oder geringeren Stabilität der Endprodd. abhängig. Für die Erklärung dieser Erscheinungen reichen die üblichen Vorstellungen über Substitutionsrkk. nicht aus. Eine Vorstellung, die einen ganz neuen Einblick in den Verlauf der Ersatzrkk. gewährt, ergibt sich durch folgende Beobachtungen. Nitrat u. Sulfat der *Hexamminchromireihe*, $[Cr(NH_3)_6]X_3$, sind beständig; das Chlorid dagegen gibt leicht 1 Mol. $NH_3$ ab unter B. von *Chloropentamminchromchlorid*. Desgleichen ist das *Aquopentamminkobaltsulfat* beständig, während das Chlorid in *Chloropentamminkobaltichlorid* übergeht. Ähnliches Verhalten konnte in vielen Fällen festgestellt werden. Nitrat u. Rhodanat der *Chloroammindiäthylendiaminkobaltisalze* (I.) geben in w., konz. wss. Lsg. $NH_3$ ab, während die anderen Salze auch beim Sieden kein $NH_3$ verlieren. — *Diaquotetramminkobaltisulfat* (II.) ist haltbar, Bromid u. Chlorid gehen bald in III. über. — Das Rhodanat der *trans*-Dichlororeihe, $[Cl_2Co(NH_3)_4]X$, verändert sich beim Aufbewahren folgendermaßen: $[Cl_2\,Co\,en_2]SCN \longrightarrow \left[\begin{matrix}SCN\\Cl\end{matrix}\,Co\,en_2\right]Cl$. — *Chloroisorhodanatodiäthylendiaminsalze* geben mit fl. $NH_3$ *Isorhodanatoammindiäthylendiaminsalze*, *Nitratonitrodiäthylendiaminsalze Nitroammindiäthylendiaminsalze*. Diisorhodanato- u. Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze dagegen werden von fl. $NH_3$ nicht verändert.

I. $\left[\begin{matrix}Cl\\H_3N\end{matrix}\,Co\,en_2\right]X_2$ II. $\left[Co\begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]_2(SO_4)_3$ III. $\left[\begin{matrix}Br\\H_2O\end{matrix}\,Co(NH_3)_4\right]Br_2(Cl_2)$

IV. $\left[\begin{matrix}SCN\\H_2O\end{matrix}\,Co\,en_2\right]X_2$ V. $\left[\begin{matrix}AgSCN\\H_2O\end{matrix}\,Co\,en_2\right]X_3$ VI. $\left[\begin{matrix}SCN\\Cl\end{matrix}\,Co\,en_2\right]NO_3$ VII. $\left[\begin{matrix}SCN\\AgCl\end{matrix}\,Co\,en_2\right](NO_3)_2$

VIII. $\left[\begin{matrix}Cl\\H_3N\end{matrix}\,Co\,en_2\right](NO_2)_2$ IX. $\left[\begin{matrix}Cl\\O_2N\end{matrix}\,Co\,en_2\right]NO_2$ X. $\left[\begin{matrix}O_2N\\H_3N\end{matrix}\,Co\,en_2\right](NO_2)_2$

Aus allen diesen Beobachtungen zieht Vf. folgende Schlüsse. Das Zentrumatom der komplexen Radikale übt auf außerhalb der ersten Sphäre befindliche Gruppen eine anziehende Wrkg. aus, welche diese Gruppen in die erste Sphäre einzubeziehen strebt. Die Größe dieser Anziehung ist von der Natur der Gruppen abhängig. Da sich die anziehende Kraft nach einer bestimmten Raumrichtung betätigt, so muß dadurch der Platz in der ersten Sphäre bestimmt werden, den die eintretende Gruppe besetzen wird. Der Eintritt einer neuen Gruppe in die erste Sphäre einer koordinativ gesättigten Verb. kann nur erfolgen, wenn eine andere austritt. Es wird die am schwächsten gebundene Gruppe hinausgeschoben, u. zwar unabhängig von der Stellung, die sie in bezug auf die eintretende Gruppe einnimmt. — Für Substitutionsrkk. des Schemas: $AX + BY = AY + BX$ läßt sich experimentell zeigen, daß intermediäre Additionsverbb. entstehen, die bisweilen recht beständig sind. Z. B. liefern die beiden stereoisomeren Isorhodanatoaquodiäthylendiaminreihen (IV.) mit Ag-Salzen gut krystallisierende Ag-Salze (V.). *trans*-Chloroisorhodanatodiäthylendiaminkobaltnitrat (VI.) liefert Verb. VII., die aus k. W. durch $HNO_3$ wieder gefällt werden kann. — Je nach den Versuchsbedingungen treten unter Umständen verschiedene der koordinativ geketteten Gruppen aus dem Molekülverband aus. Verb. VIII. z. B. gibt mit $NaNO_2$ in konz. Lsg. $NH_3$ und (IX.), in verd. Lsg. NaCl und (X.). Auch bei diesen Substitutionsrkk. ist der Bindungsort der eintretenden Gruppe von dem der austretenden unabhängig. — Zum Schluß erörtert Vf. die Übertragung der hier gewonnenen Erfahrungen auf

die Ersatzrkk. von organischen Verbb. Auch bei diesen Umsetzungen wird der räumliche Ort, an den sich der eintretende Substituent begibt, nur abhängig sein von der Richtung, nach welcher der Kohlenstoff seine anziehende Wrkg. ausübt. Vf. bespricht einen Fall, bei welchem der Gesamteffekt der Rkk. die Umwandlung eines d-Alkohols in l-Alkohol und des l-Alkohols in d-Alkohol, also eine WALDENsche Umkehrung ist, die somit eine einfache und sachgemäße Erklärung findet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 873—82. 8/4. [13/3.] Zürich. Univ.-Lab.) JOST.

**W. Wilson**, *Die Wirkung von Temperaturen auf den Absorptionskoeffizienten von Eisen für γ-Strahlen.* Die γ-Strahlen von 30 mg Radiumbromid fielen durch einen 7 cm dicken Eisenblock auf ein Elektroskop. Der Eisenblock konnte mittels eines kleinen, durch Gebläse geheizten Muffelofens bis zu 678° erhitzt werden. Die Ionisation im Elektroskop wuchs bei der Erhitzung des Eisens auf diese Temp. nur um etwa 2%, was durch die Dichteabnahme des Eisens erklärt werden konnte. Ein eigentlicher Temperatureinfluß auf den Absorptionskoeffizienten für γ-Strahlen ist also beim Eisen nicht vorhanden. (Philos. Magazine [6] **21**. 532—34. April. [Febr.] Gonville u. Cajus College. Cambridge.) SACKUR.

**W. L. Perdue** und **G. A. Hulett**, *Über Cadmiumsulfat und das Atomgewicht von Cadmium. Reine Cadmiumsulfatkrystalle* wurden dargestellt, indem eine 10%ig. Lsg. des im Handel vorkommenden Salzes mit $H_2S$ versetzt wurde, bis der Nd. hellgelb war. Dann wurde auf dem Wasserbad digeriert, bis alle anderen Schwermetalle ersetzt waren, und der Nd. sich gut filtrieren ließ. Die klare Lsg. wurde dann mit $H_2S$ behandelt, bis der größte Teil des Cd gefällt war. Das CdS wurde gut ausgewaschen, mit zweifach dest. $HNO_3$ oxydiert, ein geringer Überschuß von $H_2SO_4$ zugegeben und die Fl. eingedampft und erhitzt, bis Dämpfe von $H_2SO_4$ erschienen. Dann wurde zur Trockne eingedampft, gelöst, filtriert, mehrfach umkrystallisiert, und nur die wasserhellen Krystalle wurden verwendet. Dichte der gesättigten, sehr viscosen Lsg. 1,61. — Die Bestimmung des Krystallwassers wurde in einer mit $SO_3$ beladenen Atmosphäre vorgenommen, worin $CdSO_4$ bis 700° beständig ist, während sich sonst schon vorher $SO_3$ und CdO daraus verflüchtigen. Sie ergab 18,733%, entsprechend $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$. Dichte des Hydrats, bestimmt mittels Toluol, 3,0901; $D.^{24}$ des wasserfreien Salzes, das die Krystallform beibehält und sehr hart wird, 4,691; spez. Vol. 0,2132, spez. Vol. des Hydrats 0,3236. — Die Best. des Metallgehaltes im hydratisierten u. wasserfreien Salz wurde elektrolytisch nach der S. 1527 angegebenen Methode ausgeführt. Sie ergab 43,799, bezw. 53,888%. Die Analyse des wasserhaltigen Salzes führt eher zum *Molekulargewicht* **112,30** *für Cadmium*, als zu dem für 1911 angenommenen Wert 112,40. (Journ. of Physical. Chem. **15**. 155—65. Febr. 1911. [Nov. 1910.] Princeton Univ.) BLOCH.

**E. Dumesnil**, *Über die Darstellung eines Arsenamalgams.* Ein bequemes Verf. zur Darst. des Arsenamalgams, $As_2Hg_3$, besteht darin, eine Lsg. von arseniger S. und $HgCl_2$ unter gewissen Bedingungen durch unterphosphorige S. zu reduzieren. Man löst einerseits 10 g $As_2O_3$ in 100 g konz. HCl, andererseits 40,65 g $HgCl_2$ in 700—800 g verd. HCl (1 : 5), mischt beide Lsgg., filtriert, versetzt das Filtrat mit 60 g Na-Hypophosphit, schüttelt von Zeit zu Zeit um, läßt einige Stunden bei gewöhnlicher Temp. stehen und erhitzt schließlich einige Augenblicke zum Sieden. Es scheidet sich das Amalgam als schwarzer, körniger, mikrokrystallinischer Nd. ab, welchen man nach dem Erkalten der Fl. sammelt, mit ausgekochtem, h. W. wäscht und im Vakuum trocknet. Beim Erhitzen verflüchtigt sich das Amalgam, ohne zu schm., unter B. eines aus As, Hg und wenig $As_2O_3$ bestehenden Sublimats. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 868—69. [27/3.*].) DÜSTERBEHN.

**Ath. I. Sofianopoulos**, *Über zwei neue Verbindungen des Zinnchlorürs mit Ammoniak.* Leitet man trockenes $NH_3$-Gas über trockenes $SnCl_2$ unter gleichzeitigem Kühlen der Röhre mit Kochsalz und Eis, so erhält man die *Verb.* $SnCl_2 \cdot 2NH_3$ als gelbes, amorphes Pulver, unl. in den organischen Lösungsmitteln, luftbeständig bei Lichtabschluß, schwärzt sich am Licht unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit und zers. sich dabei in SnO und $NH_4Cl$. W. ruft dieselbe Zers. hervor, durch H wird das Prod. in metallisches Sn und $NH_4Cl$ zerlegt, beim Erhitzen an der Luft tritt Sublimation von $SnCl_2$ und Entw. von $NH_3$ ein. Durch Alkalien und Mineralsäuren wird der Körper ebenfalls zers. — Führt man die Rk. bei gewöhnlicher Temp. ohne Kühlung aus, so entsteht ein Gemisch der obigen Verb. mit der bereits von PERSOZ dargestellten Verb. $SnCl_2 \cdot NH_3$. Letztere erhält man in reinem Zustande, wenn man das $NH_3$-Gas bei 100° auf das $SnCl_2$ einwirken läßt. — Bei noch höherer Temp., am besten bei 300°, bildet sich die Verb. $3SnCl_2 \cdot 2NH_3$ in Form einer braunroten, in den organischen Lösungsmitteln unl., luftbeständigen, stark doppelbrechenden Krystallmasse, $D.^{12}$ 3,94, die durch W. und A. in SnO, $SnCl_2$ und $NH_4Cl$ zers., durch H zu Sn, HCl und $NH_4Cl$ reduziert wird. Beim Erhitzen an der Luft tritt Sublimation von $SnCl_2$ und Entw. von $NH_3$ ein; durch SS. wird die Verb. in gleicher Weise wie der Körper $SnCl_2 \cdot 2NH_3$ zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 865—67. [27/3.*].) DÜSTERBEHN.

**Maurice Coste**, *Metallographie des Systems Gold-Tellur.* Vf. hat die polierten Oberflächen langsam erkalteter Legierungen von Au und Te metallographisch untersucht und stets nur eine *Verb.* von der Zus. $AuTe_2$ nachweisen können, welche sowohl mit Au, als auch mit Te ein eutektisches Gemisch bildet. Die von MARGOTTET beschriebene Verb. $Au_2Te$ existiert nicht. Messungen der EMK. von Lsgg. dieser Legierungen in verd. $HNO_3$ bestätigten die metallographischen Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 859—62. [27/3.*].) DÜSTERBEHN.

## Organische Chemie.

**P. Pascal**, *Benutzung des magnetischen Feldes zur Konstitutionserforschung.* (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 45 und Ann. Chim. et Phys. [8] **19**. 5; C. **1910**. I. 807. 809.) Die atomistische magnetische Empfindlichkeit des N beträgt $-58{,}0 \cdot 10^{-7}$. — Eine Doppelbindung zwischen 2 N-Atomen erniedrigt die mol. magnetische Empfindlichkeit um $19 \cdot 10^{-7}$, eine solche zwischen einem C- und N-Atom um $85 \cdot 10^{-7}$, während eine dreifache Bindung zwischen C und N nur eine Erniedrigung von $8 \cdot 10^{-7}$ bewirkt. Zwei Doppelbindungen zwischen C und N, z. B. in den Azinen, ermäßigen die mol. magnetische Empfindlichkeit nur um $106 \cdot 10^{-7}$, die gleichzeitige Ggw. einer C:C- und C:N-Bindung in derselben Kette erniedrigt sie nur um $128 \cdot 10^{-7}$. — Bei den Polymethylenverbb. tritt der ungesättigte Charakter um so stärker hervor, je mehr man sich vom Fünf- und Sechsring entfernt. So beträgt die Erniedrigung der molekularen magnetischen Empfindlichkeit beim Cyclohexan $31 \cdot 10^{-7}$, beim Cyclopropan dagegen $75 \cdot 10^{-7}$. Für Piperidin beträgt die Abnahme der magnetischen Empfindlichkeit $37 \cdot 10^{-7}$. In magnetischer Beziehung ist also ein Ring aus 6 C-Atomen nahezu gleichwertig einem Ring aus 5 C-Atomen und einem N-Atom. — Die Einführung gewisser Doppelbindungen in das Cyclohexan ruft eine neue Erniedrigung des Diamagnetismus hervor. So beträgt beim Cyclohexen die Erniedrigung im ganzen $72 \cdot 10^{-7}$, im Cyclohexadien $110 \cdot 10^{-7}$. Die Einführung einer wachsenden Zahl gewisser Doppelbindungen in eine geschlossene Kette bewirkt eine regelmäßige Erniedrigung des Diamagnetismus.

Die magnetochemischen Messungen stehen im Widerspruch mit der KEKULÉschen Benzolformel, beweisen aber auch nicht völlig einwandsfrei die Ggw. von tertiären oder quaternären C-Atomen nach Art der CLAUSSschen Formel, so daß Vf. der Diagonalformel den Vorzug gibt. Jede C-N-Bindung im Kern bewirkt eine Abnahme der magnetischen Empfindlichkeit um $11 \cdot 10^{-7}$; diese Regel gilt sowohl für die Amine vom Typus des Anilins, wie für diejenigen vom Typus des Pyridins. Die molekulare magnetische Empfindlichkeit der aromatischen Verbb. kann man nach folgenden Regeln berechnen. — 1. Die Struktureigentümlichkeiten der Seitenketten werden vom Kern nicht merklich beeinflußt. — 2. Die durch die Kernstruktur bewirkte Verstärkung des Diamagnetismus berechnet sich für das mononucleare C-Atom (Bzl., Pyridin) zu $2{,}5 \cdot 10^{-7}$, für das dinucleare C-Atom (Naphthalin, Chinolin) zu $32 \cdot 10^{-7}$, für das trinucleare C-Atom (Chrysen) zu $42 \cdot 10^{-7}$. Diese Regeln treffen auch für gewisse Fünfringe, wie Inden und Furfuran, zu. — In den folgenden Tabellen bedeutet I. die experimentell gefundene, II. die berechnete molekulare magnetische Empfindlichkeit mit dem Faktor $10^{-7}$.

| | I. | II. | | I. | II. |
|---|---|---|---|---|---|
| *Cyclohexan* | 710 | 710 | *Diphenyläthylen* | 1228 | 1214 |
| *Cylcohexen* | 608 | 608 | *Stilben* | 1249 | 1214 |
| *Diphenyl* | 1087 | 1085 | *Phenylbutadien* | 891 | 896 |
| *Diphenylmethan* | 1200 | 1208,5 | *Inden* | 883 | 885,5 |
| *Triphenylmethan* | 1715 | 1720,5 | *Diphenylamin* | 1116 | 1121 |
| *Naphthalin* | 956 | 953 | *Benzalmethylamin* | 760 | 763,5 |
| *Anthracen* | 1346 | 1333 | *Benzalanilin* | 1046 | 1041 |
| *Phenanthren* | 1332 | 1333 | *Cinnamalanilin* | 1283 | 1283 |
| *Chrysen* | 1541 | 1542 | *Isobutylalazin* | 998 | 998 |
| *Cinnamen* | 710 | 702 | *Benzalazin* | 1287 | 1281 |
| *Azobenzol* | 1160 | 1160 | *Pyridin* | 513 | 515,5 |
| *Azotoluol* | 1407 | 1407 | *Acridin* | 1283 | 1275,5 |
| *Chinolin* | 890 | 895,5 | | | |

Die O-haltigen Polymethylenverbb. ohne Seitenketten, wie z. B. das Cyclohexanol, sind hinsichtlich des magnetischen Charakters des O den normalen, gesättigten aliphatischen Verbb. gleich zu stellen. — Der Einfluß der äußeren C-Atome auf die magnetischen Eigenschaften des O ist, wie l. c. bereits dargelegt worden ist, eine periodische Funktion ihrer Entfernung von der O-haltigen Gruppe. In dieser Beziehung ist ein Ringkohlenstoffatom ohne kohlenstoffhaltige Seitenketten einem tertiären, im anderen Falle einem quaternären C-Atom gleich zu stellen. Der Einfluß des Ringes beschränkt sich übrigens auf das direkt mit dem O oder der fraglichen Sauerstoffgruppe verbundene Ringkohlenstoffatom. Die Struktur der anderen Seitenketten ist ohne Einfluß auf das in ihnen nicht enthaltene O-Atom. So berechnet sich für das *a. Diphenylpentadienon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, die mol. magnetische Empfindlichkeit zu $-1469 \cdot 10^{-7}$, während $1462 \cdot 10^{-7}$ gefunden worden sind. Nimmt man für das *Furfurol* diagonale Bindungen an, so berechnet sich die magnetische Empfindlichkeit zu $-486{,}5 \cdot 10^{-7}$, gef. $-492 \cdot 10^{-7}$.

Wie beim Isoamyläther heben sich auch beim Phenyläther, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$, Benzophenon und Xanthon, $CO<(C_6H_4)_2>O$, die Einflüsse der v. tertiären oder quaternären C-Atome auf das O-Atom gegenseitig auf. Dies ist jedesmal der Fall, wenn eine offene Kette ein O-Atom oder eine Sauerstoffkohlenstoffgruppe enthält, welche an zwei gleiche Gruppen oder Radikale gebunden sind. Beim Anthrachinon bleibt dagegen der Einfluß von 4 dinuclearen und 8 mononuclearen Ringkohlenstoffatomen bestehen. Dieses Verhalten des Anthrachinons spricht sehr zugunsten

der Diagonalbindung. Das Phenanthrenchinon schließt sich dem Anthrachinon an. — Jede Methoxylgruppe erniedrigt die mol. magnetische Empfindlichkeit um $5 \cdot 10^{-7}$.

| | I. | II. | | I. | II. |
|---|---|---|---|---|---|
| *Zimtalkohol* | 907 | 908 | *Xanthon* | 1125 | 1126,5 |
| *Triphenylcarbinol* | 1830 | 1830 | *Anthrachinon* | 1246 | 1231 |
| *Carvacrol* | 1136 | 1128,5 | *Phenanthrenchinon* | 1103 | 1124 |
| *β-Naphthol* | 1010 | 1014,5 | *Essigsäureanhydrid* | 550 | 551 |
| *Resorcin* | 708 | 696 | *Isobutylacetat* | 822 | 829 |
| *Phloroglucin* | 764 | 757,5 | *α-Methoxyisobuttersäure-methylester* | 853 | 862 |
| *Phenyläther* | 1125 | 1133 | *Methyloxalat* | 581 | 589 |
| *Eucalyptol* | 1211 | 1218 | *Äthyltartrat* | 1181 | 1189 |
| *Paraldehyd* | 897 | 885 | *Benzalcyanessigsäure-äthylester* | 1210 | 1208,5 |
| *Anisaldehyd* | 805 | 813,5 | | | |
| *Benzophenon* | 1127 | 1129,5 | | | |

In den Hydroxylaminen, RNHOH, ist der O in magnetischer Beziehung identisch mit dem O eines primären Alkohols, seine atomistische magnetische Empfindlichkeit also gleich $-48{,}10^{-7}$. Besitzt das Mol. eine Struktureigentümlichkeit, welche fähig ist, den Magnetismus des O zu beeinflussen, so ist dieser Einfluß derselbe, als ob die Gruppe NOH durch das Radikal $CH_2OH$ ersetzt wäre. — In den Oximen verhält sich der N dem O gegenüber wie ein tertiäres C-Atom, und die Nachbarschaft einer Doppelbindung ruft dieselbe Erhöhung des Diamagnetismus hervor, wie in einem Carbinol, in welchem sich ein tertiäres oder quaternäres C-Atom in α-Stellung zur COH-Gruppe befindet. — In den Nitrosoderivaten ist der doppelt an N gebundene O der —N : O-Gruppe paramagnetisch, wie in der Aldehyd- oder Ketongruppe; seine atomistische magnetische Empfindlichkeit beträgt hier $+36 \cdot 10^{-7}$. Der Einfluß der Struktureigentümlichkeiten berechnet sich, als ob die NO-Gruppe durch das Radikal —C(R) : O ersetzt wäre. — In den Nitroverbb. ist der O wie in den SS., Estern und Säureanhydriden wieder diamagnetisch, u. zwar bewirkt die Nitrogruppe in den aromatischen Verbb. eine Zunahme von $-97 \cdot 10^{-7}$, in den aliphatischen Verbb. eine solche von $-92 \cdot 10^{-7}$. In beiden Reihen besitzt jedes O-Atom den Wert $-17 \cdot 10^{-7}$.

| | I. | II. | | I. | II. |
|---|---|---|---|---|---|
| *Äthylhydroxylamin* | 448 | 444,5 | *Phenylhydroxylamin* | 710 | 714,5 |
| *Isobutyraldoxim* | 582 | 577,5 | *α-Benzaldoxim* | 726 | 723 |
| *Octanonoxim* | 1067 | 1071,5 | *Chinonoxim* | 524 | 519,5 |
| *Nitrosodiäthylamin* | 631 | 635 | *Nitrosopiperidin* | 660 | 660,5 |
| *Nitrosobenzol* | 573 | 569,5 | *Nitroäthan* | 369 | 369,5 |
| *Nitrobenzol* | 641 | 639,5 | *o-Nitrotoluol* | 760 | 763 |
| *α-Nitronaphthalin* | 1016 | 1019,5 | *m-Dinitrobenzol* | 697 | 706 |
| *1,3,5-Trinitrobenzol* | 782 | 772,5 | *p-Nitrophenol* | 698 | 701 |
| *1,2,4-Dinitrophenol* | 762 | 758 | | | |

(Bull. Soc. Chim. de France [4] **9**. 6—12. 5/1; 79—84. 20/1.; 134—39. 20/2.; 177 bis 182. 5/3.; 336—39. 20/4. Lille. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

**W. Tschelinzew** und **W. Konowalowa**, *Einfluß des Lösungsmittel auf die Bildung der Oxoniumdibromide einfacher Äther.* Nach früheren Unterss. der Vff. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 141; C. **1909**. I. 1640. 1974) *reagiert Brom mit reinem Äthyläther* fast momentan, wobei ein Oxoniumdibromid:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O + Br_2 = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}$$

entsteht, dessen molekulare Bildungswärme 9,13 Cal. beträgt. In Lösungsmitteln verläuft diese Rk. in einem bedeutend langsameren Tempo. Um ein angenähertes Maß dieser hemmenden Wrkg. der Lösungsmittel zu gewinnen, haben Vff. in einem BERTHELOTschen Calorimeter die sich während jener Rk. entwickelnden Wärmetönungen bestimmt. Das Verhältnis dieser Wärmetönungen (die sich während 25 Min. entwickelt haben) zu der Bildungswärme des Oxoniumdibromids (9,13 Cal.) war direkt proportional der Menge des gebildeten Oxoniumdibromids (Ausbeute), u. umgekehrt proportional der hemmenden Wrkg. des Lösungsmittels. — Die von Vff. bestimmten *Lösungswärmen des* $Br_2$, $(C_2H_5)_2O$ *und* $(C_2H_5)_2OBr_2$ in 7 verschiedenen Lösungsmitteln, ebenso wie die „Ausbeuten" des Oxoniumdibromids in diesen Lösungsmitteln sind in folgender Tabelle zusammengestellt worden:

| von | Molekulare Lösungswärmen in Cal. (Lsgg. 2,5 molar) in | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_6H_6$ | $CHCl_3$ | $CCl_4$ | $C_2H_5Br$ | $C_2H_4Br_2$ | $C_6H_5Br$ | $CS_2$ |
| $Br_2$ . . . . . | +0,753 | —0,331 | —0,524 | +1,401 | +0,900 | +0,632 | —0,045 |
| $(C_2H_5)_2O$ . . . | +0,090 | +2,235 | +0,515 | +0,151 | +0,180 | +0,362 | —0,314 |
| $(C_2H_5)_2OBr_2$ . . | —0,771 | +0,301 | —0,968 | —0,824 | —1,282 | —0,691 | —1,797 |
| Ausbeute von $(C_2H_5)OBr_2$ in % | 69,6 | 68,0 | 26,7 | 54,2 | 67,9 | 82,3 | 15,3 |

Diese hemmenden Wrkgg. der Lösungsmedien auf die Bildungsgeschwindigkeit des Oxoniumdibromids betrachten Vff. als einen Fall der *negativen Katalyse.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42.** 1614—30. 4/1. Saratow. Chem. Univ.-Lab.)
V. ZAWIDZKI.

