

Chemisches Zentralblatt.

1912 Band I.

Nr. 15.

10. April.

Apparate.

Alfred Stock, *Ein Aluminiumschiefsofen*. Der durch Abbildungen erläuterte Schiefsofen besteht aus einem 18 kg schweren Aluminiumblock, der mit zwei Längsbohrungen zur Aufnahme der Schiefrohre versehen ist. Die Heizung erfolgt durch Gas mittels kupferner Heizschlangen. Die Verbrennungsgase entweichen zwischen dem Block und den aus Eisenblech gebildeten Seitenwänden des Ofens. Der Ofen läßt sich rasch anheizen, behält lange konstante Temp. und ist bis 500° verwendbar. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 153—54. 1/3. [17/1.] Breslau. Anorganisch-Chem. Inst. der Techn. Hochschule.) SACKUR.

C. Naumann, *Die Femelkühler; praktische Hilfsmittel für das Laboratorium*. Der im Referat (S. 625) beschriebene FEMELsche Abflußkühler wurde dahin verbessert, daß er als Rück- und Abflußkühler verwendbar ist. Der verbesserte App. ist im Original abgebildet. (Apoth.-Ztg. 27. 175. 6/3. München.) ALEFELD.

Revolvergasegebläse. Auf einem gemeinsamen Küken, in das die Gas- und Luftzufuhr mündet, befindet sich ein Gehäuse mit mehreren Gas- und Luftaustrittsdüsen, so daß man durch einen einfachen drehenden Handgriff weite und enge Bohrungen am Gebläse benutzen kann. Den App. bringt die Firma WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin NW, in den Handel. (Chem.-Ztg. 36. 271. 9/3.) JUNG.

Teichmüller, *Schnelle Ermittlung der mittleren hemisphärischen und mittleren sphärischen Lichtstärke mittels Rechenschieber*. Der nach Angabe vom Vf. von der Firma DENNERT & PAPE in Altona angefertigte Rechenschieber gewährt den Vorteil, daß an einem Rechenstab die beiden Einrichtungen für gewöhnliche Rechnungen und für die Berechnung der mittleren hemisphärischen oder sphärischen Lichtstärke vereinigt sind. Die Rückseite des Rechenschiebers enthält einige oft gebrauchte Zahlen und Tabellen für die Umrechnung der in verschiedenen Kerzen angegebenen Lichtstärken und für Absorptionsverluste bei Bogenlampenglocken etc. (Journ. f. Gasbeleuchtung 55. 190—94. 24/2.) JUNG.

George F. White, *Ein neues Viscosimeter und seine Anwendung auf Blut und Blutserum*. Vf. konstruierte ein neues Viscosimeter, das leicht hergestellt, schnell kalibriert und mühelos gereinigt werden kann (vgl. Original). Bei der Viscositätsmessung des Blutes mit diesem Instrument ergab sich für Hundshaiblut (bei 0°) eine 3,896-mal so große Viscosität, wie die des W. bei derselben Temp. Die Ausflußgeschwindigkeit des Hundshaiblutserums ist eine lineare Funktion der Temp. zwischen 30 und 52°. Bei 52° stellt sich ein Sinken in der Fluiditätskurve ein, die durch das von den Blutsalzen in Lsg. gehaltene Fibrinogen hervorgerufen wird. Die Knicke in den Viscositäts- u. Fluiditätskurven sind ein genaues Bestimmungsmittel für die Temp., bei der Kolloide gefällt werden. Die Gerinnungsgeschwindigkeit kann auch bei jeder Temp. durch Viscositätsbestst. gemessen werden.

(Biochem. Ztschr. 37. 482—89. 6/12. [4/9.] 1911. Woods-Hole Lab. der Fischerei-Abt. der Vereinigten Staaten.)
RONA.

Perrin, *Notwendigkeit der Einführung eines Typsiebtes als Normalsieb*. Vf. fordert die Einführung eines Normalsiebtes, für welches Fadenstärke, Lumen der Maschen und Zahl der Maschen auf 1 qcm gesetzlich festgelegt sind, um bei allen Unters.-Ämtern einwandfreie Resultate bei der Mehlanalyse zu erzielen. (Ann. des Falsifications 5. 81. Februar. Nantes. Finanzlab.)
GRIMME.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. W. Nicholson, *Bemerkung zu der Arbeit: Eine Strukturtheorie der chemischen Elemente*. (S. 461.) Angesichts der neueren Arbeiten von RUTHERFORD u. seinen Mitarbeitern hält es der Vf. für angebracht, zu konstatieren, daß es nicht sehr wahrscheinlich ist, daß das bei radioaktiven Umwandlungen frei werdende α -Teilchen etwas anderes als ein Heliumatom darstellt. (Philos. Magazine [6] 23. 333. Februar. Cambridge. Trinity Coll.)
BUGGE.

Fritz Hoffmann, *Über die Darstellung und Umwandlung von Atom-, bezw. Molekularprozenten und Gewichtsprozenten in multiplen Systemen. Vorschläge zur diagraphischen Technik*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der Methoden zur Umwandlung von At.-% und Mol.-% in Gew.-% und umgekehrt in multiplen, insbesondere ternären Systemen auf rechnerischem (Formeln, die auf dem Molenbruch basieren), kombiniert rechnerisch-graphischem („Leitnetzmethode“ auf trigonometrischer Grundlage) und rein graphischem („Projektionsmethode“) Wege. (Metallurgie 9. 133—42. 22/2. Berndorf N.-Ö.)
GROSCHUFF.

William D. Harkins, *Die Wirkung von Salzen auf die Löslichkeit anderer Salze. V. Die Löslichkeit ein-zweiwertiger Salze in Lösungen von Salzen verschiedenen Typs*. (I.—IV. vgl. S. 539 ff.) Zunächst wurde eine genaue Methode für die Analyse von Bromaten ausgearbeitet, welche darin bestand, daß man das Bromat durch Zusatz von Hydrazinhydrat reduzierte, mit HNO_3 ansäuerte und als AgBr ausfällt, dann wurde die Löslichkeit von Silbersulfat in Wasser und in Lösungen verschiedener Konzentration von Magnesiumnitrat, Kaliumnitrat, Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat und Silbernitrat, die Löslichkeit von Bariumbromat in Wasser und in verschieden konz. Lösungen von Magnesiumnitrat, Kaliumnitrat, Bariumnitrat und Kaliumbromat u. die Löslichkeit von Bleichlorid in Wasser und in Lsgg. von Bleinitrat bei 25° bestimmt. Die Löslichkeit von Ag_2SO_4 in Wasser betrug bei 25° 0,02676 Mol. pro Liter, die Löslichkeit von $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ in W. 0,04018 Äquivalent pro Liter, die Löslichkeit von PbCl_2 in W. war 0,07776 Äquivalent pro Liter. Die übrigen Werte sind in den Tabellen des Originals nachzusehen. Ebenso sind auch die Leitfähigkeiten aller dieser Lsgg. gemessen worden u. mit der Ionisation der Salze in Tabellen zusammengestellt.

Die mit der molaren Löslichkeit der Salze als Ordinaten und den äquivalenten Konzentrationen der hinzugefügten Salze als Abszissen gezeichneten Löslichkeitskurven (Fig. 36) zeigen drei Typen: Wird ein Salz zugesetzt, das ein gemeinsames einwertiges Ion enthält, so nimmt die Löslichkeit sehr rasch ab und die Kurve hat die Form, welche man nach dem Gesetz vom Löslichkeitsprod. erwarten kann. Anders ist es, wenn ein Salz zugefügt wird, das ein gemeinsames zweiwertiges Ion enthält. Die Löslichkeit mäßig löslicher Salze nimmt zuerst leicht ab, um dann mit der Konzentration des zugefügten Salzes zuzunehmen. Bei wl. Salzen,

wie $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$, ist eine dauernde wiewohl schwache Abnahme der Löslichkeit bis zu einer Konzentration 0,2-n. des zugefügten Salzes festzustellen. Bei außerordentlich l. Salzen nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Konzentration des bivalenten Ions von Anfang an zu, und die Kurve ist von derselben Form, wie wenn ein Salz mit keinem gemeinsamen Ion zugesetzt wird. Wird ein solches Salz zugesetzt, so nimmt die Löslichkeit stets zu. Die Größe der Zunahme hängt von den Graden der Ionisation ab, welche die Salze nach der Mischung und Umsetzung zeigen.

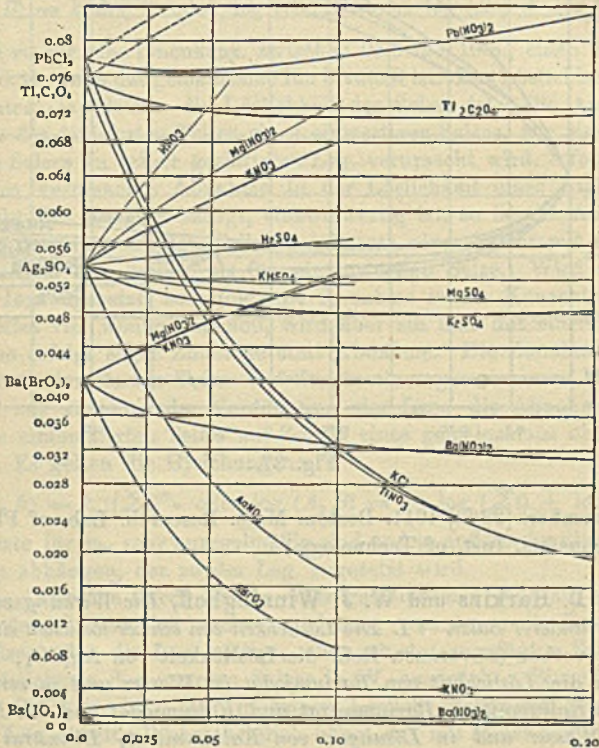


Fig. 36.

Der Zusatz von saurem Kaliumsulfat erniedrigt die Löslichkeit von Silbersulfat weniger als der Zusatz von K_2SO_4 . Aber auch die Wrkg. dieses Zusatzes ist gering. H_2SO_4 erhöht die Löslichkeit. Die Kurve liegt dann zwischen den Kurven für ein gemeinsames Ion und denen für ein nicht gemeinsames Ion. Der Zusatz von Magnesiumsulfat erniedrigt die Löslichkeit von Silbersulfat weniger als der Zusatz von Kaliumsulfat. Die Löslichkeitsbeziehungen zweiwertiger Salze sind durch zwei Kurven-Typen ausgedrückt, je nachdem ein Salz mit einem gemeinsamen oder einem nicht gemeinsamen Ion hinzugefügt wird, wie die Beeinflussung der Löslichkeit von Calciumsulfat durch Zusätze von CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgCl_2 , NaCl , NH_4Cl , KNO_3 , NH_4NO_3 zeigt (Fig. 37). Während die Löslichkeitskurven für den Zusatz eines Salzes mit einem gemeinsamen zweiwertigen Ion zu einem sehr l. einwertigen Salz anders sind als

man sie nach dem Löslichkeitsprod. erwartet, entsprechen sie bei weniger l. Salzen angenähert der theoretisch zu erwartenden Form. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33.

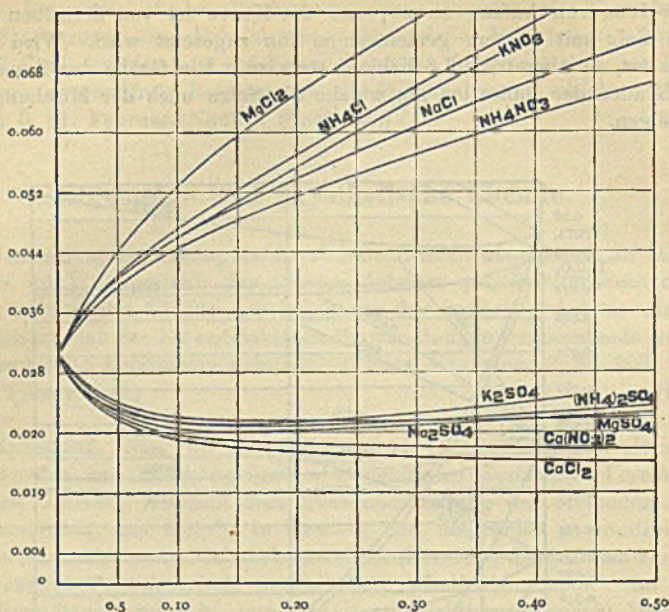


Fig. 37.

1807—27. Dezember. [28/8.] 1911. Boston. Mass. Research. Lab. of Physical Chem. of the Massachusetts. Inst. of Technology.) LEIMBACH.

William D. Harkins und W. J. Winninghoff, *Die Wirkung von Salzen auf die Löslichkeit anderer Salze. VI. Die Löslichkeit von schwer löslichen ein-zweiwertigen Salzen.* Wie vorher (s. voranst. Ref.) die Löslichkeit von Ag_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ etc. so wurde hier die Löslichkeit von Bariumjodat in Wasser und in verschiedenen konz. Lösungen von Kaliumnitrat, Bariumnitrat und Kaliumjodat und die Löslichkeit von Bleijodat in Wasser und in Lösungen von Kaliumnitrat, Bleinitrat und Kaliumjodat bestimmt. Die Löslichkeit von $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ in W. bei 25° ist 0,001579 und die von $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ 0,001102 Äquivalent pro Liter. Es ergibt sich, daß bei Zusatz eines Salzes mit gemeinsamem, zweiwertigem Ion zu den Lsgg. dieser wenig löslichen Salze die Löslichkeitskurven sehr nahe der theoretischen Form in den verdünnten Lsgg. entspricht. Bei Zusatz eines Salzes mit gemeinsamem einwertigem Ion nimmt die Löslichkeit außerordentlich rasch ab, bei Zusatz eines Salzes ohne gemeinsames Ion nimmt die Löslichkeit rasch zu. Die Löslichkeitskurven scheinen bei Zusatz von Salzen mit gemeinsamem Ion praktisch dieselbe Form anzunehmen wie beim Zusatz eines Salzes ohne gemeinsames Ion, falls man hierfür nur ein sehr leichtlösliches Salz, wie Strontiumnitrat wählt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1827—36. Dez. [28/8.] 1911. Boston Mass., Research Lab. of Physical Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.) LEIMBACH.

William D. Harkins, *Die Wirkung von Salzen auf die Löslichkeit anderer Salze. VII. Besprechung der Löslichkeitsbeziehungen ein-zweiwertiger Salze.* Im

Anschluß an die vorhergegangenen Arbeiten (s. voranst. Reff.) werden aus der Ionisation der dort untersuchten Salze in reinem W. die Konzentrationen des einionisierten Teiles u. der Ionen des die Lsg. sättigenden Salzes für alle Mischungen unter der Annahme berechnet, daß die einzigen gegenwärtigen Ionen einfache Ionen sind. Das Löslichkeitsprod. dieser einzweiwertigen Salze wächst bei weitem rascher, als das der eineinwertigen Salze. Es wächst rasch bei Zusatz jedes Salztyps, aber doch etwas rascher, wenn das zugefügte gemeinsame Ion einwertig ist, als wenn es zweiwertig ist. Für ein Salz der Formel A_2B kann die Zunahme durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$(A)^2(B) = k(\sum i)^{m_i} \text{ oder } \log (A)^2(B) = m_i \log (\sum i) + \log k_i.$$

Dabei hat m_i für eine Ionenkonz. zwischen 0,03 u. 0,10-n., einen mittleren Wert von ungefähr 0,34, wenn das gemeinsame Ion bivalent ist. Das Löslichkeitsprod. bleibt umso konstanter, je kleiner die Löslichkeit des Salzes ist. Die Abnahme in der Konzentration des ionisierten Teiles eines einwertigen Salzes, wie sie durch Zusatz eines anderen Salzes zu seiner gesättigten Lsg. verursacht wird, erfolgt viel rascher als die ebenso verursachte Abnahme in der Löslichkeit eines Nichtelektrolyten. Wenn das Salz, das die Lsg. sättigt, einzweiwertig ist, so ist die Abnahme in der Konzentration des einionisierten Teiles bei Zusatz eines Salzes mit einem gemeinsamen einwertigen Ion größer als für eineinwertige Salze. Wird ein Salz ohne gemeinsames Ion zugesetzt, so erfolgt die Abnahme in der Konzentration des einionisierten Teiles viel weniger schnell, wird aber ein Salz mit einem gemeinsamen Ion addiert, so erfolgt sogar Zunahme statt Abnahme. Die Zunahme in der Konzentration des einionisierten Teiles auf Zusatz eines gemeinsamen bivalenten Ions wird kleiner mit zunehmender Verdünnung der Lsg., die Abnahme in der Konzentration des einionisierten Teiles auf Zusatz eines gemeinsamen einwertigen Ions wird größer. Es gelten die Gleichungen:

$$(A_2B) = k_u \cdot (\sum i)^{m_u} \text{ oder } \log (A_2B) = m_u \log (\sum i) + \log k_u,$$

worin die Werte für m_u sehr unregelmäßig sind und in außerordentlichem Grade von dem Ionentyp abhängen, der zu der Lsg. zugesetzt wird.

Die Wrkgg., welche durch Zusatz eines gemeinsamen Ions auf die Löslichkeit ausgeübt wurden, lassen sich auch vergleichen, wenn man die Konzentration sowohl des Salzes, das die Lsg. sättigt, als auch des zugefügten Salzes in Bruchteilen der Löslichkeit des ersteren Salzes in W. ausdrückt. Einzelheiten darüber im Original. $PbCl_2$ verhält sich in seinen Löslichkeitsbeziehungen wie ein Salz von größerer Löslichkeit. Wahrscheinlich hängt das mit seiner abnormen Ionisation zusammen, auf welche ein ungewöhnlich kleiner Leitfähigkeitswert hinweist. Zur Erklärung der gewonnenen Resultate wird die Hypothese aufgestellt, daß alle einzweiwertigen Salze in zwei Stufen dissoziieren und darum Anlaß zur B. eines Zwischenions entweder des Typs KSO_4^- oder $BaNO_3^+$ geben. Die Menge des Zwischenions wächst mit der Konzentration. Es wird gezeigt, daß die Ableitungen aus dieser Hypothese mit den experimentellen Befunden übereinstimmen. So wurde unter anderem die Tatsache, daß K_2SO_4 die Löslichkeit von Ag_2SO_4 erniedrigt, H_2SO_4 aber sie erhöht, damit erklärt, daß der Anteil des in der sauren Lsg. vorhandenen Zwischenions HSO_4^- viel größer ist als der Anteil des Zwischenions KSO_4^- in der K_2SO_4 -Lsg. Eine gelegentliche quantitative Schätzung der Wrkgg., welche durch H_2SO_4 auf die Löslichkeit eines neutralen Sulfates von mittlerer Löslichkeit ausgeübt werden kann, steht in Übereinstimmung mit der bei Ag_2SO_4 beobachteten Wrkgg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1836—73. Dez. [28/8.] 1911. Boston Mass., Research Lab. of Physical Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

G. v. Georgievics, *Studien über Adsorption in Lösungen. III. Abhandlung: Beziehungen zwischen Adsorbierbarkeit und anderen Eigenschaften.* (Vgl. S. 769 u. Monatshefte f. Chemie 32. 655; C. 1911. II. 1751.) Zunächst wurde noch eine Reihe von SS. auf ihre Adsorbierbarkeit durch Wolle untersucht, wobei, wie früher, mit je 5 g Wolle und 250 ccm Lsg. bei Zimmertemp. gearbeitet wurde. Aus den tabellarisch zusammengestellten Resultaten geht hervor, daß HBr stärker als HCl, HNO₃ stärker als HBr, Propionsäure schwächer als Buttersäure, aber stärker als Essigsäure adsorbiert wird; Malonsäure wird etwas schwächer als H₂SO₄ aufgenommen. Dies führt, zusammen mit den früheren Resultaten, zu folgender „Adsorptionsreihe“: Salpetersäure, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff, Oxalsäure, Schwefelsäure, Malonsäure, Ameisensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure. — Bei den ungefähr gleich starken SS. Essig, Propion- und Buttersäure nimmt also die Aufnahme durch Wolle mit steigendem Mol.-Gew. zu, während bei den zweibasischen Fettsäuren mehr ihre Stärke für die Größe der Adsorbierbarkeit maßgebend zu sein scheint. Bei Bernsteinsäure und Adipinsäure scheint wieder das Mol.-Gew. von größerem Einfluß zu sein.

Im großen und ganzen werden starke SS. stärker als schwache adsorbiert. Daß indes die Wasserstoffionenkonzentration einer Säurelsg. nicht für die Größe der Adsorption maßgebend ist, geht daraus hervor, daß aus isohydrischen Lsgg. von HCl u. H₂SO₄ sehr verschiedene Säuremengen aufgenommen werden, die nur von der Gesamtkonzentration der angewandten Lsgg. abhängig sind. — Um auch den Einfluß der Verschiedenheit des Anions auszuschalten, wurden noch Verss. mit Lsgg. ein und derselben S. von gleicher Konzentration, aber verschiedenem Dissoziationsgrad gemacht. Es ergab sich, daß aus einer Lsg. von ca. 0,5 g HCl pro 250 ccm weniger S. adsorbiert wird als aus einer gleich starken Salzsäurelsg., welche auch noch 33 g NaCl enthält; bei Verdopplung der NaCl-Konzentration tritt keine weitere Änderung in der Adsorption der S. ein. Geringer Salzzusatz bewirkt keine Änderung der Adsorption. Der Dissoziationsgrad einer Säurelsg. übt also keinen nachweisbaren Einfluß auf die Adsorption aus. — Aus salzhaltigen Lsgg. geht die Adsorption von HCl viel langsamer vor sich als bei Anwendung von reinen Säurelsgg.

Mit Hilfe des in der Literatur vorgefundenen Tatsachenmaterials konnte Vf. nachweisen, daß die Adsorption einer S. aus einer wss. Lsg. mit mehreren *Eigenschaften der Lösung* in Beziehung steht. — So zeigen die *molekularen Haftdrücke*, welche nach TRAUBE identisch sind mit den molekularen Oberflächenspannungserniedrigungen, mit Ausnahme der Ameisensäure vollkommenen Parallelismus mit der Adsorbierbarkeit der SS. durch Wolle. Die Adsorbierbarkeit der gel. Substanz durch Wolle ist also um so größer, je mehr die Substanz die Oberflächenspannung des Lösungsmittels gegen Luft erniedrigt. — Wegen des dualistischen Charakters der „Adsorption“ soll zur Bezeichnung des ganzen Vorganges, der sich aus Adsorption und Lösung zusammensetzt, das Wort „*Sorption*“ gebraucht werden. — Die von RÖNTGEN u. SCHNEIDER (Ann. der Physik [4] 29. 165) zwischen der Oberflächenspannung von Lsgg. und deren Kompressibilität besteht auch für die Sorption des gel. Stoffes und die Kompressibilität der Lsg.