**W. Tschelinzew,** *Über die Haupteigenschaften der Oxoniumdibromide einfacher Äther.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Eine Polemik gegen D. MC INTOSH (Journ. Americ. Chem. Soc. **32.** 1330; C. **1910.** II. 1651), insbesondere gegen dessen Behauptung, daß dem *Äthylätherdibromid* die doppelte Molekularformel $[(C_2H_5)_2OBr_2]_2$ zukommen soll. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **43.** 219—25. 24/3. Ssaratow. Univ.-Lab.)
V. ZAWIDZKI.

**I. Mazurewitsch,** *Die Einwirkung von Magnesium und Halogenverbindungen der Fettreihe auf Chlorkohlensäureester. Triäthylcarbinol,* $(C_2H_5)_3C\cdot OH$, aus Äthyljodid oder -bromid mit Magnesium und Chlorkohlensäureester nach GRIGNARD; Kp.$_{746}$ 141—148°; Ausbeute 55%. Von Zwischenprodd. konnten isoliert werden: $C_7H_{15}OMgBr$, Rhomboeder, und $C_7H_{15}OMgJ\cdot(C_2H_5)_2O$, farblose Krystalle. — *Tripropylcarbinol,* $(C_3H_7)_3COH$, aus Propylbromid, Magnesium u. Chlorkohlensäureester; Kp. 193—196°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42.** 1582—89. 22/12. [20/10.] 1910. Kiew. Univ.-Lab.)
FRÖHLICH.

**I. Jegorow,** *Über das Oxyd des diprimären Dekamethylenglykols. Verbindung,* $CH_2Br\cdot(CH_2)_8\cdot CH_2Br$, aus dem entsprechenden Dekamethylenglykol mit konz. HBr-Lsg. im Einschmelzrohr bei 100° 3 Stdn. lang, F. 27°. Krystalle aus A. von scharfem Geruch. — Beim Erhitzen des Dibromids mit alkoh. KOH 6 Stdn. lang entstand der *Diäthyläther des Dekamethylenglykols,* $C_2H_5O\cdot(CH_2)_{10}\cdot OC_2H_5$, Kp. 257—260°, D.$^{0}_{0}$ 0,8500. — Bei der Erwärmung des Dekamethylenglykols mit 47%ig. $H_2SO_4$ $1^1/_2$—2 Stdn. lang auf dem Wasserbade nebst gleichzeitigem Abtreiben des flüchtigen Reaktionsprod. mit Wasserdampf, Reinigung desselben mit $KMnO_4$ u. Destillation über Natrium erhält man die *Verbindung* $C_{10}H_{20}O$, $\overline{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot(CH_2)_5\cdot CH_2}$ (O); Kp. 197—199°, D.$^{0}_{0}$ 0,8694. Zwecks Feststellung der Struktur dieses Oxyds wurde

dasselbe oxydiert; mit $HNO_3$ entstand *Oxalsäure* in geringer Menge, mit $N_2O_4$ *Bernsteinsäure* und *Hexylsäure* (nach Behandlung der flüssigen Oxydationsprodd. mit Zinn und Salzsäure). Die Entstehung des $\gamma$-Oxyds ist durch Verschiebung der Doppelbindung unter dem Einflusse der $H_2SO_4$ zu denken. — Bei der Einw. von $PCl_5$ auf das Oxyd entwickelt sich lebhaft HCl, und es entsteht ein in W. unl., schweres Öl, das Brom addiert, was für eine ungesättigte *Halogenverb.* spricht. — Bei der Einw. von $PBr_5$ entstand die *Verbindung* (?) $C_{10}H_{20}Br_2$, $CH_2Br\cdot(CH_2)_2\cdot CHBr\cdot(CH_2)_5\cdot CH_3$.

Die Darst. einer ungesättigten Verb., $CH_2:CH\cdot(CH_2)_6\cdot CH:CH_2$, aus dem Glykol führte also auf keinem Wege zum Ziele. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42.** 1655 bis 1665. 22/12. 1910. Kiew. Techn. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

**Theodor Curtius** und **Ludwig Hussong**, *Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monochloressigester.* *Monochloressigester* liefert mit Hydrazinhydrat je nach den Versuchsbedingungen *Hydrazinoacethydrazid*, $NH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$, oder *Hydrazinodiessigsäurehydrazid*, $NH_2\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2)_2$, und daneben durch die Reduktionswirkung des Hydrazins Acethydrazid. Die Isolierung der Verbb. geschieht in Form ihrer Benzalverbb. Das Hydrazinoacethydrazid liefert, obwohl es nur zwei Hydrazidogruppen enthält, eine Tribenzalverb., die aber 1 Mol. Benzaldehyd leicht wieder abspaltet. Das Hydrazinodiacethydrazid und seine Benzalverbb. existieren in zwei Formen: Wasserfrei und mit 1 Mol. Konstitutionswasser.

*Tribenzalhydrazinoacethydrazid*, $C_{23}H_{20}ON_4$ (I.). Durch Zutropfen von Monochloressigester zu Hydrazinhydrat u. Schütteln des Prod. mit W. und Benzaldehyd.

$$\begin{array}{l} CH_2—N—N:CH\cdot C_6H_5 \\ \quad | \quad\ \ \text{I.} \quad >CH\cdot C_6H_5 \\ CO—N—N:CH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

Weiße Nadeln aus A. Sintert bei 173°, F. 176° unter Zers., l. in A., Bzl., Chlf., swl. in Ä. u. Eg. Löst sich bei 60° in konz. Salzsäure unter B. der Dibenzalverb. — *Benzalacethydrazid*, $C_9H_{10}ON_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. Entsteht gleichzeitig mit vorstehender Verb. Gelbliche Krystalle aus A., F. 135°. — *Dibenzalhydrazinoacethydrazid*, $C_{16}H_{16}ON_4 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. Aus Tribenzalhydrazinoacethydrazid beim Lösen in starker Salzsäure bei 60° durch Verdünnen und Zusatz von Natriumacetat. Weiße Nadeln aus A. Sintert bei 154°, F. 161°, l. in A., wl. in Ä. — *Tribenzalhydrazinodiacethydrazid*, $C_{35}H_{24}O_2N_6 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)_2$. Durch Zutropfen von Hydrazinhydrat zu Monochloressigester und Schütteln des Prod. mit W. und Benzaldehyd. Wird durch Extrahieren mit Bzl. gereinigt. Farblose, prismatische oder linsenförmige Krystalle aus verd. A. Sintert über 215°, F. 219° unter Zers., wl. in k. A., swl. in Ä., unzers. l. in konz. Salzsäure bei 35—40°. — *Hydrazinodiacethydrazid.* Das Chlorhydrat mit 1 Mol. Konstitutionswasser $C_4H_{17}O_3N_6Cl_3 = HCl,NH_2\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2,HCl)_2 + H_2O$, entsteht aus vorstehender Tribenzalverb. durch Lösen in konz. Salzsäure bei 35—40° und Schütteln mit Bzl. Wurde nicht ganz rein erhalten. Gelblichweiße Krystalle. Zers. sich bei ca. 150 bis 180°, ohne zu schm., sll. in W., swl. in A. und Ä. Reduziert ammoniakalische Silberlsg. sofort, FEHLINGsche Lsg. beim Stehen. Liefert beim Schütteln mit Benzaldehyd, W. und wenig HCl das *Hydrat des Tribenzalhydrazinodiacethydrazids*, $C_{35}H_{26}O_3N_6 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5)_2 + H_2O$. Weißes Pulver. Sintert über 92°, F. 120°. Geht beim Umkrystallisieren aus absol. A. in das oben beschriebene Tribenzalhydrazinodiacethydrazid über. — *Tri-m-nitrobenzalhydrazinodiacethydrazid*, $C_{35}H_{21}O_8N_9 + H_2O = NO_2C_6H_4\cdot CH:N\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2 + H_2O$. Aus dem Chlorhydrat des Hydrazinodiacethydrazids und m-Nitrobenzaldehyd. Gelbes Pulver. Sintert über 210°, F. 222—223° unter Zers., swl. in A., Ä. und Bzl. — *Tri-m-chlorbenzalhydrazinodiacethydrazid*, $C_{35}H_{21}O_2N_6Cl_3 + H_2O = ClC_6H_4\cdot CH:N\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl)_2 + H_2O$. Aus salzsaurem

Hydrazinodiacethydrazid und m-Chlorbenzaldehyd. Weißes Pulver. Scheidet sich aus A. gallertartig aus. Sintert über 100°, F. 110—140° unter Zers. Ist erst bei 180° ganz fl., ll. in A., Bzl., wl. in Ä.

*Hydrazinodiessigsäure*, $C_4H_8O_4N_2 = NH_2 \cdot N(CH_2 \cdot COOH)_2$. Aus Tribenzalhydrazinodiacethydrazid mit Salzsäure oder aus Monochloressigsäure u. Hydrazinhydrat. Farblose Nädelchen aus W., F. 166—167° unter Zers., ll. in h. W., unl. in A. und Ä. Reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte. Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure $NH_3$ ab. Zerfällt beim Erwärmen mit W. und Quecksilberoxyd unter Entw. von $N_2$ und $CO_2$. Läßt sich nicht mit Aldehyden kondensieren. — $Ag_2C_4H_6O_4N_2 + {}^1/_2H_2O$. Weißer Nd. — *Diäthylester*. Farbloser Sirup. Kondensiert sich nicht mit Aldehyden. Liefert beim Behandeln mit Hydrazin u. dann mit Benzaldehyd das oben beschriebene Tribenzalhydrazinodiacethydrazid.

*Monojodessigester*. Aus Diazoessigester und trockenem Jodwasserstoff in absolutem Ä., Fl., $Kp._{10}$ 60—67°. Daneben entsteht etwas *Dijodessigester*. Diese beiden Ester, sowie *Bromessigester*, *Chloracetamid* u. *Dijodacetamid* setzen sich mit Hydrazinhydrat unter Stickstoffentw. um, indem alles Halogen als halogenwasserstoffsaures Diammonium austritt. Dijodacetamid liefert das bekannte *Trihydrazinbijodhydrat*, $N_6H_{12}, 2HJ$. In einer Fußnote erwähnen die Vff., daß eine wss. sd. Lsg. von Hydrazinchlorhydrat oder -sulfat Fichtenholz prachtvoll rot färbt. Lsgg. von freiem oder essigsaurem Hydrazin geben diese Rk. nicht. Die rote Farbe verschwindet beim Liegen an der Luft wieder. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 249—78. 22/3. [1904.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

**Theodor Curtius** und **Heinrich Gockel**, *Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monobrombernsteinsäureester*. Die Unters. wurde in der Absicht unternommen, die noch unbekannte Hydrazinobernsteinsäure zu erhalten. Dies gelang jedoch nicht, vielmehr entstand das schon auf anderem Wege erhaltene *5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid* (I.). Das überschüssige Hydrazinhydrat wirkt also hier gleichzeitig oxydierend, indem es selbst in Ammoniak übergeht. Aus dem genannten Hydrazid entsteht mit salpetriger S. ein Isonitrosoazid, das in normaler Weise in die entsprechenden Urethane übergeführt werden kann. Das bei der Hydrolyse dieser Urethane zu erwartende Amin konnte nicht isoliert werden, vielmehr wird gleichzeitig der Pyrazolonkern zerstört.

*5-Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid*, $C_4H_6O_2N_4 + {}^3/_4H_2O$ (I.). Aus Monobrombernsteinsäureester u. Hydrazinhydrat. Farblose Krystalle aus W. F. 253—254°. Darst. aus Oxalessigester und Hydrazin; swl. in A., l. in ca. 1200 Tln. k. oder 45 Tln. sd. W. FEHLINGsche Lsg. gibt Olivgrünfärbung u. grauen Nd., ammoniakal. Ferricyankalium tiefrote Färbung. In salzsaurer Lsg. gibt $FeCl_3$ violette, Bichromat rotbraune Färbung. — $C_4H_6O_2N_4, 2HCl$. In absol. A. mit HCl-Gas und Ä. Gelblicher Nd. Geht beim Erhitzen über in: $C_4H_6O_2N_4, HCl$. Weißes Pulver. Beide Salze sind l. in W. und A., unl. in Ä. — $N_2H_4, C_4H_6O_2N_4$. Krystallkörner aus A. F. 199—200° unter Zers.; ll. in W., unl. in A. und Ä. — *5-Pyrazolon-3-carbonsäure*, $C_4H_4O_3N_2$ (analog I.). Aus dem Hydrazid durch Erhitzen mit starker Salzsäure. Krystalle aus W. Bis 300° nicht geschm. Bei 250° Braunfärbung; l. in 60 Tln. sd. W., wl. in A. und Ä. $HNO_3$ gibt beim Erwärmen Rotfärbung. Ferricyankalium färbt in ammoniakal. Lsg. weinrot, beim Erhitzen tiefviolett. — *Äthylester*, $C_6H_8O_3N_2$. Farblose Nädelchen aus Aceton. F. 179°; l. in W. — *4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbonsäure*, $C_4H_3O_4N_3$ (II.). Aus der Carbonsäure mit Natriumnitrit und HCl. Hellgelbes Pulver. F. 225—235° unter Zers. Krystalle aus Methylalkohol. F. 217—220°. — *5-Pyrazolon-3-carbonsäurebenzalhydrazid*, $C_{11}H_{10}O_2N_4$ (III.). Aus dem Hydrazid in verd. HCl beim Schütteln mit Benzaldehyd. Farblose Nädelchen aus verd. A. F. 252—253°; swl. in A., unl. in W. u. Ä. — *p-Pyrazolon-*

*3-carbonsäureacetessigesterhydrazid*, $C_{10}H_{14}O_4N_4$ (IV.). Aus dem Hydrazid u. Acetessigester bei 100°. Krystalle aus A. F. 182° unter Zers.; zwl. in A. — *4-Benzoyl-5-pyrazolon-3-carbonsäurebenzoylhydrazid*, $C_{18}H_{14}O_4N_4$ (V.). Aus dem Hydrazid nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Farblose Nadeln aus A. + W. F. 214° unter Zers.; ll. in A., wl. in Ä., unl. in Alkali. Daneben entsteht *5-Pyrazolon-3-carbonsäurebenzoylhydrazid*, $C_{11}H_{10}O_3N_4$ (VI.). Weiße Fällung aus alkoh. Lsg. mit HCl. F. 269° unter Zers.; ll. in A. Wird durch W. nicht abgeschieden; ll. in Alkali.

I.
$$\begin{array}{l} CO\text{———}CH_2 \\ \vert \qquad\quad \vert \\ NH\text{—}N{=}C\text{—}CO\cdot NH\cdot NH_2 \end{array}$$

II.
$$\begin{array}{l} CO\text{———}C:NOH \\ \vert \qquad\quad \vert \\ NH\text{—}N{=}C\cdot CO_2H \end{array}$$

III.
$$\begin{array}{l} CO\text{———}CH_2 \\ \vert \qquad\quad \vert \\ NH\text{—}N{=}C\text{—}CONH\cdot N:CHC_6H_5 \end{array}$$

IV.
$$\begin{array}{l} CO\text{———}CH_2 \qquad\qquad CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ \vert \qquad\quad \vert \qquad\qquad\quad \vert \\ NH\text{—}N{=}C\text{—}CONH\cdot N:C\text{—}CH_3 \end{array}$$

V.
$$\begin{array}{l} CO\text{———}CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \vert \qquad\quad \vert \\ NH\text{—}N{=}C\text{—}CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}$$

VI.
$$\begin{array}{l} CO\text{———}CH_2 \\ \vert \qquad\quad \vert \\ NH\text{—}N{=}C\text{—}CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{array}$$

VII.
$$\begin{array}{l} CO\text{———}C:NOH \\ \vert \qquad\quad \vert \\ NH\text{—}N{=}C\cdot CON_3 \end{array}$$

VIII.
$$\begin{array}{l} CO\text{———}C:NOH \\ \vert \qquad\quad \vert \\ NH\text{—}N{=}C\cdot CONH_2 \end{array}$$

IX.
$$\begin{array}{l} CO\text{———}C:NOH \\ \vert \qquad\quad \vert \\ NH\text{—}N{=}C\cdot NH\cdot CO_2CH_3 \end{array}$$

X.
$$\begin{array}{l} CO\text{———}C:NOH \quad HON:C\text{———}CO \\ \vert \qquad\quad \vert \qquad\qquad\quad \vert \qquad\quad \vert \\ NH\text{—}NH\text{—}C\text{=========}C\text{—}NH\text{—}NH \end{array}$$

*4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbonsäureazid*, $C_4H_2O_3N_6$ (VII.). Aus dem Hydrazid in verd. HCl mit Natriumnitrit. Hellgelbe Flocken. Verpufft bei 100—105° lebhaft, bei schnellem Erhitzen schon bei 90°; sll. in Aceton, zwl. in A. und W., wl. in Ä. Tiefrot l. in Alkali. — *4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbonsäureamid*, $C_4H_4O_3N_4$ (VIII.). Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von trocknem $NH_3$ in die äth. Lsg. der vorstehenden Azids. Grünlichgelbes Pulver. Bräunt sich über 240°; swl. in A., fast unl. in den übrigen Lösungsmitteln. — $NH_4$, $C_4H_3O_3N_4$. Fleischrotes Pulver; zll. in W., wl. in A., unl. in Ä. Bräunt sich über 220°. — *4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbonsäureanilid*, $C_{10}H_8O_3N_4$ (analog VIII.). Das Anilinsalz entsteht aus dem Azid in Ä. mit Anilin. Gelbe Krystalle aus A. F. 211—216°; l. in 50 Tln. h. A. — Anilinsalz, $C_6H_5NH_2$, $C_{10}H_8O_3N_4$. Gelbe Nädelchen vom F. 161—164°, oder carminrotes, krystallinisches Pulver vom F. 158—162° aus A.; zll. in h. A. — *4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbonsäure-p-toluidid*, $C_{11}H_{10}O_3N_4$ (analog VIII). Aus dem Azid und p-Toluidin. Gelbe Krystalle aus A. F. 222—223°. — *4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbaminsäuremethylester*, $C_5H_6O_4N_4$ (IX.). Aus dem Azid beim Kochen mit Methylalkohol. Ziegelrote Nädelchen mit $^3/_4$ Mol. $CH_4O$ aus Methylalkohol. F. 218° unter Zers.; ll. in A., wl. in Ä. — *4-Isonitroso-5-pyrazolon-3-carbaminsäureester*, $C_6H_8O_4N_4$ (analog IX.). Analog mit Äthylalkohol. Rote Nädelchen mit $^3/_4$ Mol. $CH_4O$ aus Methylalkohol. F. 174°. Beim Kochen des Methylesters mit Salzsäure tritt hauptsächlich Zerfall in $CO_2$, HCN, $NH_3$, $N_2H_4$, $NH_3O$ und Oxalsäure ein. Daneben entsteht eine *Verb.* $(C_3H_3O_2N_3)_X$. Gelber, flockiger Nd. Bei 300° noch nicht geschm.; ll. in Alkali und Soda mit gelbroter Farbe. Vielleicht ist die Verb. ein *3-Bis-4-isonitroso-5-pyrazolidon* (X.). (Journ. f. prakt. Chem. [2] 83. 279—311. 22/3. [1905.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

**Ch. Mauguin**, *Die Natriumverbindungen der Bromamide und ihre Rolle bei der Hofmannschen Umlagerung.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1908.** II. 1855. **1910.** I. 21.) Nachzutragen ist folgendes. I. Die Halogenamide. Zur Darst. von *Bromacetamid*, $CH_3CONHBr$, löst man am besten 59 g

Acetamid in der Kälte in 160 g Brom, setzt unter Kühlen mit Eis und Kochsalz eine Lsg. von 56 g KOH in 100 ccm W. in kleinen Portionen hinzu, gießt vom abgeschiedenen KBr ab, bringt die übersättigte Lsg. des Bromacetamids durch Impfen zur Krystallisation und zieht das an der Luft getrocknete Rohprod. mit sd. Chlf. aus: Ausbeute 80%. Das so gewonnene Bromacetamid ist ein Gemisch des wasserfreien Prod. mit dem Monohydrat. Aus der wss., 50° h. Lsg., krystallisiert das Bromacetamid als Monohydrat in zentimeterlangen, orthorhombischen, hemimorphen Krystallen, die sich allmählich unter Entw. von Brom rot färben u. durch sd. W., A. und Ä. rasch zers. werden. Bei 50° wird das Monohydrat im Laufe von 2—3 Tagen wasserfrei und krystallisiert dann aus sd. Chlf. in feinen, weißen, recht beständigen Nadeln vom F. 106°. — Zur Darst. von *Chloracetamid*, $CH_3CONHCl$, leitet man in eine auf —5° abgekühlte, mit 40 g ZnO versetzte Lsg. von 59 g Acetamid in 100 g W. 71 g Chlor ein. Wasserfreie, glimmerartige Blättchen aus Bzl., F. 110°, ll. in Ä. und sd. Chlf., weniger in sd. Bzl., swl. in k. Bzl., wird durch W. ziemlich rasch zers. — *Brompropionamid*, $C_2H_5CONHBr$, weiße, wasserfreie, mit dem Bromacetamid wahrscheinlich isomorphe Nadeln. F. 80°, ll. in Chlf. — *Chlorpropionamid*, $C_2H_5CONHCl$. Krystalle aus Bzl., F. 34°. — *Bromisobutyramid*, $(CH_3)_2CHCONHBr$, durch allmählichen Zusatz einer Lsg. von 56 g KOH in 200 ccm W. zu einer auf —15° abgekühlten Lsg. von 87 g Isobutyramid und 160 g Brom in 500 g Chlf. Weiße, wasserfreie, an der Luft sich oberflächlich gelb färbende, wahrscheinlich mit Bromacetamid isomorphe Nadeln aus Chlf., F. 92°, ll. in Chlf. und W. — *Brombenzamid*, $C_6H_5CONHBr$, dargestellt wie die vorhergehende Verb., farblose, diamantartig glänzende, monokline Krystalle aus Chlf.

II. Salze der Halogenamide. Die Na-Verb. des Bromacetamids, $CH_3CONNaBr$, ist im allgemeinen bei gewöhnlicher Temp. beständig und zers. sich erst bei 80 bis 90° unter heftiger Explosion, ist jedoch, hauptsächlich in frisch dargestelltem Zustande, auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht ungefährlich. Die Ag-Verb., $CH_3CONAgBr$, ist in wss. $NH_3$ leicht u. vollständig l.; nach einigen Augenblicken zers. sich die Lsg. jedoch unter Entw. von N und Abscheidung von AgBr. — Die Na-Verb. des Chloracetamids, $CH_3CONNaCl$, gleicht derjenigen des Bromacetamids.

III. Spontane Zersetzung der Na-Verbindungen der Bromamide. Zur Identifizierung des bei der spontanen Zers. der Na-Verb. des Brompropionamids entstehenden *Äthylisocyanats* diente u. a. das der aus Hydrazin und der äth. Lsg. des Äthylisocyanats erhaltene *Bisäthylharnstoff*, $C_6H_{14}O_2N_4 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. Krystalle aus sd. Eg., F. 250°, swl. in W. und A., l. in sd. Eg. — Das bei der spontanen Zers. der Na-Verb. des Bromisobutyramids entstehende *Isopropylisocyanat* wurde zur Identifizierung mittels $NH_3$, Anilin und A. in den Isopropylharnstoff, Phenylisopropylharnstoff und das Isopropylurethan übergeführt. *Isopropylharnstoff*, $C_4H_{10}ON_2$, Nadeln aus Essigester, F. 154°, ll. in W., A., Aceton, swl. in Ä. und PAe., zl. in Chlf. und Essigester. *Phenylisopropylharnstoff*, $C_{10}H_{14}ON_2$, Nadeln aus sd. Bzl., F. 156°, swl. in W., ll. in A., Ä., Chlf. *Isopropylurethan*, $C_6H_{13}O_2N$. Fl., $Kp._{15}$ 79°, l. in Ä., A., swl. in W., $D.^{15}$ 0,957, $n_D = 1,424$, Mol.-Refr. 34,9, ber. 35,6. — *Methylcarbaminsäureäthylester*, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$, entsteht bei der Zers. der Na-Verb. des Bromacetamids durch absol. A., Kp. 170°, $Kp._{15}$ 80°, $D.^{15}$ 1,035, $n_D = 1,421$, Mol.-Refr. 25,2, ber. 26,4. — *Äthylcarbaminsäureäthylester*, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$, Kp. 170°, $Kp._{15}$ 79—80°, $D.^{15}$ 0,997, $n_D = 1,423$, Mol.-Refr. 29,9, ber. 31,0.

V. Einwirkung der Na-Verbindungen der Bromamide auf die Urethane: Ureocarbonsäureester. Vf. bezeichnet die durch Einw. der Urethane auf die Na-Verbb. der Bromamide in Ggw. von Bzl. entstehenden Verbb. als *Ureocarbonsäureester* und nicht, wie bisher üblich, als Allophansäureester. — *Methylureocarbonsäureäthylester*, $C_3H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, weiße Nadeln

aus h. W., F. 134°, wl. in W., leichter in A., Bzl., ll. in Chlf. und Eg., swl. in Ä. und PAe., entsteht auch aus Chlorkohlensäureester und Methylharnstoff. — *Methylureocarbonsäuremethylester*, $C_4H_8O_3N_2$, F. 163°. — *Methylureocarbonsäurepropylester*, $C_6H_{12}O_3N_2$, F. 130°. — *Äthylureocarbonsäuremethylester*, $C_5H_{10}O_3N_2$, Nadeln aus h. W., F. 95°, sublimiert zwischen 40 und 50°, zl. in sd. W., ll. in den üblichen Lösungsmitteln. — *Äthylureocarbonsäureäthylester*, $C_6H_{12}O_3N_2$, Nadeln aus PAe., F. 72°. — *Äthylureocarbonsäurepropylester*, $C_7H_{14}O_3N_2$, stark doppelbrechende Blättchen, F. 81°. — *Äthylureocarbonsäureisobutylester*, $C_8H_{16}O_3N_2$, stark doppelbrechende Blättchen aus PAe., F. 87°. — *Äthylureocarbonsäureisoamylester*, $C_9H_{18}O_3N_2$, Nadeln aus PAe., F. 67—68°. — *Isopropylureocarbonsäuremethylester*, $C_6H_{12}O_3N_2$, kleine, monokline Prismen, F. 70°, zll. in W. u. den organischen Lösungsmitteln, a : b : c = 0,697 : 1 : 1,115. — *Isopropylureocarbonsäureäthylester*, $C_7H_{14}O_3N_2$, Krystalle aus PAe., F. 40°, wl. in W., ll. in PAe.

VI. Einwirkung eines Amids auf die Na-Verbindung seines Bromderivates. Aus Acetamid und der Na-Verb. des Bromacetamids entsteht in Ggw. von Bzl. *Acetylmethylharnstoff*, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, anscheinend trikline Krystalle, a : b : c = 1,483 : 1 : 0,9953, F. 180°, liefert bei der Einw. von $HNO_3$ das Nitrat des Methylharnstoffs vom F. 128°. — In analoger Weise erhält man aus Propionamid u. der Na-Verb. des Brompropionamids *Propionyläthylharnstoff*, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$, F. 100°, und aus Isobutyramid und der Na-Verb. des Bromisobutyramids *Isobutyrylisopropylharnstoff*, $(CH_3)_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$, F. 80°. — Einwirkung eines Amids auf die Na-Verbindung eines anderen Bromamids. Aus Propionamid und der Na-Verb. des Bromacetamids, oder aus Acetamid und der Na-Verb. des Brompropionamids, erhält man in Ggw. von Bzl., ein Gemisch von Methylacetylharnstoff, *Äthylacetylharnstoff*, rautenförmige, trikline Tafeln, F. 124°, und Propionyläthylharnstoff, in welchem der Acetyläthylharnstoff vorherrscht. — Aus n.-Butyramid und der Na-Verb. des Bromacetamids entsteht Acetylmethylharnstoff, *Butyrylpropylharnstoff*, $C_3H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_3H_7$, rautenförmige, trikline Tafeln, a : b : c = 1,245 : 1 : 0,5054, F. 100°, swl. in W., ll. in den organischen Lösungsmitteln, u. *Acetylpropylharnstoff*, $C_6H_{12}O_3N_2 = C_3H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Blättchen aus $CS_2$, F. 115°, zl. in W., A., Ä. — Benzamid liefert bei der Einw. auf die Na-Verb. des Bromacetamids *Acetylphenylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, F. 183°.

VII. Einwirkung des Gemisches von Kaliumbromacetamid und Wasser auf Äthyloxamat. Erhitzt man eine wss. Lsg. von äquimolekularen Mengen Bromacetamid, KOH und *Oxamäthan* (Oxaminsäureäthylester) auf dem Wasserbade, so entsteht lediglich Allophansäureäthylester und Urethan neben freiem Brom, KBr, Acetamid etc. Schüttelt man die Reaktionsflüssigkeit zur Gewinnung des Urethans mit viel Ä. aus, so erhält man das l. c. erwähnte Kondensationsprod. aus Urethan und Bromaldehyd, $CH_2Br \cdot CH(NHCOOC_2H_5)_2$, vom F. 146°. Vermeidet man aber bei der Einw. des Oxamäthans auf Kaliumbromacetamid eine Temperatursteigerung über 40°, so erhält man das Zwischenprod. der Rk., das K-Salz des *Oxalocarbonsäureureids*, $COOK \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, welches durch W., noch leichter durch $NH_3$ in Allophansäureester und Urethan zerlegt wird. Der *Allophansäureäthylester*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, F. 192°, bildet mit konz. $HNO_3$ ein in großen Blättchen krystallisierendes Nitrat, $C_4H_8O_3N_2 \cdot HNO_3$, welches durch W. zers. wird. — K-Salz des Oxalocarbonsäureureids, $C_6H_7O_6N_2K$, mkr. Nadeln, zl. in h. W., unl. in A., wird durch sd. W., $NH_3$ und Amine leicht in Allophansäureäthylester und saures Kaliumoxalat, bezw. Kaliumoxamat, $NH_2 \cdot CO \cdot COOK + H_2O$, bezw. *Äthyloxaminsäure*, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$, zers. $(C_6H_7O_6N_2)_2Cu$, bläulichgrüne Nädelchen, wl. in W. $C_6H_7O_6N_2Ag$, weißer, lichtbeständiger Nd. Die Einw. von $NH_3$ auf das rohe K-Salz des Oxalocarbonsäureureids ist übrigens eine

bequeme *Methode zur Darst. des Allophansäureesters.* — Durch Einw. von Jodäthyl auf das Ag-Salz des Oxalocarbonsäureureids ohne Zusatz von A. oder durch Kondensation von Allophansäureester mit Äthoxalylchlorid erhält man den *Äthylester des Oxalocarbonsäureureids*, $COOC_2H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, weiße Nadeln, F. 149°, zl. in Essigester, Bzl. und Chlf., wird durch sd. W., A., $NH_3$ und Äthylamin mehr oder weniger rasch in Allophansäureester und Oxalsäure, bezw. Äthyloxalat, Oxamid oder Diäthyloxamid zers.

Einwirkung der Na-Verbindung des Bromacetamids auf Malonester. Werden die beiden Körper ohne weiteres miteinander in Berührung gebracht, so erfolgt Rk. unter heftiger Explosion. Erfolgt die Einw. in Ggw. von wasserfreiem Ä. bei —15°, so bildet sich *Äthylentetracarbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{20}O_8$, F. 58°, neben Acetamid und Acetylmethylharnstoff. (Ann. Chim. et Phys. [8] **22**. 297—369. März.) DÜSTERBEHN.

I. **Mazurewitsch**, *Synthese der α-Äthyl-β-oxybuttersäure.* Aus 155 g α-Brombuttersäureäthylester, 39 g Acetaldehyd u. 52 g Zink in Benzollsg. entstand *α-Äthyl-β-oxybuttersäureäthylester*, $C_8H_{16}O_3$, $Kp._{15}$ 102—105°, $D.^{30}_4$ 0,97366, $n^{30}$ = 1,42694; angenehm riechende Fl. (nicht ganz einheitlich). — *α-Äthyl-β-oxybuttersäure*, $C_6H_{12}O_3$, aus dem Ester mit wss. $Ba(OH)_2$ oder NaOH, dickflüssige M. — $Na \cdot C_6H_{11}O_3$, zerfließliche Krystalle. — $Ag \cdot C_6H_{11}O_3$. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. — Bei wiederholter Dest. der Säure entsteht unter Wasserabspaltung *α-Äthylcrotonsäure.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 1576—82. 22/11. [20/10.] 1910. Kiew. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

**Paul Mayer**, *Über Zerstörung von Traubenzucker durch Licht.* Die Verss. ergeben, daß unter dem Einfluß des Lichtes (Quarzlampe) eine mit Spuren Soda (0,01—0,1 %) versetzte Traubenzuckerlsg. (1—5 %) eine charakteristische Änderung erfährt, die andersartig ist als die, welche durch Soda ohne Bestrahlung bewirkt wird. Es entstehen hierbei neben Spuren flüchtiger SS. Aldehyde, sowie Glucosen. Eine vollkommene Zerlegung des Zuckers in CO, $CO_2$ u. Methan, wie sie BERTHELOT und GAUDECHON bei Bestrahlungsverss. beschrieben haben, hat Vf. bei seinen (bei niedrigeren Tempp. vorgenommenen) Verss. niemals beobachtet. (Biochem. Ztschr. **32**. 1—9. 6/4. [19/2.] Berlin. Chem. Abt. d. tierphysiol. Inst. d. kgl. landwirtschaftl. Hochschule.) RONA.

**Frederick Palliser Worley**, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen.* Teil XII. *Die aus der Untersuchung der hydrolytischen Aktivitäten von Säuren abgeleiteten scheinbaren Hydratationszahlen von sauren Systemen und Salzen.* (Teil XI: Proc. Royal Soc. London, Serie A. **84**. 123; C. **1910**. II. 1016.) Die genauere polarimetrische Unters. des Verlaufes der *Hydrolyse des Rohrzuckers* durch HCl oder $HNO_3$ ergibt, daß die Drehung keinen konstanten Endwert erreicht, sondern infolge eines sekundären Prozesses jenseits des gewöhnlich angenommenen Endpunktes langsam wieder zurückgeht; da diese Erscheinung natürlich auch schon vor Beendigung der Hydrolyse wirksam ist, muß man den scheinbaren Endwert mit Hilfe von Beobachtungen der Geschwindigkeit der Abnahme der Linksdrehung korrigieren. Ferner nimmt die aus der Gleichung einer monomolekularen Rk. berechnete Konstante abgesehen von sehr verd. Lsgg. mit dem Fortgang der Hydrolyse zu; eine noch größere Zunahme der Konstanten tritt bei Annahme einer dimolekularen Rk. ein, wenn also die Geschwindigkeit auch der aktiven M. des W. proportional gesetzt wird. Um zu möglichst fehlerfreien und nur durch die Änderung der Zuckermenge bestimmten Konstanten zu kommen, wurden dieselben für möglichst

kleine, gleiche Zeitintervalle bestimmt. So wurde bei 25° für $K' = K \log e \times 10^5$ und $t$ in Minuten gefunden:

| $t$ | 0 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 75 | 95 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $K'$ | 424 | 425,8 | 426 | 427,6 | 428,0 | 428,7 | 430,5 | 430,9 | 431,6 | 431,8 | 432,5 | 435,7, |

wobei der Wert für $t = 0$ extrapoliert ist, und die monomolekulare Gleichung zugrunde liegt. Die Ursache dieser Inkonstanz kann in dem Zusammenwirken sehr verschiedener Vorgänge innerhalb der Lsg. gesucht werden.

Der Einfluß der Zuckerkonzentration auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse ist in verd. Lsg. sehr gering. Setzt man aber zu einer Lsg. von 1 Mol. $HNO_3$ in 60 Mol. W. von 0,1 Mol. auf 2,5 Mol. steigende Mengen Zucker, so nimmt $K'$ zuerst von 421 auf 424 bei 1 Mol. zu und dann wieder ab; bei 2,5 Mol. wird $K' = 403$: die Geschwindigkeit ist also nicht der Zuckerkonzentration proportional. Für eine Unters. über den Einfluß von anderen Stoffen auf die Hydrolyse können also nur hinreichend verd. Lsgg. angewendet werden, damit diese Störung vermieden wird. Die Abweichungen von der strengen Proportionalität zwischen $K'$ und der Konzentration der hydrolysierenden S. dienten zur Best. des scheinbaren Hydratationsgrades der S. bei verschiedenen Konzentrationen, indem die Hydratationsbedingung aufgesucht wurde, für welche die Konzentration der hydratisierten S. $K'$ proportional ist. Ein hierzu ausgearbeitetes Verf. führt zu dem Resultat, daß mit zunehmender Verdünnung die Hydratation zu-, die hydrolytische Aktivität abnimmt.

Aus der Beschleunigung der Hydrolyse durch Zusatz von Chloriden, bezw. Nitraten zur HCl oder $HNO_3$ können scheinbare Hydratationszahlen für die Salze abgeleitet werden, und zwar am besten graphisch als die Horizontalabstände der $K'$-Mol. W.-Kurven für konstante Mengen Zucker, S. und Salz. Bei den Nitraten und Chloriden der Alkalimetalle nimmt die Hydratation mit steigendem At.-Gew. des Metalles ab, was wiederum durch ein Zusammentreffen einander entgegenwirkender Einflüsse erklärt werden kann. — Das wichtigste Ergebnis der Unters. ist der Nachweis, daß Rkk. in Lsgg. sehr viel komplizierter verlaufen, als gewöhnlich angenommen wird; die allgemein üblichen vereinfachenden Annahmen können zwar oft, dürfen aber nicht immer gemacht werden. (Journ. Chem. Soc. London **99**. 349—71. März.) FRANZ.

**Henry E. Armstrong** und **F. P. Worley**, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen.* Teil XIII. *Die Verminderung der hydrolytischen Aktivität von Säuren durch paraffine Alkohole und Säuren.* Durch Zusatz von Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol wird die Hydrolyse des Rohrzuckers durch HCl verzögert, und zwar um so mehr, je weniger l. der Alkohol ist. Essigsäure beschleunigt die Rk. etwas, wohl infolge einer konzentrierenden Wrkg., Buttersäure vermindert die Geschwindigkeit. Es ist anzunehmen, daß die Verzögerung auf einer Störung der B. der Hydratkomplexe des Hydrolyten und des Katalysators, zwischen denen die Rk. stattfindet, beruht. (Chem. News **103**. 145. 31/3.) FRANZ.

**Walter Hamis Glover**, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen.* Teil XIV. *Die Bestimmung der scheinbaren Hydratationszahlen mittels Raffinose.* Die Hydrolyse der Raffinose durch $HNO_3$, HCl oder HBr, die sich ebenfalls nicht als eine einfache Rk. auffassen läßt, verläuft unter gleichen Molkonzentrationen stets 1,195 mal langsamer als die Hydrolyse des Rohrzuckers. Dies erklärt sich zum Teil daraus, daß Raffinose der schwächer hydrolierte Hydrolyt ist. Aber auch die der Hydrolyse vorangehende B. der Verb. von Zucker, S. und W. erfolgt bei der Raffinose schwerer; denn da aus dem geringeren Einfluß von Salzen auf

die Drehung der Raffinose eine im Vergleich mit dem Rohrzucker geringere Verbindungsfähigkeit gegenüber Salzen hergeleitet werden kann, so wird dasselbe auch für SS. gelten. Leitet man aber aus der Beschleunigung der sauren Hydrolyse der Raffinose durch Salze den scheinbaren Hydratationszustand der Salze ab, so kommt man für die Halogenide zu denselben, für die Nitrate zu etwas kleineren Zahlen als bei der Hydrolyse des Rohrzuckers. Hierdurch wird die früher gegebene Erklärung der Salzwrkg. bestätigt. (Journ. Chem. Soc. London **99**. 371—78. März.) FRANZ.

**Walter Hamis Glover**, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen.* Teil XV. *Die durch gegenseitige Beeinflussungen von Zuckern (und Glucosiden) und Salzen in wässerigen Lösungen hervorgerufenen Veränderungen.* Das Drehungsvermögen nichtreduzierender Zucker oder einfacher Glucoside wird durch Salze so verändert, daß die Rechtsdrehung etwas vermindert wird; im besonderen wird bei nahe verwandten Verbb., z. B. $\alpha$- u. $\beta$-Methylglucosid, die Drehung der bei der Hydrolyse stabileren $\alpha$-Form durch das Salz weniger verändert als die der $\beta$-Form. Bei den reduzierenden Zuckern ergeben sich viel kompliziertere Verhältnisse, was damit zusammenhängt, daß hier nicht nur Verbb. zwischen Zucker und Salz entstehen, sondern auch Verschiebungen des Gleichgewichtes der isodynamischen Formen eintreten. Umgekehrt vermindern Kohlenhydrate die Leitfähigkeit der wss. Salzlsgg.; ein einfacher Erklärungsgrund für die quantitativen Resultate kann nicht angegeben werden. (Journ. Chem. Soc. London **99**. 379—84. März.) FRANZ.

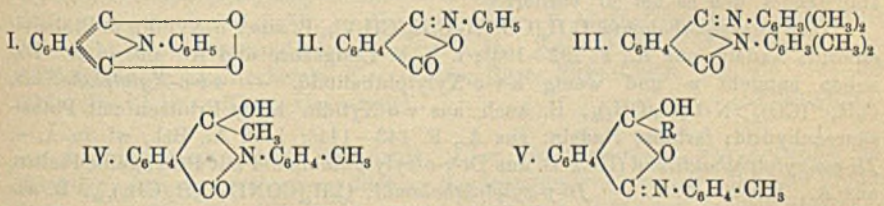
**Henry E. Armstrong** und **Edward Wheeler**, *Untersuchungen über die Vorgänge in Lösungen.* Teil XVI. *Die aus den Leitfähigkeiten und hydrolytischen Aktivitäten abgeleiteten relativen Wirkungsgrade von Säuren.* (II.). Es war früher gefunden worden, daß die relativen Leitfähigkeiten und hydrolytischen Aktivitäten von $HNO_3$, HCl u. $H_2SO_4$ erheblich verschiedene Differenzen aufweisen und durch Konzentrationsänderungen im entgegengesetzten Sinne beeinflußt werden. Zur näheren Unters. dieser Verhältnisse wurden HCl, HBr und HJ herangezogen, weil bei diesen besonders günstige Bedingungen vorliegen dürften, da sie sehr wahrscheinlich nur als einfache Molekeln in Lsg. gehen. Hier wurden ganz ähnliche Resultate erhalten; so war z. B. bei 25° für 1 Mol. S. in 60 Mol. W. die hydrolytische Aktivität für HCl: 448; HBr: 499; HJ: 567; die molekulare Leitfähigkeit für HCl: 338; HBr: 345; HJ: 346; beide Größen ändern sich mit der Konzentration in entgegengesetzter Richtung. Die hydrolytischen Aktivitäten der Alkalihalogenide ändern sich in derselben Richtung wie die der H-Verbb. Nun bilden die Haloide offenbar komplexe Molekeln, die in der Lsg. nur zum Teil dissoziiert sein können, da die Hydratationszahlen der Salze erheblich kleiner sind als die der Hydride, während sie bei vollständiger Dissoziation größer sein müßten; denn zweifellos ist die B. komplexer Molekeln bei den Haloiden der Ausdruck eines ungesättigten Zustandes, der den Hydriden in diesem Maße fehlt. Dem entspricht die Tatsache, daß Salzlsgg. viel stärker als die Lsg. der Halogenwasserstoffe verdünnt werden müssen, ehe das Maximum der Leitfähigkeit erreicht wird.