Nach REYHER (Physikal. Ztschr. 2. 744) bedingen starke Mineralsäuren eine sehr schwache, einbasische Fettsäuren dagegen eine starke *innere Reibung*. Die Folgerung, daß die Aufnahme einer S. aus ihrer wss. Lsg. durch Wolle um so größer sein wird, je kleiner die innere Reibung dieser Lsg. ist, besitzt innerhalb der Gruppe der untersuchten Mineralsäuren volle Gültigkeit; dagegen führt der Vergleich der für die Anordnung der einbasischen Fettsäuren nach ihrer inneren Reibung geltenden Reihe: Buttersäure > Propionsäure > Essigsäure > Ameisen-

säure mit der Sorptionsreihe: Ameisensäure > Buttersäure > Propionsäure > Essigsäure mit Ausnahme der Ameisensäure zu der entgegengesetzten Schlußfolgerung. Möglicherweise werden Adsorption u. Lösung von der inneren Reibung in entgegengesetztem Sinne beeinflusst. — Die Löslichkeit von SS. wird am wenigsten durch Nitrate beeinflusst, dann folgen der Reihe nach J', Br', Cl', SO₄', wie in der Sorptionsreihe. Je geringer demnach die Löslichkeitserniedrigung, um so größer die Sorption. Ferner wird eine S. um so mehr von Wolle sorbiert, je mehr sie die Quellung begünstigt. Für die Gelbildung gilt das Umgekehrte. — Die weitgehende Bedeutung, welche die Konstatierung von Beziehungen zwischen Sorption u. anderen Eigenschaften besitzt, ergibt sich aus dem Umstand, daß auch die Ordnung der Anionen in bezug auf die „isotonischen Koeffizienten“ einerseits, die Beeinflussung der Nerven- und Muskeleregbarkeit andererseits Reihen ergibt, welche mit der Sorptionsreihe der SS. übereinstimmen. (Monatshefte f. Chemie 33. 45—62. 30/1. 1912. [30/11.* 1911.] Prag. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe d. Deutschen techn. Hochschule.) HÖHN.

G. v. Georgievics, *Über Adsorption in Lösungen*. Eigenbericht über die Studien des Vfs. Zusammenfassung der Abhandlungen I., II. und III. (vgl. vorstehendes Ref.). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 31—36. Januar 1912. [14/12. 1911.] Prag.) HÖHN.

G. Guglielmo, *Über den Wert der Einzelpotentiale in konstanten Voltaschen Ketten und über die Theorie der galvanischen Kette*. Vf. geht von der Beziehung

$$N = \frac{C c}{e} \text{ aus, wobei } N \text{ den Potentialsprung zwischen einem Metall und seinem}$$

Salz bezeichnet, C die Bildungswärme derjenigen Menge Salz, die dem Durchgang der Elektrizitätsmenge e entspricht, c die entsprechende lokale Wärmetönung. Hieraus würde die Nichtexistenz einer Kontaktpotentialdifferenz zwischen Cu und Zn folgen. Vf. deutet das so, daß diese, die ja tatsächlich existiert, gegen die Potentiale zwischen Metall und Lsg. klein ist. Für die absol. Potentiale erhält Vf. von den üblichen stark abweichende Werte, die er sämtlich um 1,70 Volt glaubt vermehren zu müssen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 194 bis 201. 4/2.) BYK.

O. W. Richardson, *Die Elektronentheorie der elektromotorischen Kraft der Berührung und die Thermoelektrizität*. Der Vf. geht von der Annahme aus, daß der elektrische Strom in Metallen durch *Elektronen* transportiert wird, die sich frei bewegen, einen Druck ausüben und dynamisch gleichwertig mit Molekülen sind, und daß die potentielle Energie eines Elektrons viel geringer ist, wenn es sich im Innern eines ungeladenen Leiters befindet, als wenn es ihm entzogen u. in einen gewissen Abstand von ihm gebracht wird. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich Formeln ableiten, welche verschiedene *thermoelektrische Eigenschaften* der Leiter mit der Zahl und dem Zustand der in ihnen vorhandenen freien Elektronen in Beziehung setzen. Die Ableitung muß im Original eingesehen werden. (Philos. Magazine [6] 23. 263—78. Februar. Princeton. N. J. PALMER Phys. Lab.) BUGGE.

G. A. Shakespear, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Strahlungskonstante*. Unters. über die relativen Wärmeverluste, die eine auf 100° erhitzte geschwärzte Oberfläche gegenüber einer Umgebung von gewöhnlicher Temp. durch *Strahlung* und *Leitung* erfährt, ergaben für δ den Wert 5.67×10^{-12} Watt/qcm Grad⁴. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 180—96. 20/2. [8/1.*]) BUGGE.

Auguste Righi, *Rotationen, die von einem Magnetfeld in der bei niederem Druck ionisierten Luft erzeugt werden.* (Vgl. S. 771.) Der Vf. beschreibt gewisse Rotationen, die bei einigen Zehntel mm Druck in ionisierter Luft unter der Wrkg. eines Magnetfeldes erzeugt und mittels einer kleinen „Mühle“ demonstriert werden können. Die theoretische Deutung der beobachteten Erscheinungen entzieht sich auszugsweiser Wiedergabe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 488—90. [19/2.*])
BUGGE.

F. W. Aston und H. E. Watson, *Über die Beziehung zwischen Strom, Spannung, Druck und Länge des dunkeln Raumes in verschiedenen Gasen.* Die gewöhnlichen Gase (Kohlenoxyd, Stickstoff, Sauerstoff, Luft etc.) gehorchen den beiden Gesetzen: $D = A/P + B/\sqrt{C}$ und $V = E + F\sqrt{C}/P$; darin ist D der dunkle CROOKESSche Raum, in cm; P der Druck, in Hundertstel mm Hg; C die Stromdichte, in Zehntelmilliamperè pro qcm der Kathode; A , B , F und E sind Konstanten. Die Vf. geben in einer Tabelle die Werte von P_1 , dem Druck, bei dem der dunkle Raum 1 cm beträgt (bei der Einheit der Stromdichte), und von V_1 , der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden unter diesen Bedingungen. Die *inerten Gase* verhalten sich in reinem Zustand anders; die erste der oben gegebenen Gleichungen gilt für sie nur für hohe Stromdichten, während die zweite ohne weiteres überhaupt nicht auf sie angewendet werden kann. Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen wird aber durch Eliminierung von P erzielt, wenn man $V-G$ gleich $KD\sqrt{C}$ setzt, worin $G = E - BF/A$ u. $K = F/A$ ist. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 168—80. 20/2. [25/1.*] Cambridge. Trinity Coll.)
BUGGE.

Maryan Smoluchowski, *Beitrag zur Theorie der Opalescenz von Gasen im kritischen Zustande.* Vf. vertritt seine Theorie der Opalescenz von Gasen und Fl. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. Reihe A. 1052; C. 1908. I. 1662) gegenüber ROTHMUND (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 54; C. 1908. II. 660). Ferner wird, durch im Ref. nicht wiederzugebende mathematische Ableitungen, gezeigt: 1. daß in der Nähe des kritischen Punktes die Opalescenz solcher Stoffe, welche die reduzierte VAN DER WAALSSsche Gleichung befolgen, gering ist, wenn das spezifische Volumen kleiner oder größer ist als das kritische (in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen); 2. daß die Opalescenz der koexistierenden Flüssigkeits- und Gasphase ungefähr gleich ist, genau genommen ist sie für das Gas etwas geringer als für die Fl.; 3. daß dieselbe langsam abnimmt, wenn die Temp. über den Trennungspunkt steigt, als wenn sie unter denselben fällt. Quantitative Messungen dieser Erscheinung sind bisher nur im Einphasenraum von KEESOM und KAMERLINGH ONNES angestellt worden unter der Annahme, daß das spezifische Volumen genau den kritischen Wert hat. Vf. weist auf die Schwierigkeit hin, derartige Messungen im Zweiphasenzustande zu machen, da die Herst. des thermischen Gleichgewichtes viel langsamer erfolgt.

In einem Anhang: „Über das Blau des Himmels“ wird darauf hingewiesen, daß Lord RAYLEIGH'S Theorie der Extinktion des Lichtes in der Atmosphäre und der blauen Farbe des Himmels im Sinne der Elektronentheorie umzuwandeln ist. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe A. 493—502. Oktober [17/6.] 1911; Philos. Magazine [6] 23. 165—73.)
FISCHER.

E. Warburg, *Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen II.* (Vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1911. 746; C. 1911. II. 1006.) Die Verss. wurden auf kleinere NH_3 -Konzentrationen ausgedehnt, um zu sehen, ob nicht etwa die Rückbildung von NH_3 aus N_2 u. H_2 sowie bei der stillen Entladung den Prozeß zum Stehen bringt. Dabei wurde eine Strahlung angewandt, die von

den beiden letzteren Gasen nicht absorbiert wird. In diesem Falle wirkt die angewandte Strahlung noch bei einem NH_3 -Gehalt gleich 4,9% des maximal möglichen ammoniakzersetzend mit einer Ausbeute, die nicht viel kleiner ist als beim reinen NH_3 . Ein ganz anderes Ergebnis vermutet der Vf. für den Fall einer kurzwelligeren Strahlung, die von N_2 u. H_2 absorbiert wird. Anstatt der Expansion bei der Zers. des NH_3 tritt vorübergehend bei Ggw. von O_2 auch eine Kontraktion auf. Ein Vers. mit beigemischtem O_2 zeigt, daß die Kontraktion, die dann sehr stark wird, in der Tat von einer Oxydation des NH_3 herrührt.

Die Verss. wurden nun weiter auf die *Ozonisierung* des O_2 ausgedehnt. O_2 absorbiert bei Atmosphärendruck zwar nur schwach das Ultraviolett; aber bei 97 Atmosphären nach LIVEING u. DEWES in einem 18 m langen Rohr vollständig bei 280 $\mu\mu$. Vf. fand, daß beim Druck des käuflichen Bomben- O_2 die Absorption der brechbarsten Zn-Linien ($\lambda = 214 - 203 \mu\mu$) bereits auf dem Wege von 1,7 cm eine nahezu vollständige ist. Mit Hilfe von JACOB konstruierte Vf. eine Druckzelle, die, dem Lichte ausgesetzt, zwischen der Sauerstoffbombe und der zur O_3 -Best. dienenden K-J-Vorlage eingeschaltet ist. Als Lichtquelle diente eine auf 4 Kilowatt berechnete Anlage von BOAS, deren Intensitätskonstante vor und nach dem Vers. kontrolliert wurde. Die Abweichungen betragen 1—6%. Ließ man aus der Bombe von 130 kg/qcm-Druck 3 l Gas von Atmosphärendruck pro Minute durch die Kammer strömen, so verschwanden die 4 brechbarsten Linien des Zn-Spektrums und kamen nach Wegnahme des Druckes wieder zum Vorschein. Das ist nur zum Teil der Fall, und zwar wegen des gebildeten O_3 , wenn man das Gas unter Druck in der Zelle stehen läßt. Die Best. der photochemischen Ausbeute wurde mit spektral zerlegter Strahlung für die Liniengruppe I des Zn-Spektrums ($\lambda = 203 - 214 \mu\mu$) ausgeführt. Ist v das zur Entfärbung nötige Volumen einer Natriumthiosulfatlsg., t die Dauer der ozonisierenden Strahlung in Minuten, so ist die pro Sekunde in chemische Energie verwandelte Strahlungsintensität in g-Cal.:

$$W = \frac{0,341 v}{60 \cdot t}, \text{ wenn man die Bildungswärme des } \text{O}_3 \text{ nach JAHN zu } 34100 \text{ g-Cal.}$$

ansetzt. Bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten ist die in chemische Energie verwandelte Strahlungsenergie 33,3% der gesamten, bei größeren 44,8%. Die Werte sind noch wegen der Absorption von Strahlung durch das gebildete O_3 und der gleichzeitig eintretenden Desozonisierung zu korrigieren. Dabei ergibt sich die Ausbeute bei 100—150 kg/qcm-Druck zu rund 46%. Nimmt man nach EINSTEIN an, daß unter gewissen Voraussetzungen die Zahl der photochemischen Elementarprozesse gleich der Anzahl der für die benutzte Wellenlänge genommenen PLANCK'schen Energieelemente ist, welche in der absorbierten Strahlung enthalten sind, so sollte man eine Ausbeute von 50% erwarten. Für die Bewertung dieser Übereinstimmung bleibt die Unters. anderer Beispiele abzuwarten. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1912. 216—25. 29/2. Physik.-Techn. Reichsanstalt.) BYK.

J. Robinson, *Photoelektrische Ermüdung*. Die Verss. des Vfs. beweisen, daß Metalle (Zink u. Aluminium) bei der Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen „Ermüdung“ zeigen. Nach Abstellung der Belichtung wird allmählich die ursprüngliche Aktivität wieder erreicht. An sehr dünnen Elektroden, die vorher eine Zeitlang im Vakuum waren, konnte kein Ermüdungseffekt beobachtet werden. Das positive Potential, das eine Zinkelektrode schließlich unter dem Einfluß des Lichtes annimmt, zeigt keine Konstanz; wahrscheinlich hängt dies mit einer Doppelschicht an der Oberfläche des Metalls zusammen. (Philos. Magazine [6] 23. 255—63. Sheffield Univ.) BUGGE.

G. Reboul, *Photochemische Wirkungen und photoelektrische Phänomene*. (Vgl. S. 468.) Der Vf. untersuchte die Emission negativer Ladungen unter dem Einfluß

ultravioletter Strahlen bei gleichzeitiger photochemischer Empfindlichkeit der bestrahlten Flächen. Während im allgemeinen der Effekt von HERTZ-HALLWACHS mit der Zeit eine Ermüdung erkennen läßt, indem eine Verringerung der Intensität der emittierten Ladungen zu beobachten ist, tritt eine Intensitätserhöhung ein, wenn die bestrahlte Platte lichtempfindlich ist. Man kann diese Intensitätserhöhung z. B. mit polierten Kupferplatten erhalten, die oberflächlich mit *Kupferbromid* überzogen sind; ebenso verhalten sich Kupferchlorid, -jodid und -oxyd, Silberchlorid, -bromid u. -jodid etc. Nach längerer Expositionsdauer folgt auf die Zunahme des Effektes eine Abnahme, die im Dunkeln vor sich gehen kann, schneller aber sich unter der Wrkg. des Lichtes vollzieht und dann um so bedeutender ist, je weiter vorgeschritten die Schwärzung des Salzes war. Bei einem Salz, das dem Lichte bis zur vollständigen Zers. ausgesetzt war, ist die Emission negativer Ladungen fast gleich Null. Die photochemische Empfindlichkeit ist bei den *Kupferhalogeniden* von der Dicke der Salzschiebt abhängig: je größer die Dicke der empfindlichen Schicht ist, desto intensiver ist die Emission der Ladungen u. desto ausgesprochener ihre Zunahme mit der Bestrahlungsdauer. Im allgemeinen ist die Intensität der Emission der Ladungen bei dem Metall allein schwächer als bei dem mit einer genügend dicken Schicht von empfindlichem Salz bedeckten Metall. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 424—26. [12/2.*].) BUGGE.

Engène Bloch, *Über die Verwendung photoelektrischer Zellen als Photophone*. Der Vf. fand, daß die *photoelektrische Emission* negativ geladenen *Kaliums* im Vakuum genau den Veränderungen des erregenden Lichtes folgt. Damit eröffnet sich die Möglichkeit einer elektrischen Fernübertragung dieser Veränderungen. Macht man das einfallende Licht durch eine rotierende, mit Löchern versehene Scheibe intermittierend, so erzeugt ein in den Stromkreis eingeschaltetes Telephon einen intensiven Ton, dessen Höhe nur von der Höhe und von der Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe abhängt und mit der Höhe des Tones zusammenfällt, den die Scheibe als Sirene aussendet. Noch bessere Resultate wird man voraussichtlich bei Anwendung größerer Ströme (durch Ersatz des K durch *Rubidium*) erhalten können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 427—28. [12/2.*].) BUGGE.

C. G. Barkla und L. Simons, *Ionisation in Gasgemischen durch X-Strahlen*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 22. 396; C. 1911. II. 1574.) Verss. über die *Ionisation von Gasgemischen* (Äthylbromid und Luft, CO₂, Schwefelwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff) durch homogene X-Strahlen führten die Vff. zu folgenden Schlüssen: Die Ionisation durch X-Strahlen ist kein reines Atomphänomen, sondern beruht, bis zu einem gewissen Grade, auf einer chemischen Verbindung der Elemente. Gleiche Absorptionen von X-Strahlen u. ihren Sekundärstrahlen durch verschiedene Gase sind nicht immer von gleichen Ionisationen begleitet, wenn auch im allgemeinen die Abweichungen von der Proportionalität nicht groß sind. Dasselbe gilt für die Absorption u. Ionisation bei korpuskularen (Elektronen-) Strahlen. Die relativen Ionisationen, die bei gleichen Absorptionen von X-Strahlen in den untersuchten Gasen erzeugt werden, sind innerhalb der Versuchsfehlergrenzen gleich den Ionisationen, welche von den durch X-Strahlen erregten Korpuskularstrahlen produziert werden. Möglicherweise sind die relativen Ionisationen in verschiedenen Gasen, die auf die gesamte Absorption von X-Strahlen zurückzuführen sind, identisch mit denen, die einer Korpuskular- und α -Strahlung entsprechen. Vorläufige Verss. scheinen anzudeuten, daß ein großer Teil der durch X-Strahlen hervorgerufenen Ionisation nicht auf die sekundäre Korpuskularstrahlung zurückgeführt werden kann. (Philos. Magazine [6] 23. 317—33. Febr. London. Univ. Kings Coll.)

BUGGE.

P.-Th. Muller und V. Guerdjikow, *Über die Refraktion und die magnetische Rotation von Gemischen*. Die Vff. untersuchten Gemische von wss. Lsg. und von nichtwss. Fl. in verschiedenen Konzentrationen bei 25° (Lsgg. von Ammoniumacetat, Essigsäure, Schwefelsäure, Anilin und absol. Alkohol). Es zeigte sich, daß die von BECQUEREL aufgestellte Formel (vgl. Ann. Chim. et Phys. [5] 12. 5) nur in weiter Annäherung die Beziehung zwischen Refraktion u. magnetischer Rotation wiedergibt. Trägt man als Abszissen die Konzentrationen, als Ordinaten die Refraktionsindices und die Rotationswinkel ab, so erhält man gewöhnlich Kurven oder gerade Linien, die einen Parallelismus zwischen beiden Größen andeuten. Geht man aber mit den Konzentrationen über einen gewissen Punkt hinaus, so kann der Brechungsindex eine plötzliche Zunahme erfahren, während der Rotationswinkel sich regelmäßig weiter ändert. Vielleicht ist es überhaupt unmöglich, eine allgemein gültige Formel für den Zusammenhang beider Größen aufzustellen. — Im Laufe der Arbeit wurde die Löslichkeit von *Lithiumchlorid* in W. bestimmt; in 100 g Lsg. sind bei 25° 44,8 g wasserfreies Salz gel. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 507—10. [19/2.*]) BUGGE.

M. Reinganum, *Über die Beziehung zwischen Atomvolumina und Spektren*. Bemerkung zu der Arbeit von ROSSI, S. 469. Der Vf. verweist auf eine eigene Arbeit (vgl. Physikal. Ztschr. 5. 302; C. 1904. II. 78), in der er zu ähnlichen Resultaten wie ROSSI gelangt. (Philos. Magazine [6] 23. 336. Febr. Freiburg i. Br.) BUGGE.

Harold P. Gurney, *Wärmestrahlung*. Zusammenfassende Abhandlung über die Gesetze der *Wärmestrahlung* und ihre praktische Anwendung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 807—12. Nov. [9/8.] 1911.) BUGGE.

Maryan Smoluchowski, *Weitere Studien über die Wärmeleitfähigkeit pulverisierter Stoffe*. In Fortsetzung der früheren Arbeit (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 129; C. 1910. II. 1860) behandelt Vf. nunmehr die im Vakuum zu beobachtende „*Restwärmeleitfähigkeit*“ pulverisierter Körper. Dieselbe wird bedingt: 1. durch den durch einen Kunstgriff experimentell ermittelten Wärmetransport durch das Thermometer (in der Versuchsanordnung des Vfs.), 2. durch die zwischen benachbarten Körnern stattfindende Wärmestrahlung, welche durch theoretische Betrachtungen als unwesentlich erkannt wird, und 3. durch den Wärmetransport durch die Kontaktstellen und die Substanz der Körner. Ein *Kohärenzeffekt* in bezug auf die Restwärmeleitfähigkeit bei Metallpulvern konnte nicht nachgewiesen werden. Zum Schluß werden negativ ausgefallene Betrachtungen über die Anwendung des WIEDEMANN-FRANZschen Gesetzes auf Metallpulver angestellt. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1911. Reihe A. 548—57. Oktober [17/6.] 1911. Univ. Physik. Lab. Lemberg.) FISCHER.

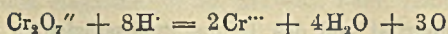
O. M. Corbino, *Über die Messung der spezifischen Wärme der Metalle bei höheren Temperaturen*. Periodische Änderungen der Potentialdifferenz an den Enden eines Metallfadens bedingen eben solche in seiner Temp. und damit auch in seinem Widerstand. Die Temperaturschwankungen zeigen eine Phasenverschiebung gegenüber den Potentialschwankungen. Die Phasenverschiebung wie auch die Maximalamplituden der Temp. hängen von gewissen physikalischen Konstanten des Fadens in einer Weise ab, die die Theorie zu übersehen gestattet. Die Widerstandsänderung des Fadens gibt eine dritte periodische Funktion, und man kann mit Hilfe einer BRAUNschen Röhre den Wert von $\frac{c}{a}$, d. h. das Verhältnis der Wärmekapazität und des Temperaturkoeffizienten des Widerstands, er-

mitteln. Zum Studium der spezifischen Wärme aus diesem Gesichtspunkt wendet Vf. jetzt ein Verf. an, bei dem sich der Faden mit einem Vorschaltwiderstand in einem Stromkreise befindet, und wobei plötzlich kleine Widerstandsverminderungen bewirkt werden. Es wird abgeleitet, daß hierbei die Temp. im Faden in der gleichen Weise ansteigt wie ein Strom während der Induktionsperiode und einem Kreise vom Widerstand P und der Selbstinduktion $\frac{c}{a}$. P steht in einem komplizierten, aber berechenbaren Zusammenhang mit verschiedenen meßbaren Größen. Für $\frac{c}{a}$ und P gilt die Beziehung: $\frac{c}{a} = P \frac{q}{J}$. q u. J sind ebenfalls experimentell zugängliche Größen. Untersucht wurde eine Osramlampe von 32 Kerzen mit einer Spannung von 103 Volt. Für $\frac{c}{a}$ wird 4,38 gefunden, was in guter Übereinstimmung mit einem früher mit Hilfe der BRAUNSCHE Röhre vom Vf. gefundenen Wert ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 181—88. 4/2.) BYK.