Die bei der Neutralisation von HCl, HBr, HJ durch KOH und NaOH auftretende Volumvermehrung zeigt für jedes Salzpaar derselben S. eine konstante Differenz, so daß das Alkali einen von der Natur der S. unabhängigen Beitrag zur Volumvermehrung liefert; daneben ist jedoch der Hydratationszustand der S. zu berücksichtigen. (Chem. News **103**. 133—35. 24/3.) FRANZ.

**Alexandre Hébert**, *Über die Zersetzung von Metallxanthogenaten in der Wärme.* Der Vf. gibt die Zers. der K-, Ba-, Fe-, Co-, Ni-, Zn-, Cu-, Pb-, Hg-, Ag- und Sn-Salze der Xanthogensäure bei stets der gleichen Temp. von etwa 350° in einer

Tabelle wieder. Die Volumina des entwickelten Gases sind ungleichmäßig; es besteht hauptsächlich aus $H_2S$ und $CO_2$ und enthält daneben eine geringe Menge brennbarer Gase, darunter CO. Auch die Menge der destillierbaren Flüssigkeiten sind verschieden groß; es werden gebildet Kohlenoxysulfid, Alkohol, Äthylmercaptan, Äthylmono- und -disulfid. Aus dem Ni-, Cu-, Hg- und Ag-Salz entsteht in großer Menge, aus dem Ni- und Ag-Salz fast ausschließlich *Äthylxanthogensäureäthylester*, $C_2H_5O \cdot CS \cdot SC_2H_5$ (bequeme *Darstellungsmethode* desselben besonders aus dem Ni- und Hg-Salze). Auch die bei 350° nicht destillierbaren Rückstände sind sehr verschieden; sie bestehen aus Schwefel und dem Metallcarbonat oder -oxyd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 869—71. [27/3.*].) BLOCH.

**Mitsuru Kuhara** und **Shigeru Komatsu**, *Über isomere Phthalanile und einige verwandte Verbindungen. II.* (I. vgl. Mem. of the Coll. of Science and Engin. **1**. 391; C. **1909**. II. 982.) Während Vff. früher (l. c.) dem aus Phenylphthalamidsäure und Acetylchlorid erhaltenen gelben Prod. vom F. 125—126° die Formel I., dem farblosen Prod. vom F. 83—84° die Formel II. gegeben haben, legen sie jetzt dem gelben Prod. die Formel II. bei, welche die Gruppierung $>C:N-$ enthält, deren chromophorer Charakter noch bedeutend verstärkt zu werden pflegt, wenn sich an dem N eine aromatische Gruppe befindet. Die Verb. vom F. 83—84° muß also eine andere Konstitution haben, für die die Vff. aber vorläufig keine Erklärung finden. — Bei der Einw. von verschiedenen aromat. Aminen auf Phthalylchlorid haben Vff. aus einem Amin immer zwei isomere Phthalimide, ein farbloses und ein gelbes erhalten. Die farblosen Formen müssen die symmetrische Konstitution, $C_6H_4<(CO)_2>N \cdot R$, haben; den gelben dürfte dagegen die as. Konstitution (vgl. II.) zukommen. — Auch die zwei verschiedenen Formen, welche PIUTTI u. ABATI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 996; C. **1903**. I. 1131) vom *p-Methoxyphenylphthalimid*, *p-Äthoxyphenylphthalimid* u. *p-Methoxyphenyl-$\Delta_1$-hydrophthalimid* erhalten haben, führen Vff. auf Strukturisomerie zurück: die gelben würden die as., die weißen die s. Struktur besitzen. — Bei Anwendung von Xylidinen u. Pseudocumidin wurden substituierte Phthalamide der allgemeinen Formel $C_6H_4(CO \cdot NH \cdot Ar)_2$ erhalten, die leicht nach der schon früher von den Vff. (l. c.) angewandten Methode von VON GERICHTEN in die entsprechenden gelben Diimide (z. B. III.) umgewandelt werden konnten;



aus Toluidinen konnten analoge Verbb. nicht erhalten werden. — Bei der Einw. von Alkylmagnesiumhalogeniden auf die beiden isomeren o-Tolylphthalimide (vgl. auch SACHS, LUDWIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 385; C. **1904**. I. 668) wurde aus beiden ein- u. dasselbe Prod., nämlich das 2-o-Tolyl-3-methyl-3-oxyisoindolinon (IV.) erhalten; während dieses aus dem s-o-Tolylphthalimid direkt entstehen kann, dürfte es bei seiner B. aus dem as. Isomeren durch Umlagerung eines intermediär entstehenden Prod. (V.) gebildet werden. — Auf dieselbe Weise wurden aus anderen substituierten Phthalimiden die entsprechenden Derivate des Isoindolinons erhalten.

Experimenteller Teil. *a-o-Tolylphthalimid*, $C_{15}H_{11}O_2N$ (entsprechend Formel II.), B. aus 1 Mol. Phthalylchlorid mit 3 Mol. o-Toluidin in Ä. bei —10° neben

der symmetr. Verb. (wl. in Ä.); kanariengelbe Nadeln, F. 136—137°; ll. in Ä., A., Bzl., Chlf.; verwandelt sich beim Erhitzen mit HCl oder mit Alkali in die normale Verb. Die Substanz ist durchaus verschieden von dem früher von KUHARA und FUKUI erhaltenen a-o-Tolylphthalimid, deren Existenz jetzt unsicher geworden ist. — *2-o-Tolyl-3-methyl-3-oxyisoindolinon* (IV.), B. aus s- oder a-o-Tolylphthalimid (10 g) mit Mg (2 g) und Methyljodid (16 g) in absol. Ä. (30 g) und einer Spur J neben einem violetten Prod., dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist; farblose Krystallplatten, aus Ä., F. 161—162°; l. in Ä., A., Chlf. — *2-o-Tolyl-3-äthyl-3-oxyisoindolinon* (analog Formel IV.), B. ebenso mit Äthyljodid; farblose Krystallplatten, aus A., F. 169—171°; l. in Ä. und A. — *a-p-Tolylphthalimid* (analog Formel II.), B. wie oben aus p-Toluidin neben der s. Verb.; hellgelbe Nadeln, F. 109—110°; l. in Ä., A., Bzl., Aceton, Chlf. — *2-p-Tolyl-3-äthyl-3-oxyisoindolinon* (entsprechend Formel IV.), B. wie die o-Verb.; farblose, nadelförmige Krystalle, aus Ä., F. 177—178°; l. in Ä. und A.

*a-as-m-Xylylphthalimid* (analog Formel II.). B. aus as-m-Xylidin u. Phthalylchlorid bei —10° in Ä.; gelbe Nadeln, aus Ä., F. 142—143°; ll. in Aceton, Chlf., Bzl., Ä., A. Wird durch Mineralsäuren oder Alkali sehr leicht in farbloses s-m-Xylylphthalimid umgewandelt. — *Di-as-m-xylylphthalamid*, $C_6H_4[CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$, B. aus dem bei der Darst. der vorigen Verb. erhaltenen, in Ä. unl. Teil nach der Behandlung mit h. A. zur Befreiung von gleichzeitig entstandenem norm. oder s-as-m-Xylylphthalimid; seidenartige Nadeln, aus viel sd. A., F. 202 bis 203°; l. in Aceton, Chlf., Essigsäure, wl. in A., Bzl., unl. in Ä. Gibt beim Erhitzen mit $PCl_5$ ein Gemisch von norm. as-m-Xylylphthalimid und Di-as-m-xylylphthaldiimid. — *s-as-m-Xylylphthalimid*, $C_6H_4<(CO)_2>N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, B. aus as-m-Xylidin und Phthalylchlorid oder Phthalsäureanhydrid; Nadeln, aus A., F. 154°; wl. in Ä., PAe., ll. in A., Aceton, Bzl., Chlf., Essigsäure und $CS_2$. — *Di-as-m-xylylphthaldiimid* (III.), B. s. o.; gelbe Platten, aus A., F. 149—150°; l. in Ä., A., Bzl., Chlf. — *2-as-m-Xylyl-3-äthyl-3-oxyisoindolinon* (analog Formel IV.), B. aus a-as-m-Xylylphthalimid oder der symmetr. Verb. und Magnesiumäthyljodid; farblose Platten, aus Ä., F. 176—177°; l. in Ä. und A. — *2-as-m-Xylyl-3-methyl-3-oxyisoindolinon*, $C_{17}H_{17}O_2N$ (analog Formel IV.), l. in Ä. und A.; Krystalle, aus Ä., F. 161—162°; enthält, aus A. oder Methylalkohol umkrystallisiert, 1 Mol. Krystallalkohol, den es bei 80° verliert.

*Di-v-o-xylylphthalamid*, $C_6H_4[CONH \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$, B. aus v-o-Xylidin u. Phthalylchlorid; Nadeln, aus A., F. 192—193°; l. in h. Essigsäure und A., unl. in Ä. Daneben entsteht s- und wenig a-v-o-Xylylphthalimid. — *s-v-o-Xylylphthalimid*, $C_6H_4<(CO)_2>N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, B. auch aus v-o-Xylidin beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid; farblose Nadeln, aus A., F. 143—144°; l. in A., Bzl., wl. in Ä. — *Di-v-o-xylylphthaldiimid* (III.), B. aus Di-v-o-xylylphthalamid mit $PCl_5$; gelbe Platten, aus A., F. 123—124°. — *Di-p-xylylphthalamid*, $C_6H_4[CONH \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$, B. aus p-Xylidin und Phthalylchlorid in Ä. bei niedriger Temp. neben *s-* und *a-p-Xylylphthalimid;* letzteres bildet bernsteingelbe Nadeln, F. 179—181° und geht leicht in die s-Verb. über. Das Di-p-xylylphthalamid bildet seidenartige Nadeln, aus h. A., F. 209—210°; l. in h. A., Bzl., Chlf., unl. in Äther. Das s-Xylylphthalimid, $C_6H_4<(CO)_2>N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, das auch aus p-Xylidin und Phthalsäureanhydrid entsteht, bildet Nadeln, aus A., F. 147—148°; l. in A., Bzl., Chlf. — *Di-p-xylylphthaldiimid* (III.), B. aus Di-p-xylylphthalamid mit $PCl_5$; gelbe Platten, aus A., F. 133 bis 134°; l. in Ä., A., Bzl., Chlf.

*Di-p-pseudocumylphthalamid*, $C_6H_4[CONH \cdot C_6H_2(CH_3)_3]_2$, B. aus Pseudocumidin und Phthalylchlorid neben norm. und a-Pseudocumylphthalimid; seidenartige Nadeln, aus h. A., F. 210—212°; unl. in Ä., wl. in A., ll. in Chlf. — *Dipseudocumylphthaldiimid* (analog Formel III.), B. aus der vorhergehenden Verb. mit $PCl_5$ in trockenem

Chlf.; gelbe Platten, aus A., F. 136—137°; l. in Ä., A., Bzl., Chlf. — *α-Pseudocumylphthalimid* (analog Formel II.), gelbe Nadeln, aus Ä., F. 117—118°; l. in Ä., A., Bzl., Chlf. — *2-Pseudocumyl-3-äthyl-3-oxyisoindolinon* (analog Formel IV.), B. aus norm. oder α-Pseudocumylphthalimid mit Magnesiumäthyljodid; farblose Platten, F. 152—153°; l. in A. und Ä. (Mem. of the Coll. of Science and Engin. 2. 365—86. Kyoto. Imp. Univ.) BUSCH.

**E. Grischkewitsch-Trochimowski**, *Oxydation tertiärer Alkohole der Tolylallylreihe.* Die Oxydation der Alkohole wurde in wss. Suspension mit 4%ig. $KMnO_4$-Lsg. unter anfänglicher Kühlung vorgenommen. Aus den Oxydationsprodd. wurden durch Behandeln mit Ä. die Glycerine und Säuren gesondert extrahiert u. blieben nach Verdunsten des Äthers als dickflüssige Massen zurück. Die Oxysäuren konnten krystallinisch erhalten werden, die Glycerine nur in zwei Fällen. Methyl-p-tolylallylcarbinol gibt bei der Oxydation: *2-p-Tolylpentan-2,4,5-triol*, $CH_3 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, F. 101—103°; Nadeln aus Ä.-PAe., ll. in A., Ä., l. in W. und *β-p-Tolylmethyläthylenmilchsäure*, $CH_3C(OH)(C_6H_5 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 103 bis 106°, Nadeln aus Ä., die Säure liefert bei der trockenen Dest. *Methyl-p-tolyläthylen*, $C_{10}H_{12}$, $(CH_3C_6H_4)(CH_3)C : CH_2$, Kp.$_{748}$ 186—189, D.$^{23}_4$ 0,8936, $n_{23}$ = 1,52832; farblose, angenehm riechende Fl., addiert Brom.

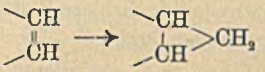
Äthyl-p-tolylallylcarbinol gibt bei der Oxydation: *3-p-Tolylhexan-3,5,6-triol*, $C_{13}H_{20}O_3$, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, F. 89—90,5°, farblose Nadeln, ll. in W., Ä., A., wl. in Lg. und *β-Äthyl-p-tolyläthylenmilchsäure*, $C_{12}H_{16}O_3$, F. 109—111°; l. in A., Ä., wl. in Lg., W. — $Ag \cdot C_{12}H_{15}O_3$. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2$. Die S. gibt bei der trockenen Dest. *Äthyl-p-tolyläthylen*, $C_{11}H_{14}$, $(C_2H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4) \cdot C : CH_2$, Kp.$_{750}$ 206—209°, D.$^{22,5}_4$ 0,8926, $n_{22,5}$ = 1,52735.

Propyl-p-tolylallylcarbinol oxydiert sich schwerer als die vorigen und gibt *4-p-Tolylheptan-4,6,7-triol*, $C_{14}H_{22}O_3$, dickflüssige M., u. *β-Propyl-p-tolyläthylenmilchsäure*, $C_{13}H_{18}O_3$, $(C_3H_7)(CH_3C_6H_4) \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, F. 99—101°, feine Nadeln aus Ä.-Lg. — $Na \cdot C_{13}H_{17}O_3$. — $Ba(C_{13}H_{17}O_3)_2$. — Die S. gibt bei der trockenen Dest. *Propyl-p-tolyläthylen*, $C_{12}H_{16}$, $(C_3H_7)(CH_3C_6H_4) \cdot C : CH_2$, Kp.$_{760}$ 221—224°.

Isopropyl-p-tolylcarbinol gibt bei der Oxydation: *2-Methyl-3-p-tolylhexan-3,5,6-triol*, $C_{14}H_{22}O_3$, $CH_3 \cdot C(CH_3) \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$, dickflüssige M., u. *β-Isopropyl-p-tolyläthylenmilchsäure*, $C_{13}H_{18}O_3$, F. 106—108°, feine Nadeln aus Ä.-Lg., l. in A., Ä., wl. in W. — $Na \cdot C_{13}H_{17}O_3$. — $K \cdot C_{13}H_{17}O_3$. — Bei der trockenen Dest. gibt die S. *Isopropyl-p-tolyläthylen*, $C_{12}H_{16}$, Kp. 210—212°, D.$^{27}_4$ 0,8838, $n_{27}$ = 1,52543, angenehm riechende Fl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 1543—52. 12/12. [Sept.] 1910. Kiew. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

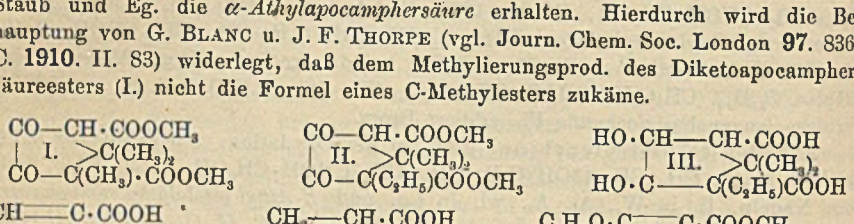
**A. Nastjukow** und **K. Maljarow**, *Über die Einwirkung von Formalin auf Naphthafraktionen. Entstehung flüssiger Kondensationsprodukte.* Die B. fester Prodd., sogenannter Formolite, bei der Einw. von Formalin u. $H_2SO_4$ auf Naphthafraktionen, untersuchte Vf. neuerdings bei Anwendung von weniger $H_2SO_4$. Zur Unters. kam eine Petroleumfraktion, Kp. 200—250°, D.$^{21,5}_{21,5}$ 0,8414, Formolitzahl 12. Nach Dest. über Na war der Kp. 284° konstant. — 1 Volumen (360 ccm) dieser Fraktion wurde mit 1 Volumen Formalin und $^3/_4$ Volumen konz. $H_2SO_4$ bei Zimmertemp. 18 Stdn. lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen; darauf wird in W. gegossen, mit $NH_3$ übersättigt und das Prod. bis 284° destilliert; der Rest, 11,7%, wurde unter vermindertem Druck fraktioniert: Kp.$_{200}$ 205—380°. Ausbeute 21,5 g. Die Formolitzahl dieser Fraktion war schon 94. Aus den Verss. geht hervor, daß zuerst durch Kondensation hochsiedende Prodd. (cyclische, ungesättigte Verbb.) entstehen, die dann die Formolitrk. geben. — Aus weiteren Verss. konnte in größerer Menge eine Fraktion, Kp.$_{50}$ 186—188°, mit einer Formolitzahl 105 erhalten werden. Das Mole-

kulargewicht war M = 211, berechnet für die *Verbindung* $C_{15}H_{28}$, M = 208; $D.^{21,5}_{21,5}$ 0,8498, $n^{23}$ = 1,4703. Über den Reaktionsmechanismus äußern sich Vff. dahin, daß in der Petroleumfraktion ein cyclischer, ungesättigter KW-stoff, $C_{14}H_{26}$, mit seiner Doppelbindung auf das Formaldehyd nach nebenstehendem Schema wirkt, wobei der Sauerstoff des Formaldehyds auf eine zweite Molekel oxydierend wirkt. — Das nebenbei entstehende feste Formolit nennen Vff. *lösliches Formolit*, F. 110—132°, gelbliches, amorphes Pulver, ll. in Bzl., Toluol, Nitrobenzol, Chlf., $CS_2$ etc. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 1596—1604. 22/12. 1910. Moskau.)



FRÖHLICH.

**G. Komppa** und **O. Routala**, *Über die Totalsynthese einer Äthylapocamphersäure.* Vf. hat durch Äthylierung des Diketoapocamphersäureesters und danach folgende Reduktion und Behandlung mit HJ die 2,2-Dimethyl-3-äthylcyclopenten-1,3-dicarbonsäure und aus dieser durch Addition von HBr und Reduktion mit Zn-Staub und Eg. die *α-Äthylapocamphersäure* erhalten. Hierdurch wird die Behauptung von G. BLANC u. J. F. THORPE (vgl. Journ. Chem. Soc. London **97**. 836; C. **1910**. II. 83) widerlegt, daß dem Methylierungsprod. des Diketoapocamphersäureesters (I.) nicht die Formel eines C-Methylesters zukäme.



Experimeteller Teil. *Diketoäthylapocamphersäuredimethylester* (II.) der nach KOMPPA (vgl. LIEBIGS Ann. **370**. 209; C. **1910**. I. 274) dargestellte Diketoapocamphersäuremethylester wurde in Methylalkohol mit Natriummethylatlsg. versetzt und mit $C_2H_5J$ 20 Stdn. gekocht. Nebenbei entsteht der neutrale Ester (VI.), der durch Sodalsg. sich von dem Körper II. trennen läßt. Wasserklare Rhomboeder aus Bzl.-Lg.; F. 69—70,5°; ll. in Bzl., Ä., A., wl. in Lg., unl. in W. Die wss.-alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine rotbraune Färbung. — *Dioxyäthylapocamphersäure* (III.). Man löst den Diketoester in Bicarbonat und reduziert mit 2,5%ig. Na-Amalgam 24 Stdn. unter Einleiten von $CO_2$. Durch Kochen mit Natronlauge wird der Dioxyester gelöst und durch HCl die Dioxysäure als hellgelbes Öl gefällt, das zu einer glasigen Masse erstarrt. — *Dehydroäthylapocamphersäure* (IV.). Man kocht die Dioxysäure mit HJ (D. 1,7) und rotem P 30 Stdn., löst in NaOH und läßt die Lsg. mit Na-Amalgam stehen (vgl. LIEBIGS Ann. **370**. 224; C. **1910**. I. 274) die S. bildet kleine Nadeln, F. 190—191°. — *α-Äthylapocamphersäure* (V.). Durch Erhitzen der Dehydrosäure mit HBr-Eg. 12 Stdn. 125° im Einschmelzrohr u. Reduktion des Rk.-Prod. mit Zn-Staub und Eg. (vgl. LIEBIGS Ann. **370**. 226; C. **1910**. I. 274) erhält man ein öliges Gemisch der beiden stereoisomeren Formen der Äthylapocamphersäure, die durch Behandeln mit Acetylchlorid und Sodalsg. sich trennen lassen. Das *Anhydrid der cis-Äthylapocamphersäure* in Bzl. gelöst und mit PAe. gefällt, bildet zusammengewachsene, flache Prismen, F. 93° (korr.), die freie *cis-Äthylapocamphersäure*, kleine Prismen, F. 183,5—184°. Die in Soda l. *trans-Äthylapocamphersäure* wurde nur in öligem Zustande erhalten. — *Äthoxy-5-keto-4-dehydroäthyl-3-apocamphersäuremethylester* (VI.). Das beim Äthylieren des Diketomethylesters entstandene in Soda unl. bräunliche Öl wurde unter Durchleiten von $CO_2$ fraktioniert. Kp.$_9$ 166—167°. Gelbliches Öl, das mit $FeCl_3$ keine Rk. gibt. $D.^{17,5}_{17,5}$ 1,1270; $n_D^{17,5}$ = 1,48990 (vgl. das entsprechende Methylderivat, LIEBIGS Ann. **370**. 230; C. **1910**. I. 274) der Körper ist sehr schwer verbrennlich und gab erst im

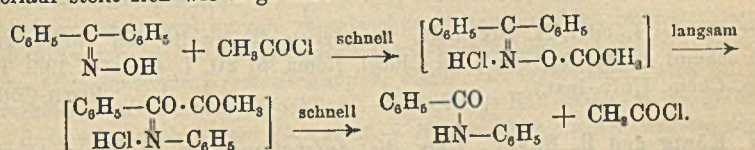
Bleichromatasbestrohr (vgl. WARREN, Chem. News **71**. 143; C. **95**. I. 855) befriedigende Resultate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 858—63. 8/4. [24/3.] Helsingfors. Lab. d. Techn. Hochschule.) ALEFELD.

**Gust. Komppa**, *Beitrag zur Kenntnis der Oxydation des Camphens.* Die bei der Darst. von Apocamphersäure durch Oxydation von Camphen mit $HNO_3$ (vgl. LIEBIGS Ann. **366**. 71; C. **1909**. II. 214) erhaltene in W. leichter l. nichtanhydrisierbare S., die Vf. für *trans-Apocamphersäure* hielt, erwies sich als *Ketopinsäure*, $C_{10}H_{14}O_3$ (verbrannt im Bleichromatasbestrohr im O-Strom), F. 233—234,5°. Die S. gab mit der von R. MAY dargestellten S. (BREDT, MAY, Chem.-Ztg. **34**. 65; C. **1910**. I. 741) kein Sinken des F.

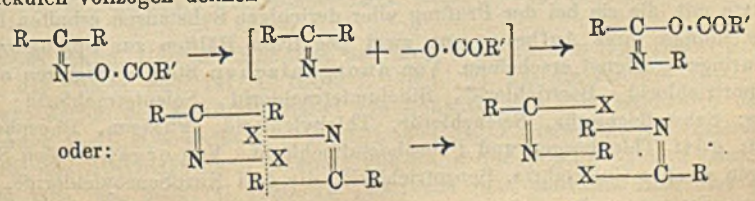
Hierdurch ist die B. eines der wichtigsten Übergangsstadien von Camphen zur Apocamphersäure bewiesen, dessen Präexistenz SEMMLER (vgl. Ätherische Öle, Bd. II, 116) angenommen hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 863—65. 8/4. [27/3.] Helsingfors. Lab. d. Techn. Hochschule.) ALEFELD.

**H. Kimura**, *Über das Öl von Thea Sasanqua.* (Vorläufige Mitteilung.) Das aus den Blättern durch Dest. mit Wasserdampf gewonnene braune oder durch Oxydation violette Öl besitzt angenehmen, süßlichen Geruch; $D.^{21}$ 1,061; optisch-inaktiv. Die Ausbeute an Öl schwankt zwischen 0,4—1,0%. Die Schwankung ist durch den Zeitraum zwischen Einsammlung und Verarbeiten bedingt. In alten Blättern, die wenig Öl liefern, ist das Öl in den Palisadenzellen zerstreut. Das Sasauquaöl enthält ca. 97% *Eugenol*, ferner geringe Mengen einer keton- oder aldehydartigen Substanz u. einem wohlriechenden Ester, der sich in eine unangenehm riechende S. und einen nach Rosenöl riechenden Alkohol, Kp. 230°, spalten läßt. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **21**. 209—12. [3/1.] Berlin. Pharm. Inst.) ALEFELD.

**Mitsuru Kuhara** und **Yoshinori Todo**, *Über die Beckmannsche Umlagerung.* Es wurde der *Einfluß von Acetylchlorid, Monochloracetylchlorid und Benzolsulfonylchlorid auf Diphenylketoxim* untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Wirkungskraft der Säurechloride der Stärke der entsprechenden SS. entspricht. Nach 10 Minuten sind in $^1/_2$ molarer Chlf.-Lsg. mit Acetylchlorid 0% Benzanilid, mit Monochloracetanilid 61%, mit Benzolsulfochlorid 93,2%; die Dissoziationskonstanten der SS. sind entsprechend 0,000 018, 0,001 550, unmeßbar groß. Die Berechnung ergibt, daß es sich bei der Umlagerung um eine monomolekulare Rk. handelt. Dasselbe wird für die *Umlagerung von Acetyldiphenylketoxim durch HCl* nachgewiesen. Der Reaktionsverlauf stellt sich wie folgt dar:



Die eigentliche Umlagerung kann man sich innerhalb eines oder zwischen 2 Molekülen vollzogen denken:



Eine solche Beweglichkeit des Säurerestes stände in naher Beziehung zu der Stärke seines negativen Charakters. Je negativer er ist, um so lockerer ist er an N gebunden. Ähnlich erklärt sich auch die Beschleunigung der Umlagerung bei den Acetyloximen durch Zusatz von HCl damit, daß infolge der Inanspruchnahme des N durch HCl die Bindung des Acetylrestes gelockert wird. Für diese Erklärung spricht auch die Tatsache, daß bei verschiedenen Mengen HCl u. Acetyldiphenylketoxim stets so viel Benzanilid gebildet wurde als dem in der geringeren Menge vorhandenen Stoff entspricht. Eine letzte Stütze für die oben skizzierte Auffassung der BECKMANNschen Umlagerung ist aber darin zu sehen, daß es KODAMA gelungen ist, beim Behandeln von *Benzimidochlorid*, $C_6H_5—CCl{=}N—C_6H_5$, mit Silberacetat ein *dickes, gelbes, unbeständiges Öl* zu erhalten, das der nebenstehenden Formel entsprechen muß. Beim Durchleiten von trockener HCl durch seine Chlf.-Lsg. fällt sein *Hydrochlorid* als gelbes Pulver aus, mit einem Überschuß der S. aber entsteht *Acetylbenzanilid* und andere Verbb. durch molekulare Umlagerung. Wird das Hydrochlorid in Chlf.-Lsg. auf 60° im geschlossenen Rohre erhitzt, so liefert es *Benzanilid*, wie es der letzten Phase des oben angenommenen Reaktionsverlaufs entspricht. (Mem. of the Coll. of Science and Engin. Kyoto Imp. Univ. **2.** 387—96. [Sept. 1910.].) LEIMBACH.

$$C_6H_5—\underset{\underset{N—C_6H_5}{\|}}{C}—O\cdot COCH_3$$

**G. Plancher** und **U. Colacicchi**, *Über eine neue Oxydation des α-Methylindols.* CARLO ERBA in Mailand bringt äth. $H_2O_2$-Lsgg. verschiedener Konzentrationen in den Handel. Eine derartige 15%ige Lsg. hält sich in einem Glase, das nicht leicht Alkali abgibt, im Dunkeln kühl aufbewahrt, längere Zeit. *Methylketol* (4 g) ergab mit dieser äth. 15%ig. $H_2O_2$-Lsg. (20 ccm) eine *Verb.* $C_{18}H_{16}ON_2$, Krystalle (aus absol. A.), F. 209—210°, swl. in absol. A., fast unl. in den meisten organischen Solvenzien; Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Naphthalin im Mittel 271. Gibt, mit Eg. gekocht, eine Rotfärbung; l. in konz. $H_2SO_4$ mit Blaufärbung; die so erhaltene Lsg. wird, verd. mit W., grün unter Abscheidung grüner Flocken. Liefert (10 g) in rauchender HCl (100 ccm) mit 50 g Sn am Rückflußkühler auf dem Wasserbade *Dihydromethylketol*, $Kp._{766}$ 224—226°, identifiziert durch sein Benzoylderivat, F. 91 bis 92° (vgl. BAMBERGER und STEMITZKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26.** 1303). Mit CAROscher S. (100 ccm) liefert das Methylketol (5 g) ebenfalls die Verb., F. 209°,




der die Formel I. oder II. zukommt, von denen die zweite den Vorzug zu verdienen scheint. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20.** I. 453—57. 19/3. Parma. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

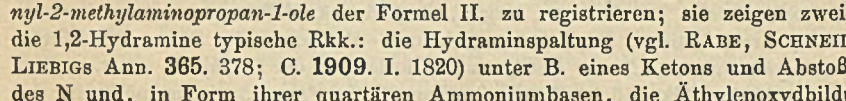
**W. König** und **R. Bayer**, *Über die Aufspaltung des Pyridins.* (*Vorläufige Mitteilung.*) Im Hinblick auf die kürzlich veröffentlichte Arbeit von REITZENSTEIN und BREUNING (S. 819) über den gleichen Gegenstand teilen die Vff. die bisherigen Resultate mit, die sie bei der Prüfung aller derjenigen Substanzen erhalten haben, welche infolge ihres Aufbaues aus zwei negativen Hälften zur Sprengung des Pyridinringes geeignet erscheinen. Von anorganischen Stoffen reagieren nicht: Phosphortrichlorid, Bortrichlorid, Siliciumtetrachlorid, Selentetrachlorid; sehr wenig: Schwefelchlorür, Selenchlorür, Thionylchlorid, Phosgen, Phosphoroxychlorid; gut: Thiophosgen und Phosphorsulfochlorid. Von organischen Stoffen reagieren nicht: Chlorpikrin, Benzotrichlorid, die drei Nitrobenzoylchloride, Zimt-

säurechlorid, Oxalylchlorid, Äthoxalylchlorid, Limonen- und Pinennitrosochlorid, Trans-$\alpha,\beta$-dibromzimtsäure, Phenylmethylchlorpyrazol, Isatinchlorid, Dichlor- und Dibrom-$\alpha$- u. -$\beta$-naphthochinon, Chinondichlordiimid, Succinimidbromid, Phthalylchlorid, 4-Nitrochlorbenzol, 4-Nitrofluorbenzol, 4-Nitrochlornaphthalin, Trichlormethylsulfonchlorid, Fluoresceinchlorid; sehr wenig: Mucochlor- und Mucobromsäure, Di-, Tri- u. Tetrachlorchinon, Chloracetessigester, $\alpha$-Chlorcrotonsäure, Chlorfumarester, Syn-$\alpha,\beta$-dibromzimtsäure, Bromacetylen, Chlorglyoxim und Perchlormethylmercaptan; gut: die meisten Aryljodidchloride und Chlorthioameisensäureester, 2,4-Dinitrofluorbenzol, 3,5,4-Dinitrochlorbenzoesäure und deren Methylester, 2,4-dinitrochlorbenzol-6-sulfosaures und 2,6-dinitrochlorbenzol-4-sulfosaures Kalium, 2,4-Dinitro-5-methyl-1-chlorbenzol, 2,6-Dinitro-4-methyl-1-chlorbenzol, 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin und Dibromfuroxan. Außerdem reagieren Isocyanphenylchlorid, die n-Halogenoxazole, -thiazole und -imidazole, die Derivate des $\alpha$-Chlorchinolins, sowie Dichlor- und Dibromindenon und deren Derivate. Sie liefern mit Pyridin wohlcharakterisierte, gut krystallisierende Additionsprodd., die sie mit Aminen glatt in normaler Weise zu Pyridinfarbstoffen umsetzen. Das gegen Oxydationsmittel auffallend beständige Pyridin läßt sich also durch eine große Anzahl von Reagenzien leicht aufspalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 325—28. 22/3. [16/3.] Dresden.) POSNER.

**Th. Sv. Thomsen**, *Über Doppelsalze von Antimonpentachlorid mit einigen Alkaloidchlorhydraten.* Die Unterss. zeigen, daß die sämtlichen geprüften Alkaloide mit $SbCl_5$ krystallisierte Doppelsalze geben. — Entgegen der Erwartung findet nicht Abspaltung von Cl aus $SbCl_5$ und Chlorierung der Alkaloide statt. — Zur Darst. wurde das Alkaloid in Weingeist (von 90 Vol.-% gel.), wenn nötig in der Wärme, z. B. bei Morphin; zu dieser Lsg. wurde 40%ige HCl, dann eine Lsg. von $SbCl_5$ in 40%ig. HCl zugesetzt. — *Chininchlorhydrat-Antimonpentachlorid*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot SbCl_5$; schweres, schwefelgelbes Krystallpulver. — *Chinidinchlorhydrat-Antimonpentachlorid*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot SbCl_5$; krystallinisches, gelbes Pulver von mikrosk. dreiseitigen Prismen. — *Cinchoninchlorhydrat-Antimonpentachlorid*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2HCl \cdot SbCl_5 \cdot 2H_2O$; hellgelbes Krystallpulver von mkr. prismatischen Säulen. — *Cinchonidinchlorhydrat-Antimonpentachlorid*, $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot 2HCl \cdot SbCl_5 \cdot H_2O$; lichtgelbe, mkr. rechteckige Tafeln. — *Morphinchlorhydrat-Antimonpentachlorid*, $2C_{17}H_{19}O_3N \cdot 2HCl \cdot SbCl_5 \cdot 4H_2O$; hellbraune, große Krystalle von gezackten Tafeln; ll. in HCl-haltigem Weingeist. — *Kodeinchlorhydrat-Antimonpentachlorid*, $2C_{18}H_{21}O_3N \cdot 2HCl \cdot SbCl_5$; rotbraune, unregelmäßige Tafeln u. Mk. — *Strychninchlorhydrat-Antimonpentachlorid*, $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl \cdot SbCl_5$; schwere, rote Krystalle von rhombischen Tafeln und kurzen, rhombischen Prismen u. Mk., bisweilen mit abgestumpften Kanten. — *Cocainchlorhydrat-Antimonpentachlorid*, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HCl \cdot SbCl_5$; farblose, atlasglänzende Krystallschuppen, dünne, unregelmäßige Tafeln u. Mk. — *Kaffeinchlorhydrat-Antimonpentachlorid*, $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot HCl \cdot SbCl_5 \cdot H_2O$; gelbe Krystalle; ll. in salzsäurehaltigem Weingeist. — *Nicotinchlorhydrat-Antimonpentachlorid*, $2(C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl) \cdot 3SbCl_5 \cdot 3H_2O$; schwach rosenrote Nadeln; cylindrische Säulen u. Mk.; ll. in salzsäurehaltigem Weingeist. (Oversigt over det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger **1911**. Nr. 1. 41—55; Sep. v. Vf.) BLOCH.

**Paul Rabe**, *Über das Ephedrin und das Pseudoephedrin* (vgl. ERNST SCHMIDT, Arch. der Pharm. **247**. 141; C. **1909**. I. 1705). Vf. hat die Verbb. $C_9H_{10}O$, welche bei dem Zerfall der Ammoniumbasen von Ephedrin und Pseudoephedrin nach der Gleichung $C_{12}H_{21}O_2N = H_2O + N(CH_3)_3 + C_9H_{10}O$ entstehen, als optisch-aktive Formen des Äthylenoxyds I. erkannt, das RABE und HALLENSLEBEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2622; C. **1910**. II. 1704) aus der quartären Base des Phenyl-

methyloxäthylamins erhalten haben. Das aus Ephedrin über die Ammoniumbase hinweg bereitete *1-Phenyl-2-methyläthylenoxyd* (I.) sd. unscharf bei 201—207° (F. g. i. D.); $[\alpha]_D^{16} = +65{,}84$ (c = 2,954). Beim Erhitzen des Oxyds mit wss. Methylamin im Überschuß in A. in der Wasserbadkanone wird Methylamin angelagert. Dem isolierten Hydrochlorid von der Zus. $C_9H_{10}O + NH_2 \cdot CH_3 + HCl$ liegt ein Gemisch von einfach methylierten 1,2-Hydraminen zugrunde; denn die Anlagerung von Methylamin kann zu strukturisomeren Basen der Formel II. und III. führen; dazu tritt noch die Möglichkeit stereochemischer Umlagerungen; das Hydrochlorid besitzt keinen scharfen F. (148—149°, Rest bei 165°) und zeigte $[\alpha]_D^{19} = +24{,}2°$ (c = 3,1395). Über die Anlagerung von Methylaminen an Äthylenoxyde vgl. auch Diss. HALLENSLEBEN, Jena 1911. Entsprechende Verss., ausgehend vom *1-Phenyl-2-aminopropan-1-ol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$, vom F. 103° sind von HUNNIUS begonnen worden.



Die von E. SCHMIDT beschriebene Verwandlung der Ephedrine in Phenyläthylketon tritt nach Vorstehendem in Analogie zur Umlagerung des Chinins in Chinicin, wie des Narkotins in Nornarcein (vgl. RABE, MC MILLAN, S. 564) u. beweist, daß das alkoholische Hydroxyl der Ephedrine in Nachbarstellung zum Phenyl steht. — Demnach sind Ephedrin und Pseudoephedrin als optisch-isomere *1-Phenyl-2-methylaminopropan-1-ole* der Formel II. zu registrieren; sie zeigen zwei für die 1,2-Hydramine typische Rkk.: die Hydraminspaltung (vgl. RABE, SCHNEIDER, LIEBIGS Ann. **365**. 378; C. **1909**. I. 1820) unter B. eines Ketons und Abstoßung des N und, in Form ihrer quartären Ammoniumbasen, die Äthylenoxydbildung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 824—27. 8/4. [13/3.] Jena. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

**T. Brailsford Robertson**, *Studien zur Elektrochemie der Proteine. IV. Die Dissoziation der Lösungen von Erdalkaliglobulinaten.* (Vgl. S. 494.) Nach früheren Unterss. des Vfs. gehorchen die Lsgg. sowohl der „basischen" Alkali-, als auch der „basischen" Erdalkalicaseinate dem OSTWALDschen Verdünnungsgesetze für binäre Elektrolyte. Ganz entsprechend folgen auch die Serumglobulinate der Alkalien und Erdalkalien, deren Lsgg. sich gegen Phenolphthalein neutral verhalten, dem OSTWALDschen Verdünnungsgesetze für binäre Elektrolyte. Ebenso wie die Caseinate zerfallen auch die Globulinate in zwei Ionen, deren Geschwindigkeiten $v_1$ u. $v_2$ sind. Das Metall ist in dem einen dieser Ionen in nicht dissoziierbarer Form enthalten. Ist $\varrho$ die Zahl der äquivalenten Grammoleküle Globulinat, die einem Grammolekül Base entsprechen, so ist $\varrho(v_1 + v_2)$ für die Alkaliglobulinate zweimal so groß als für die Erdalkaliglobulinate. Es ist wahrscheinlich, daß jedes Globulinatmolekül bei Neutralität gegen Phenolphthalein zwei Atome Base enthält. Ein Erdalkaliglobulinat besteht ferner aus zwei zusammengeketteten Globulinen. Das so gebildete Molekül dissoziiert in Lsg. in zwei vierwertige Proteinionen, von denen das eine das Metall in nicht dissoziierbarer Form enthält. Ist ein Alkali mit der größten Globulinmenge verbunden, die es lösen kann, so neutralisiert das Globulin nur die Hälfte des Alkalis, welches es bei Neutralität gegen Phenolphthalein neutralisiert. In solchen Lsgg. enthält das Globulinatmolekül daher wahrscheinlich nur ein Atom Base. (Journ. of Physical Chem. **15**. 166—77. Februar. RUDOLF SPRECKELS Physiol. Lab. Univ. of California.) MEYER.

**T. Brailsford Robertson**, *Studien zur Elektrochemie der Proteine. V. Das elektrochemische Äquivalent des Caseins und seine Beziehung zum Verbindungs- und Molekulargewicht des Caseins.* Läßt man durch eine gegen Phenolphthalein neutrale

Kaliumcaseinatlsg. einen Strom von ungefähr 1 Milliampère gehen, so wird an beiden Elektroden Gas entwickelt. Außerdem überzieht sich die Anode mit einem festen, weißen, schwammigen Nd., dessen Zellenstruktur von den $O_2$-Blasen herrührt, und der aus alkalifreiem Casein besteht. Das elektrochemische Äquivalent des Caseins ist 0,0242 ± 0,0019 g pro Coulomb. Das Caseinanion wandert während der Elektrolyse zur Anode, reagiert hier mit $H_2O$ unter Freiwerden von $O_2$ und freiem Casein. Die Summe der Valenzen eines Caseinanions ist 4 oder ein Multiplum von 4. Auflsgg. von Casein in $Ca(OH)_2$-Lsgg. gehorchen dem Gesetze: $\lambda \cdot 10^5 = \alpha \cdot b_1 - \frac{\beta}{c} b_1^2 - \gamma \cdot c$, wo $\lambda$ die Verminderung der Leitfähigkeit der $Ca(OH)_2$-Lsg. durch das Casein ist, $b_1$ die äquivalent-molekulare Konzentration des $Ca(OH)_2$, in welcher das Casein aufgelöst, $c$ der Prozentgehalt an hinzugefügtem Casein ist, und $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ Konstanten sind. Zum Schluß diskutiert Vf. die verschiedenen möglichen Weisen der B. und Dissoziation der Caseinsalze. (Journ. of Physical Chem. 15. 178—96. Februar. RUDOLF SPRECKELS Physiol. Lab. Univ. of California.)
MEYER.

## Physiologische Chemie.

**K. Smolenski**, *Über eine gepaarte Glucuronsäure aus der Zuckerrübe.* Vorläufige Mitteilung. Bei Unters. der Ndd., welche sich in den Zuckerfabriken bei der Vorwärmung des Diffusionsrohsaftes bis zu 75—85° ausscheiden, konnte Vf. eine Substanz isolieren, welche die Farbenreaktionen der Rübenharzsäure (vgl. ANDRLÍK und VOTOČEK, Neue Zeit. für Rübenzuckerindustrie **40.** 39; C. **98.** I. 621), als deren Muttersubstanz sie aufzufassen ist, gibt. Die Substanz wurde auch direkt aus dem Rübensaft isoliert. Bei der Hydrolyse mit SS. oder Alkalien wird die Substanz unter B. von Rübenharzsäure zers. Das bei der Hydrolyse mit SS. in wss. Lsg. erhaltene Filtrat von der Harzsäure gibt Pentosenreaktionen und die TOLLENSsche Rk. mit Naphthoresorcin auf Glucuronsäure. Auch das Verhältnis der bei der Furfurolbest. erhaltenen Phloroglucidmenge zu der aus dem reduzierten Cu berechneten Zuckermenge läßt auf Glucuronsäure schließen. Die isolierte Substanz ist daher als *Glucuronid der Rübenharzsäure* aufzufassen und besitzt die Formel $C_{28}H_{44}O_8$. Sie ist die erste gepaarte Glucuronsäure, die direkt aus einem pflanzlichen Objekt dargestellt wurde. — Zu ihrer Darst. werden die Ndd. mit absol. A. extrahiert, mit W. gewaschen und mit HCl erwärmt (zur Zers. des Mg-Salzes, als welches sich die Substanz im Nd. befindet), dann mit W. gewaschen und getrocknet. Daraus wird die Substanz mit absol. A. ausgezogen und aus absol. A. umkrystallisiert. Ausbeute bis 10% des Rohmaterials. F. 214—216° (unkorr., bei raschem Erhitzen); ll. in A., Aceton, Eg., unl. in W. und Ä. $[\alpha]_D$ = +21,0 bis 24,9° (in 2%ig. alkoh. Lsg.). Die Alkalisalze sind in W. ll., die Ca-, Ba-, Zn- und Pb-Salze in W. unl. (Ztschr. f. physiol. Ch. **71.** 266—69. 3/4. [4/3.] St. Petersburg. Nahrungsmittellab. des Technol. Inst.) KEMPE.