O. M. Corbino, *Die thermischen Konstanten des Wolframs bei hohen Temperaturen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Methode führt für Wo-Fäden, für die nach PIRANI der Temperaturkoeffizient des Widerstands bekannt ist, zur unmittelbaren Kenntnis von c . $\frac{c}{a}$ steigt bei Steigerung der Spannung von 11—109 Volt infolge der Temperaturerhöhung von 4,6—11,8. PIRANI hat die Werte von a bis 1500° bestimmt, darüber hinaus extrapoliert. Bei 1500° wird die Wärmekapazität konstant gefunden. Die dann bis zu 2000° folgende Vergrößerung der Wärmekapazität glaubt Vf. auf eine unzutreffende Extrapolation von Seiten PIRANIS schieben zu können. Indem er die Kurve $a = f(t)$ etwas anders fortsetzt als PIRANI, erhält er auch oberhalb 1500° konstante Wärmekapazität. Eine solche ist in Übereinstimmung mit dem DULONG-PETITSchen Gesetz in der Fassung von EINSTEIN. Unter Berücksichtigung der Dimensionen des Fadens kann er auch die Atomwärme von WOLFRAM berechnen und findet sie entsprechend der Theorie zu 6,09. Nimmt man die Unabhängigkeit der Wärmekapazität als feststehend an, so lassen sich aus $\frac{c}{a}$, bezw. a die Temp. des Fadens, charakterisiert durch seinen Widerstand, berechnen. Die so bestimmten Temp. stimmen gut mit denen nach PIRANI bis zu 1650°; dann ergeben sich Abweichungen. Er glaubt, daß seine Werte zuverlässiger sind als die von PIRANI, weil das von diesem angenommene Strahlungsgesetz bei höheren Temp. nicht mehr streng gültig sei. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 188 bis 194. 4/2.) BYK.

Anorganische Chemie.

E. H. Riesenfeld, *Die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch Bichromate.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2836; C. 1908. II. 1156.) Vf. zeigt rechnerisch an Verss. von SPITALSKY (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 184; 69. 195; C. 1907. I. 1308; 1911. I. 377), daß die *Einwirkung der Gemische von Kaliumchromat und -bichromat auf Wasserstoffsperoxyd* keine komplizierte Rk. ist, sondern sieh aus den Einzelgeschwindigkeiten additiv zusammensetzt, und daß bei *Gemischen von Chromsäure und Bichromat* die überschüssige CrO_3 unter B. von Chromchromat und Abspaltung von O_2 nach der Gleichung



reagiert. Unaufgeklärt bleibt jedoch noch, daß in Bichromatlgg. bei einer H-Konzentration von etwa 10^{-4} der kinetische Verlauf der *Wasserstoffsuperoxydkatalyse* ein anderer ist als bei einer H-Konzentration von etwa 10^{-6} . (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 48—51. 30/1. 1912. [27/11. 1911.] Stockholm. Vetenskapsakademiens NOBEL-Inst.) GROSCHUFF.

Heinrich Wieland, *Zur Verbrennung des Kohlenoxyds*. Wie BAUMANN gezeigt hat, wird Kohlenoxyd durch den Luftsauerstoff bei Ggw. von Palladiumwasserstoff u. W. bei gewöhnlicher Temp. zu Kohlendioxyd verbrannt. M. TRAUBE erklärte diese Erscheinung durch die Annahme, daß durch die katalytische Wrkg. des Pd Wasserstoffsuperoxyd entstehe, daß dem gleichem Katalysator seine Oxydationskraft verdanke. Dieser Erklärungsvers. stützt sich auf die Tatsache, daß bei der Rk. Wasserstoffsuperoxyd auftritt. Die gleiche Auffassung übertrug TRAUBE auch auf die von DIXON gemachte Beobachtung, daß zur Verbrennung von CO auch bei hohen Tempp. die Anwesenheit von Spuren von W. unerlässlich ist. Der Vf. hat sich im Zusammenhang mit anderen Unterss. auch mit der *durch Pd katalysierten Verbrennung des Kohlenoxyds* beschäftigt. Er hat gefunden, daß *Kohlenoxyd* auch unter völligem Ausschluß von Luftwasserstoff durch Palladiumschwarz bei Ggw. von W. in der Kälte zu *Kohlendioxyd* verbrannt wird. Der frei werdende Wasserstoff wird dabei von dem Pd aufgenommen. Die Rk. verläuft nach dem Schema $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ und bildet die eine Richtung der sonst nur bei höheren Tempp. verlaufenden Wassergaskr. Das erste Prod. der Rk. ist *Ameisensäure*, die sich in geringer Menge isolieren läßt. Palladiumschwarz bewirkt daher in der Kälte eine Addition von W. an CO. Ameisensäure wird nun bekanntlich durch fein verteilte Metalle der Platingruppe in CO_2 und H gespalten:

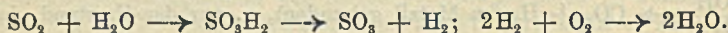
$$\text{O} : \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \leftarrow \\ \text{H} \end{array} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \text{ (im Metall gebunden), u. nur der Umstand, daß diese}$$

Reaktion vor einem die rechte Seite stark begünstigenden Gleichgewicht Halt macht, ermöglicht ihren Nachweis bei der vorliegenden Rk. — Für die Verbrennung des CO bei hoher Temp. (und ohne Katalysator) ist der gleiche Reaktionsverlauf anzunehmen. Die Unentbehrlichkeit von Wasserspuren ist dahin zu erklären, daß sie, wie bei dem in der Kälte katalysierten Prozeß, das Kohlenoxyd über die Ameisensäure in CO_2 und H verwandeln. Der verbrennende Wasserstoff gibt das W. immer wieder zurück, das in diesem Sinne als echter Katalysator wirkt. Die B. von Ameisensäure bei der heißen Verbrennung kann nachgewiesen werden, wenn man die Kohlenoxydflamme, in der Brennstärke unterstützt durch eine an der Rohrmündung untergestellte kleine Sparflamme, gegen Eis richtet. In eine an der Rohrmündung untergestellte kleine Sparflamme, gegen Eis richtet. In abschmelzenden W. findet man Ameisensäure. Es handelt sich bei der Oxydationskatalyse des CO, ebenso wie der n. Verbrennung, nicht um einen Oxydationsvorgang, sondern um eine Dehydrierung des Hydrats der Ameisensäure. Die Verbrennung des H ist ein sekundärer Vorgang. Das Wasserstoffsuperoxyd ist ein unwesentliches Prod., das nebenbei als erste Stufe der Wasserstoffverbrennung entsteht: $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HO} \cdot \text{OH}$. — Bezüglich des Experimentellen muß auf das Original verwiesen werden. — Von allen von dem Vf. untersuchten Dehydrierungen unterscheidet sich die Dehydrierung der Ameisensäure mittels Palladiumschwarz dadurch, daß die katalytische Kraft des Pd über seine Wasserstoffkapazität hinausgeht, daß sich also freier H entwickelt. — *Ameisensäure* wird in geringer Menge erhalten, wenn man eine kolloidale Palladiumlg. oder ein mit H gesättigtes Palladiumschwarz mit CO_2 u. H schüttelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 679—85. 9/3. [24/2.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) SCHMIDT.

Heinrich Wieland, *Über die katalytische Umwandlung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure*. (Vorläufige Mitteilung.) Es wurde die Katalyse von Schwefel-

dioxyd und W., d. h. von Schwefligsäurehydrat, vom gleichen Gesichtspunkt aus untersucht wie die im vorstehenden Referat beschriebenen Wahrnehmungen. Leitet man über Palladiumschwarz unter vollkommenem Ausschluß von Luftsauerstoff feuchtes SO_2 , so findet unter beträchtlicher Wärmetw. sofortige Rk. statt. Nachdem das gesamte SO_2 durch CO_2 ausgetrieben ist, findet man nach dem Aufnehmen in W. im Pd eine beträchtliche Menge von Schwefelsäure. Da die Rk. ohne O vor sich gegangen ist, kann die Schwefelsäure nur durch *Dehydrierung der schwefeligen Säure* nach $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})\text{H} \rightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2$; $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ entstanden sein. Der zu erwartende H wurde allerdings nicht gefunden; statt seiner enthielt das Palladium aber Schwefel, der ohne Zweifel durch die Reduktionswrkg. des Palladiumwasserstoffs auf SO_2 entstanden ist. Diese zweite Rk. wurde eigens festgestellt, indem wss. schwefelige S. mit festem Palladiumwasserstoff geschüttelt und dann das Metall mit CS_2 ausgezogen wurde. Die Dehydrierung der schwefeligen S. durch Palladiumschwarz geht auch in verd., wss. Lsg. vor sich. Durch den entstehenden Schwefel, der sich mit Pd verbindet, wird der Katalysator bald unwirksam; es werden daher unter den angewandten Bedingungen nur geringe Mengen von SO_2 umgesetzt. Bei Verwendung von wasserstoffreiem Schwarz entsteht unter den gleichen Verhältnissen etwa die doppelte Menge Schwefelsäure neben entsprechend weniger Schwefel.

Nach diesen Resultaten liegt es nahe, den *Kontaktprozeß* nicht als eigentliche Oxydation, sondern als *Dehydrierung* aufzufassen und die Rolle des O darin zu suchen, daß er den abgespaltenen H sofort verbrennt und als W., das als zweiter Katalysator — ähnlich der salpetrigen S. im Bleikammerprozeß — wirkt, dem SO_2 immer wieder zuzuführen. Im Sinne dieser Auffassung würde das bisherige Reaktionsschema $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ ersetzt durch die Gleichungen:



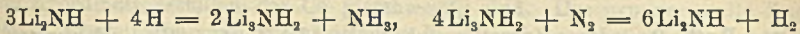
(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 685—87. 9/3. [24/2.] Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften München.)
BLOCH.

F. W. Dafert und R. Miklauz, *Über einige neue Verbindungen von Stickstoff und Wasserstoff mit Lithium. II. Mitteilung.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 31. 981; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 809; C. 1911. I. 459. 1107.) *Lithium* reagiert mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temp. nicht; erst bei 440° beginnt schwache Absorption, die mit der Temp. rasch ansteigt und sich bei 710° äußerst stürmisch gestaltet; bei raschem Anwärmen erfolgt die Verb. unter Feuererscheinung. Die Darst. des *Lithiumhydrids* wird am besten in einem langsamen Tempo und unter Einhaltung einer 710° nicht wesentlich überschreitenden Temp. bewirkt; man bedient sich dabei mit dünnem Nickelblech ausgekleideter Porzellanrohre und aus chemisch reinem Eisenblech hergestellter Schiffchen. — Das so erhaltene Lithiumhydrid bildet nach dem Erkalten eine glasige, fast durchsichtige, opalisierende M. von krystallinischem Bruch, die sich bei längerem Stehen im Licht stellenweise schwach rosa u. später schiefergrau bis rein blau färbt, ohne ihre Zus. zu ändern. Einige Male wurden Schmelzen erzielt, deren Oberfläche mit feinen, durchscheinenden Nadeln bedeckt war. — Die von GUNTZ angegebene B. des Lithiumhydrids aus dem erhitzten Nitrid durch Überleiten von H führt wegen der B. des Trilithiumamids zu keinem reinen Prod.

Beim Erhitzen von Lithiumhydrid im Stickstoffstrom ist keine Gasentw. zu beobachten, bei 550 — 600° tritt sogar schwache Absorption auf; die M. sintert bei 550° schwach zusammen u. ist bei 600° geschm. Nach dem Erhitzen auf 630° ist das durchscheinende Reaktionsprod. gelblichweiß bis lichtbraun, von krystallinischem Bruch u. stellenweise oberflächlichem Metallglanz, färbt sich im Sonnenlicht

rasch ziegelrot. Die Einw. von N auf Lithiumhydrid dürfte nach der Gleichung: $4\text{LiH} + \text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{NH} + \text{H}_2$ vor sich gehen; es gelang nicht, das Hydrid auf diesem Wege quantitativ in das *Imid* überzuführen, weil bei etwas höherer Temp. der N mit einem Teil des entstandenen Imids unter B. von Nitrid reagiert.

Durch mehrstdg. Überleiten von trockenem NH_3 über in einem Nickelschiffchen befindliches Lithium bei 400° erhält man *Lithiumamid*, das bei 4–5-stdg. Erhitzen auf $620\text{--}640^\circ$ im Vakuum unter Abspaltung von NH_3 glatt in *Imid*, Li_2NH , übergeht. Letzteres ist eine weiße, blasige M., die sich im Licht ohne Gewichtsveränderung lebhaft ziegelrot färbt. Mit H liefert Lithiumimid bei ca. 450° unter Abspaltung von NH_3 langsam das nicht lichtempfindliche *Trilithiumamid*, aus dem sich durch Überleiten von N bei höherer Temp. (600°) wieder lichtempfindliches Imid regenerieren läßt. Dieser nach den Gleichungen:



verlaufende Prozeß stellt einen neuen Weg zur *Bindung des Luftstickstoffs* dar.

Das Verhalten des Lithiumimids im Sonnenlicht erklärt sich aus seiner Umsetzung in das farblose *Lithiumamid* und das rostbraune *Lithiumnitrit* nach der Gleichung $2\text{Li}_2\text{NH} = \text{Li}_3\text{N} + \text{LiNH}_2$, die durch die Tatsache gestützt wird, daß die vom Licht hervorgerufene Rotfärbung gänzlich verschwindet, wenn man die Substanz im Vakuum erwärmt; das Imid bildet sich dabei aus dem Amid zurück unter B. von NH_3 , das durch das Nitrid ebenfalls unter Imidbildung gebunden wird. Lithiumimid entsteht auch nach u. nach aus metallischem Li, dem Hydrid und dem Nitrid durch Einw. von Stickstoff-Wasserstoffgemischen bei höheren Temp. — Ammoniak reagiert ähnlich wie H mit dem auf k. Wege gewonnenen Lithiumnitrid etwas leichter als mit dem krystallinischen. Die Absorption beginnt schwach bei 130° , wird stärker bei $250\text{--}270^\circ$, sehr lebhaft bei 350° und hält noch bei 430° ungeschwächt an unter B. des *Amids* in Form einer weißen, krystallinischen, das Glas nicht stark angreifenden Schmelze. Krystallinisches Nitrid reagiert mit NH_3 erst von 410° ab, bei $420\text{--}430^\circ$ stürmisch, unter quantitativer B. des *Amids*. — Lithiumhydrid reagiert bei 320° noch nicht mit NH_3 ; erst nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf $440\text{--}460^\circ$ tritt die Rk. unter lebhafter Abspaltung von H u. B. von reinem Amid ein. (Monatshefte f. Chemie **33**. 63–69. 30/1. 1912. [30/11. 1911.*])

HÖHN.

George Mc Phail Smith, *Über das an Quecksilber reichste Lithiumamalgam*. Vf. berichtet zu der Abhandlung von SHUKOWSKI (Ztschr. f. anorg. Ch. **71**. 403; C. 1911. II. 1307), daß er auf analytischem Wege bereits 1910 (SMITH, BENNETT, Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 622; C. 1910. II. 14) die Zus. des an Quecksilber reichsten Lithiumamalgams zu LiHg_3 festgestellt hatte. (Ztschr. f. anorg. Ch. **74**. 172–73. 27/2. Urbana. University of Illinois.)
V. ZAWIDZKI.

K. Endell und Reinhold Rieke, *Über die Schmelztemperatur des Spodumens*. Vf. bestimmten die diskontinuierlichen Änderungen der *Dichte*, des *Brechungsindex*, der *Doppelbrechung* von erhitzten Spodumenpulvern mit der Temp. und nahmen die Erhitzungskurve auf. Der F. des *Lithiumalumosilicats*, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (Spodumen), ergab sich dabei zu ca. 950° ; bei dieser Temp. geht das Silicat in den glasigen Zustand über. Da der monokline Spodumen unterhalb ca. 950° entsteht, läßt er sich als geologisches Thermometer verwenden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **74**. 33–47. 30/1. 1912. [1/12. 1911.] Berlin. Mineral.-petrogr. Inst. d. Univ. Chem.-techn. Versuchsanstalt der Kgl. Porzellanmanufaktur.)
GROSCHUFF.

Paul Joye und Charles Garnier, *Beitrag zur Kenntnis der Neodymverbindungen*. Das Absorptionsspektrum des durch Fällen von Neodymchlorid mit NH_3 gewonnenen,

bei 180° getrockneten Neodymhydrats, $2\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Nd}(\text{OH})_3$, besteht bekanntlich aus feinen Linien, welche charakteristische Gruppen aufweisen. Wird dieses Hydrat im elektrischen Ofen in einer N-Atmosphäre erhitzt, so verwandelt es sich zwischen 310 und 325° in ein neues Hydrat, $2\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, graubraunes, schwach reflektierendes Pulver, dessen Spektrum durch ziemlich breite Bänder charakterisiert ist; jedes Band zeigt verschiedene Absorptionsmaxima. Bei 525° geht dieses Hydrat in ein anderes von der Zus. $2\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ über. Dieses Hydrat ist heller gefärbt, als das vorübergehende und besitzt das von WAEGNER einem Neodymperoxyd, Nd_4O_7 , zugeschriebene Linienspektrum. Erst bei 1000° ist der Übergang dieses Hydrats in das blaue Neodymoxyd ein vollständiger. Die Absorptionslinien des Oxydspektrums sind um so feiner, je höher das Oxyd erhitzt wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 510—11. [19/2.*]) DÜSTERBEHN.

Otto Ruff, *Bemerkungen zu der Arbeit über das System Eisen-Kohlenstoff von A. Smits*. Die von SMITS (S. 552) gemachte Annahme eines inneren Gleichgewichtes zwischen Fe, C und Carbid in der fl. und festen Phase ist bereits vom Vf. (Metallurgie 8. 456; C. 1911. 11. 1418; vgl. ferner RUFF u. GERSTEN, S. 553) ausführlich theoretisch und experimentell begründet worden. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 158. 1/3. [25/1.] Danzig-Langfuhr. Anorg. u. elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Wm. C. Mc C. Lewis, *Bemerkungen über das System Eisen-Kohlenstoff*. Die SMITSsche Annahme einer Carbidbildung in der Lsg. (S. 552) wird durch Betrachtung über das Mol.-Gew. des im Eisen gel. Kohlenstoffs, berechnet aus der Gefrierpunktserniedrigung des Fe, gestützt. Der für das Mol.-Gew. des C berechnete niedrige Wert (13, wenn die latente Schmelzwärme des Eisens zu 30 Kal. genommen wird) ist nur erklärlich, wenn der Kohlenstoff in der Schmelze ganz als Carbid vorhanden ist. Der Wert 54 für die latente Schmelzwärme des Fe dürfte zu hoch sein, da er zu dem Mol.-Gew. 7 für C führen würde. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 158—59. 1/3. [28/1.] London. Physic. Chem. Lab. Univ. College.) GROSCHUFF.

Oscar Klein, *Über die Löslichkeit von Zinkhydroxyd in Alkalien*. Von Zinkhydroxyd existieren bei Zimmertemp. wenigstens 3 Modifikationen, vom Vf. mit A, B, C bezeichnet. A hat die Formel $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$, B und C die Formel $\text{Zn}(\text{OH})_2$. A ist am unbeständigsten, C am beständigsten. Sie wirken als zweibasische SS. und bilden mit starken Alkalien Zinkate. Anzeichen für das Auftreten kolloidaler Lsg. von Zinkhydroxyd in den Alkalien wurden nicht gefunden. Aus dem Massenwirkungsgesetz lassen sich für die Gleichgewichte der Hydroxyde in den alkal. Lsgg. folgende Gleichungen ableiten (a die Zn-Konzentration, b die der Lauge, α_1 u. α_2 die Dissoziationen des Zinkats und der Base, k_w Ionenprod. des Wassers, k_1 Ionenprod. von A, k_2 von B, k_3 von C):

$$\frac{a\alpha_1}{(b-3a)^2\alpha_2^2} = 2 \cdot \frac{k_1}{k_w^2}, \quad \frac{a\alpha_1}{(b-4a)^2\alpha_2^2} = \frac{k_2}{k_w^2}, \quad \frac{a\alpha_1}{(a-2a)^2\alpha_2^2} = \frac{k_3}{k_w^2}$$

$k_1 = 0,68 \cdot 10^{-29}$, $k_2 = 0,71 \cdot 10^{-29}$, $k_3 = 0,27 \cdot 10^{-29}$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 157—69. 27/2. 1912. [21/12. 1911.] Stockholm. Vetenskapsakademiens NOBEL-Inst.) GROSCHUFF.

Carlo Sandonnini, *Thermische Analyse binärer Mischungen der Chloride zweiwertiger Elemente*. (Vgl. S. 477.) BaCl_2 gibt mit MnCl_2 höchst wahrscheinlich eine Verb., deren Zus. zwischen 30 und 40 Mol.-% des MnCl_2 schwankt. PbCl_2 gibt mit CdCl_2 ein einfaches Eutektikum; ebenso PbBr_2 mit HgBr_2 . CdS_2 gibt mit HgJ_2

Mischkrystalle in jedem Verhältnis. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 21. I. 208—13. 4/2.)

Byk.

A. Werner, *Über die raumisomeren Kobaltverbindungen*. Für die räumliche Lagerung von 6 Gruppen um ein Zentralatom kommen drei symm. Anordnungen in Frage, die plane, die prismatische und die oktaedrische. In komplexen Radikalen B_6CoA_6 sind für alle drei Konfigurationsformeln sämtliche Stellungen gleichwertig; es entsteht immer ein strukturell und räumlich gleichgebautes komplexes Radikal. Das Experiment hat in der Tat gezeigt, daß bei keiner der zahlreichen hierher gehörigen, bis jetzt untersuchten Verbindungsreihen eine Beobachtung vorliegt, welche auf die Existenz von Isomeren, die durch verschiedene Stellung von B bedingt wären, hinweisen würde. Man darf daher den Schluß ziehen, daß sämtliche Koordinationsstellen des Co gleichwertig sind. Das experimentelle Ergebnis steht in Übereinstimmung mit sämtlichen in Betracht gezogenen räumlichen Lagerungsmöglichkeiten; unsymm. Lagerungen werden ausgeschlossen.

Für komplexe Radikale B_3CoA_4 ergeben sich sowohl bei der planen wie bei der Prismenformel drei Möglichkeiten für die gegenseitigen Stellungen der beiden Gruppen B; bei oktaedrischer Lagerung lassen sich dagegen nur zwei Möglichkeiten voraussehen. Zur Klarlegung dieser Verhältnisse wurde eine große Anzahl von Verbindungsreihen untersucht; sämtliche bis jetzt untersuchten 27 Verbindungstypen wurden in zwei stereoisomeren Reihen erhalten; Beobachtungen, die andeuten könnten, daß mehr als zwei isomere Reihen bestehen, liegen nicht vor. Demnach läßt sich das experimentelle Ergebnis dahin zusammenfassen, daß die Zahl der beobachteten Isomeren nur mit der Annahme übereinstimmt, daß die 6 Gruppen in oktaedrischer Anordnung um das Co-Atom gelagert sind. — Auch die zweite wichtige Folgerung aus dem Oktaederschema, daß die Isomeren im Verhältnis von cis- und trans-Formen zueinander stehen müssen, konnte durch das Experiment in einwandfreier Weise bestätigt werden. Bei geometrisch-isomeren Verbb. sind nur die in cis-Stellung befindlichen Gruppen befähigt, sich direkt an einem Ringschluß zu beteiligen. Es wurden daher die verschiedensten Paare von stereoisomeren Co-Verbb. $[Co \begin{smallmatrix} A_4 \\ B_2 \end{smallmatrix}]X$ in Verbb. übergeführt, in denen die zwei B durch einen ringgeschlossenen Atomkomplex ersetzt sind. Hierbei ergab sich, daß in allen Fällen aus den Stereoisomeren identische Verbb. mit ringgeschlossenen Atomkomplexen entstehen, sogar unter Reaktionsbedingungen, unter denen der Eintritt von Substituenten, die keinen Ringschluß geben, ohne Konfigurationsänderung erfolgt. Aus den experimentellen Ergebnissen ist der Schluß zu ziehen, daß nur eine der beiden möglichen Raumstellungen der zwei Gruppen X in $[X_2Coen_2]Y$ sich zur Absättigung einer koordinativ zweiwertigen Gruppe unter Ausbildung einer ringgeschlossenen Atomkombination eignet.