**Nicolaus Iwanow**, *Die Wirkung der nützlichen und schädlichen Stimulatoren auf die Atmung der lebenden und abgetöteten Pflanzen.* Die Verss. des Vfs. zeigen, daß Phosphate (nützliche Stimulatoren) auf die Atmung lebender Pflanzen beinahe gar keinen Einfluß ausüben; sie steigern aber beträchtlich die Atmung abgetöteter Pflanzen. Andererseits beeinflussen Gifte (schädliche Stimulatoren), welche die Atmung lebender Pflanzen manchmal stark stimulieren, die Atmung der abgetöteten Pflanzen entweder gar nicht oder hemmen diese sehr stark. (Über Einzelheiten vgl. Original.) (Biochem. Ztschr. **32.** 74—96. 6/4. [4/3.] St. Petersburg. Pflanzenphysiol. Inst. d. Univ.) RONA.

**G. Ciamician** und **C. Ravenna**, *Über das Verhalten von Benzylalkohol in den Pflanzen.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18.** I. 419; C. **1909.** II. 138.) Nach früheren Verss. verhielt sich Benzylalkol wie Saligenin. Ein Vers. im Kleinen mit Mais ergab, daß der mit Glucose eingeführte Benzylalkohol zum Teil unverändert blieb; denn bei der Oxydation des Extrakts der inokulierten Pflanzen mit BECKMANNschem Gemisch wurde nur Benzoesäure erhalten. Ebenso wurde Benzoesäure erhalten, als der offenbar gebundene Benzylalkohol durch Behandlung mit Emulsin in Freiheit gesetzt war. Auch Verss. im Großen unter Mitwirkung der Firma CARLO ERBA in Mailand zeigten, daß die Pflanzen (73 kg Gew.) etwa 12 g Benzylalkohol in glucosidartiger Bindung enthielten. Eine Isolierung des Benzylglucosids gelang nicht; durch synthetische Darst. dieses Glucosids nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26.** 2400; **43.** 2522; C. **1910.** II. 1456) überzeugten sich Vff. von der Leichtlöslichkeit dieser Verb. in W. und A. und von ihrer schweren Krystallisierbarkeit. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **20.** I. 392—94. 19/3.)
ROTH-Cöthen.

**Otto Rosenheim**, *Notiz zur Frage der Quadriurate.* Mit Beziehung auf die Arbeit von KOHLER (vgl. S. 669) weist Vf. darauf hin, daß schon TUNNICLIFFE und ROSENHEIM (Lancet, 16. Juni **1900**; C. **1900.** II. 626) zu denselben Resultaten über die Konstitution der Quadriurate gekommen sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. **71.** 272. 3/4. [3/3.] London. Physiol. Lab. von King's College.) KEMPE.

**W. Madelung**, *Über die Beziehungen der Hämoglobinderivate und Peroxydasen zu anorganischen Katalysatoren.* Die Verss. des Vfs. sollten zur Klärung der Frage dienen, welchen Ursachen es zuzuschreiben ist, daß eine Fe-Verb., wie das Hämoglobin, sich bei Aktivierung von Peroxyden anders verhält als gewöhnliche Fe-Salze. Zu dieser Unters. benutzte Vf. die *Benzidinreaktion* (vgl. S. 1215), indem er den durch Oxydationsmittel in Ggw. von Mineralsalzen aus einer Lsg. von Benzidin abgeschiedenen Farbstoff, von ihm kurz Benzidinblau genannt, mit HCl zersetzte und jodometrisch bestimmte. Diese Methode ist für eine *Wertbestimmung von Oxydationsfermenten* deshalb sehr vorteilhaft, weil man bei ihr in neutraler Rk. arbeiten kann, und das als Maß für die Wirksamkeit dienende Prod., ohne selber den weiteren Verlauf der Rk. zu beeinflussen, seinerseits der weiteren Einw. oxydierender Agenzien entzogen wird.

Über die *Oxydations- und Aktivierungsfähigkeit der Eisensalze* stellte Vf. Verss. mit den Salzen des 2- und 3-wertigen Fe und Benzidinlsg. für sich und in Kombination mit $H_2O_2$ an. Oxydiert man in wss. Lsg. Benzidin durch bestimmte Mengen eines Salzes des 3-wertigen Fe, so entspricht die gebildete Menge Benzidinblau auch nicht annähernd der Menge des Fe-Salzes. Läßt man die verd. Lsg. eines 3-wertigen Fe-Salzes einige Zeit stehen, so besitzt sie gar keine oxydierenden Eigenschaften mehr, ebensowenig wenn man sie mit einem Salz einer organischen S. versetzt. Solange die Lsg. des Ferrisalzes für sich oxydierende Eigenschaften besitzt, wird ihre Oxydationsfähigkeit durch Zusatz von $H_2O_2$ enorm verstärkt, so daß die Oxydation des Benzidins über die Stufe des Benzidinblaus hinausgeht, und braunrote, vielleicht dem Dichlorimid entsprechende Prodd. entstehen. Wenn man indessen der Lsg. des Ferrisalzes durch Zusatz von Natriumacetat die Oxydationsfähigkeit nimmt, so bleibt ein Zusatz von $H_2O_2$ ohne jeden Einfluß.

Bei der quantitativen Best. der Aktivierungsfähigkeit der Ferrosalze auf $H_2O_2$ erhält man mit der Benzidinmethode gute Resultate, wenn man mit einem reichlichen Überschuß von Benzidin und nicht zu großen Mengen $H_2O_2$ arbeitet. Der Nd., der sich in einer mit Ferrosalz versetzten wss. Benzidinlsg. auf Zusatz von $H_2O_2$ bildet, enthält neben dem gebildeten Benzidinblau das gesamte Fe. Titriert man das von dem Nd. auf Zusatz von HCl u. KJ in Freiheit gesetzte

Jod, so zeigt sich, daß sofort eine der molekularen Menge des angewandten Ferrosalzes entsprechende Menge Jod frei wird. Nach einiger Zeit scheidet sich noch annähernd die gleiche Menge Jod ab. Die zuerst abgeschiedene Menge Jod ist auf das Benzidinblau, die später abgeschiedene auf das gebildete Ferrisalz zu beziehen. Dieser Befund scheint am besten so zu erklären zu sein, daß sich ein Molekül $H_2O_2$ primär an ein Molekül des Ferrosalzes anlagert (vgl. BODE, Ztschr. f. physik. Ch. **37**. 257; C. **1901**. II. 85). Solche Additionsverbb. liegen vielleicht in den von PELLINI und MENEGHINI (Ztschr. f. anorg. Ch. **62**. 203; C. **1909**. I. 1967) dargestellten Prodd. vor. Die Additionsverb. zerfällt, indem sich in Ggw. von Benzidin unter Abgabe je eines Atoms Cl Benzidinblau bildet:

$$2FeCl_2 \cdot H_2O_2 + C_{12}H_{12}N_2 = 2Fe(OH)_2Cl + C_{12}H_{12}N_2Cl_2.$$

Das sich nach diesem Schema bildende basische Ferrisalz kann noch weiter hydrolytisch zerfallen und schaltet für eine weitere Aktivierung von $H_2O_2$ aus. Ähnlich sind die Verss. von MANCHOT u. WILHELMS (Ber. Dtsch. Chem Ges. **34**. 2479; C. **1901**. II. 909) zu erklären.

Daß die Oxydation oxydierbarer Stoffe in Ggw. des Systemes Ferrosalz-$H_2O_2$ als einfache induzierte Reaktion in neutraler Lösung, als katalytische aber in saurer Lösung verläuft, erklärt sich folgendermaßen. In neutraler Lsg. scheidet das Fe mit dem Übergang zur Dreiwertigkeit als basisches Salz oder Hydroxyd aus der Rk. aus. In saurer Lsg. wird sich dagegen immer eine gewisse Menge nichthydrolysierten Ferrisalzes bilden, das ja auch als solches oxydierende Eigenschaften hat. Da es durch seine oxydierende Tätigkeit die Zweiwertigkeit zurück erlangt, kann eine weitere Menge $H_2O_2$ in Aktion treten. Der Tatsache, daß schon äußerst geringe Mengen S. die Aktivierung des $H_2O_2$ durch Ferrosalze enorm beeinträchtigen, läßt sich folgende Deutung geben, wenn man das erste Einwirkungsprod. des $H_2O_2$ auf Ferrosalz als Molekularverb. im WERNERschen Sinne auffaßt. Bei Ggw. von S. ist dann das Vorhandensein einer Komplexverb. des Ferrosalzes mit der S. in der Lsg. anzunehmen. Das $H_2O_2$ muß sich also entsprechend der anwesenden Menge und der Affinität mit der S. in das disponible Ferrosalz teilen.

Ähnliche Anschauungen entwickelt Vf. über die *Oxydationskatalyse durch Kupfersalze*. Die Cuprisalze unterscheiden sich aber von den Fe-Salzen dadurch, daß sie keinen hydrolytischen Zerfall erleiden, der zur B. nicht mehr oxydierender Prodd. führt. Daher verläuft die Aktivierung von $H_2O_2$ durch Cu-Salze auch in neutraler Lsg. katalytisch. Cuprisalze wirken schon für sich auf Benzidin unter B. von Benzidinblau. Die Rk. ist aber sehr von der Natur der in Lsg. befindlichen Anionen abhängig. Während durch Kupfernitrat allein auch nach längerer Zeit keine B. von Benzidinblau eintritt, wird nach Zugabe eines Chlorids etwa binnen einer Minute eine erhebliche Menge gebildet. Auf Zusatz eines Jodids, Cyanids oder Rhodanids fällt fast momentan die Gesamtmenge des sich bildenden Benzidinblaus aus. Wenn man zu einer salzhaltigen Lsg. von überschüssigem Benzidin u. $H_2O_2$ eine abgemessene Menge Cu-Salz gibt, so vermehrt sich dauernd die Menge des ausgeschiedenen Benzidinblaus. So fand Vf. z. B. nach 1-stdg. Einw. die 65-fach molekulare Menge des angewandten Kupferbromids an Benzidinblau. Diese Katalyse wird durch sehr kleine Mengen von S. enorm behindert. — Da die Mangansalze in den künstlichen Oxydasen und in der Laccase nur in schwach alkal. Lsg. wirksam sind, alkal. Rk. aber B. von Benzidinblau ausschließt, so kann man mit Sicherheit sagen, daß, wenn eine Oxydase oder Peroxydase B. von Benzidinblau verursacht, dies jedenfalls nicht durch einen etwa vorhandenen Gehalt an Mn erklärt werden kann.

Die *Aktivierung des $H_2O_2$ durch Blut oder Peroxydasen* untersuchte Vf. eben-

falls mittels der Benzidinblaurk. Wenn man zu einer wss. Lsg. von Benzidin $H_2O_2$ und etwas Blutlsg. oder Peroxydase, z. B. Malzextrakt, gibt, so kann man unter Voraussetzung vollständigen Fehlens von S. oder Salz auch nach längerer Zeit keine Spur von Blaufärbung beobachten. Wenn man jetzt zu der Lsg. eine Spur S. hinzufügt, so tritt, je nach der Menge der zugesetzten Peroxydase, die Blaufärbung mit größerer oder geringerer Intensität auf und blaßt nach Erreichung eines Maximums wieder ab. Die nötige Menge S. ist nur gering; Einleiten von $CO_2$ genügt schon. Größere Mengen S., besonders Mineralsäure, verhindern die Rk. Bei Ggw. von Salzen scheidet sich das Benzidinblau in mkr. Nädelchen aus. Die jodometrische Best. des Nd. ergab, daß bei hinreichendem Überschuß von Benzidin und $H_2O_2$ die in gleichen Zeiten gebildeten Mengen Benzidinblau genau proportional der angewandten Menge Blutes oder Peroxydase sind unter gleichen Bedingungen des Salz- u. Säuregehaltes, daß dagegen die anwesende Menge von S. oder Salz einen starken Einfluß auf die Geschwindigkeit der Rk. ausübt. Die Geschwindigkeit der B. von Benzidinblau ist in den ersten Minuten recht erheblich, wird aber nach kurzer Zeit ziemlich gering. Das erklärt sich daraus, daß das sich ausscheidende Benzidinblau die Neigung hat, die in der Lsg. befindlichen Kolloide, z. B. auch das Hämoglobin, zu adsorbieren. — Unter den benutzten Bedingungen wurde etwa die tausendfach molekulare Menge des im Blut enthaltenen Fe an $H_2O_2$ aktiviert. — Kohlenoxydblut scheint in einzelnen Fällen eine etwas stärkere Wrkg. zu haben als das CO-freie Blut. — Ein Vergleich der Benzidinmethode mit der colorimetrischen Best. des Hämoglobingehaltes verschiedener Blutproben ergab einen weitgehenden Parallelismus, wenn auch kein völliges Zusammenfallen des Aktivierungsvermögens mit dem colorimetrisch bestimmten Hämoglobingehalt. — Durch Selbstverdauung und Zers. wird das Aktivierungsvermögen des Blutes nicht wesentlich beeinflußt. — Etwa $^7/_8$ des anwesenden $H_2O_2$ werden bei einem Überschuß von Blut im Sinne der Oxydation des Benzidins verwertet. Durch vorherige Einw. von $H_2O_2$ kann das Aktivierungsvermögen von Blut gesteigert werden.

Zur Deutung seiner Resultate entwickelt Vf. folgende *Theorie der Oxydationskatalyse durch Hämoglobin.* Das Hämoglobin dürfte als Verb. des 2-wertigen Fe aufzufassen sein, die ebenso wie die Ferro- und Cuproverbb. befähigt ist, sich mit anderen Molekülen, hier denen des $H_2O_2$, zu Additionsverbb. zu vereinigen, welche auch in wss. Lsg. existenzfähig sind. Methämoglobin, das durch Einw. von $H_2O_2$ entstehende Oxydationsprod. des Hämoglobins, ist dagegen eine Verb. des 3-wertigen Fe, indem die freie Valenz des Hämoglobineisens durch eine Hydroxylgruppe abgesättigt ist, dafür aber die Fähigkeit zur B. von Molekularverbb. verloren geht. Es besitzt aber oxydierende Eigenschaften, wie aus seiner leichten Reduzierbarkeit zu Hämoglobin hervorgeht. Das Fe im Hämoglobin kann die Wertigkeit wechseln, ohne daß hinsichtlich seiner Bindungsverhältnisse für 2 Hauptvalenzen eine wesentliche Änderung eintritt. Methämoglobin, bezw. Hämatin unterscheiden sich sehr wesentlich vom Ferrihydroxyd, daß sie sich nicht so leicht wie dieses in neutraler Lsg. polymerisieren und damit die oxydierenden Eigenschaften des 3-wertigen Fe einbüßen. Die Bedingungen für eine anorganische Oxydationskatalyse sind also beim Blutfarbstoff erfüllt, und zwar entsprechen diese mehr denjenigen beim Cu, als denen bei anorganischen Fe-Verbb. Es gelten auch hier dieselben Erklärungen über die Wrkg. von SS. und Salzen. — Die B. von Benzidinblau kann, da dieser Körper ein Salz ist, nur in Ggw. eines Stoffes vor sich gehen, der geeignet ist, die Anionen des zu bildenden Salzes zu liefern, also in Ggw. von SS. und Salzen. Das Optimum der B. findet unter Bedingungen statt, die eine größere Konzentration von H-Ionen ausschließen.

Nach Ansicht des Vfs. liegt hinreichend Material vor, um für den wahrschein-

lichen Mechanismus der Oxydasen, Peroxydasen und Katalasen eine wesentlich anorganische Grundlage geben zu können. Diese Fermentwrkgg. sind immer zu erwarten, wenn Verbb. vorliegen, die 1. in mehreren Oxydationsstufen existieren können, 2. die sich unter Bedingungen befinden, bei denen sie mit molekularem O oder $H_2O_2$ zu unbeständigen Molekularverbb. zusammentreten können, 3. deren Oxydierbarkeit reversibel ist, d. h. die sowohl aus der niederen in die höhere, wie aus der höheren in die niedere Oxydationsstufe übergeführt werden können. Wahrscheinlich liegen bei einem großen Teil solcher natürlichen Fermente komplexe Fe-Verbb. vor. (Ztschr. f. physiol. Ch. **71**. 204—37. 3/4. [18/2.] Heidelberg.) KEMPE.

**Ant. Hamsik**, *Zur Kenntnis der Pankreaslipase.* Während die aus frischem Pankreas mit Glycerin extrahierte Lipase durch Filtrieren erheblich in ihrer Wirksamkeit geschädigt wird, können aus Trockenpankreas vom Schwein (durch Behandeln des frischen Pankreas mit A. u. Ä. dargestellt) klare, das CHAMBERLANDsche Filter passierende, für *Fettspaltung* u. *Fettsynthese* wirksame Lipaselsgg. dargestellt werden. Die Extraktion geschieht am besten mit Glycerin. In W. geht die Lipase nur teilweise über. — Die Pankreaslipase bewirkt eine *Synthese der Palmitinsäure mit Glycerin*, wie aus der Verminderung der S. in einem Gemisch von Palmitinsäure und Glycerin auf Zusatz von Lipasepräparaten hervorgeht. Bei Verwendung von *Stearinsäure* ist die Synthese nur gering. Sie wird aber besser, wenn man die Stearinsäure durch Zusatz von Toluol löst. Auch Darmschleimhaut hat synthetisierende Wrkg. Die Synthese der Buttersäure mit Amylalkohol konnte durch Pankreaspulver glatt erzielt werden, während sie mit Glycerin nur gering war. Dagegen verband sich Ölsäure gut mit Glycerin, fast gar nicht aber mit Äthylenglykol u. Propylenglykol. — Über die Wrkg. von Elektrolyten ergaben die Verss. mit Glycerinextrakten des Trockenpankreas, daß Neutralsalze sowohl auf die Fettspaltung als auch auf die Fettsynthese einen hemmenden Einfluß ausüben. Der hemmende Einfluß von Seifen kann aber durch entsprechenden Zusatz einer Salzlsg. beseitigt werden. Die begünstigende Wrkg. der Salze tritt dann desto mehr zum Vorschein, je größer die durch die Seife verursachte Hemmung ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **71**. 238—51. 3/4. [19/2.] Prag. Mediz.-chem. Inst. d. böhm. Univ.) KEMPE.

**Morizo Onaka**, *Über Oxydationen im Blut.* Die Sauerstoffzehrung des Blutes ist von O. WARBURG (Ztschr. f. physiol. Ch. **59**. 112; C. **1909**. II. 1420) zum Teil durch die Atmung der Erythrocyten erklärt worden. Er hatte aber auch schon die Beobachtung gemacht, daß normales defibriniertes Blut bedeutend weniger atmete als Blut, das in gerinnungshemmenden Mitteln aufgefangen war, und dessen Blutplättchen noch erhalten waren. Vf. verfolgte diese Beobachtung u. konnte wahrscheinlich machen, daß die Sauerstoffzehrung des normalen Blutes zum größeren Teil an die Intaktheit der *Blutplättchen* gebunden ist. Aus seinen Verss. mit Kaninchen- u. Hundeblut geht hervor, daß der O-Verbrauch des Blutes, dessen Gerinnung verhindert wurde (mit Hirudin, Natriummetaphosphat oder Natriumoxalat), den des durch Schütteln mit Glasperlen defibrinierten Blutes um das Drei- bis Fünffache übertrifft. Die gerinnungshemmenden Mittel beeinflussen den O-Verbrauch direkt in keiner Weise. Die Annahme, daß aus irgend einem anderen Grunde im Plasma noch Oxydationen vor sich gehen, die im Serum fehlen, ließ sich nicht bestätigen. Die sauerstoffzehrenden Stoffe des Plasmas lassen sich zentrifugieren, so daß es sich hier offenbar um atmende Formelemente handelt. Beim fraktionierten Zentrifugieren ergab sich, daß die Fraktion, die am meisten Blutplättchen enthielt, auch die stärkste Atmung zeigte. (Ztschr. f. physiol. Ch. **71**. 193—99. 3/4. [5/2.] Heidelberg. Mediz. Klinik.) KEMPE.

**C. Gordon Douglas** und **J. S. Haldane**, *Untersuchungen über die Sauerstoffspannung des arteriellen Blutes mittels der Kohlenoxydmethode.* Ausführlichere Beschreibung der kürzlich (Proc. Royal Soc. London, Serie B. **82.** 331; C. **1910.** II. 326) veröffentlichten Verss. betreffend die Absorption des Sauerstoffs durch die Lunge. Die damals nur an Mäusen angestellten Verss. sind inzwischen zum Teil auch am Menschen ausgeführt worden; sie haben zu ähnlichen Ergebnissen geführt wie die Tierverss. (Skand. Arch. f. Physiol. **25.** 169—82. 22/3. Oxford. Physiol. Lab.) HENLE.

**Torsten Thunberg**, *Studien über die Beeinflussung des Gasaustausches des überlebenden Froschmuskels durch verschiedene Stoffe.* X. Mitteilung Wurde fein zerschnittene Froschmuskulatur 20 Minuten lang mit $H_2O$ extrahiert, so sank ihr Gasaustausch bis auf 50—65% des ursprünglichen Wertes. Ein Zusatz von bernsteinsaurem Alkali zu der extrahierten Muskulatur steigerte ihre O-Aufnahme beträchtlich; Oxalsäure und Malonsäure drängten lediglich die $CO_2$-Abgabe zurück, wirkten also ebenso wie auf nicht extrahierte Muskulatur (vgl. Skand. Arch. f. Physiol. **22.** 430; **24.** 23; C. **1909.** II. 1759; **1910.** II. 1672). Auch Citronensäure, Äpfelsäure und Fumarsäure wirkten auf die mit $H_2O$ extrahierte Muskulatur wie auf die nicht extrahierte. Gärungsmilchsäure bewirkte eine Erhöhung des Gasaustausches der extrahierten Muskulatur; Traubenzucker und Essigsäure waren ohne Einw. (Skand. Arch. f. Physiol. **25.** 37—54. 22/3. Lund. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

**Walther Löb**, *Beiträge zur Frage der Glykolyse.* II. Mitteilung. *Die Bedeutung der Phosphate für die oxydative Glykolyse.* In Fortsetzung seiner früheren Verss. (S. 90) untersucht Vf. den Einfluß von *Phosphaten und anderen Substanzen auf die Zuckeroxydation durch* $H_2O_2$ und kommt zu folgenden Resultaten. 1. In salzfreien Zuckerlsgg. findet durch neutrales Wasserstoffperoxyd nur eine verschwindend geringe oxydative Glykolyse statt. — 2. Die Glykolyse erfährt durch Steigerung der Hydroxylionenkonzentration eine ganz erhebliche Beschleunigung. — 3. Bei der geringen Hydroxylionenkonzentration in Lsgg. von Blutalkaleszenz, die nur unwesentlich von der des reinen Wassers abweicht, ist die Glykolyse sehr gering, wenn sie nicht durch Phosphatzusatz beschleunigt wird. — 4. Die Phosphationen wirken auf die Glykolyse durch Hydroxylionen beschleunigend; die günstigste Hydroxylionenkonzentration innerhalb der geprüften Grenzen liegt bei $p_{H.} = 8{,}302$ bis 7,070. Bei $p_{H.} \leqq$ ca. 5,600 findet eine nachweisbare Hydroxylionenwrkg., die über die des reinen Wassers hinausgeht, auch in Ggw. von Phosphationen nicht mehr statt. — 5. Die Beschleunigung der Glykolyse steigt bei gleichbleibender OH'-Konzentration mit der absoluten Menge der zugesetzten Phosphate. — 6. Bei Ersatz der Phosphate durch Serum, Lecithin, Dinatriumglycerinphosphat, Phenyläthylamin findet keine Glykolyse statt, während *Guanidin* eine schwache, *Piperidin* eine etwas stärkere Glykolyse veranlaßt. — 7. Die Phosphatglykolyse wird durch Zusatz von Serum, Lecithin, Dinatriumglycerinphosphat, Guanidin, *Phloroglucin*, *Cholin*, *Blutglobin*, *Jodkalium*, *Wittepepton*, *Gelatine* stark gehemmt, bezw. ganz aufgehoben, obgleich bis zum Schlusse der Verss. die OH'-Konzentration (alkalische Rk. gegen Lackmus) erhalten und Wasserstoffperoxyd im Überschuß bleibt. Bei Anwendung von Wittepepton in Phosphatzuckerlsg. ist der $H_2O_2$-Verbrauch nicht größer, als in rein wss. Zuckerlsg. *Ölsaures Na* hemmt die Phosphatglykolyse stark; weniger hemmend wirken bernsteinsaures und milchsaures Na. — 8. Die durch Wittepepton oder Gelatine in Phosphatlsg. verursachte Hemmung wird durch Zusatz von Lecithin nicht aufgehoben. Ebensowenig gelingt es, durch Zusatz von ölsaurem, milchsaurem und bernsteinsaurem Natrium und von Jodkalium eine Beseitigung der Hemmung herbeizuführen. (Biochem. Ztschr. **32.** 43—58. 6/4. [4/3.] Berlin. Chem. Abteil. d. VIRCHOW-Krankenhauses.) LÖB.

**Martin Kochmann** und **Ernst Petzsch**, *Über die Abhängigkeit des Kalkstoffwechsels von den organischen Nahrungskomponenten beim erwachsenen Hunde, nebst Bemerkungen über den Stoffwechsel der Phosphorsäure und der Magnesia. II. Mitteilung.* Ein Stoffwechselvers. an einem Hunde während 67 Tagen ergab bei Vermehrung der Nahrung (Pferdefleisch) eine Schädigung des Kalkstoffwechsels. Durch ein zur Nahrung zugelegtes Kalksalz in passender Gabe kann Kalkgleichgewicht erzielt werden. Durch eine weitere Zulage von Fett wird das Kalkgleichgewicht allerdings gestört, da wiederum eine sehr erhebliche negative Kalkbilanz zustande kommt; auch dieses Defizit kann durch erneute Kalkzulage zur Nahrung von neuem gedeckt werden. Die Phosphorsäurebilanz wird durch die Größe der Kalkbilanz in Mitleidenschaft gezogen, wenn auch in fast allen Fällen der Einfluß des N-Stoffwechsels nicht zu verkennen ist. Eine Abhängigkeit des Magnesiastoffwechsels von den Nahrungskomponenten ist kaum zu konstatieren. Weitere Einzelheiten vgl. Original. (Biochem. Ztschr. **32**. 10—26. 6/4. [28/2.] Greifswald. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

**Martin Kochmann** und **Ernst Petzsch**, *Über die Abhängigkeit des Kalkstoffwechsels von den organischen Nahrungskomponenten beim erwachsenen Hunde, nebst Bemerkungen über den Stoffwechsel der Phosphorsäure und der Magnesia. III. Mitteilung.* Die an gesunden, ausgewachsenen Hunden ausgeführten Unterss. ergeben, daß es nicht möglich ist, eine bestimmte minimale Kalkmenge als für die Erhaltung des Kalkgleichgewichts nötig aufzustellen. Die dazu erforderliche Kalkmenge ist je nach der Art und Menge der Nahrung verschieden und muß für jede Nahrung besonders bestimmt werden. Eiweiß, Kohlenhydrate und Fette beeinflussen die Kalkbilanz in der Weise, daß eine Zulage dieser Nahrungskomponenten zu der ursprünglichen Nahrung das vorher bestehende Kalkgleichgewicht stört und der Organismus erhebliche Kalkmengen abgibt. Die in Verlust gehenden Ca-Mengen werden als phosphorsaures Salz dem Kalkvorrat des Skelettsystems entnommen. Sowohl durch l. wie durch unl. Kalksalze, die dem Futter beigegeben werden, läßt sich das gestörte Gleichgewicht wieder herstellen und Kalk sogar zum Ansatz bringen, jedoch muß die Kalkzulage größer sein als das Defizit, selbst wenn nur Stoffwechselgleichgewicht hergestellt werden soll. Die retinierten Kalkmengen können, zum Teil wenigstens, als phosphorsaurer Kalk zum Ansatz gelangen, auch wenn beispielsweise das Chlorid eingeführt wurde. Die l. Kalksalze können, wie bekannt, eine diuretische Wrkg. entfalten. Der Phosphorsäurestoffwechsel wird sowohl durch den des Kalks wie durch den des N beeinflußt. Doch sind außer diesen Faktoren u. den in der Nahrung vorhandenen Mengen noch andere für den Phosphorsäurestoffwechsel bedeutungsvoll. Der Magnesiastoffwechsel hatte in den Verss. kein charakteristisches Aussehen. Die Verteilung von N, Phosphorsäure, Ca, Mg zwischen Urin- und Kotausscheidung schwankt in den Verss. in weiten Grenzen. Die Unterschiede in der Ausscheidung des N durch den Kot betragen 2,6—8,8% (Gesamtausscheidung = 100%), der Phosphorsäure 6,0—43,3%, des Kalks 80,0—95,3%, der Magnesia 43,7—88,9%. Näheres vgl. Original. (Biochem. Ztschr. **32**. 27—42. 6/4. [28/2.] Greifswald. Pharmakol. Inst. d. Univ.) RONA.

**Ferdinand Blumenthal**, *Biochemische Untersuchungen über aromatische Quecksilberverbindungen. I. Mitteilung.* Vf. stellte Unterss. über das *diaminodiphenylmercuridicarbonsaure Natrium*, $NaOOC{>}C_6H_3{-}Hg{-}C_6H_3{<}\begin{smallmatrix}NH_2\\COONa\end{smallmatrix}$, an. Die Substanz fällt Eiweiß nicht aus den Lsgg.; das Hg ist darin durch $H_2S$ nicht nachweisbar. Zufügen von *α-Naphthylamin* in salzsaurer Lsg. nach der Diazotierung gibt blauvioletten Nd.; bei Zufügen von *α*- oder *β*-Naphthol in alkal. Lsg. (NaOH)

färbt sich die Fl. purpurrot. Beide Rkk. gibt auch der Harn der mit der Quecksilberverb. behandelten Tiere. Verss. an Kaninchen (von $2^1/_2$ kg) zeigen, daß diese von der Verb. 1,0 g subcutan, d. h. über 20-mal so viel Hg, vertragen als von Sublimat; auch die Verss. an Ratten ergaben eine mindestens 20-mal geringere Giftigkeit als die des Sublimats. Im Reagensglas ist die Verb. kein Antisepticum. (Biochem. Ztschr. **32**. 59—73. 6/4. [8/3.] Berlin. Chem. Lab. d. Pathol. Inst. u. Klinik f. Haut- u. Geschlechtskrankheiten d. Univ.) RONA.

F. Knoop und Ernst Kertess. *Das Verhalten von α-Aminosäuren und α-Ketosäuren im Tierkörper.* Veröffentlichung von bereits kurz mitgeteilten Ergebnissen (vgl. KNOOP, Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 489; C. **1910**. II. 1074) in extenso unter Beifügung weiterer Befunde. Der dort festgestellten synthetischen Aminosäurebildung aus N-freiem Material im Tierkörper kommt auch nach EMBDEN und SCHMITZ (S. 408) eine weitergehende Bedeutung zu. Von den *verfütterten 18 g γ-Phenyl-α-aminobuttersäure*, $C_6H_5CH_2CH_2CH(NH_2)\cdot CO_2H$, wurden 2 g als aktive l-Form unverändert, 4,3 g entsprechend 3,6 g der d-Aminosäure als Acetylverb., 1,2 g als d-γ-Phenyl-α-oxybuttersäure u. etwa 1 g als Hippursäure im Harn wiedergefunden. Mehr als 12% wurden zur α-Ketosäure oxydiert, von denen 6,5% zur Oxysäure reduziert, 5,5% weiter zu Benzoesäure abgebaut wurden. Die B. der d-γ-Phenyl-α-oxybuttersäure ist ein weiterer Fall dafür, daß *im Tierkörper aus einer inaktiven Aminosäure eine aktive Oxysäure* gebildet wird. Und von hier aus ist eine Übertragung auf die aliphatische Reihe wohl berechtigt (vgl. NEUBAUER, D. Arch. f. klin. Med. **95**. 211; C. **1909**. II. 50). — Die Reduktion des Oxims der Phenylketobuttersäure zur Phenylaminobuttersäure wurde entweder mit $Na_2Hg$ in wss. Lsg. im $CO_2$-Strom oder in A. bei essigsaurer Rk. oder in 20%ig. Essigsäure mit Zinkstaub vorgenommen. — *l-γ-Phenyl-α-aminobuttersäure*, Zersetzungspunkt ca. 305° (10° höher als bei der verfütterten S.); $[\alpha]_D$ (0,305 g, gel. in 6,8 ccm 20%ig. HCl) = —29,55°. — *Acetyl-d-γ-phenylaminobuttersäure*, $C_{12}H_{15}O_3N$; Nadeln bei langsamer, Blättchen bei plötzlicher Ausscheidung aus h. W.; F. 178°; l. in Ä., ll. in A. und Alkalien, wl. in Chlf., swl. in h. Bzl.; $[\alpha]_D$ in $^1/_1$-n. NaOH (0,624 g, gel. in 13,6 ccm) = +19,45°. — *d-γ-Phenyl-α-oxybuttersäure*, $C_{10}H_{12}O_3$; sternförmig angeordnete Nadeln (aus Bzl.); F. 114° (9,5° höher als die Racemverb.); sublimiert bei vorsichtigem Erwärmen; $[\alpha]_D$ in $^1/_5$-n. NaOH (0,485 g, gel. in 14,0 ccm) = +12,94°.

*Verfütterung der Ketosäure* (*Phenylketobuttersäure*, $C_{10}H_{10}O_3 + 1^1/_2 H_2O$). Bei Injektion des Na-Salzes (wovon etwa 10 g wasserfreie S. resorbiert wurden) wurden erhalten: als Hauptprodukt 2,46 g d-γ-Phenyl-α-oxybuttersäure, 1,28 g Hippursäure und insgesamt 0,44 g Acetyl-γ-phenyl-α-aminobuttersäure. Die Tatsache, daß Keto- und Aminosäure die gleiche α-Oxysäure lieferten, legt den Gedanken nahe, daß die Oxysäure bei der Aminosäure ebenso wie bei der Phenylaminoessigsäure NEUBAUERS über die Ketosäure entstanden ist. Dafür spricht auch die erheblich größere Menge, die aus der Ketosäure gewonnen wurde. Auch hier erfolgt wohl nicht ein direkter physiologischer Ersatz der Amino- durch die Hydroxylgruppe, sondern nebeneinander verlaufende Oxydation und Reduktion veranlassen die B. dieses Produktes.

Die Vff. diskutieren nun auf Grund der Tatsache, daß die Aminosäure als aktives Acetylprod. erhalten wird, den *Mechanismus der Aminosäurebildung.* Die intermediäre B. einer hypothetischen Oxyaminosäure $\cdot(NH_2)C(OH)\cdot CO_2H$ (vgl. auch NEUBAUER und FROMHERZ, S. 908) kann durch Eintritt von 1 Atom O aus der Aminosäure und durch Anlagerung von 1 Mol. $NH_3$ aus der Ketosäure entstehen. Sie könnte, wenn die Bedingungen zur Oxydation vorherrschen, unter Abspaltung von $NH_3$ zur Ketosäure und durch Eintritt von 1 Atom O zur nächstniederen S. abgebaut, wenn dagegen die Bedingungen zur Reduktion vorherrschen, unter Ab-

spaltung von $H_2O$ u. Aufnahme von $H_2$ zur Aminosäure reduziert werden. Durch solche Vorstellungen wäre die *B. der Oxysäure* und der Aminosäure durch gleiche Prozesse erklärt und das Entstehen der einen oder anderen lediglich eine Frage der Konzentration an disponiblem $NH_3$. — Für den Prozeß der *Acetylierung im Tierkörper* ziehen die Vff. die *Brenztraubensäure* heran, welche nach ERLENMEYER jr. und KUNLIN (LIEBIGS Ann. **307**. 146; C. **99**. II. 339) und DE JONG (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 259; C. **1901**. I. 168) aus Ketosäuren u. $NH_3$ die zugehörigen *Acetylaminosäuren* bilden kann:

$$CH_3CO \cdot CO_2H + NH_3 + CH_3CO \cdot CO_2H = CH_3CH(CO_2H) \cdot NH \cdot COCH_3 + CO_2.$$

Die Entstehung der Brenztraubensäure läßt sich außer durch die B. aus Alanin auch nach ihrer Annahme als primäres oxydatives Spaltungsprod. beim Kohlenhydratabbau (vgl. NEUBAUER, S. 910) ableiten. Auf diese Weise kann ein asymmetrisches C-Atom im Tierkörper entstehen, u. man kann das Auftreten nur der einen aktiven Stereomeren erwarten. — Die leichte Reduzierbarkeit einer Ketosäure bei Anwesenheit von $NH_3$ zur Aminosäure zeigt nachstehender Vers.: Läßt man in absoluten, mit $NH_3$ gesättigten A. eine alkoh. Lsg. von Phenylbrenztraubensäure eintropfen und entwickelt zu gleicher Zeit H mittels Al-Amalgam, so läßt sich schon mit diesem schwachen Reduktionsmittel Phenylalanin gewinnen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **71**. 252—65. 3/4. [1/3.] Mediz. Abt. Chem. Lab. Freiburg i/B.) BLOCH.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**Th. Liebisch**, *Über den Schichtenbau und die elektrischen Eigenschaften des Zinnerzes.* Bei der Prüfung von Mineralien auf ihre Verwendung als *Anzeiger für elektrische Wellen* erwiesen sich Zinnerzkrystalle zwischen zwei Metallelektroden des Indicatorkreises nur dann als Wellenanzeiger, wenn die Elektroden auf Pyramidenflächen gesetzt wurden, sie blieben unwirksam, wenn die Elektroden mit Prismenflächen in Berührung kamen. Dieses Verhalten ließ sich, wie aus den speziellen Angaben im Original hervorgeht, auf den Schichtenbau der Zinnerzkrystalle zurückführen. Die spektrale Empfindlichkeit des Zinns erwies sich so groß, daß 0,1% leicht, durch Verdampfung genügender Mengen wahrscheinlich noch 0,02% nachweisbar sind. Eine von MEYER ausgeführte Analyse des Zinnerzes von Schlaggenwald ergab:

| $SnO_2$ | $TiO_2$ | $SiO_2$ | $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ | Seltene Erden | Summe |
|---|---|---|---|---|---|
| 99,33 | 0,44 | 0,13 | 0,17 | 0,10 | 100,17. |

(Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1911**. 414—22. [30/3.*] Berlin.) ETZOLD.

**A. Lacroix**, *Das Ganggefolge der Peridotite Neucaledoniens.* Die Dunite und Harzburgite werden von erz- und apatitfreien Gängen durchsetzt, die bald nur wenige Zentimeter, bald mehrere Meter mächtig sind und in eine Gabbro-, eine Diorit- und eine Magnesiochromitreihe zerfallen. Die verschiedenen Ganggesteinstypen wurden von BOITEAU analysiert, auf Grund der Befunde desselben wurden die Parameter berechnet. Erwähnenswert ist ein zur Gabbroreihe gehöriges feinkörniges Gestein, das apfelgrün aussieht, wenn der Anorthit und der chromführende Diopsid sich gleichmäßig gemischt haben, lebhaft grüne Farbe annimmt, wenn letzterer vorherrscht, und anorthositartig wird, wenn dieser zurücktritt. Die Struktur dieses Gesteines, in dem u. Mk. noch Olivin und Bronzit nachweisbar sind, ist beerbachitartig. Auf Grund der eigenartigen mineralogischen und chemischen Zus. (s. unten) erhält dieser Gabbro die Bezeichnung *Ouénit*, aus ihm bestehen nephrit-

artige Artefakte. — Die Magnesiochromitgänge sind meist stark tonig zersetzt und weisen Übergänge oder Durchtrümerungen mit Anorthositen und noritischen Gabbros auf. Alle Ganggesteine sind nicht selten schiefrig deformiert, wobei sich, wie eine Analyse zeigt, die chemische Zus. nicht wesentlich geändert hat.

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Cr_2O_3$ | FeO | MgO | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | Glühverlust | Summe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 46,81 | 19,25 | 0,21 | 1,85 | 14,23 | 16,80 | 0,57 | 0,13 | 1,00 | 100,85. |

(C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 816—22. [27/3.*].) ETZOLD.

**L. Duparc** und **M. Wunder**, *Über die Serpentine von Krebet-Salatim (Nordural).* Unter Beifügung von Analysen werden Dunite, Harzburgite, Serpentine und granatreiche Hornfelseinschlüsse kurz beschrieben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 883—85. [27/3.*].) ETZOLD.

**A. Lafay**, *Über die Verwendung des Verfahrens der Erkundung mittels Acetylen zur Messung der Geschwindigkeit des Windes und zur Untersuchung des aerodynamischen Feldes.* Um die Gesetze der Luftbewegung um feste Körper zu studieren, könnte man in den Luftstrom einen sehr leichten, weißen Körper einführen u. dessen Lageveränderung mittels eines geeigneten chromophotographischen Apparates registrieren. Der Vf. erreicht dasselbe Resultat einfacher, indem er die doppelbrechenden Eigenschaften des *Acetylens* benutzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 694—96. [13/3.*].) BUGGE.

## Analytische Chemie.

**P. Ehrenberg** und **H. Pick**, *Die Bedeutung der Bodenkolloide für die Bestimmung der Hygroskopizität in Acker- und Waldboden.* Bereits früher (Mitteilungen d. landw. Institute d. Kgl. Univ. Breslau **4**. [3] 445. [1908.]) hat EHRENBERG auf Grund theoretischer Erwägungen die Vermutung ausgesprochen, daß die Verff. zur Oberflächen- und Hygroskopizitätsbest. von Böden nicht in allen Fällen (wie bei Frostwrkgg.) ausreichen, da sie die Unters. nur mit sekundär (durch Trocknen) verändertem Boden durchführen und keine Rücksicht auf die vorhandenen Kolloide nehmen. Die beiden hierfür gebräuchlichen Verff. (MITSCHERLICH, Landw. Jahrbb. **31**. 577; C. **1902**. II. 761, RODEWALD, Landw. Jahrbb. **31**. 675, und RODEWALD u. MITSCHERLICH, Landw. Vers.-Stat. **59**. 433. [1904.]) fordern als Grundlage der weiteren Best. Herst. des völligen Trockenzustandes des zu untersuchenden Bodens (MITSCHERLICH, Bodenkunde **1905**. S. 55 u. 57). Durch solches Trocknen müssen die nach heutiger wohl allgemeiner Anschauung zahlreichen Bodenkolloide fundamentale Veränderungen erleiden. Dies führte zu der vorliegenden experimentellen Erforschung der Bedeutung der Bodenkolloide für die Hygroskopizitätsbestimmung der Vff. Auf die Einzelheiten der Verss. kann hier nicht eingegangen werden. Das Ergebnis ist, daß zu einer merkbaren Beeinflussung der Hygroskopizität durch Trocknen die kolloide $SiO_2$ nicht beizutragen scheint. Dagegen weist der Ton bereits eine deutliche Verringerung der Hygroskopizität auf, er kann aber nicht mehr als Typus eines einigermaßen einheitlichen Bodenkolloids angesehen werden.

Es bleibt dann noch die organische Substanz des Bodens, gewöhnlich als Humus bezeichnet. Diese Humussubstanzen zeigen eine ganz erhebliche Verminderung der Hygroskopizität, und besonders ihretwegen glauben die Vff. die vorherige Trocknung verwerfen zu sollen. Die eingangs erwähnten theoretischen Bedenken sind somit experimentell bestätigt worden. Die Vff. fordern, zumal bei der Unters. von humosen und Moorböden, nicht vom völlig oder auch nur lufttrocken

gemachten Boden auszugehen, sondern vom feuchten Boden. Bei ihren Verss. bedienten sich Vff. des von RODEWALD u. MITSCHERLICH (l. c.) ausgearbeiteten Verf. der Best. der Hygroskopizität mit dem Unterschiede, daß sie von lufttrockener oder noch schwach feuchter Substanz ausgingen, die dann später nach erfolgtem Dampfspannungsausgleich — als „Benetzung" bezeichnet — nach MITSCHERLICH (Bodenkunde, S. 14) getrocknet und erneut der Benetzung unterworfen wurden. (Ztschr. f. Forst- u. Jagdwesen **43**. 35—47. Jan. Sep. von Vff. 15/2. VAN BEMMELEN-Festschrift 194—205. September 1910. Hann.-Münden u. Breslau. Agrikulturchem. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

**W. H. Perdue** und **G. A. Hulett**, *Eine genaue elektrolytische Methode zur Metallbestimmung.* Bei genaueren Elektroanalysen bedingen die in dem niedergeschlagenen Metalle eingeschlossenen Elektrolytmengen häufig beträchtliche Fehler. Da vom Hg und seinen fl. Amalgamen keine Fll. eingeschlossen werden, ist die Verwendung des Hg als Kathode bei der Elektroanalyse von Vorteil. Das niedergeschlagene Metall wird dann als Amalgam gewogen. Um zu verhindern, daß sich zwischen der Platinschale und dem Hg eine dünne Flüssigkeitsschicht einschiebt und einen Fehler verursacht, amalgamieren die Vff. die Platinschale und füllen dann das Kathodenquecksilber ein. Bei Metallen, die sich nur wenig in Hg lösen, kann ein Herauswachsen des festen Nd. aus dem Hg eintreten, wodurch wiederum Elektrolyt eingeschlossen werden kann. In solchen Fällen lassen die Vff. die Platinschale mit dem Kathodenquecksilber rotieren. (Journ. of Physical Chem. **15**. 147—54. Februar 1911. [November 1910.] Princeton Univ.) MEYER.