Der Weg, welchen man für die Best. der räumlichen Stellung der Gruppen in den stereoisomeren Verbb. einzuschlagen hatte, war durch die auf organischem Gebiete bei den stereoisomeren Äthylenverbb. gewonnenen Erfahrungen vorgezeichnet. Die einzige wirklich zuverlässige Methode, die Aufschluß darüber gibt, welche von zwei stereoisomeren Äthylenverbb. die cis-, bezw. die trans-Form ist, beruht auf dem Nachweis von genetischen Beziehungen zwischen einer der isomeren Formen und einer ringgeschlossenen Verb. Entweder stellt man die Verb., für welche man die cis-Konfiguration beweisen will, aus einer ringgeschlossenen dar oder führt sie in eine solche über. Wie diese Konfigurationsbest. bei den einzelnen Verbindungsreihen durchgeführt wurden, wird im Original an folgenden Salzen erläutert: Di-aquosalze, Hydroxo-aquosalze, Dihalogenosalze, Halogeno-aquosalze, Halogenoisorhodanatosalze, Isorhodanato-aquosalze, Halogenoammin-diäthylendiaminkobaltisalze,

Aquoamindiäthylendiaminkobaltisalze, Diisorhodanatosalze, Diammindiäthylendiaminkobaltisalze, Isorhodanatoammindiäthylendiaminkobaltisalze, Nitroammindiäthylendiaminkobaltisalze, Isorhodanatonitrodiäthylendiaminkobaltisalze, Dinitrodiäthylendiaminsalze, Chloronitrosalze.

Die Natur der am Aufbau der komplexen Radikale $[A_4CoB_2]$ beteiligten Gruppen ist auf die Beständigkeit und die Existenz der Stereoisomeren von Einfluß. Z. B. entstehen die cis-Verbb. in der NH_3 -Reihe viel weniger leicht, als in der Äthylendiaminreihe und wandeln sich auch leichter in die trans-Verbb. um. Der Sechsring des an Co gebundenen Trimethylendiamins ist der B. der cis-Formen hinderlich. Auch die Natur des Halogens hat einen Einfluß auf die Existenz der stereoisomeren Dihalogenverbb. $[X_2CoA_4]X$. In bezug auf die B. von Verbb. $[ZCoen_2]X$, in denen Z einen zweiwertigen Säurerest darstellt, sind ebenfalls Unterschiede festgestellt worden, die den Einfluß räumlicher Faktoren sehr deutlich zeigen. — Häufig stehen Salze im Verhältnis der Ionisationsmetamerie zueinander und eignen sich deshalb gut zum Studium dieser für die anorganischen Verbb. wichtigen Isomerieerscheinung. Sie bieten ferner deshalb ein spezielles Interesse, weil oft auch die stereoisomeren Ionisationsmetameren bekannt sind. Das vollständigste Beispiel dieser Art ist folgendes:

Ionisationsmetamere.

Stereoisomere	$\left[\begin{array}{l} 1) O_2N \\ 2) Cl \end{array} Co en_2 \right] SCN$	$\left[\begin{array}{l} 1) O_2N \\ 2) SCN \end{array} Co en_2 \right] Cl$	$\left[\begin{array}{l} SCN \\ Cl \end{array} Co en_2 \right] NO_2$
	cis-Chloronitrorhodanat (rotorange)	cis-Nitroisorhodanatochlorid (braungelb)	cis-Chloroisorhodanatonitrit (rot)
	$\left[\begin{array}{l} 1) O_2N \\ 6) Cl \end{array} Co en_2 \right] SCN$	$\left[\begin{array}{l} O_2N \\ SCN \end{array} Co en_2 \right] Cl$	$\left[\begin{array}{l} SCN \\ Cl \end{array} Co en_2 \right] NO_2$
	trans-Chloronitrorhodanat (gelborange)	trans-Nitroisorhodanatochlorid (braun)	trans-Chloroisorhodanatonitrit (violett)

Es ist ein Beweis für die Leistungsfähigkeit der Koordinationslehre, daß sie alle diese Isomeren in so einfacher Weise zu deuten gestattet. In zahlreichen Fällen sind Gruppen von vier isomeren Verbb. erhalten worden, die paarweise stereoisomer und Ionisationsmetamer sind.

Bezüglich der Abhängigkeit der Löslichkeit der Kobaltisalzsalze von ihrer Konstitution und Konfiguration scheint sich zu ergeben, daß die Löslichkeit mit wachsender Zahl von ionisierbaren Säureresten zunimmt. Geometrisch-isomere C-Verbb. unterscheiden sich häufig dadurch, daß die cis-Verbb. größere Löslichkeit zeigen als die trans-Verbb. Bei den anorganischen Verbb. ergaben die Löslichkeitsverss., daß die cis-Verbb. häufig löslicher sind als die trans-Verbb., daß es aber auch Ausnahmen von dieser Regel gibt. — Was die Abhängigkeit der Farbe der Kobaltisalzsalze von ihrer Konstitution und Konfiguration betrifft, so ist zunächst hervorzuheben, daß in zweiter Sphäre, also extraradikal gebundene Gruppen die Farbe außerordentlich viel weniger beeinflussen als direkt an das Co-Atom gekettete; immerhin ist ein Einfluß vorhanden. Farblose Co-Verbb. gibt es bis jetzt überhaupt nicht. Von der Reihe: C, N, S, O, Cl, Br, J bewirkt jedes der Elemente, direkt an Co gebunden, gegenüber den vorhergehenden eine Farbvertiefung. Berücksichtigt man noch, in welcher Weise die mit den direkt an Co geketteten Elementaratomen verbundenen anderen Elementaratome die bathochrome Wrkg. beeinflussen, so erhält man folgende Reihe:

$\underline{CN, CO}$	$\underline{NO_2, en, NH_3, NCS}$	$\underline{SO_3}$	$\underline{OH_2, O \cdot NO, O \cdot Acyl, OH}$	$\underline{Cl, Br, J}$
Kohlenstoff	Stickstoff	Schwefel	Sauerstoff	Halogene

Am wenigsten farbig sind die nur schwach lichtgelben Cyanokobaltiate, $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{R}_3$. Wesentlich stärker wirkt die CO-Gruppe, denn das Kobalttetracarbonyl ist orangerot, während sämtliche angeführten N-Gruppen gelbe Verb. (hellgelb bis dunkelbraun) geben. Amine haben dieselbe Wrkg. wie NH_3 . Bei den Nitroverb. zeigt die gelbe Farbe die größte Stabilität gegen Änderungen unter dem Einfluß von neuen Substituenten. So haben auch die Aquonitrotetrammin- und die Aquonitrodiäthylendiaminsalze gelbbraune Farbe, während die Aquopentammin- und die Aquoamminiäthylendiaminkobaltisalze ziegelrot bis rot sind. Erst durch den Eintritt des viel stärker bathochrom wirkenden Cl verschiebt sich die Farbe nach Ziegelrot bis Rot; zwei Cl-Atome erzeugen rotviolette Salze. Von den N-Gruppen verschiebt sich der Isorhodorrest am meisten nach Rot; zwei solche Gruppen liefern intensiv rote Verb. Schwefel stellt sich in seiner Wrkg. auf die Farbe dem N an die Seite. Durch O an Co gebundene Atomgruppen vertiefen die Farbe sehr erheblich. Bei den stereoisomeren Diaquodiäthylendiaminkobaltisalzen sind die cis-Verb. mehr gelbrot als die trans-Verb., so daß in trans-Stellung die Farbvertiefung eine stärkere ist, als in cis-Stellung. Viel deutlicher noch tritt dieser räumliche Einfluß bei den Isorhodoranatoaquodiäthylendiaminsalzen zutage. — Stark farbvertiefend wirkt auch die an Co gekettete OH-Gruppe. Beim Übergang der Hydroxosalze in Aquosalze durch Addition von SS. tritt Farbaufhellung ein. — Die stärkste Farbvertiefung erzeugt die Halogene, u. zwar steigert sich die Wrkg. mit dem Atomgewicht des Elementes; die Farbe der Chloro-, Bromo- und Jodopentamminsalze ist purpurrot, blaulila und grün. Tritt W. an Stelle von NH_3 in das Molekül ein, so erfolgt eine weitere Farbvertiefung. Auch hier wirkt trans-Stellung farbvertiefend; ebenso ein zweites Halogenatom. — Es besteht also eine gesetzmäßige Abhängigkeit der Farbe von der Natur und der räumlichen Stellung der direkt mit dem Co verbundenen Elemente.

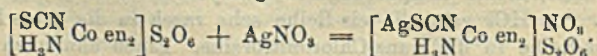
Raumisomere Kobaltiate können sich bei Umsetzungen, bei denen Gruppen des komplexen Radikals in Rk. treten, verschieden verhalten. Recht häufig läßt sich beobachten, daß die in cis-Stellung stehenden Gruppen eine geringere Haftintensität haben als die in trans-Stellung befindlichen. Vf. hat die verschiedensten Rhodanosalze einer eingehenden Prüfung auf ihr Verhalten bei der Oxydation unterworfen; als Oxydationsmethoden wurden benutzt die gelinder wirkende mit H_2O_2 u. die energischer wirkende mit rauchender HNO_3 . Nach der ersten Methode erhält man aus den beiden stereoisomeren Isorhodoranatoamminiäthylendiaminreihen die entsprechenden Diamminiäthylendiaminreihen. Ganz anders ist das Resultat bei der Oxydation mit HNO_3 . Aus der cis-Verb. wird der Rhodorrest vollkommen eliminiert, u. man erhält beim Eindampfen mit HCl nur 1,2-Chloroamminiäthylendiaminsalz; aus der trans-Reihe wird der Rhodorrest nur zum Teil abgespalten, u. es entsteht neben trans-Chloroamminiäthylendiaminsalz auch trans-Diamminiäthylendiaminsalz. In cis-Stellung zur NH_3 -Gruppe ist also der Isorhodoranorest weniger fest gebunden als in trans-Stellung. Ein stichhaltiger Grund für die Annahme, die Rhodorreste seien in den isomeren Reihen strukturell verschieden gebunden, liegt nicht mehr vor; es handelt sich nur um eine graduell verschiedene Bindefestigkeit von Isorhodoranresten. Vf. kommt zu dem Schluß, daß in der früher als *trans-Disorhodoranoreihe* bezeichneten Reihe die *cis-Disorhodoranodiäthylendiaminsalze* vorliegen, dagegen in der früher als *cis-Disorhodoranoreihe* bezeichneten die *trans-Disorhodoranodiäthylendiaminsalze*.

Auch die Bindefestigkeit der an Co geketteten Nitrogruppe zeigt bei Raumisomeren große Unterschiede; den stereoisomeren Dinitrotetramminsalzen schließen sich in dieser Hinsicht die entsprechenden Diäthylendiaminverb. $[(\text{O}_2\text{N})_2\text{Co en}_2]\text{X}$ an. Bei Einw. von HCl geht die cis-Reihe sehr rasch in die trans-Dichlororeihe über, die trans-Reihe in die trans-Chloronitroreihe. Einen ähnlichen Unterschied

in der Widerstandsfähigkeit der Nitrogruppen zeigen die stereoisomeren Nitroisorhodanatoreihen. — Eine andere Gruppe von Rkk., welche die verschiedene Bindefestigkeit der an Co geketteten Säurereste in Stereoisomeren zeigt, bilden die Einlagerungsreaktionen. Z. B. verhalten sich die cis- u. trans-Chloroamindiäthylendiaminsalze verschieden gegen fl. NH_3 ; die trans-Verbb. werden sehr rasch in Diamminverbb. übergeführt, während die cis-Verbb. stundenlang in fl. NH_3 gelöst bleiben können, ohne daß eine merkliche Einw. stattfindet. Ebenso scharf ist der Unterschied zwischen cis- und trans-Chloronitrodiäthylendiaminkobaltchlorid. Ein vollständig verschiedenes Verhalten zeigen ferner cis- und trans-Dichlorodiäthylendiaminsalz gegen konz., wss. NH_3 . Während die trans-Verb. sofort unter B. von Chloroamindiäthylendiaminkobaltchlorid reagiert, geht die cis-Verb. erst beim Erwärmen unter B. von Hydroxoquochlorid in Lsg. Auch der Austritt von NH_3 unter gleichzeitigem Eintritt eines Säurerestes erfolgt bei Stereoisomeren mit verschiedener Leichtigkeit.

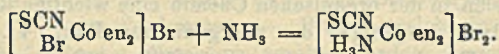
Intramolekulare Rkk. Je nach der Natur der indirekt geketteten Säurereste verhalten sich die Salze der cis-Chloroamindiäthylendiaminreihe beim Erhitzen ihrer konz., wss. Lsg. verschieden. Während Chlorid, Bromid, Nitrat etc. keine Veränderung erfahren, geben Nitrit und Rhodanat NH_3 ab unter B. von Chloronitrodiäthylendiaminkobaltinitrit, bezw. Chlorisorhodanatodiäthylendiaminkobaltirhodanat. Der Nitrit- u. der Rhodanrest zeichnen sich, wenn sie in direkter Bindung mit dem Co-Atom stehen, durch große Bindefestigkeit aus. — Bewahrt man cis- oder trans-Diaquodiäthylendiaminchlorid oder -bromid längere Zeit auf, so gehen sie fast quantitativ in cis-Dichloro-, bezw. cis-Dibromodiäthylendiaminkobaltsalze über: $\left[\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \text{Co en}_2 \right] \text{Cl}_2$ (cis u. trans) \rightarrow $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]\text{Cl}$ (cis) + $2\text{H}_2\text{O}$. Ist das Diaquochlorid nicht ganz säurefrei, so erfolgt die Rk. in gleicher Weise, nur daß an Stelle der violetten cis-Verb. die grüne trans-Verb. entsteht. — Chloroquo- und Bromoquodiäthylendiaminkobaltinitrit verwandeln sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von W. quantitativ in Chloronitro-, bezw. Bromonitronitrit (Chlorid, Bromid etc. sind beständig). — Aus diesen und vielen ähnlichen Beispielen folgt der Satz, daß eine ausgesprochen selektive Affinitätswirkung des zentralen Co-Atoms bestrebt ist, in zweiter Sphäre gebundene Säurereste in die erste Sphäre einzubeziehen.

Intramolekulare Rkk. kommen vielfach auch zustande durch gegenseitigen Ersatz von Säureresten. Durch W. wird z. B. das grüne Dichlorodiäthylendiaminkobaltinitrit, $[\text{Cl}_2\text{Co en}_2]\text{NO}_2$, momentan in das gelbrote Chloronitrodiäthylendiaminchlorid übergeführt. Bei dieser wie bei ähnlichen Rkk. scheint das Licht eine katalytisch beschleunigende Wrkg. auszuüben. — Direkte Umwandlungen von stereoisomeren Kobaltiakverbb. ineinander sind bis jetzt nur selten beobachtet worden. Wahrscheinlich erfolgen auch diese Umwandlungen nicht ohne bestimmte Zwischenprodd. — Verschiedene Kobaltiaksalze haben die Fähigkeit, mit Metallsalzen Additionsverbb. zu bilden, die für die Beurteilung des Verlaufes der chemischen Umsätze bei Kobaltiakten von Wichtigkeit sind. Das intensiv ziegelrote Isorhodanatoamindiäthylendiaminkobaltidithionat gibt mit AgNO_3 ein in goldgelben Prismen krystallisierendes Additionsprod., welches im äußeren Aussehen den Hexamminsalzen sehr ähnlich ist. In kleinen Mengen kann das Salz aus wenig w. W. umkrystallisiert werden, erwärmt man stärker, so fällt Rhodansilber aus. Durch Zusatz von HCl scheidet die Lsg. AgCl ab und nimmt die ziegelrote Farbe der Isorhodanatoamminsalze wieder an. Demnach muß sich das AgNO_3 folgendermaßen an den Isorhodanatoest anlagern:



Ähnliche Verbb. sind bei verschiedenen Isorhodanatoreihen (bisweilen mit 2 Mol. AgNO_3) erhalten worden; in einigen Fällen scheidet HCl aus der Lsg. des AgNO_3 -Additionsprod. kein AgCl ab. — Die Isorhodanatoaquodiäthylendiaminsalze liefern ebenfalls AgNO_3 -Additionsprod. Verbb. mit 2 Mol. AgNO_3 scheinen besonders in der trans-Reihe beständig zu sein. — Den beständigen Ag -Salzen der Isorhodanatokobaltiate schließen sich Additionsverbb. anderer Acidokobaltiate an, die wegen ihrer geringeren Beständigkeit bis jetzt weniger gut charakterisiert werden konnten.

Bei Umsetzungen von Stereoisomeren treten häufig Umlagerungen ein, so daß man aus der cis- in die trans-Reihe gelangt. Man kann diese Rkk. (Ersatzrkk.) in drei Untergruppen teilen: Einlagerungs rkk., Verdrängungs rkk. u. Substitutions rkk. — Eine Einlagerungs rkk. erfolgt, wenn NH_3 oder W. durch Eintritt in das komplexe Radikal einer Kobaltiateverb. den Übergang eines direkt geketteten Säurerestes in indirekte Bindung veranlaßt, z. B.:



Bei einer größeren Anzahl dieser Rkk. ist festgestellt worden, in welcher Beziehung die Konfigurationen der Rk.-Prodd. zu denjenigen der Ausgangsprodukte stehen; im Original sind die Versuchsergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Da häufig die Rk.-Bedingungen auf das Verhältnis, in dem die stereoisomeren Rk.-Prodd. entstehen, von Einfluß sind, so ist es notwendig, daß bei den einzelnen Verss. die Umsatzbedingungen möglichst variiert werden. — Als Verdrängungs rkk. bezeichnet Vf. diejenigen Umsätze der Kobaltiate, bei denen NH_3 oder W. aus dem komplexen Radikal austritt, während Säurereste in direkte Bindung zum Co-Atom treten, z. B.: $\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \\ \text{Cl} \end{array} \text{Co en}_2 \right] (\text{NO}_2)_2 = \text{NH}_3 + \left[\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \\ \text{Cl} \end{array} \text{Co en}_2 \right] \text{NO}_2$. Auch bei diesen Rkk. treten oft sterische Umlagerungen ein (Tabelle der Versuchsergebnisse im Original). — Bei den Substitutions rkk. schließlich, deren Verlauf gleichfalls im Original durch eine Tabelle veranschaulicht ist, wird ein an Co geketteter Säurerest durch einen anderen ersetzt.

Was die Aufklärung der Erscheinung des räumlichen Stellungswechsels betrifft, so sind hauptsächlich folgende Fragen zu beantworten: Welche Ursachen bedingen die Umlagerungs rkk., und wie spielt sich der Umlagerungsvorgang ab. Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß der verschiedene Beständigkeitsgrad der Stereoisomeren unmöglich das Eintreten der Umlagerungen bedingen kann. Die Rkk., bei denen räumlicher Stellungswechsel erfolgt, sind Ersatzrkk. Gewöhnlich stellt man sich den Verlauf solcher Rkk. so vor, daß unter dem Einfluß der zur Wrkg. gelangenden Reagenzien die Atomgruppe, welche substituiert wird, aus dem Molekülverband ausscheidet, worauf an die frei gewordene Stelle die neue Gruppe tritt. Erfolgte der Vorgang in dieser Weise, so wäre ein räumlicher Stellungswechsel hierbei ausgeschlossen. Aus den gewöhnlichen Vorstellungen über den Verlauf der Ersatzrkk. ist eine Erklärung für die Umlagerungserscheinungen nicht zu gewinnen. Zu einer anderen Vorstellung gelangt man, wenn man die vom Vf. für die Affinitäts wrkg. der Atome entwickelte Anschauung zugrunde legt, daß jene nämlich eine gleichmäßig nach der Atomoberfläche wirkende anziehende Kraft sei. Das zentrale Co-Atom übt auf die in zweiter Sphäre geketteten Säurereste eine anziehende Wrkg. aus, welche diese in die erste Sphäre einzubeziehen sucht. Die Größe dieser anziehenden Wrkg. ist von der Natur der Säurereste abhängig, auf die sie ausgeübt wird; sie ist am größten für die Säurereste, welche in direkter Bindung, von dem Co-Atom am festesten gebunden wurden. Je nach der Zus. und dem Bau des komplexen Radikals wird die Wirkungsrichtung

der anziehenden Kraft verschieden sein. Jedenfalls wird die anziehende Wrkg. nach gewissen Raumrichtungen größer sein als nach anderen. Diese affinitätschemisch bevorzugten Richtungen werden deshalb auch die Stellen bestimmen, welche eine aus zweiter Sphäre in die erste eintretende Gruppe am Co einnehmen wird. Da aber die komplexen Radikale, in welche die neue Gruppe eintritt, koordinativ gesättigt sind, so muß der Eintritt der neuen Gruppe unbedingt den Austritt einer der vorher zum komplexen Radikal gehörigen Gruppen zur Folge haben. Wahrscheinlich wird die unter den betreffenden Umständen am schwächsten gebundene Gruppe abgestoßen, und zwar ganz unabhängig von dem Bindeort, den sie in bezug auf die Bindestelle der neu eintretenden Gruppe einnimmt. Diese Vorstellung, welche den räumlichen Stellungswechsel einfach erklärt, läßt sich ohne Schwierigkeit auch auf Einlagerungs- u. Substitutionsrkk. übertragen. Der räumliche Stellungswechsel ist demnach keine anomale Erscheinung, sondern im Verlauf des Vorganges begründet.

Ersatzrkk. spielen in der organischen Chemie eine wichtige Rolle; ohne Zweifel entspricht ihr Verlauf demjenigen der anorganischen Rkk. Vf. erläutert dies an einigen Beispielen. Die Analogie ist so augenfällig, daß man genötigt ist, auch für die organischen Substitutionsrkk. die Gültigkeit des Satzes anzuerkennen, daß der Ort des eintretenden Substituenten unabhängig ist von dem Ort, den die substituierte Gruppe inne hatte, dagegen abhängig von der maximalen Wirkungsrichtung der vom Zentralatom ausgeübten anziehenden Kraft. Eine spezielle Art der Ersatzrkk. bei C-Verbb. ist die *Waldensche Umkehrung*, welche sich daher mittels der neuen Vorstellung gleichfalls erklären läßt. Vf. erläutert dies an den einzelnen in Frage kommenden Rkk. Wenn das Verhalten der anorganischen Verbb. noch eingehender studiert sein wird, wird es vielleicht möglich sein, vor auszusehen, bei welcher Rk. der räumliche Stellungswechsel erfolgt. — Die Anschauung des Vfs. stimmt in wesentlichen Punkten mit der Vorstellung E. FISCHERS (LIEBIGS Ann. 381. 132; C. 1911. II. 127) überein; die Auffassung von PFEIFFER (LIEBIGS Ann. 383. 123; C. 1911. II. 865) dürfte kein richtiges Bild der Vorgänge geben. Würde die räumliche Koordinationszahl des C-Atoms mehr als vier betragen, so hätte man sicher bei Verbb. wie CF_4 , CCl_4 etc. schon längst wohl charakterisierte Verbb. zweiter Ordnung aufgefunden, ähnlich wie sie bei CO_2 , CS_2 etc. in großer Zahl bestehen. Wenn die räumliche Koordinationszahl des C-Atoms größer als 4 wäre, und seine Affinität genüge, um Additionsverbb. zu bilden, so würden diese wohl auch definitiv beständig sein.