**Ch. Moureu** und **A. Lepape**, *Spektrophotometrische Methode der Bestimmung des Kryptons.* Die von den Vff. ausgearbeitete Methode zur Best. minimaler Mengen von *Krypton* besteht darin, daß man die Intensität der gelben Linie 5871,12 des Kryptons spektrophotometrisch unter ganz bestimmten Bedingungen ermittelt, u. die beobachtete Intensität mit derjenigen vergleicht, welche, unter den gleichen Bedingungen, Gemische von Argon und Krypton von bekanntem Kryptongehalt zeigen. Die Gemische, in denen man das Krypton bestimmen will, müssen Lsgg. von Krypton in sehr viel überschüssigem Argon sein; alle anderen Gase müssen vorher, bis auf schwache Mengen anderer seltener Gase, entfernt werden. Die geringste Menge Krypton, die nach dieser Methode in 4 ccm eines Gemisches von Argon u. Krypton bestimmt werden kann, beträgt ca. $^1/_{1000}$ cmm, d. h. $^4/_{1000000}$ mg. — Da die Methode in bezug auf den absol. Wert der Resultate, von der vorherigen Kenntnis des Gehaltes der Luft an Krypton abhängt, so beabsichtigen die Vff., den App. mit genau bekannten Lsgg. von ganz reinem Krypton in ganz reinem Argon zu eichen.

Zur Best. des *Xenons*, welches stets das Krypton begleitet, scheint sich nur die blaue Linie 4671,42 zu eignen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 691—93. [13/3.*].) BUGGE.

**W. Trautmann**, *Die Bestimmung des Siliciums im Vanadin- und Molybdänmetall und in deren Eisenlegierungen.* Die *Trennung des Vanadins und Molybdäns vom Silicium* wird durch den Umstand erschwert, daß $MO_3$ und $V_2O_5$ gern dem Kieselsäurend. anhaften und durch W. nicht ganz daraus entfernt werden können. Diese Abscheidung von $MO_3$ oder $V_2O_5$ im Nd. wird vermieden durch längeres Erwärmen des auf dem Sandbad erhitzten Rückstandes mit konz. HCl auf dem Wasserbad, bei Molybdän noch besser mit konz. HCl u. wenig $HNO_3$. Die grüne salzsaure Lsg. von V läßt bei einem gewissen Verdünnungsgrad an den Wänden und dem Kieselsäurend. grüne, in W. unl., in verd. HCl l. Überzüge zurück. Man

dekantiert deshalb die $SiO_2$ 2-mal mit 10%ig. HCl, bringt aufs Filter und wäscht erst, wenn Nd. und Filter rein weiß sind, mit h. W. vollkommen aus. — Bei der Best. des Siliciums in Molybdän oder Molybdäneisen löst man in Königswasser, dampft ein, läßt auf dem Sandbad stehen, nimmt mit konz. HCl und wenig $HNO_3$ auf, erwärmt, verdünnt u. verfährt mit dem Nd. wie oben. Eine weitere Reinigung der geglühten $SiO_2$ durch Schmelzen mit $KHSO_4$ ist bei technischen Analysen nicht nötig. (Ztschr. f. angew. Ch. **24**. 635—36. 7/4. [6/3.] Ober-Uhna.) HÖHN.

**Ernst Murmann**, *Über die quantitative Bestimmung des Lithiums.* Vf. hat zunächst versucht, die Ursache der bei der Best. von Lithium als Phosphat erhaltenen schwankenden Resultate aufzufinden. Er kommt zu dem Schluß, daß nicht bloß eingeschlossenes Natriumsalz, sondern insbesondere die bei mehrmaligem Abdampfen hineinkommenden Verunreinigungen die schlechten Resultate verschulden. — Bezüglich der *Anwendung des Pyridins zur Trennung des Lithiumchlorids von den Chloriden der Alkalien und des Ba* bestätigt Vf. die Resultate von KAHLENBERG und KRAUSSKOPF (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1104; C. **1908**. II. 982). (Ztschr. f. anal. Ch. **50**. 171—74. u. 273. Pilsen.) BUSCH.

**Ernst Murmann**, *Über die Trennung von Kalk und Magnesia.* (Vgl. Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 688; C. **1910**. II. 913.) Die Verss. bezwecken eine scharfe *Trennung von Calcium und Magnesium* bei beliebigem Verhältnis und ohne Aufwendung von so viel Mühe und Aufmerksamkeit, wie nach der bei größeren Mengen Ca guten Methode von RICHARDS. — Fällungen des Kalkes durch Ammoniumoxalat in essigsaurer Lsg. und unter Zusatz von $HgCl_2$, ferner durch Natriumsulfat mißlangen. Die Überlegung, daß das Magnesiumoxalat und nicht das Ammoniummagnesiumoxalat vom Calciumoxalat eingeschlossen wird, führte dazu, an Stelle des Ammoniumoxalats nur wenig ionisierte Salze (Anilin-, Pyridin- und Chinolinsalze) anzuwenden, und so auch das $NH_4Cl$, das die Dissoziation hindern soll, überflüssig zu machen. — Die Fällung des Calciumoxalats durch *Anilin* bei Ggw. von Anilinsalz, besser noch $NH_4Cl$, ergab bei h. und k. Fällung wenigstens in verd. Lsg. gute Resultate; bei h. Fällung muß innerhalb 1 Stde. filtriert werden, bei k. darf erst nach 20 Stdn. filtriert werden. Gute Resultate ergab auch die Fällung durch verd. *Pyridin*, vorausgesetzt, daß nur bis zur noch ganz schwach sauren Rk. Pyridin, ferner $NH_4Cl$ zugesetzt und die Fl. genügend verd. wurde, letzteres besonders bei h. Fällung. Bei k. Fällung ergaben sich noch etwas genauere Resultate, selbst bei größerer Stärke der Lsg.

Bei relativ ganz kleinen Mengen Kalk (unter 2%) auf viel Magnesia (98%) versagt die Methode der Fällung mit $NH_3$, wie auch die neuen mit Anilin, Pyridin und Chinolin; für solche Fällung bleibt nur die Fällung als Sulfat brauchbar. — Alkalien dürfen in größerer Menge weder bei der Fällung mit Anilin, noch mit Pyridin vorhanden sein, sonst muß die Fällung zur Erzielung genauerer Resultate wiederholt werden; doch rührt auch in diesem Fall der positive Fehler nicht von den beim heftigen Glühen sich verflüchtigenden Alkalien her, sondern von der Magnesia. — Bei h. Fällung durch Pyridin kann man sofort filtrieren, muß es sogar, wenn bei der Neutralisierung bereits die gelbe Farbe des Methylorange erreicht wurde; bei k. darf man es erst nach 12—20 Stdn., wobei man noch etwas genauere Resultate erhält. Es empfiehlt sich, 10—30 Min. vor dem Filtrieren noch 5—10 ccm konz. Ammoniumoxalatlsg. zuzusetzen und kräftig umzuschütteln, um die Fällung zu vervollständigen.

Die Fällung mit *Chinolin* in geringem Überschuß (bis zur gelblichroten Färbung des Methylorange) kann ohne besondere Sorgfalt erfolgen in der mit $NH_4Cl$ und Oxalsäure versetzten, k. oder h., schwach salzsauren Lsg.; bei h. Lsg. kann nach

10 Min. filtriert werden. Die Resultate sind gut, selbst bei größerer Konzentration der Magnesialsg. (0,2 g Mg auf 100 ccm); diese Methode dürfte sich daher für technische Zwecke am meisten empfehlen, wenn Mg nicht in derselben Probe bestimmt werden soll; andernfalls ist die Fällung mit Pyridin vorzuziehen, dieses durch $NH_3$ zu verdrängen und auf dem Wasserbad zu verflüchtigen. Größere Mengen von Alkalien dürfen nicht vorhanden sein, wenn genaue Resultate gewünscht werden.

Aus den Resultaten des Vfs. folgt, daß bei Anwendung von Anilin, Pyridin und Chinolin als Neutralisierungsmittel die Konzentration der Magnesiumsalze viel größer sein kann, namentlich bei k. Fällung; dadurch erspart man die großen Flüssigkeitsmengen und vermindert die Gefahr des unvollständigen Ausfallens. Wichtig ist nur, daß die Fällung nicht in neutraler oder gar alkal. Lsg. erfolgt, sondern in noch ganz schwach saurer. Außerdem kann die Ausfällung in wesentlich kürzerer Zeit (längstens 10 Min.) erfolgen, als die durch verd. $NH_3$. Der Grund liegt in dem sauren Charakter der gebildeten Anilin-, Pyridin- u. Chinolinsalze. (Monatshefte f. Chemie **32**. 105—15. 16/3. 1911. [1/12. 1910.*] Pilsen.) HÖHN.

**F. Ibbotson** und **S. G. Clark**, *Die volumetrische Bestimmung des Urans.* Verschiedene Versuchsanordnungen zur volumetrischen Best. des *Urans* sind von den Vff. erprobt worden. Schnelle u. gute Resultate sind nach folgendem Verf. erzielt: Eine Lsg. von Uranylsulfat, die 2—5% freie $H_2SO_4$ enthält, wird mit 50 g reinem, amalgamiertem Zink (20—30-maschig) bis zur Dunkelbraunfärbung erwärmt. Die Lsg. wird schnell abgekühlt, durch ein kleines Filter filtriert und mit kaltem W. nachgewaschen; durch das Filtrat wird dann Luft während 1 Minute gesaugt und mit $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$ titriert. Das amalgamierte Zink kann zwölfmal benutzt werden. In Gemischen von Eisen- und Uranylsulfat wird ersteres mit $H_2SO_3$ reduziert und mit $KMnO_4$ titriert u. dann nach dem obigen Verf. Uranylsulfat bestimmt. (Chem. News **103**. 146—47. 31/3. University of Sheffield, Metallurgical Department.) STEINHORST.

**Hartwig Franzen** und **F. Egger**, *Zur quantitativen Bestimmung der Ameisensäure.* Die Vff. haben die von FRANZEN und GREVE (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 368; C. **1909**. II. 1945) angegebene Methode zur Best. der *Ameisensäure* verbessert. Man benutzt eine klar abgesetzte Lsg. von 200 g $HgCl_2$, 300 g Natriumacetat und 80 g NaCl in 1 l W., von der man auf je 0,5 g Ameisensäure 50 ccm anwendet, u. erhitzt $3^1/_2$ Stdn. im Wasserbad. Das abgeschiedene Kalomel wird wie früher zur Wägung gebracht. Die Konzentration der Ameisensäure soll nicht mehr als 0,5 g pro l Fl. betragen. Die Genauigkeit der Methode ist ziemlich groß. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **83**. 323—25. 22/3. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

## Technische Chemie.

**C. Blacher**, *Neues aus der Chemie des Wassers. Eine kritische Studie.* Zusammenfassende, kritische Besprechung, insbesondere der neueren Arbeiten (zurück bis 1906) über die Chemie des Wassers, soweit sie seine Konstitution, Analyse, Beurteilung aus den Analysenergebnissen und die an Metallen verursachten Korrosionen betreffen. (Chem.-Ztg. **35**. 353—54. 4/4. 370—72. 6/4. 390 bis 392. 11/4. 398—99. 13/4. Riga.) RÜHLE.

**A. Müntz** und **E. Lainé**, *Über die Stickstoffverluste bei der Reinigung der Abwässer durch die Bakterienlager.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 466; **146**. 53; C. **1907**. I. 1158; **1908**. I. 1099.) Wie Vff. experimentell nachzuweisen

vermochten, findet in den Bakterienlagern nicht nur eine Verbrennung der organischen Materie zu $CO_2$ und N und eine Oxydation des N zu Nitrat-N, sondern auch eine Reduktion des Nitrat-N statt. Der durch diese Reduktion eintretende N-Verlust ist indessen ein weit geringerer als derjenige, welcher durch direkte Verbrennung der organischen Materie und des $NH_3$ erfolgt. Die Reduktion von Nitrat-N ist um so beträchtlicher, je mehr organische Substanz vorhanden ist. In keinem Falle wird der Nitrat-N zur B. von organischen Verbb. oder $NH_3$ benutzt; die Mikroorganismen beschränken sich darauf, der $HNO_3$ den O zu entziehen, ohne den N zu verwerten, und zwar ist diese Reduktion von Anfang an eine vollständige, da eine vorübergehende B. von Nitrit nicht beobachtet wurde. — Wird dagegen unter Luftabschluß gearbeitet, so bilden sich zunächst Nitrite, vor allem, wenn die Temp. etwas steigt. Die sich entwickelnden Gase enthalten etwas $CO_2$ und $CH_4$, vor allem aber freien N mit etwas $N_2O$. Der den Abwässern verloren gegangene N wird vollständig in Gasform wiedergefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 822—26. [27/3.*].) DÜSTERBEHN.

**T. Takeuchi**, *Eine technische Anwendung der Urease.* (Vgl. Journ. Coll. Agric. Tokyo **1**. 1; C. **1909**. II. 635.) Am reichsten an Urease ist die Sojabohne. Sie wird verwendet, um *aus Harn technisch Ammoniumsulfat herzustellen.* 1000 Tle. Harn werden mit 1 Tl. Sojabohnenpulver 20 Stdn. unter öfterem Rühren stehen gelassen, worauf unter Zusatz von etwas Lauge $NH_3$ abdestilliert und mit $H_2SO_4$ neutralisiert wird. (Chem.-Ztg. **35**. 408. 15/4. Landwirtschaftl. Inst. Kagoshima, Japan.) BLOCH.

**Oswald Claassen**, *Über die rationelle Grenze der Konzentration von Zuckerlösungen bei der Verdampfung.* Auf Grund theoretischer Berechnungen kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß man, um möglichst günstige Dampfausnutzung zu erzielen, die Dicksäfte mit zunehmender Konzentration ins Vakuum einziehen muß. (Chem.-Ztg. **35**. 381—82. 8/4.) PINNER.

**Fr. Wagner**, *Der Bittersäuregehalt bayerischer Hopfenproben vom Jahre 1910.* Vf. teilt eine Anzahl von *Bitterstoffbestst.* mit. Die Resultate gehen meist, aber nicht immer parallel mit dem durch Handbonitierung gefundenen Lupulingehalt. — Vf. weist mehrfach darauf hin, daß der Bitterstoffgehalt nicht als einziger Wertmesser dienen darf. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **34**. 161—63. 8/4. 173—77. 15/4. Weihenstephan.) PINNER.

**Lommel**, *Die Begutachtung des Camphers von Amani.* Vf. bringt eine Reihe von Gutachten über den in den deutschen Kolonien durch Destillation von Blättern des Campherbaums gewonnenen Campher, woraus hervorgeht, daß der Rohcampher sich für die Celluloidfabrikation und zur Umarbeitung zu offizinellem Campher eignet. Das Campheröl läßt noch ca. 5% Rohcampher ausscheiden. (Der Pflanzer **7**. 133—43. März. Amani.) ALEFELD.

**R. Forbes Carpenter** und **S. E. Linder**, *Die Vorgänge bei der Verkokung der Kohle. Reaktion von Methan und Ammoniak in Berührung mit Kohle.* Bei den kontinuierlich betriebenen vertikalen WOODALL-DUCKHAMschen Retorten entsteht viel mehr Blausäure als bei den mit Unterbrechungen beschickten BUEBschen Vertikalretorten, und zwar ungefähr dieselbe Menge wie bei der Verkokung in horizontalen Retorten. Eingehende Verss. zeigen, daß die B. der Blausäure fast unabhängig ist von der Durchgangsgeschwindigkeit bei Temperaturen bis 1000°, daß aber über 1000° die B. mit erhöhter Durchgangsgeschwindigkeit rasch zunimmt.

Blausäure ist das Prod. einer umkehrbaren, von der Temp. abhängigen Rk. mit der noch andere Rkk. verbunden sind:

$$NH_3 + C \rightleftharpoons HCN + H_2; \quad 2NH_3 = N_2 + 3H_2; \quad 2HCN = H_2 + 2C + N_2.$$

Das wird durch eine Versuchsreihe besonders festgestellt, und es zeigt sich, daß Blausäure bei 1000° kaum in ihre Elemente zerlegt wird, während von 1000° an die Zers. einen raschen Verlauf nimmt. Mit Kohlengas wird bedeutend mehr Blausäure gebildet und vielleicht infolge der Ggw. von Methan weniger $NH_3$ in seine Elemente zerlegt. Auch die Ggw. von Methan und von Äthylen begünstigt die B. von Blausäure u. verhindert die Zers. von $NH_3$. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 253—55. 18/3. Journal of Gaslighting **111**. 191.) LEIMBACH.

**William Arthur Bone**, *Bericht über die Verbrennung von Gasen* umfaßt die in den letzten 30 Jahren ausgeführten Arbeiten in diesem Gebiet. Zur Besprechung kommen Entzündungstemperatur u. Anfangsstadium von Gasexplosionen, Explosionswelle, durch Gasexplosionen verursachter Druck, Einfluß der Feuchtigkeit auf die Verbrennung, Verbrennung von KW-stoffen, Einfluß von heißen Flächen auf die Verbrennung. (Chem. News **102**. 259—62. 25/11. 1910. 271—73. 2/12. 1910. 284 bis 286. 9/12. 1910. 297—98. 16/12. 1910. 309—11. 23/12. 1910. 323—25. 30/12. 1910; Journ. f. Gasbeleuchtung **54**. 13—17. 7/1. 1911. Bericht für die British Association (Sektion B) Sheffield Meeting.) LEIMBACH.

**Franz Ch. Neuner**, *Bericht über die Fortschritte der Gerbereichemie in den Jahren 1908—1910.* Vf. berichtet über die seit dem Bericht von STIASNY (Chem.-Ztg. **31**. 1179; C. **1908**. I. 498) gemachten Fortschritte. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **8**. 65—72. Febr. 144—57. März 1911. [5/12. 1910.].) GROSCHUFF.

**H. R. Procter**, *Kolloidchemie und Gerbeprozeß.* Die Bestrebungen, die Herst. des Leders als ein beinahe rein kolloidchemisches Problem aufzufassen, und hierauf fußend, die Umwandlung von Haut in Leder zu erklären, sind durchaus nicht völlig befriedigend ausgefallen. Vf. beabsichtigt, mit seinen Ausführungen eine zusammenfassende Besprechung dieser Bestrebungen zu geben und dabei zwischen bestätigten Tatsachen einerseits und Vermutungen andererseits zu unterscheiden. Die Hautfaser ist ein Gel, das in W. beträchtlich quillt und sich beim Erhitzen mit W. in die nahe verwandte Gelatine verwandelt. Die Quellung in k. W. geht bei der Hautfaser nur bis zu einem bestimmten Maximum, in sauren oder alkal. Lsgg. ist die Quellung bedeutend stärker. In sauren Lsgg. sind zwei gesonderte Arten der Absorption zu unterscheiden: 1. die direkte Säureanziehung der Faser und 2. die mechanische Absorption der Säurelsg. durch Osmose. Die alkal. Quellung führt zu ähnlichen Ergebnissen; im allgemeinen ist die Säureschwellung von der Wasserstoffionenkonzentration, die alkalische von der Hydroxylionenkonzentration abhängig. Bei der Aufnahme von vegetabilischen Gerbstoffen und gerbenden basischen Metallsalzen scheint es sich, wenigstens in den ersten Stadien des Vorganges, in der Hauptsache mehr um Adsorption als um chemische Verb. zu handeln. Man kann die primäre Aufnahme des Gerbstoffs gewöhnlich als physikalischen Adsorptionsvorgang auffassen, der entweder an der Oberfläche der Fasern oder inniger, in der Fasersubstanz selbst vor sich geht. Die Fixierung kann in manchen Fällen durch chemische Vorgänge geschehen, oft entspricht sie aber auch dem Übergange von Sol in Gel oder der gegenseitigen Fällung zweier entgegengesetzt geladener Kolloide. Die Fixierung des Gerbstoffs führt zur Irreversibilität der Gerbung, die für die wertvollen Ledersorten von großer Bedeutung ist. Bei der Alaungerbung und manchen vegetabilischen Ger-

bungen ist die Fixierung sehr unvollkommen, und ein großer Anteil des Gerbmittels auswaschbar. Wegen aller Einzelheiten vgl. Original. (VAN BEMMELEN-Festschrift 173—79. September 1910; Collegium 1911. 41—46. 4/2. Leeds.) RÜHLE.

## Patente.

Kl. 8m. Nr. 234214 vom 13/1. 1910. [3/5. 1911].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen auf der Faser.* Das Verf. betrifft die Erzeugung von echten blauen bis violetten Färbungen auf der Faser und gründet sich auf die Beobachtung, daß die Leukoverbb. der Triphenylmethanreihe, welche man durch Einw. von o-substituierten Aldehyden auf o-Oxycarbonsäuren erhält, sich in saurem Bade auf der Wolle fixieren lassen. Beim Nachbehandeln dieser fast farblosen Wolle mit Chromaten u. SS. entstehen auf der Faser die Chromlacke der Carbinole.

Kl. 12e. Nr. 234258 vom 1/4. 1909. [3/5. 1911].

**Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger**, Flörsheim a/M., *Verfahren und Vorrichtung zum Mischen oder Auslaugen von Flüssigkeiten.* Die zu mischenden Flüssigkeiten durchlaufen nach getrennter Einführung zunächst eine gemeinsame Wegstrecke mit größerem Querschnitt längere Zeit, werden erst hierauf wieder in mehrere Zweige getrennt auseinander geführt, um alsdann wieder zu einer gemeinsamen Wegstrecke mit größerem Querschnitt zusammengeleitet zu werden usf., wobei sowohl bei der Zusammenführung, als auch bei der Trennung plötzliche Richtungsänderungen stattfinden.

Kl. 12f. Nr. 234216 vom 11/7. 1908. [2/5. 1911].

**Max Schmidt**, Berlin, *Holzkohle enthaltende Masse zum Aufsaugen komprimierter oder verflüssigter Gase*, dadurch gekennzeichnet, daß der *Holzkohle* anorganische poröse Stoffe u. ein allmählich erstarrendes Bindemittel beigemischt sind.

Kl. 12i. Nr. 234175 vom 11/4. 1909. [2/5. 1911].

**Howard Lane**, Birmingham, und **S. Saubermann**, Berlin, *Verfahren zur Erzeugung von reinem Wasserstoff durch Dampfzersetzung mittels Eisens*, dadurch gekennzeichnet, daß dem Eisen Zusätze von Kupfer, Blei, Vanadium oder eines anderen die Zers. von KW-stoffen in der Hitze erleichternden Metalles gegeben werden. Die Zusätze behalten ihre Wrkg., wenn das Eisen durch Reduktion regeneriert wird. Die günstigsten Resultate wurden mit Zusätzen erzielt, deren Menge zwischen 5—10% des Gesamtgewichts des Briketts beträgt.

Kl. 12k. Nr. 234094 vom 15/2. 1910. [3/5. 1911].

**Heinrich Drehschmidt**, Tegel, *Vorrichtung zur Herstellung von Ammoniumsulfat mittels unreiner Säuren.* Neben dem Sättigungsbehälter ist ein mit der Atmosphäre in Verb. stehendes Gefäß vorgesehen, welches mit dem Behälter unterhalb des Flüssigkeitsspiegels der Sättigungsflüssigkeit in geeigneter Weise verbunden ist. Hierdurch wird erreicht, daß die schaumig aus der S., bezw. der Lauge sich abscheidenden Verunreinigungen abgeführt werden, so daß diese mit dem sich am Boden sammelnden Sulfat nicht in Berührung kommen können, und infolgedessen die Gewinnung eines reinen Salzes ermöglicht wird.

Schluß der Redaktion: den 1. Mai 1911.