Experimenteller Teil. *Carbonatodiäthylendiaminkobaltisalze*, $[CO_3Coen_2]X$ (gemeinschaftlich mit JOS. RAPIPORT), aus Dichloro- oder Dibromodiäthylendiaminkobaltisalen durch Einw. von Soda oder K_2CO_3 . — Chlorid, $[CO_3Coen_2]Cl + 1H_2O$, stark glänzende, dunkelrote, geriefte, flache, säulenartige Krystalle aus h. W. Das Krystallwasser entweicht bei $70-80^\circ$. — Bromid, $[CO_3Coen_2]Br$, aus Chlorid durch KBr ; krystallisiert aus w. W. zum Teil wasserhaltig, zum Teil wasserfrei; wasserhaltig bildet es große, glänzende, dunkelrote, hexagonale Säulen, die das W. schon an der Luft verlieren und dabei mattblaurot werden und leicht zu Pulver zerfallen. Wasserfrei: derbe, braunrote, zu Krusten vereinigte Krystalle. Das Bromid ist weniger l. als das Chlorid; 1 g löst sich in 30 ccm W. von 50° . — Jodid, $[CO_3Coen_2]J$, glänzende, dunkelrote, flache, prismatische Krystalle aus h. W.; wl. in W. (1 g in 70 ccm W. von 80°). — Nitrat, $[CO_3Coen_2]NO_3 + 1H_2O$, aus Bromid und $AgNO_3$. Dunkelblaurote, stark glänzende, flache bis blätterartige Nadeln; ll. in W. (1 g in 20 ccm W. von 60°). — Rhodanat, $[CO_3Coen_2]SCN$, aus h. W. zunächst rote, hexagonale Prismen (wasserhaltig), die an der Luft verwittern; aus der Mutterlauge erhält man lange, rote Nadeln (wasserfrei). — Dithionat, $[CO_3Coen_2]S_2O_6 + 2H_2O$, lange, dunkelrote Prismen aus h. W.; swl. in

W. — Sulfat, $[\text{CO}_3\text{Coen}_2]_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, zentimeterlange, gestreifte, rötlichschwarze, flache, prismatische Krystalle; wird bei 100° wasserfrei.

Oxalatodiäthylendiaminkobaltisalze, $[\text{C}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]\text{X}$ (mit R. HARTMUTH) (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 21. 145). Durch 2-stgd. Erhitzen auf 110° des Chlorids mit bei 0° gesättigter NH_3 -Lsg. wird NH_3 eingelagert, ohne daß eine sterische Umlagerung dabei eintritt. (Flüssiges NH_3 wirkt nicht ein.) Mittels KJ erhält man aus der Reaktionslsg. das *Jodidoxalat der Diammindäthylendiaminkobaltreihe* (I), und zwar von der *cis*-Reihe; braune, monokline Säulen. — Chloridoxalat (II), aus dem Jodidoxalat durch AgCl ; hellgelbe, unregelmäßige Krystallbüschel; sll. — *Malonatodiäthylendiaminkobaltisalze*. Dimalonat, $[\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4$, man schüttelt Carbonatodiäthylendiaminkobaltbromid in wenig W. mit Ag_2O und behandelt das Filtrat mit Malonsäure; carmoisinrote Blättchen aus konz., wss. Lsg.; sll. in h. W. — Nitrat, $[\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]\text{NO}_3$, aus dem Dimalonat durch KNO_3 ; kleine, rote, glänzende Blättchen aus W. beim Eindunsten; etwas heller als das Dimalonat; sll. in w. W. — Rhodanat, $[\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Coen}_2]\text{SCN}$, rote, glänzende Blättchen aus w. W. beim Verdunsten. — Prodd., welche in analoger Weise mit Bernsteinsäure, Äpfelsäure u. Weinsäure bereitet wurden, waren nicht zur Krystallisation zu bringen.

Sulfatodiäthylendiaminkobaltisalze, $[\text{SO}_3\text{Coen}_2]\text{X}$ (IV.) (mit MARIE POKROWSKA). Chlorid, $[\text{SO}_3\text{Coen}_2]\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, durch Erhitzen von HCl -freiem *trans*-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid in W. mit Na_2SO_3 ; dunkelbraune Krystalle (aus h. W.); reichlich l. in k. W. — Verreibt man das Semihydrat mit etwas HCl , so entsteht das Trihydrat, $[\text{SO}_3\text{Coen}_2]\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$, kleine, orangebraune, sehr stark glänzende Schuppen aus wenig w. W.; verliert das W. bei 105° ; ll. in W. Durch AgNO_3 fällt aus der wss. Lsg. AgCl ; KJ gibt braune Nadeln; mit Essigsäure und NaNO_2 entsteht ein gelber Nd.; Platinchlorid fällt braune, glänzende Kryställchen; bei Einw. von rauchender HBr bildet sich saures *1,6-Dibromodiäthylendiaminkobaltbromid*, $[\text{Br}_2\text{Coen}_2]\text{Br}$ (zur Darst. geeignet). — Rhodanat, $[\text{SO}_3\text{Coen}_2]\text{SCN} + 2\text{H}_2\text{O}$, große, braungelbe, glänzende Nadeln (aus h. W.); verliert bei 105° das W.; das wasserhaltige Salz ist in W. leichter l. als das wasserfreie. Durch AgNO_3 fällt AgSCN . Manchmal erhält man das Rhodanat in Form von gelbbraunen, glänzenden Schuppen (Dimorphismus). — Chloroplateat, $[\text{SO}_3\text{Coen}_2]_2(\text{PtCl}_6) + 4\text{H}_2\text{O}$, braune, sternartige Kryställchen; zwl. in k. W.; h. W. zersetzt. — Chloroauriat, $[\text{SO}_3\text{Coen}_2]\text{AuCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, feine, gelbbraune, sehr stark glänzende Schuppen; wird durch W. zers.; wird bei 105° unter Wasserverlust matt und dunkelbraun.

Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze (V.) (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 262; C. 1907. I. 613). Die Salze der *cis*-Reihe entstehen: aus den Hexaäthylendiaminhexoltetrakobaltisalzen durch HCl oder HBr ; aus den Tetraäthylendiamintetroltrikobaltisalzen durch HCl u. HBr ; aus den Dintratodiäthylendiaminkobaltisalzen; aus Carbonatodiäthylendiaminkobaltisalzen u. schließlich aus den *cis*-Hydroxoquoasalzen. — Die *trans*-Reihe erhält man aus den *trans*-Diisorhodanatodiäthylendiaminsalzen u. aus den *trans*-Hydroxoquodiäthylendiaminsalzen. — Beim Aufbewahren verändern sich die Halogenide der Diaquosalze; sind Chlorid u. Bromid säurefrei, so entstehen in der Hauptsache *cis*-Dichloro-, bzw. Dibromosalze, unabhängig davon, ob *cis*- oder *trans*-Salz vorlag. Ist etwas S. zugegen, so bildet sich hauptsächlich *trans*-Dihalogenosalz. — 1,2-Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze (mit K. R. LANGE). Nitrat (VI), aus *cis*-Diaquodiäthylendiaminkobaltibromid in wenig W. durch konz. HNO_3 ; rote, glänzende Tafeln aus wenig w. W. + etwas HNO_3 , durch viel A. u. starkes Abkühlen; verliert über CaCl_2 , das W. — Sulfat (VII), rote, glänzende Nadelchen. Andere Salze ließen sich durch doppelten Umsatz aus dem Bromid infolge ihrer leichten Löslichkeit nicht darstellen.

1,5-Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze (mit K. R. LANGE). Nitrat

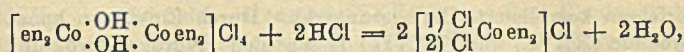
(VIII.), aus dem Bromid durch AgNO_3 oder HNO_3 ; braunrote Nadeln aus W. + wenig HNO_3 beim Abkühlen. — Sulfat, braunrote Blättchen aus schwach H_2SO_4 -haltigem W. durch A. und Abkühlen. — Dithionat (IX.), feine, braunrote Nadelchen aus W. durch A. im Kältegemisch; ll. in W. — Rhodanat (X.), dunkelbraune Tafeln aus k. W. durch KSCN ; zers. sich schon nach wenigen Tagen unter starker Farbänderung, auch bei 80° erfolgt Zers. — Durch KJ fällt aus der Lsg. des Bromids in wenig W. ein dunkelbraunes, krystallinisches Pulver (Perjodid?), das auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren nicht einheitlich wird. Auch durch Einw. von HJ auf 1,6-Hydroxoquoquodiäthylendiaminkobaltbromid entsteht nicht das erwartete, sondern 1,6-Hydroxoquoquodid. — Umwandlungen von Diaquodiäthylendiaminkobalthalogeniden in Dihalogenodiäthylendiaminkobaltisalze erfolgen besonders beim Aufbewahren, sowie beim Entwässern bei erhöhter Temp.; desgleichen durch Erhitzen mit konz. HCl.

Hydroxoquoquodiäthylendiaminkobaltisalze (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 272; C. 1907. I. 614). 1,6-Bromid (XI.), man löst 1,2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid unter vorsichtigem Erwärmen in konz. NH_3 u. verreibt mit NaBr; hellroter Nd. aus wenig W. durch NaBr; l. in W. mit intensiv roter Farbe; unl. in A. und Ä. — Jodid, aus dem Bromid durch KJ; rotbraun, mikrokrystallinisch; in W. weniger l. als das Bromid. — Dithionat (XII.), aus dem Bromid durch Na-Dithionat; hellrotes Pulver; swl. in W., unl. in A. u. Ä. — Das analog gewonnene Rhodanat ist braun mit einem Stich ins Rötliche. — 1,2-Chloroammin-diäthylendiaminkobaltibromid (XIII.) erhält man aus 1,2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid durch Erwärmen mit konz. NH_3 und Behandeln mit NaBr; bläulichroter Nd.; ll. in W.; unl. in A. u. Ä. Daß bei der B. Diaquobromid als Zwischenprod. entsteht, ist nicht anzunehmen. — Durch Erwärmen mit verd. NH_3 wird aus 1,6-Dibromodiäthylendiaminkobaltinitrat 1,6-Hydroxoquoquokobaltinitrat gebildet.

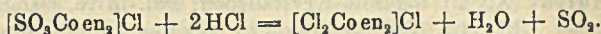
B. von *Carbonatodiäthylendiaminkobaltisalzen* aus den stereoisomeren Hydroxoquoquodiäthylendiaminsalzen (mit R. BOSSHARD). Die Verss. wurden nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt, nämlich durch Einw. von CO_2 auf die alkal. Lsgg. der Hydroxoquoquosalze und durch Einw. von CO_2 auf die wss. Lsgg. der Hydroxoquoquosalze. — *Dichlorotetraminkobaltisalze*, $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$. Dem über die Praseereihe früher (Ztschr. f. anorg. Ch. 14. 28) mitgeteilten ist nachzutragen, daß die Ag- und Bi-Salze auf Grund neuerer Betrachtungen nach (XIV.) u. (XV.) zu formulieren sind. Jedenfalls haben auch Chlorid und Bromid die Eigenschaft, mit AgNO_3 Additionsverb. zu geben. Für die 1,2-Dichlorotetraminkobaltisalze (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4819; C. 1908. I. 215) ist eine neue Bildungsweise aus den Carbonatotetraminkobaltisalzen, $[\text{CO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$, aufgefunden worden, die zur raschen Darst. kleinerer Mengen Salz geeignet ist. Das violette 1,2-Dichlorodithionat wird z. B. gewonnen, indem man Carbonatotetraminkobaltchlorid mit konz. HCl bei der Temp. der fl. Luft, dann bei Zimmertemp. behandelt u. schließlich die dunkelblaue Mutterlauge des grünen trans-Dichlorosalzes mit Na-Dithionat verreibt. Die Darst. kann auch mit absol. alkoh. HCl bei gewöhnlicher Temp. vorgenommen werden.

Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalze, $[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{X}$. Die Entstehung von trans-Dichlorosalzen aus anderen Verbindungsreihen konnte häufig beobachtet werden. Für die cis-Verb. wurden neue Bildungsweisen gefunden, die zum Teil bequeme Darstellungsmethoden sind. — *1,6-Salze*. Chlorid (XVI.), hellgrünes, feinkrystallinisches Pulver aus W. durch Füllen mit LiCl. — Nitrit (XVII.), aus dem Chlorid in W. + wenig Essigsäure durch Na-Nitrit; grüne Kryställchen. — Disulfat, $[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{SO}_4\text{H}$, grüne Krystalle aus W. durch wenig H_2SO_4 ; etwas weniger l. als Dichlorochlorid. — Silbersalze (XVIII.), aus dem Sulfat und AgNO_3 in W. unter Kühlung; glänzende, grünlichweiß schillernde Blättchen; sehr beständig; wl. in W.

— 1,2-Salze bilden sich durch Einw. von HCl auf Carbonatodiäthylendiaminkobaltisalz: $[\text{OC}_2\text{O Coen}_2]\text{Cl} + 2\text{HCl} = [\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{Cl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; ferner durch Einw. von konz. HCl auf Tetraäthylendiamindioldikobaltichlorid:



und schließlich durch Einw. von konz. HCl auf Sulfodiäthylendiaminkobaltichlorid:



1,2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid, $[\text{Cl}_2\text{Coen}_2]\text{Cl}$, man erwärmt Carbonatodiäthylendiaminkobaltchlorid mit alkoh. HCl, bis kein CO_2 mehr entweicht; das erhaltene Chlorid ist rein, Ausbeute gut. — Sulfat (XIX.), aus den Mutterlaugen der Darst. von (XX.) oder aus 1,2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid in W. durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; kleine, rotviolette Nadeln.

Dibromodiäthylendiaminkobaltisalze, $[\text{Br}_2\text{Coen}_2]\text{X}$ (mit L. GERB, S. LORIE und J. RAPPORT); für die trans-Reihe wurden neue Darstellungsmethoden ausgearbeitet. 1,6-Salze, man versetzt Kobaltbromid in W. mit Äthylendiaminmonohydrat u. leitet längere Zeit Luft hindurch; durch Behandeln mit konz. HBr erhält man zunächst saures Bromid, welches bei Einw. von W. in das 1,6-Bromid übergeht; wl. in HBr-haltigem W. Man erhält das Bromid auch aus Carbonatodiäthylendiaminkobaltbromid beim Erwärmen mit konz. HBr und Erhitzen des sauren Salzes auf 110° . — 1,6-Rhodanat (XXI.), aus dem Bromid und KCNS; kleinkrystallinisch, zeisiggrün. — 1,2-Salze, durch Eindampfen von 1,6-Dibromodiäthylendiaminkobaltbromid mit W.; durch Spaltung des Tetraäthylendiamindioldikobaltbromids mit konz. HBr: $[\text{en}_2\text{Co} \cdot \begin{array}{c} \text{OH} \\ \cdot \\ \text{OH} \end{array} \cdot \text{Coen}_2]\text{Br}_4 + 2\text{HBr} = [\text{en}_2\text{Co} \begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ \cdot \\ \text{OH}_2 \end{array}]\text{Br}_2 + [\text{Br}_2\text{Coen}_2]\text{Br}$; aus Carbonatodiäthylendiaminkobaltbromid mit absol. alkoh. HBr u. aus Carbonatodiäthylendiaminkobaltichlorid mit wss. konz. HBr. — Bromid, $[\text{Br}_2\text{Coen}_2]\text{Br}$, feine, grauviolette, seidengänzende Krystalle (aus W. durch NaBr); zwl. in k. W. — Jodid, $[\text{Br}_2\text{Coen}_2]\text{J}$, aus dem Bromid durch KJ; dem Bromid ähnlich, doch schwerer l. als dieses. — Nitrat, $[\text{Br}_2\text{Coen}_2]\text{NO}_3$, kleine, grauviolette Krystalle durch Umfällen aus k., wss. Lsg. — Rhodanat, $[\text{Br}_2\text{Coen}_2]\text{SCN} + 1\text{H}_2\text{O}$; grauviolette Krystalle aus k. wss. Lsg. durch KCNS. — Dithionat, $[\text{Br}_2\text{Coen}_2]\text{S}_2\text{O}_6$, Krystalle aus W. durch Na-Dithionat; heller als die anderen Salze der Reihe.

Chlorobromodiäthylendiaminkobaltisalze (XXII.). Die 1,2-Isomeren sind sehr leicht, die 1,6-Isomeren nur schwer rein zu erhalten. Man gewinnt die Salze durch Einw. von konz. HBr auf 1,2-Chloroaquobromid oder durch Entwässern von Chloroaquodiäthylendiaminbromid bei höherer Temp. Nach beiden Methoden bilden sich die Stereoisomeren nebeneinander, aber nur die cis-Verbb. rein; den trans-Verbb. sind Dibromoverbb. beigemengt. In bezug auf die Farbe nehmen die Chlorobromosalze eine Zwischenstellung zwischen den Dichloro- und den Dibromosalzen ein. 1,6-Salze. Nitrat, $[\text{Cl}(\text{Br})\text{Coen}_2]\text{NO}_3$; hellgrüne, glänzende Blättchen; wl. in W. — Dithionat (XXIII.), glänzende, lebhaft grüne, flache Krystalleben. — Rhodanat, $[\text{Cl}(\text{Br})\text{Coen}_2]\text{SCN}$, kleinkrystallinischer, hellgrüner Nd. — 1,2-Salze. Bromid (XXIV.), grauviolett, kleinkrystallinisch; läßt sich bei raschem Arbeiten aus seiner frisch bereiteten wss. Lsg. mit NH_4Br umfällen. — Nitrat, $[\text{Cl}(\text{Br})\text{Coen}_2]\text{NO}_3$, sehr kleine, dunkelviolette Nadeln. — Dithionat, $[\text{Cl}(\text{Br})\text{Coen}_2]\text{S}_2\text{O}_6$, violette Blättchen; swl. in W. — Durch Behandeln mit konz. HBr wird 1,2-Chlorobromodiäthylendiaminkobaltbromid in 1,6-Dibromodiäthylendiaminkobaltbromid, $[\text{Br}_2\text{Coen}_2]\text{Br}$, übergeführt.

Halogenoaquodiäthylendiaminkobaltisalze (XXV.). Von den theoretisch möglichen Reihen, den cis- und trans-Chloro- und -Bromoaquodiäthyl-

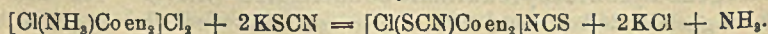
diaminsalzen, konnten nur die cis-Reihen dargestellt werden. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß die trans-Halogenoaquosalze sehr leicht in die trans-Diacidosalze übergehen, und daß diese beim Eintritt von W. immer die cis-Reihen liefern. Die cis-Reihen sind in k., wss. Lsg. ziemlich beständig; beim Erhitzen erfolgen komplizierte Umlagerungsrrk. Durch Einw. von konz., wss. NH_3 auf die Bromide (XXVI.) und (XXVII.) lassen sich Hydroxochloro- und Hydroxobromobromid (XXVIII.) und (XXIX.) darstellen. — *cis-Chloroaquodiäthylendiaminkobaltisalze*. Sulfat (XXX.), blaurote Kryställchen; zwl. in W. (sämtliche anderen Salze sind ll.). — Chlorid, $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{Coen}_2]\text{Cl}_2$, aus dem Sulfat durch konz. HCl ; rotviolett, mikrokrystallinisch; sl. in W. (Lsg. violettrot). Durch Einw. von wss. NH_3 und Eindampfen mit HCl entsteht cis-Chloroamminchlorid. — Bromid, $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{Coen}_2]\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$, zum Teil stark glänzende, intensiv rotviolette Blättchen aus k. W. durch HBr ; ll. in W., doch weniger als das Chlorid. — Bromidnitrat (XXXI.), aus dem Bromid durch LiNO_3 ; ist blautichiger als das Bromid. — Nitrit, $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{Coen}_2](\text{NO}_2)_2$, aus Chlorid durch Na-Nitrit ; mikrokrystallinisch; ll. in W. Wird beim Aufbewahren mißfarbig, dann ockerfarbig unter B. von 1,2-Chloronitrodiäthylendiaminkobaltinitrit.

1,2-Bromoquodiäthylendiaminkobaltisalze (mit R. SCHMIDT). Das leicht darstellbare Bromid wurde gewonnen aus 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid durch Umsatz mit AgNO_3 , aus 1,6-Dibromodiäthylendiaminkobaltbromid durch Einw. von W., aus 1,6-Dibromodiäthylendiaminkobaltinitrat durch Erhitzen mit W. und Versetzen mit KBr , aus Carbonatodiäthylendiaminkobaltchlorid und -bromid durch konz. HBr und schließlich aus 1,2-Diaquodiäthylendiaminkobaltbromid durch Erwärmen mit W. — Bromid (XXXII.), ziemlich große, dunkelviolette, blätterige Krystalle aus W. durch KBr ; ll. in W. (Lsg. rotviolett wie KMnO_4 -Lsg.). — Nitrat, $[\text{Coen}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Br}](\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$, blauviolettes, seidenglänzendes, mikrokrystallinisches Pulver aus W. durch NaNO_3 . — Nitrit, $[\text{Coen}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Br}](\text{NO}_2)_2$, blauviolettes Krystallpulver. — Gibt man zu einer konz. Lsg. des Bromids ERDMANN'SCHES SALZ (XXXIII.), so bildet sich ein schön krystallisiertes, gelbgrünes Salz.

Hydroxohalogenosalze, $[\text{X}(\text{H}_2\text{O})\text{CoA}_2]\text{X}$. Dithionat der *Hydroxochlorotetramminsalzreihe* (XXXIV.), durch Eintragen von Chloroaquotetramminkobaltchlorid, $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, in eine gesättigte Lsg. von Na-Dithionat in konz. NH_3 ; entspricht in der violettblauen Farbe vollständig den cis-Dichlorotetramminsalzen. Die entsprechende Verbindungsreihe mit Äthylendiamin, $[\text{Cl}(\text{HO})\text{Coen}_2]\text{X}$, wird erhalten, wenn man Chloroaquodiäthylendiaminbromid $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})\text{Coen}_2]\text{Br}_2$, mit etwas konz. NH_3 überschiebt. Zunächst bildet sich das Bromid, $[\text{Cl}(\text{HO})\text{Coen}_2]\text{Br}$, welches mit konz. HCl ein Gemisch von 1,6- u. 1,2-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid liefert, das durch W. getrennt werden kann. — *1,2-Hydroxobromodiäthylendiaminkobaltibromid*, $[(\text{HO})(\text{Br})\text{Coen}_2]\text{Br}$, durch Einw. von NH_3 auf Bromoaquobromid; braunviolett. Liefert mit W. rote Krystalle von *1,2-Hydroxoquodiäthylendiaminbromid*: $[\text{Br}(\text{HO})\text{Coen}_2]\text{Br} + \text{H}_2\text{O} = [\text{H}_2\text{O}(\text{HO})\text{Coen}_2]\text{Br}_2$, welches Salz mit konz. HBr *cis-Diaquodiäthylendiaminkobaltibromid* ergibt:



Chloroisorhodanodiäthylendiaminkobaltisalze (XXXIV.). Die früher (Ztschr. f. anorg. Ch. 22. 154) beschriebenen Salze enthielten jedenfalls kleine Mengen der cis-Isomeren; jetzt sind cis- wie trans-Salze in reinem Zustand gewonnen worden. Bei der Einw. von KSCN auf die 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalze erhält man immer ein Gemisch von trans- und cis-Chloroisorhodanatosalz, dessen Trennung möglich ist. — Theoretisch interessant ist die B. der trans-Chloroisorhodanato-reihe aus cis- und trans-Chloroammin-diäthylendiaminkobaltisalen durch KSCN :



Eine Umwandlung der trans- in die cis-Reihe gelingt, wenn man trans-Salz in halbverd. NH_3 löst, konz. HCl zusetzt und erhitzt. — Gefärbt sind die cis-Verbb. blaßbläulichrosa, die trans-Verbb. rein violett. Beim Erwärmen der wss. Lsgg. gehen die cis-Verbb. sehr leicht in Aquoisorhodanosalze über, die trans-Isomeren sind beständig. — *1,6-Salze*. Bromid (XXXV.), aus dem Rhodanat durch HBr ; glänzende, blauviolette Krystalle aus W. durch HBr ; zur Vermeidung von Verlusten krystallisiert man besser aus wenig h. W. möglichst rasch um. Das Salz zeigt blauvioletten Strich und verwittert beim Liegen an der Luft; ll. in W. (blauviolett). Man erhält das gleiche Bromid auch nach der (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 778; C. 1907. I. 1113) beschriebenen Methode. — Rhodanat, $[\text{Cl}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{SCN}$, violette Blättchen aus h. W.; zwl. in W. — Dithionat (XXXVI.), blauviolette Krystallblättchen mit rotviolettem Strich aus h. W.; wl. in k. W. Aus der Mutterlauge scheiden sich stengelige Krystalle von rotviolettem Strich ab (Hydrat?). — Perchlorat, $[\text{Cl}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{ClO}_4$, aus dem Bromid durch konz. Perchlorsäure; violette Blättchen aus h. W.

Durch Oxydation mit Perhydrol und Eindampfen mit HCl liefern die trans-Salze die trans-Chloroamminsalze. Einw. von Cl oder HNO_3 führt beim Eindampfen mit konz. HCl zu 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalz. — Aus dem 1,6-Rhodanat erhält man durch fl. NH_3 2 Tle. cis- und 1 Tl. trans-Verb. — Durch Einw. von Natriumnitrit auf 1,6-Chloroisorhodanodiäthylendiaminkobaltsalze bildet sich eine *isomorphe Mischung von 1,6-Chloroisorhodanato- und 1,6-Nitroisorhodanatorhodanat*, $4[\text{Cl}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{SCN} \cdot [\text{NO}_2(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{SCN}$; rotbraune, gefederte oder größere scharfkantige Krystalle aus h. W. — *AgNO₃-Verb.*, $[\text{Cl}(\text{AgSCN})\text{Coen}_2](\text{NO}_3)_2$, aus 1,6-Chloroisorhodanodiäthylendiaminkobaltbromid, u. AgNO_3 ; hellviolette, asbestartige Nadeln (aus W. durch HNO_3); beim Kochen der wss. Lsg. scheidet sich langsam Halogensilber ab.

1,2-Salze (Chloroisorhodanodiäthylendiaminreihe). Chlorid, $[\text{Cl}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{Cl}$, gereinigt über das Perchlorat (rote Krystalle; ll. in W.); bläulichrote Nadeln. — Dithionat, $[\text{Cl}(\text{SCN})\text{Coen}_2]_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus dem Perchlorat durch Na-Dithionat; braunrote Nadeln aus h. W. Erhitzt man die wss. Lsg. (auch der übrigen 1,2-Salze) zu lange, so entsteht Aquoisorhodanosalz. — Nitrat, $[\text{Cl}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{NO}_3$, dunkelblaurote, nadelige Krystalle aus nicht zu h. W. — Sulfat, $[\text{Cl}(\text{SCN})\text{Coen}_2]_2\text{SO}_4$, violettrotes Pulver aus nicht zu warmem W. — Die 1,2-Reihe entsteht auch aus den 1,2-Isorhodanatonitrodiäthylendiaminkobaltsalzen durch HCl . — Bromid, $[\text{Cl}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{Br} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, dunkelrote Kryställchen aus W. durch HBr . — Läßt man 1,2-Chlorid in wss. Lsg. stehen, bis die blaurote Farbe in Gelbrot übergegangen ist, oxydiert dann diese Lsg. mit Perhydrol und dampft mit HCl ein, so erhält man ein Gemisch von 1,2- und 1,6-Chloroammin-diäthylendiaminkobaltchlorid. — Die 1,2-Chloroisorhodanosalze sind ll. in fl. NH_3 ; nach dem Verdunsten der Lsg. hinterbleibt ein Gemisch von 1,2- und 1,6-Isorhodanatoammin-diäthylendiaminsalz. — Ein Gemisch der beiden isomeren *Diisorhodanodiäthylendiaminkobaltirhodanate* bildet sich bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen von cis-Chloroisorhodanatochlorid mit KSCN in W.; durch Erhitzen mit NaNO_3 in W. läßt sich cis-Nitroisorhodanatorhodanat gewinnen. — Wird eine gesättigte Lsg. von cis-Chloroisorhodanodiäthylendiaminkobaltnitrat mit einer konz. AgNO_3 -Lsg. versetzt, so fällt beim Reiben mit dem Platinspatel ein rotes, unl. Ag -Salz aus. Bleibt dagegen die mit AgNO_3 versetzte Lsg. bei gewöhnlicher Temp. stehen, so scheidet sich langsam AgCl ab, und die Lsg. enthält dann Isorhodanatoaquosalz.

Bromoisorhodanodiäthylendiaminkobaltsalze, $[\text{Br}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{X}$. Beide stereoisomere Reihen entstehen nebeneinander, wenn man Rhodankalium auf 1,6-Dibromodiäthylendiaminkobaltbromid einwirken läßt; leicht zu isolieren ist jedoch nur die trans-Reihe, die sich durch große Beständigkeit auszeichnet; die cis-Reihe geht in

wss. Lsg. leicht in die Aquareihe über. Die Salze der trans-Reihe sind blau, die der cis-Reihe bläulichrot. — Bei der Oxydation mit Perhydrol geben die 1,6-Salze 1,6-Bromoammin-diäthylendiaminsalze. Arbeitet man in zu konz. Lsg., so wird der Rhodanrest eliminiert und 1,6-Dibromodiäthylendiaminkobaltbromid gebildet. — Beim Behandeln der cis-Salze mit Perhydrol wird der Rhodanrest vollständig wegoxydiert, ein Verhalten, das auf einen lockernden Einfluß des in cis-Stellung gebundenen Bromatoms auf die Isorhodanatogruppe zurückzuführen ist. — Durch Einw. von NH_3 liefern beide Reihen ein Gemisch von cis- und trans-Isorhodanatoammin-diäthylendiaminkobaltisalzen.

1,6-Salze (Bromisorhodanodiäthylendiaminkobaltreihe). Bromid, $[\text{Br}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O}$, aus dem Rhodanat durch HBr ; dunkelblaue, flächenreiche, prismatische Krystalle aus h. W. Größere Krystalle erscheinen schwarzblau, pulverisiert blau; zll. in W. (rein blau). — Rhodanat, $[\text{Br}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{SCN}$; grüne, glasglänzende Nadeln aus w. W., im trockenen Zustande fast schwarz. — Perchlorat, $[\text{Br}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{ClO}_4$, dunkelblaue, feine Nadeln aus h. W. (nicht sd.), die beim Zerdrücken einen graublauen Strich zeigen; trocken fast schwarz. — Dithionat, $[\text{Br}(\text{SCN})\text{Coen}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$, glänzende, violettblaue, blätterige Krystalle; swl. in W. — *1,2-Salze* gewinnt man aus 1,6-Dibromodiäthylendiaminkobaltbromid durch Erwärmen mit KSCN in W.; aus cis-Aquisorhodanatodithionat in W. + HBr , u. schließlich durch Erwärmen auf $70-80^\circ$ von cis-Nitroisorhodanatodiäthylendiaminkobaltsulfat mit konz. HBr . — Bromid, $[\text{Br}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{Br}$, derbe, granatrote, stark glänzende, prismatische Kryställchen. Verliert im Exsiccator, ohne zu verwittern, W., das beim Stehen an der Luft wieder aufgenommen wird. — Nitrat, $[\text{Br}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{NO}_3$, violettbraune Krystalle durch Umfällen mit Lithiumnitrat oder aus w. W. (in kleinen Portionen bei schnellem Arbeiten); zwl. Geht in wss. Lsg. sehr leicht in 1,2-Aquisorhodanatosalz über. — Dithionat, $[\text{Br}(\text{SCN})\text{Coen}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$, undeutliche, braunrote Kryställchen; wl. — Sulfat, $[\text{Br}(\text{SCN})\text{Coen}_2]_2\text{SO}_4$, rötlichlilafarbige, feinblättrige, seidenglänzende Kryställchen; wl. in k. W. — Werden die aus den 1,2-Halogenisorhodanatosalzen entstandenen Lsgg. der Aquisorhodanatosalze mit konz. HCl erhitzt, so erhält man zum größten Teil wieder cis-Chlorisorhodanatosalz.

Isorhodanatoaquodiäthylendiaminkobaltisalze (XXXVII). Es konnten beide stereoisomeren Reihen dargestellt werden, was bei anderen Acidoaquotetramminsalzen bisher nicht gelungen ist. Von den Chloro- und Bromoquosalzen konnten nur die cis-Reihen, von den Nitroquosalzen nur die trans-Reihe dargestellt werden. Die Salze der cis-Isorhodanatoaquodiäthylendiaminkobaltreihe sind gelbrot bis hochrot, die der trans-Reihe violett. — Gewinnen läßt sich die cis-Reihe aus beiden stereoisomeren Chlorisorhodanatoreihen durch Einw. von konz. NH_3 ; aus der Reaktionsflüssigkeit, die jedenfalls die cis-Hydroxisorhodanatoreihe enthält, kann man nach Sättigung mit Essigsäure das Dithionat fällen. — Durch Einw. von KOH auf die cis- und trans-Chlorisorhodanatosalze entsteht die trans-Reihe, desgleichen durch Einw. von Mineralsäuren auf die Hydroxoreihe. — *cis-Salze*. Dithionat, $[\text{H}_2\text{O}(\text{SCN})\text{Coen}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, orangefarbige Nadeln. — Rhodanat, $[\text{H}_2\text{O}(\text{SCN})\text{Coen}_2](\text{SCN})_2$; hochrotes Pulver aus konz. wss. Lsg. durch KSCN . — Läßt man die Lsgg. der cis-Salze mit Perhydrol einige Stunden stehen, so erhält man beim Eindampfen mit HCl (neben etwas trans-) cis-Chloroamminsalz. — Erwärmt man das cis-Dithionat mit konz. HCl , und behandelt das Reaktionsprod. mit Perchlorsäure, schließlich mit LiNO_3 , so ergibt sich *cis-Chlorisorhodanatodiäthylendiaminkobaltnitrat*, $[\text{Cl}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{Cl}$; dunkelrote Kryställchen aus h. W. — Durch Einw. von NaNO_2 auf die cis-Dithionat in essigsäurehaltigem W. bildet sich *cis-Nitroisorhodanatodiäthylendiaminkobaltdithionat*, $[\text{NO}_2(\text{SCN})\text{Coen}_2]_2\text{S}_2\text{O}_6$, feine gelbe Nadelchen (aus h. W.). — Wird cis-Dithionat in konz. Lsg. kurze Zeit erhitzt und

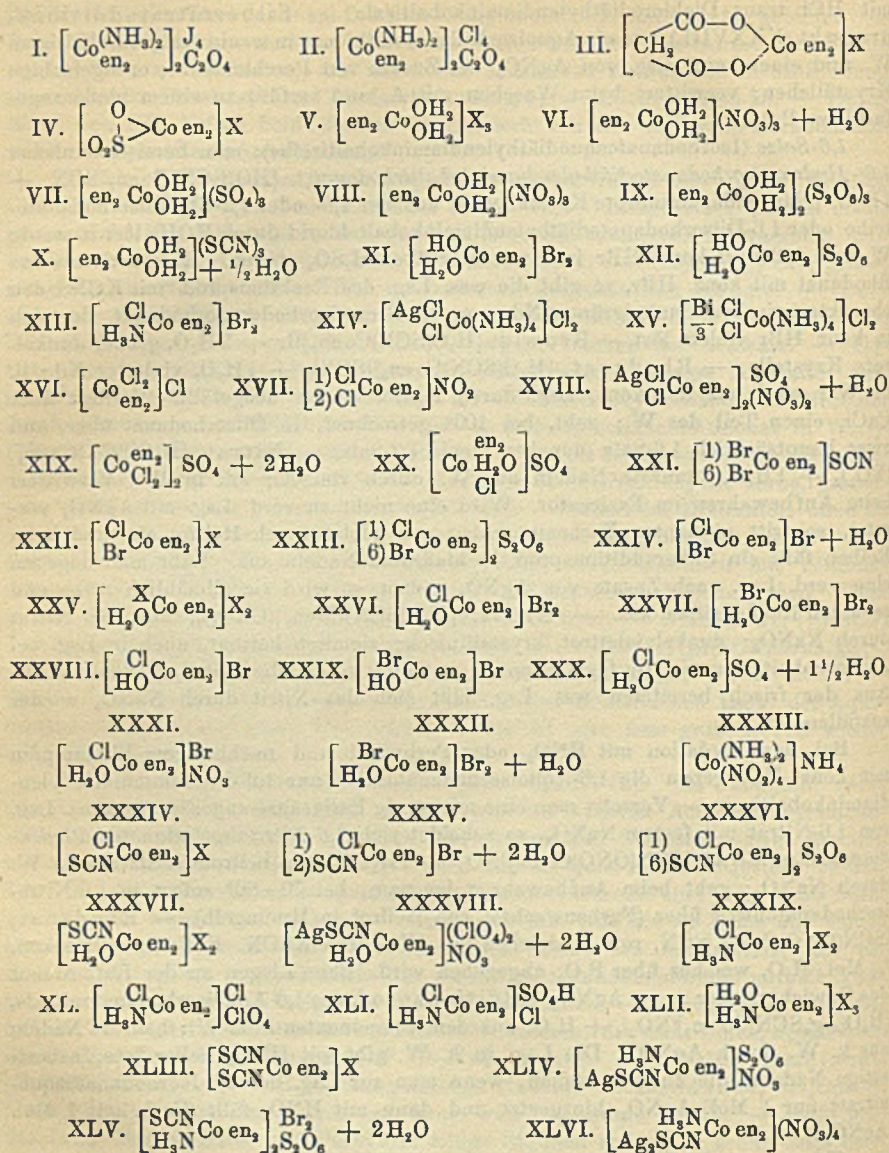
dann stehen gelassen, so geht die Farbe in Rot über, und es scheiden sich rote Krystalle von cis-Diisorhodanodithionat aus. Bei der Oxydation mit Perhydrol erhält man cis-Chloroamindiäthylendiaminkobaltisalz, mit HNO_3 und Eindampfen mit HCl trans-Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalz. — Silbernitratadditionsprodukt (XXXVIII.), aus cis-Aquoisorhodanodithionat in wenig essigsäurehaltigem W. und einer konz. Lsg. von AgNO_3 bei Zusatz von Perchlorsäure; orangefarbige Kryställchen; verwittert beim Waschen mit A. und zerfällt zu einem blaßorange-farbigem Pulver.

1,6-Salze (Isorhodanatoaquadüthylendiaminkobaltreihe); man bereitet zunächst *1,6-Hydroxoisorhodanodiäthylendiaminkobaltirhodanat*, $[\text{HO}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{SCN} + 1\text{H}_2\text{O}$, (glänzende, braunrote Kryställchen) aus der 1,6- oder 1,2-Chloroisorhodanatoreihe oder 1,6-Diisorhodanodiäthylendiaminkobaltchlorid durch KOH , löst in wenig W. und läßt mit konz. HBr im Exsiccator über H_2SO_4 stehen. Erhitzt man das Rhodanat mit konz. HBr , so gibt die wss. Lsg. des Reaktionsprod. mit KCNS den charakteristischen dunkelgrünen Nd. von 1,6-Bromoisorhodanatorhodanat, der sich in konz. HBr violett löst. — Bromid, $[\text{H}_2\text{O}(\text{SCN})\text{Coen}_2]\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O}$, große, dunkelrote Krystalle. — Rhodanat, $[\text{H}_2\text{O}(\text{SCN})\text{Coen}_2](\text{SCN})_2 + 1\text{H}_2\text{O}$, violetter Nd.; ll. in W.; wird aus der konz. Lsg. durch KSCN wieder ausgefällt. Verliert über CaCl_2 einen Teil des W.; geht, bei 100° getrocknet, in Diisorhodanat über, und zwar hauptsächlich 1,6-Salz (daneben wenig 1,2-Salz). — Nitrat, $[\text{H}_2\text{O}(\text{SCN})\text{Coen}_2](\text{NO}_3)_2 + 1\text{H}_2\text{O}$, blaurote Nadeln aus W. durch viel A.; sll. in W. Verwittert beim Aufbewahren im Exsiccator. Wird eine nicht zu verd. Lsg. mit AgNO_3 versetzt, so tritt momentan Farbenumschlag von Violett nach Hellrot ein, und beim Reiben fällt ein Silberadditionsprod. in blaßroten Nadeln aus. Läßt man dagegen eine verd. Lsg. nach Zusatz von AgNO_3 stehen, so wird sie allmählich trübe und scheidet Rhodansilber aus. — Nitrit, $[\text{H}_2\text{O}(\text{SCN})\text{Coen}_2](\text{CNO}_2)_2$, aus dem Nitrat durch NaNO_2 ; dunkelviolettrot, krystallinisch; ziemlich haltbar, auch in Lsg. bei Abwesenheit von S. In Ggw. von S. entsteht sofort die Nitritorhodanatoreihe. Aus der frisch bereiteten wss. Lsg. läßt sich das Nitrit durch NaNO_2 wieder ausfällen.

Bei der Oxydation mit HNO_3 oder Perhydrol und nachherigem Eindampfen mit konz. HCl geben die 1,6-Aquoisorhodanatosalze nur 1,6-Chloramindiäthylendiaminkobaltisalz. — Versetzt man eine mit wenig Essigsäure angesäuerte konz. Lsg. von 1,6-Nitrat mit festem NaNO_2 , so scheidet sich *1,6-Nitritoisorhodanodiäthylendiaminkobaltnitrit*, $[\text{SCN}(\text{ONO})\text{Coen}_2]\text{NO}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$, aus; hellrotes Salz aus k. W. durch NaNO_2 ; geht beim Aufbewahren langsam, bei $70-80^\circ$ sofort in 1,6-Nitroisorhodanatonitrit über (Farbenwechsel von Hellrot in Braungelb). — Rhodanat, $[\text{SCN}(\text{ONO})\text{Coen}_2]\text{SCN}$, rote Nadelchen aus W. durch KSCN . Enthält, lufttrocken, $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , welches über P_2O_5 abgegeben wird. Beim Liegen an der Luft nimmt das Gewicht wieder zu. — AgNO_3 -Additionsprod. des 1,6-Aquoisorhodanatonitrats, $[\text{H}_2\text{O}(\text{Ag}_2\text{SCN})\text{Coen}_2](\text{NO}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}$, aus den Komponenten in k. W.; hellrote Nadeln aus k. W. durch AgNO_3 . Die Lsg. in k. W. gibt mit HNO_3 heller rote, asbestartige Nadeln, die auch entstehen, wenn man zur Lsg. des 1,6-Isorhodanatoaquadüthylendiaminkobaltisalzes nur 1 Mol. AgNO_3 hinzusetzt und dann mit HNO_3 fällt (Verb. mit 1 Mol. AgNO_3 ?).

Chloroamindiäthylendiaminkobaltisalze (XXXIX.). Die von JÖRGENSEN durch Einw. von NH_3 auf 1,6-Dichlorodiäthylendiaminchlorid dargestellten Salze gehören zur cis-Reihe. Zur trans-Reihe gelangt man, wenn man die aus KCNS und 1,6-Dichlorodiäthylendiaminchlorid, gewonnene 1,6-Chloroisorhodanatoreihe mit H_2O_2 oxydiert. Für die Unterscheidung der beiden isomeren Reihen sind die in k. W. wl. Dithionate vorzüglich geeignet. Aus h. W. bildet das Dithionat der cis-Reihe derbe Kryställchen, das der trans-Reihe lange, glänzende Nadelchen; die Salze

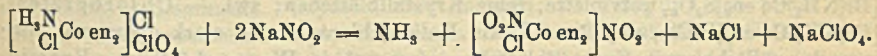
beider Reihen sind blaurot, und zwar die trans-Salze etwas bläulichgrün. Mit fl. NH_3 reagieren die trans-Verbb. sehr schnell unter B. von Diammindiäthylen-diamminkobaltisalz, während die cis-Verbb. dabei fast unverändert bleiben. —



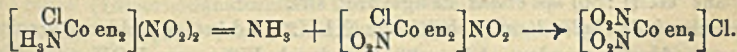
1,2-Salze. Chlorid, $[\text{Cl}(\text{NH}_3)\text{Co en}_2] \text{Cl}_2$, rubinrote, glänzende Prismen aus h. konz. HCl. — Dithionat, $[\text{Cl}(\text{NH}_3)\text{Co en}_2] \text{S}_2\text{O}_8$, derbe oder prismatisch ausgebildete, aber immer kurze Krystalle aus h. W. — Chloridperchlorat (XL), aus dem Chlorid in konz. Lsg. durch Natriumperchlorat; rote, längliche Prismen aus h. konz. HCl. Geht bei wiederholten Umkrystallisieren aus konz. HCl in das Chlorid über (Unterschied von Chloridperchlorat der trans-Reihe). — Nitrit, $[\text{Cl}(\text{NH}_3)\text{Co en}_2] (\text{NO}_2)_3$;

ziegelroter, krystallinischer Nd. Versetzt man die nicht zu verd. Lsg. mit 2 Mol. AgNO_2 , so bildet sich beim Erwärmen und Behandeln mit Dithionat viel cis- und wenig trans-Nitroammin-diäthylendiaminkobaltdithionat.

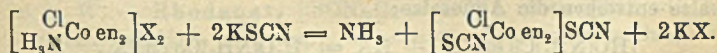
Erwärmt man eine konz. Lsg. des Chlorids mit NaNO_2 oder AgNO_2 , so bildet sich unter lebhafter NH_3 -Entw. zunächst 1,6-Chloronitro-, dann 1,6-Dinitro-diäthylendiaminkobaltisalz. — Die konz., wss. Lsg. des cis-Chloroamminnitrits entwickelt beim Erwärmen NH_3 , und es entsteht erst 1,6-Chloronitrosalz, dann sofort Croceosalz. Eine verd. Lsg. kann längere Zeit gekocht werden, ohne daß NH_3 auftritt; schließlich entsteht cis-Nitroamminsalz. — Wird eine konz. Lsg. von cis-Chloroamminchlorid mit KSCN schwach erwärmt, so entwickelt sich NH_3 , und es entsteht trans-Diisorhodanatosalz. Verwendet man zu diesem Vers. das aus Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid mit konz. NH_3 dargestellte und nur mit wenig A. u. Ä. gewaschene cis-Chloroamminchlorid, so erfolgt die Einw. bei niedrigerer Temp. und führt zu trans-Chloroisorhodanatorhodanat. — 1,6-Salze (Chloroammin-diäthylendiaminkobaltreihe), durch Oxydation von 1,6-Chloroisorhodanodiäthylendiaminkobaltisalzen mit H_2O_2 ; durch Erhitzen der 1,6-Nitroammin-diäthylendiaminkobaltisalze mit konz. HCl ; durch Einw. einer absol. methylalkoh. Lsg. von NH_3 auf 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid. — Chlorid, $[\text{Cl}(\text{NH}_3)\text{Co en}_2]\text{Cl}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$; hell rubinrote Prismen; sll. — Chloridperchlorat, $[\text{Cl}(\text{NH}_3)\text{Co en}_2]\text{Cl}, \text{ClO}_4$, hellrote, glänzende Blättchen aus konz., flache Nadeln aus verd. Lsg. — Chlorid-disulfat (XLI), durch mehrfaches Eindampfen von 1,6-Nitroammin-diäthylendiaminkobaltdithionat mit konz. HCl ; dicke, rubinrote Tafeln, die wss. Lsg. reagiert stark sauer. — Dithionat, $[\text{Cl}(\text{NH}_3)\text{Co en}_2]\text{S}_2\text{O}_6 + 1\text{H}_2\text{O}$, lange, dünne, hell blaurote Nadeln aus h. W. — Durch Natriumdichromat fällt aus der Lsg. des Chlorids ein krystallinisches Pulver, das aus w. W. in orangeroten, dicken Prismen erhalten wird. Das Nitrat bildet undeutliche Kryställchen, das Nitrit ein rotes, krystallinisches Pulver. — Läßt man die blaurote Lsg. von 1,6-Chloroammin-diäthylendiaminchloridperchlorat in fl. NH_3 stehen, so wird sie langsam gelbrot und hinterläßt beim Eindunsten ein Gemisch der beiden Diammin-diäthylendiaminkobaltisalze (hauptsächlich cis-Salz). Mit NaNO_2 liefert 1,6-Chloridperchlorat unter lebhafter NH_3 -Entw. 1,6-Chloronitro-diäthylendiaminkobaltisalz:



Ebenso wirkt AgNO_2 ; in verd. Lsg. jedoch liefert es cis- u. trans-Nitroamminsalz. — Das 1,6-Chloroamminnitrit entwickelt in konz., wss. Lsg. schon bei gewöhnlicher Temp. lebhaft NH_3 unter B. von 1,6-Chloronitrosalz, aus welchem, wenn man etwas verdünnt und erhitzt, Croceosalz entsteht. Es treten somit folgende Umsetzungen ein:

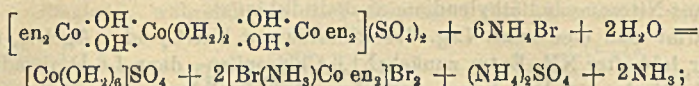


Eine verd. Lsg. von 1,6-Chloroamminnitrit kann längere Zeit gekocht werden, ohne daß NH_3 -Entw. eintritt; die Lsg. wird aber gelb und enthält cis- und trans-Nitroamminverb. — Beim Erwärmen der konz. Lsgg. der 1,6-Chloroamminsalze mit KSCN entwickelt sich lebhaft NH_3 , und es scheidet sich violettes 1,6-Chloroisorhodanatorhodanat aus:

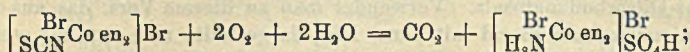


Bromoammin-diäthylendiaminkobaltisalze, $[\text{Br}(\text{NH}_3)\text{Co en}_2]\text{X}_2$; die besonders leicht zugängliche cis-Reihe bildet sich durch Einw. von konz. NH_3 auf 1,6-Dibromo-

diäthylendiaminkobaltibromid; durch Einw. von NH_4Br auf Tetraäthylendiamin-diaquotetroidkobaltikobaltosulfat:



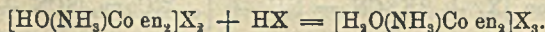
durch Einw. von HBr auf 1,2-Nitroamindiäthylendiaminkobaltisalz; durch Einw. von HBr auf 1,2-Aquoamindiäthylendiaminkobaltibromid. Von diesen Methoden eignen sich die beiden ersten zur Darst. größerer Mengen. — Die trans-Reihe erhält man durch Oxydation von 1,6-Bromisorhodanatodiäthylendiamin mit Perhydrol:



durch Einw. von konz. HBr auf 1,6-Aquoamindiäthylendiaminkobaltibromid (zur Darst. am besten geeignet); durch Einw. von HBr auf 1,6-Nitroamindiäthylendiaminkobaltisalze. — Für die Konfiguration ist ausschlaggebend die Entstehung der 1,6-Bromoamminsalze aus den 1,6-Bromisorhodanatosalzen bei der Oxydation mit Perhydrol. Die 1,2 Reihe ist rotviolett, die 1,6-Reihe mehr blauviolett. Für die Unterscheidung der beiden Reihen eignen sich die Dithionate am besten; beide sind wl.; die cis-Verb. bildet aus h. W. kurze, gedrungene Krystalle, die trans-Verb. lange, blauviolette Nadeln. Ferner löst sich das cis-Dithionat beim Verreiben mit etwas konz. HBr sofort, worauf sich das in W. ll. Bromid abscheidet das trans-Dithionat wird durch HBr nicht verändert.

1,2-Salze (Bromoamminreihe). (Gemeinschaftlich mit W. E. BoEs.) Bromid, $[\text{Br} (\text{NH}_3) \text{Co en}_2] \text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, glänzende, rotviolette, büschelförmig vereinigte Nadeln (aus h. W.); zll. in W. Aus konz., wss. fällt das Salz durch konz. HBr wasserfrei in dunkel braunroten, prismatischen und nadeligen Krystallen. — Bromidnitrat, $[\text{Br} (\text{NH}_3) \text{Co en}_2] \text{Br}, \text{NO}_3$, rotviolette Krystalle aus W.; etwas weniger l. in W. als das Bromid. — Nitrat, $[\text{Br} (\text{NH}_3) \text{Co en}_2] (\text{NO}_3)_2$, bis 0,5 cm lange, viereckige, zum Teil schief abgeschnittene Säulen von dunkel rotvioletter bis schwarzer Farbe aus W.; löst sich in W. etwas schwieriger als das Bromidnitrat. — Dithionat, $[\text{Br} (\text{NH}_3) \text{Co en}_2] \text{S}_2\text{O}_8$, rotviolette, feine Krystallblättchen; swl. — Chloroplateat, $[\text{Br} (\text{NH}_3) \text{Co en}_2] \text{PtCl}_4$, aus Bromid und Kaliumchloroplateat; stark glänzende, flimmernde, rötlichbraune Krystallblättchen; fast unl. in W. — *1,6-Salze*. Bromid, $[\text{Br} (\text{NH}_3) \text{Co en}_2] \text{Br}_2 + 1 \text{H}_2\text{O}$, große, dunkelrotviolette, primatische Krystalle. — Jodid, $[\text{Br} (\text{NH}_3) \text{Co en}_2] \text{J}_2 + 1 \text{H}_2\text{O}$, rötlichbraune, glänzende, flache Nadelchen aus W. durch NH_4J . — Nitrat, $[\text{Br} (\text{NH}_3) \text{Co en}_2] (\text{CNO}_2)_2 + 1 \text{H}_2\text{O}$, krystallinisch; ll. in W. — Perchlorat, $[\text{Br} (\text{NH}_3) \text{Co en}_2] (\text{ClO}_4)_2$, violette Nadelchen aus w. W. (konz. Lsg.); ll. in W. — Dithionat, $[\text{Br} (\text{NH}_3) \text{Co en}_2] \text{S}_2\text{O}_8$, feine, bläulichrosafarbige Nadeln aus W. (1:30) + etwas Essigsäure; swl.

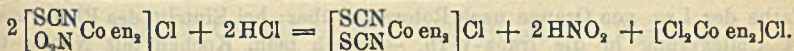
Aquoamindiäthylendiaminkobaltisalze (XLII.) sind in den beiden stereoisomeren Reihen aufgefunden worden. Sie entstehen durch Einw. von KOH oder frisch gefälltem Ag_2O auf die stereoisomeren Chloroammin- u. Bromoamindiäthylendiaminsalze. In allen Fällen tritt eine teilweise Umlagerung ein, so daß aus den cis-Halogenaminsalzen stets auch trans-Aquoamminsalze, aus den trans-Halogenaminsalzen immer auch cis-Aquoamminsalze gebildet werden. Mit KOH ist die Umlagerung weit stärker als mit Ag_2O . Beim Ansäuern der Lsgg. der entstandenen Hydroxosalze entstehen die Aquosalze:



Eine Trennung der beiden Isomeren gelingt durch Fällung mit HBr , ist aber bei weitem nicht quantitativ. Das trans-Aquoamminbromid ist in verd. HBr viel

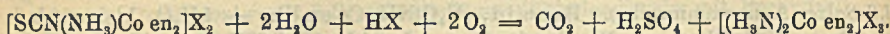
schwerer l. als das cis-Isomere und wird infolge dessen beim Zusatz von konz. HBr zur konz. Lsg. der Isomeren zuerst rein abgeschieden. Aus den bromwasserstoffsäuren Mutterlaugen läßt sich die cis-Verb. durch A. und Ä. ausfällen. Auch durch Fällen der Nitate aus der wss. Lsg. des Bromidgemisches mit HNO_3 läßt sich eine Trennung von trans- und cis-Aquoamminsalz herbeiführen. — Für die Unterscheidung der beiden Reihen dampft man mit HCl ab u. fällt mit Na-Dithionat; das trans-Salz gibt lange, blaurote Nadelchen, das cis-Salz kleine, derbe, Kryställchen aus W. Desgleichen ergeben sich charakteristische Unterschiede beim Erwärmen mit Essigsäure und NaNO_2 auf $60-70^\circ$ und Fällen mit Dithionat. — *1,6-Salze* (Aquoamminreihe). Bromid, $[\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)\text{Co en}_2]\text{Br}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$, kleine, blaß ziegelrote Nadelchen aus W. durch A. — Jodid, $[\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)\text{Co en}_2]\text{J}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$, braunrote, flache, prismatische Krystalle aus W. durch A. und Konzentrieren im Vakuumexsiccator; weniger löslich in Wasser als das Bromid. — Nitrat, $[\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)\text{Co en}_2](\text{NO}_3)_3$, feuerrote, glänzende, prismatische Krystalle aus W. durch langsames Eindunsten. — Chloroplateat, $[\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)\text{Co en}_2]_2(\text{PtCl}_6)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, dunkelbraunroter, kleinkrystallinischer Niederschlag; swl. in Wasser. — Chloroplatolat, $[\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)\text{Co en}_2]_2(\text{PtCl}_6)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, feine, hellbraune Kryställchen; wl. — *1,2-Salze* (Aquoamminreihe). Bromid, $[\text{H}_2\text{O}(\text{NH}_3)\text{Co en}_2]\text{Br}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$, rote Kryställchen aus W. von $40^\circ + \text{A}$.

Diisorhodanodiäthylendiaminkobaltisalze (XLIII.). Beide stereoisomeren Reihen wurden bereits früher beschrieben, aber sowohl in bezug auf Konstitution als Konfiguration unrichtig gedeutet. Die eine, deren Salze leichter l. sind, wurde als 1,2-Diisorhodanatoreihe angesprochen, während in ihr die 1,6-Reihe vorliegt. Umgekehrt wurde die 1,2-Reihe als 1,6-Reihe beschrieben. Der damaligen Beschreibung der beiden Reihen ist nichts hinzuzufügen. In bezug auf die Oxydation ist folgendes neu festgestellt worden. Bei heftiger Oxydation mit konz. HNO_3 und nachherigem Eindampfen mit HCl gibt die trans-Reihe in der Hauptsache trans-Chloroammindiäthylendiaminkobaltisalz neben trans-Diammindiäthylendiaminkobaltisalz; bei der Oxydation mit Perhydrol erhält man nur letzteres Salz. Aus der cis-Reihe entsteht durch Oxydation mit konz. HNO_3 und nachherigem Eindampfen mit HCl im wesentlichen 1,6-Dichlorodiäthylendiaminsalz neben ganz wenig 1,2-Chloroammindiäthylendiaminsalz. Oxydiert man dagegen mit Perhydrol, so bildet sich fast nur 1,2-Chloroammindiäthylendiaminsalz. Bei der Oxydation mit Chlor liefert die trans-Reihe die 1,6-Diammindiäthylendiaminkobaltreihe, die cis-Reihe dagegen 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalz. — Ganz reines cis-Diisorhodanodiäthylendiaminkobaltisalz wird gewonnen beim Eindampfen der 1,2-Nitroisorhodanodiäthylendiaminkobaltisalze mit etwas konz. HCl:



1,2-Salze (Diisorhodanatoreihe) (gemeinschaftlich mit C. RIX). Chlorid, $(\text{SCN})_2\text{Co en}_2\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (nach BRÄUNLICH $1\text{H}_2\text{O}$), bis 0,5 cm lange, häufig miteinander verwachsene, rote Prismen aus h. W. bei langsamem Verdunsten; wl. in h. W., noch weniger in k. — Bromid, $[(\text{SCN})_2\text{Co en}_2]\text{Br} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (nach BRÄUNLICH $1\text{H}_2\text{O}$), rote Blättchen oder Nadelchen aus W. beim Eindunsten; wl. in k. W. — Jodid, $[(\text{SCN})_2\text{Co en}_2]\text{J}$, glänzende, rote Nadelchen aus W. beim Eindunsten; wl. in k. W., leichter in h. W. — Nitrat, $[(\text{SCN})_2\text{Co en}_2]\text{NO}_3$; kleine, vierseitige Prismen mit zugespitzten Enden aus verd., wss. Lsg. beim Verdunsten; swl. in k., leichter in h. W. — Rhodanat, $[(\text{SCN})_2\text{Co en}_2]\text{SCN}$; rote, glänzende Nadelchen aus h., essigsäurehaltigem W.; rote, verwachsene Prismen beim langsamen Verdunsten einer verd. Lsg.; swl. in k. W., wl. in h. W. — 50 ccm W. von 25° (Jodid 24^o) lösen 0,4387 g Jodid, 0,2760 g Chlorid + $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, 0,1992 g Bromid + $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, 0,1988 g Nitrat und 0,1872 g Rhodanat.

Diammindiäthylendiaminkobaltisalze, $[(H_3N)_2Co en_2]X_3$. Wegen des Irrtums bei der Konfigurationsbest. der Diisorhodanodiäthylendiaminreihen, haben auch diese Salze (LIEBIGS Ann. 351. 65; C. 1907. I. 1114) eine unrichtige sterische Deutung erfahren. Wie jetzt festgestellt wurde, kommt der durch Schwerlöslichkeit ihrer Salze ausgezeichneten, als cis-Reihe angesprochenen Verbindungsreihe die trans-Konfiguration, der isomeren Reihe die cis-Konfiguration zu. Die cis-Salze ließen sich in optisch-aktiver Form erhalten. — Gebildet werden die isomeren Diammindiäthylendiaminreihen durch Oxydation der Isorhodanatoammindiäthylendiaminkobaltisalze mit Perhydrol:

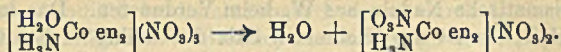


Ferner erhält man Gemische beider Reihen durch Einw. von fl. NH_3 auf 1,6-Dichloro- und 1,6-Dibromodiäthylendiaminkobaltisalze, auf 1,2-Dibromodiäthylendiaminkobaltibromid, auf 1,6-Chloroammindiäthylendiaminkobaltichlorid, sowie auf 1,2- u. 1,6-Bromoammindiäthylendiaminkobaltibromid. Eine annähernde Scheidung der beiden Reihen erreicht man, wenn man die konz. Lsg. der Salze mit konz. HBr versetzt. Das Bromid der trans-Reihe ist in wss. HBr wl. u. scheidet sich deshalb zum größten Teil aus, während das ll. cis-Bromid nicht ausgesalzen wird. Noch besser ist die Trennung durch Fällung mit Natriumdithionat; trans-Dithionat fast unl., cis-Dithionat ll. Aus der Mutterlauge fällt durch jodhaltige HJ das cis-Perjodid ziemlich vollständig und liefert mit Thiosulfat und W. das Jodid. — Bei sämtlichen Rkk., die zu den Diamminsalzen führen, wird hauptsächlich die cis-Reihe gebildet. Wenn die Einw. von NH_3 auf 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalz nicht genügend energisch verläuft, so enthält das Rk.-Prod. auch 1,2-Chloroamminalsalz (gemeinsam mit R. SAMANEK).

Isorhodanatoammindiäthylendiaminkobaltisalze, $[SCN(H_3N)Co en_2]X_3$. Die beiden stereoisomeren Reihen entstehen immer nebeneinander, unabhängig davon, ob man fl. NH_3 auf 1,2-Chloroisorhodanato- u. 1,2-Bromoisorhodanato- oder auf 1,6-Chloroisorhodanato- und 1,6-Bromoisorhodanodiäthylendiaminkobaltisalze einwirken läßt. — *1,2-Salze*. Rhodanat, $[SCN(H_3N)Co en_2][SCN]_2$, rotbraune, krystallin. Krusten aus h. W.; zll. in W. — Dithionat, $[SCN(NH_3)Co en_2]S_2O_6$, leuchtend orangerote Blättchen aus h. W.; swl. — Jodid, $[SCN(NH_3)Co en_2]J_2$, rotbraune, kurze, säulenförmige, flächenreiche Krystalle aus wenig h. W. — Die Salze der 1,2-Reihe geben bei der Oxydation mit Perhydrol u. Eindampfen mit HCl die 1,2-Diammindiäthylendiaminkobaltireihe, deren Salze sich durch große Löslichkeit auszeichnen. Verwendet man statt Perhydrol HNO_3 , so bildet sich cis-Chloroammindiäthylendiaminkobaltisalz. — Kocht man 1,2-Rhodanat in W. mit KCNS, so geht unter NH_3 -Entw. die Farbe der Lsg. von Orange nach Rotorange über; bei Eintritt des Rhodanrestes erfolgt Umlagerung in die trans-Verb. — Auch beim Kochen mit $NaNO_2$ tritt NH_3 -Entw. ein. — $AgNO_3$ -Additionsprodukt des 1,2-Dithionats (XLIV), glänzende, gelbe Kryställchen; wl. in W. Löst sich in k., konz. HNO_3 mit gelber Farbe u. fällt bei nicht zu starkem Verd. als Nitrat wieder aus. Das Nitrat ist ll. und wird aus der wss. Lsg. durch konz. HNO_3 wieder ausgefällt. — *1,6-Salze* (Isorhodanatoamminderihe). Rhodanat, $[SCN(NH_3)Co en_2][SCN]_2$, zarte, seidenglänzende, rotorange Nadeln aus h. W.; wl. — Bromiddithionat; man bereitet aus Rhodanat mit HBr das Bromid und fällt dessen Lsg. in wenig W. mit Natriumdithionat; braunrote, flächenreiche, prismatische Krystalle aus h. W.; zl. in W. — Jodid, $[SCN(NH_3)Co en_2]J_2 + H_2O$; ziegelrote, kleine Prismen aus h., konz., wss. Lsg.; ll. in W. — Durch Oxydation mit Perhydrol und Eindampfen mit HCl gelangt man von den 1,6-Salzen zu der wl. 1,6-Diammindiäthylendiaminkobaltireihe; mit HNO_3 werden Salze der 1,6-Chloroammindiäthylendiaminreihe gewonnen. — Das Rhodanat liefert, mit KSCN + einer Spur KOH in W. gekocht,

unter NH_3 -Entw. dasselbe Prod., welches aus der cis-Reihe erhalten wurde. — Mit NaNO_2 entwickeln die h., konz. Lsgg. NH_3 . — AgNO_3 -Additionsprod. (XLVI.); gelbe Nadeln (aus k. W. durch AgNO_3).

Nitratammindiäthylendiaminkobaltisalze, $[\text{O}_3\text{N}(\text{H}_3\text{N})\text{Co en}_2]\text{X}_2$, entstehen beim Eindampfen der Aquoammindiäthylendiaminnitrate mit HNO_3 :

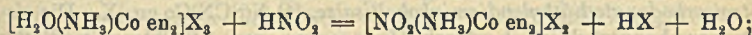


Bei der Darst. der trans-Reihe aus 1,6-Aquoamminnitrat entsteht gleichzeitig etwas cis-Verb. Eine Trennung der beiden Reihen läßt sich auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Dithionate herbeiführen (cis-Salz fast unl.). — Durch Einw. von fl. NH_3 gelangt man zu den stereoisomeren Diamminreihen. — *1,2-Salze*. Nitrat, $[\text{NO}_2(\text{NH}_3)\text{Co en}_2](\text{NO}_3)_2$; glänzende, orangerote Kryställchen (aus h. W.). — Dithionat, $[\text{NO}_2(\text{NH}_3)\text{Co en}_2]\text{S}_2\text{O}_6 + 1\text{H}_2\text{O}$, unl. Liefert mit fl. NH_3 leicht Hexamminsalz, und zwar hauptsächlich cis-Salz. — *1,6-Salze*. Dithionat, $[\text{NO}_2(\text{NH}_3)\text{Co en}_2]\text{S}_2\text{O}_6$, Nadeln (aus h. W. unter Verlust); liefert mit fl. NH_3 momentan ein Gemisch der stereoisomeren Diammindiäthylendiaminkobaltisalze.

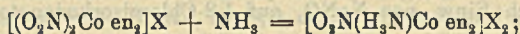
Nitroammindiäthylendiaminkobaltisalze, $[\text{O}_2\text{N}(\text{H}_3\text{N})\text{Co en}_2]\text{X}_2$. Die Salze beider Reihen sind gelbbraun, die der cis-Reihe intensiver braun als die der trans-Reihe; nur die Dithionate zeigen den umgekehrten Farbenunterschied. In der Regel sind die cis-Salze viel leichter l. als die trans-Salze, auch die Krystallgestalt ist sehr verschieden. Zur Unterscheidung eignen sich cis- u. trans-Dithionat; ersteres ist auch in h. W. fast unl. u. bildet goldgelbe, kleine Blättchen; letzteres ist in h. W. viel leichter l. u. krystallisiert in stark geriefen, seidenglänzenden Prismen. Noch viel besser läßt sich die Zugehörigkeit zur cis- oder trans-Reihe feststellen, wenn man das betreffende Salz mit konz. HCl eindampft, den blauroten Rückstand in wenig W. aufnimmt, die Lsg. mit Na-Dithionat versetzt und das ausgeschiedene Chloroammindiäthylendiamindithionat aus h. W. umkrystallisiert; cis-Reihe: derbe Kryställchen; trans-Reihe: lange Nadeln. — *1,2-Salze* (zum Teil gemeinschaftlich mit W. E. BoËs). Entstehen durch Einw. von AgNO_3 auf 1,2-Chloroammindiäthylendiaminkobaltchlorid:



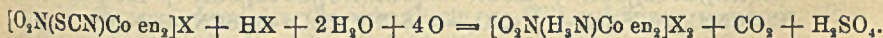
durch Einw. von HNO_3 auf 1,2-Aquoammindiäthylendiaminkobaltisalze:



durch Einw. von NH_3 auf 1,6-Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze:



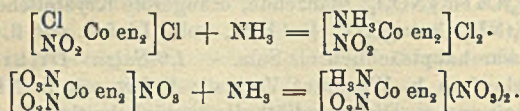
durch Oxydation von 1,2-Nitroisorhodanodiäthylendiaminkobaltisalzen mit Perhydrol:



Wird eine sehr konz. Lsg. eines cis-Nitroamminsalzes mit NaNO_2 oder KSCN gekocht (in Ggw. von etwas KOH), so entwickelt sich NH_3 . — Bromid, $[\text{O}_2\text{N}(\text{H}_3\text{N})\text{Co en}_2]\text{Br}_2$; große, dunkelgelbe, übereinandergelagerte Tafeln aus lauwarmem W. — Chlorid, $[\text{O}_2\text{N}(\text{H}_3\text{N})\text{Co en}_2]\text{Cl}_2$; größtenteils feinkrystallinisch, zum Teil übereinandergelagerte, radial angeordnete Prismen von orangegelber Farbe aus W. bei langsamem Verdunsten; in W. viel leichter l. als das Bromid. — Jodid, $[\text{O}_2\text{N}(\text{H}_3\text{N})\text{Co en}_2]\text{J}_2$; 1—1,5 cm lange, rötlichbraune, büschelförmig angeordnete Nadeln aus W. von $25^\circ +$ wenig A. beim langsamen Verdunsten; leichter l. in W. als Chlorid und Bromid. — Nitrat, $[\text{O}_2\text{N}(\text{H}_3\text{N})\text{Co en}_2](\text{NO}_3)_2$; gelbbraune, flache, tafelförmige Krystalle; sl. in W. — Bromidnitrat, $[\text{O}_2\text{N}(\text{H}_3\text{N})\text{Co en}_2]\text{Br}$,

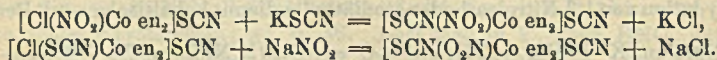
NO_3 , aus dem Bromid durch HNO_3 ; rotbraune, ziemlich große, glänzende Prismen aus W. beim Verdunsten. Löslichkeit zwischen Bromid u. Nitrat. — Dithionat, $[\text{O}_2\text{N}(\text{H}_3\text{N})\text{Co en}_2]\text{S}_2\text{O}_6$; gelb, blättchenförmig; wl. Aus dem wl. Dithionat läßt sich das l. Bromid darstellen, wenn man das Dithionat mit HNO_3 verreibt, erhitzt, dann kühlt u. mit A. ausfällt. — Sulfat, $[\text{O}_2\text{N}(\text{H}_3\text{N})\text{Co en}_2]\text{SO}_4$; lange, hellgelbe, radial angeordnete, prismatische Nadeln aus W. beim Verdunsten. Das lufttrockene Salz enthält 1 Mol. H_2O ; es ist das leichtest l. Salz der Reihe. — Erhitzt man 1,6-Dinitrodiäthylendiaminsalz in W. mit NH_4Cl und etwas NH_3 , so entsteht 1,2-Nitroamminsalz.

1,6-Salze (Nitroammin-diäthylendiaminreihe) werden in quantitativer Ausbeute erhalten, wenn man 1,6-Chloronitro- oder 1,6-Nitronitratodiäthylendiaminkobaltisalz mit fl. NH_3 behandelt:



Auch bei der Einw. von AgNO_3 auf 1,6-Chlorammin-diäthylendiaminchlorid bildet sich 1,6-Nitroamminsalz. — Eine konz. Lsg. von trans-Nitroamminsalz entwickelt beim Kochen mit NaNO_2 , bezw. KSCN Ammoniak. — Nitrat, $[\text{O}_2\text{N}(\text{H}_3\text{N})\text{Co en}_2](\text{NO}_3)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, dunkelbraune, flache, rhombische, vielfach schieferartig miteinander verwachsene Tafeln. Eine konz., wss. Lsg. des Nitrats zeigt folgendes Verhalten. HBr und HJ fällen allmählich die entsprechenden Salze; KBr , KJ , KSCN und H_2PtCl_6 erzeugen sofort Ndd.; K_2CrO_4 fällt nicht, während $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ einen orangegelben, pulverigen Nd. gibt; Na_2SO_4 gibt keine Fällung, Dithionat sofort, desgleichen HgCl_2 . Mit Ferricyankalium entstehen nach einiger Zeit derbe, rote Krystalle, mit Ferrocyankalium geringe Mengen eines braungrauen Pulvers. — Jodid, $[\text{O}_2\text{N}(\text{H}_3\text{N})\text{Co en}_2]\text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$, braune, stark glänzende, prismatische Krystalle mit zugespitzten Enden aus h. W. — Bromid, $[\text{O}_2\text{N}(\text{H}_3\text{N})\text{Co en}_2]\text{Br}_2$, kurze, säulen- bis tafelförmige, dunkelbraune Krystalle aus h. W. — Rhodanat, $[\text{O}_2\text{N}(\text{H}_3\text{N})\text{Co en}_2](\text{SCN})_2$, braungelbe, glänzende, dicke, tafelförmige Krystalle aus w., essigsäurehaltigem W. — Dithionat, $[\text{O}_2\text{N}(\text{H}_3\text{N})\text{Co en}_2]\text{S}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$, lange, seidenglänzende Prismen aus h., schwach essigsäurehaltigem W. — 10 cem W. lösen 2,827 g Nitrat (27°), 1,458 g Rhodanat (27°), 0,6867 g Bromid (26°), 0,7707 g Jodid (27°).

Nitrosorhodanatodiäthylendiaminkobaltisalze, $[\text{O}_2\text{N}(\text{SCN})\text{Co en}_2]\text{X}$. Die cis-Reihe gewinnt man hauptsächlich 1. durch Umlagerung von 1,2-Chloronitrodiäthylendiaminkobaltrhodanat oder durch Einw. von KSCN auf 1,2-Chloronitrodiäthylendiaminsalz und 2. durch Einw. von NaNO_2 auf 1,2-Chloroisorhodanatodiäthylendiaminkobaltisalze:



Die trans-Reihe entsteht durch Einw. von KSCN auf 1,6-Chloronitrodiäthylendiaminkobaltisalz, auf 1,6-Nitronitratodiäthylendiaminkobaltisalz oder auf 1,6-Nitroammin-diäthylendiaminkobaltisalz. — Die Salze der trans-Reihe sind leichter l. als die der cis-Reihe. Gefärbt sind die cis-Salze braungelb, die trans-Salze dunkelbraun. Zur Unterscheidung der beiden Reihen eignen sich die Sulfate am besten; das cis-Sulfat ist in W. wl., das trans-Sulfat ll. — Bei der Oxydation mit Perhydrol erhält man aus den Salzen der cis-Reihe ziemlich viel cis-Nitroamminsalz, zum Teil führt die Oxydation zum Verlust der Rhodangruppe. Dagegen liefert die Oxydation der trans-Reihe nur trans-Nitroaquadithylendiaminkobaltisalz, d. h. die Rhodangruppe wird vollständig ausgespalten. — Beim Erhitzen mit konz. HCl

wird in der cis-Reihe der Nitrorest durch Cl ersetzt, während die trans-Reihe sich als vollkommen beständig erweist. — Oxydiert man mit HNO_3 und dampft dann mit HCl ein, so erhält man aus der cis-Reihe 1,6-Dichlordiäthylendiaminkobaltisalze, aus der trans-Reihe 1,6-Chloronitrodiäthylendiaminkobaltisalze.

1,2-Salze (Nitroisorhodanatoreihe) (mit C. RIX). Chlorid, $[\text{O}_2\text{N}(\text{SCN})\text{Co en}_2]\text{Cl} + 1\text{H}_2\text{O}$, aus Chloronitrodiäthylendiaminkobaltirhodanat durch Umlagerung beim Erhitzen in essigsäurehaltigem W. Braune, warzenförmige Krystalle mit 2 Mol. H_2O aus w. W. beim Eindunsten; zerfällt im Exsiccator unter Verlust von 1 Mol. H_2O . — Eine k. gesättigte, wss. Lsg. zeigt folgende Rkk.: HCl fällt gelbes Chlorid in Nadeln, HNO_3 gibt keinen Nd., mit H_2SO_4 entstehen nach einiger Zeit gelbe Krystalle. KJ fällt rotbraunes, krystallinisches Jodid, KBr braunrotes Bromid; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fällt gelbes Sulfat, KSCN bräunliches Rhodanat; KNO_3 erzeugt einen gelben, krystallinischen, KCN einen gelben Nd. Mit $\text{NaH}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ entsteht eine gelbe, krystallinische Fällung. — Leitet man Chlor in die wss. Lsg. des Chlorids, so erhält man saures Dichlorodiäthylendiaminchlorid (grüne Blättchen). — Bromid, $[\text{NO}_2(\text{SCN})\text{Co en}_2]\text{Br}$, hellbraune, matte, warzenförmige Krystalle aus verd., wss. Lsg. bei langsamem Eindunsten. — Jodid, $[\text{NO}_2(\text{SCN})\text{Co en}_2]\text{J}$, braune Prismen aus verd., essigsaurer Lsg. beim Eindunsten. — Sulfat, $[\text{NO}_2(\text{SCN})\text{Co en}_2]_2\text{SO}_4$, gelbe, goldglänzende Schuppen aus h., essigsäurehaltigem W.; wl. in h., swl. in k. W. — Nitrat, $[\text{NO}_2(\text{SCN})\text{Co en}_2]\text{NO}_3$, braune, derbe, verwachsene Krystalle aus verd., essigsaurer Lsg. bei langsamem Verdunsten. — Rhodanat, $[\text{NO}_2(\text{SCN})\text{Co en}_2]\text{SCN}$, braune Blättchen aus h. W. Liefert beim Eindampfen mit verd. HCl **1,2-Düsorhodanatodiäthylendiaminkobaltichlorid**, $[(\text{SCN})_2\text{Co en}_2]\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; bis 5 mm lange, verwachsene, rote Prismen aus verd., wss. Lsg. beim Verdunsten. — Die Löslichkeiten der 1,2-Salze sind folgende: 50 ccm essigsäurehaltiges W. lösen 0,7916 g Chlorid + H_2O (26°), 0,4944 g Rhodanat (23°), 0,4252 g Nitrat (22°), 0,3156 g Jodid (23°), 0,2392 g Bromid (22°), 0,1640 g Sulfat (22°).

1,6-Salze (Nitroisorhodanatoreihe) (mit N. GOSLINGS). Rhodanat, $[\text{O}_2\text{N}(\text{SCN})\text{Co en}_2]\text{SCN}$, braune, prismatische Krystalle aus h. W.; zwl. in k. W. — Chlorid, $[\text{O}_2\text{N}(\text{SCN})\text{Co en}_2]\text{Cl} + 1\text{H}_2\text{O}$, rotbraune, tafelige Krystalle aus wenig w. W.; sl. in W. Liefert durch Einw. von Perhydrol und etwas verd. H_2SO_4 1,6-Aquonitrodiäthylendiaminkobaltisulfat (Krystalle aus verd. A.). — Bromid, $[\text{O}_2\text{N}(\text{SCN})\text{Co en}_2]\text{Br} + 1\text{H}_2\text{O}$, große, braune, tafelige Krystalle aus h. W.; ll. in W. — Jodid, $[\text{O}_2\text{N}(\text{SCN})\text{Co en}_2]\text{J}$, braune, unregelmäßig ausgebildete Krystalle aus h. W.; ll. in W.; zerfällt beim Trocknen über H_2SO_4 . — Nitrat, $[\text{O}_2\text{N}(\text{SCN})\text{Co en}_2]\text{NO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$, braune Tafeln aus h. W. — Silbernitratadditionsprodukt, $[\text{AgSCN}(\text{O}_2\text{N})\text{Co en}_2](\text{NO}_3)_2$, aus dem Nitrat und AgNO_3 in W.; lange, gelbe Nadeln aus h. W. Liefert in wss. Lsg. mit KSCN, KJ, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Kaliumplatochlorid etc. gelbe, krystallinische Ndd. der entsprechenden Ag-Salze. — Nitrit, $[\text{O}_2\text{N}(\text{SCN})\text{Co en}_2]\text{NO}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$, große, braune Tafeln aus h. W.; besitzt große Löslichkeit in W. — Leitet man in die wss. Lsg. des Chlorids Cl ein, so fällt auf Zusatz von konz. HNO_3 1,6-Chloronitrodiäthylendiaminkobaltnitrat.

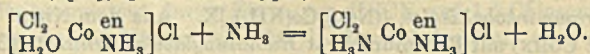
Dinitrotetraminkobaltisalze, $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$. Aus dem Nitrat der 1,2-Reihe erhält man (L. COHN) mit Rubidiumnitrat **Rubidiumflavokobaltnitrat**, $[(\text{O}_2\text{N})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3) + \text{RbNO}_3$, braune, tafelige Krystalle von rhombischer Gestalt aus h. W.; gibt beim Zerreiben ein hellgelbes Pulver. — **Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze**, $[(\text{O}_2\text{N})_2\text{Co en}_2]\text{X}$. Die beiden stereoisomeren Reihen wurden schon früher beschrieben, aber als Dinitrodiäthylendiaminkobaltisalze bezeichnet. Man gewinnt die Verb. in einfacher Weise durch Einw. von 10%ig. Äthylendiamin auf Kaliumkobaltnitrit. Von der 1,6-Reihe konnte nur ein saures Sulfat dargestellt werden. Es besteht somit zwischen den stereoisomeren Dinitroreihen ein ähnlicher Unterschied wie zwischen den Dichlororeihen, von denen die cis-Reihe auch ein n. Sulfat, die

trans-Reihe dagegen ein Disulfat gibt. Von Interesse ist die direkte Umwandelbarkeit der cis-Dinitrodiäthylendiaminsalze in die trans-Salze beim Erhitzen der wss. Lsgg. Diese Umwandlung stellt sich derjenigen von cis- in trans-Chloronitronitrat an die Seite. — Bei vorsichtiger Einw. von HCl wird in den 1,2-Salzen eine Nitrogruppe durch Cl ersetzt, und es entstehen 1,2-Chloronitrodiäthylendiaminsalze. — 1,2-Rhodanat, $[(O_2N)_2Co en_2]SCN$, glänzende, gelbbraune, tafelige Krystalle aus h. W. — 1,6-Rhodanat, orange gelbe, glasglänzende, flächenreiche, dicke Krystalle, die häufig gebogene Riefungen zeigen. — 1,6-Disulfat; man schüttelt 1,6-Jodid mit Ag_2O und behandelt mit H_2SO_4 ; seidenglänzende, gelbrote Nadeln aus verd. A.; sl. in W.; die wss. Lsg. reagiert sauer.

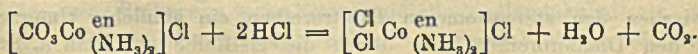
Chloronitrodiäthylendiaminsalze, $[Cl(O_2N)Co en_2]X$. Der früheren (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1733; C. 1901. II. 174) Beschreibung ist folgendes hinzu zufügen. Während konz. HCl bei Zimmertemp. auf die trans-Reihe nicht einwirkt, erfolgt bei der cis-Reihe schon nach kurzer Zeit Rk. Nach 24 Stdn. hat sich ein ziemlicher Betrag an saurem 1,6-Dichlorochlorid und eine violette Lsg. gebildet, aus welcher man mit A. reichliche Mengen 1,2-Dichlorosalz abscheiden kann. Diese reichliche B. von Violeosalz in stark saurer Lsg. ist eine sehr schöne Bestätigung der Konfiguration der 1,2-Chloronitrosalze. — Einen auffallenden Unterschied zeigen die beiden Reihen auch gegen fl. NH_3 ; die Salze der cis-Reihe reagieren damit nicht, die der trans-Reihe sehr leicht unter B. von 1,6-Nitroamminsalzen. — Man gewinnt die Reihen gleichzeitig aus 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid und $NaNO_2$ in W.

1,6-Nitronitratodiäthylendiaminkobaltsalze, $[(O_2N)(O_3N)Co en_2]X$. Das Nitrat, $[(O_2N)(O_3N)Co en_2]NO_3$, entsteht beim Erhitzen von 1,2-Dinitrodiäthylendiaminkobaltnitrat in W. + HNO_3 ; kleine, schwach glänzende, chamoisfarbige Kryställchen aus h. W.; ll. in W.; läßt sich aus konz., wss. Lsg. mit konz. HNO_3 ausfällen, und zwar als saures Nitrat, $[O_2N(O_3N)Co en_2]NO_3 + HNO_3$; wird durch 10-stdg. Erhitzen auf 100° in neutrales Nitrat übergeführt. Die wss. Lsg. reagiert stark sauer. — *1,6-Nitroaquadriäthylendiaminkobaltsalze*, $[O_2N(H_2O)Co en_2]X_2$, sind sl. in W.; infolgedessen konnte nur das Sulfat krystallisiert erhalten werden. — Sulfat, $[O_2N(H_2O)Co en_2]SO_4$, aus 1,6-Nitronitratodiäthylendiaminkobaltnitrat und $(NH_4)_2SO_4$ in W.; hellorangefarbige Nadeln aus halbverd. A.; ll. in W.; die wss. Lsg. gibt mit Fällungsmitteln keine Ndd. Durch Einw. von HCl, dann von HNO_3 erhält man das saure Nitrat der 1,6-Chloronitroreihe (orangefarbige Nadeln).

Dichloroäthylendiamindiaminkobaltsalze, $[Cl_2Co(NH_3)_2 en]X$ (mit F. CHAUSSEY). Die Salze wurden in zwei stereoisomeren Reihen erhalten, die im Verhältnis von 1,6- und 1,2-Dichlorosalzen zueinander stehen. Nach der Oktaederformel lassen sich auch zwei cis-Reihen voraussehen. Die Unters. hierüber ist noch nicht beendet. Zwecks Darst. der Salze führte man Trinitrotriäthylendiaminkobalt, $(NO_2)_3Co(NH_3)_3$, durch Äthylendiamin in Trinitroäthylendiaminaminkobalt, $(O_2N)_3Co(NH_2)_3 en$, über, behandelte dieses mit HCl und ließ auf das entstandene *Dichloroäthylendiaminaminkobaltchlorid*, $[Cl_2(H_2O)Co en(NH_3)]Cl$, Ammoniak einwirken:



Zur Umwandlung der 1,6-Dichlororeihe in die isomere 1,2-Reihe bereitete man aus dem 1,6-Chlorid durch Einw. von K_2CO_3 Carbonatoäthylendiamindiaminkobaltchlorid: $\left[\begin{array}{c} Cl_2 \\ H_2O \end{array} Co \begin{array}{c} en \\ (NH_3)_2 \end{array} \right] Cl + K_2CO_3 = \left[\begin{array}{c} Cl_2 \\ CO_3 \end{array} Co \begin{array}{c} en \\ (NH_3)_2 \end{array} \right] Cl + 2KCl$ und führte dieses durch rauchende HCl in das violette 1,2-Dichloroäthylendiamindiaminkobaltchlorid über:



Das 1,6-Dichloroäthylendiaminkobaltchlorid bildet kleine, grün-schwarze Nadeln, welche schwachen Dichroismus zeigen.

1,6-Salze (Dichloroäthylendiaminindiamminreihe). Chlorid, $[\text{Cl}_2\text{Co en}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, grüne Krystalle aus wenig W. durch NH_4Cl oder beim Versetzen der konz. Lsg. bei -5° mit konz. HCl . — Nitrat, $[\text{Cl}_2\text{Co en}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, krystallinischer, grüner Nd. — Jodid, $[\text{Cl}_2\text{Co en}(\text{NH}_3)_2]\text{J}$, grün bis braun gefärbter Nd.; lichtempfindlich. — Bromid, $[\text{Cl}_2\text{Co en}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$, schwerer, grüner Nd. — Rhodanat, $[\text{Cl}_2\text{Co en}(\text{NH}_3)_2]\text{SCN}$, hellgrüner Nd. — Disulfat, $[\text{Cl}_2\text{Co en}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, grüner, krystallinischer Nd. — Dithionat, $[\text{Cl}_2\text{Co en}(\text{NH}_3)_2]\text{S}_2\text{O}_6$, hellgrüner Nd. — *Carbonatoäthylendiamindiaminkobaltchlorid*, $[\text{CO}_3\text{Co en}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, etwa 3 mm große, granatrote Krystalle bei vorsichtigem Eindunsten der wss. Lsg. — *1,2-Salze* (Dichloroäthylendiaminindiaminkobaltreihe). Bromid, $[\text{Cl}_2\text{Co en}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$; man überschichtet das Carbonatochlorid mit (bei -16° gesättigter) HCl und behandelt dann mit festem NH_4Br ; blauvioletter Nd. — Dithionat, $[\text{Cl}_2\text{Co en}(\text{NH}_3)_2]\text{S}_2\text{O}_6$, violett.

Diaciododitrimethylendiaminkobaltsalze, $[\text{X}_2\text{Co}(\text{tn})_2]\text{X}$ (mit G. LINDENBERG). Als charakteristischer Unterschied der 1,6-Dichloroditrimethylendiaminsalze von den entsprechenden Dichlorodiäthylendiaminsalzen ist ihre leichte Hydratisierung in W. hervorzuheben. Die neutrale, grüne Lsg. der Dichloroditrimethylendiaminsalze ist sehr unbeständig; schon nach kurzer Zeit ist die grüne Farbe in Violett übergegangen, kehrt aber auf Zusatz von konz. HCl sehr rasch zurück. Aquosalsbildung und der rückläufige Prozeß, die Dichlorosalzbildung, erfolgen somit hier bedeutend leichter als in der Diäthylendiaminreihe. — *1,6-Dinitroditrimethylendiaminkobaltsalze*. Nitrit, $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{tn})_2]\text{NO}_2$, durch Erhitzen von Trimethylendiamin mit Kaliumkobaltnitrit in W.: $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3 + 2\text{tn} = [\text{Co}(\text{tn})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_2 + 3\text{KNO}_2$. Große, derbe, gelbbraune Krystalle (rhombisch), die aus vielfach verwachsenen Platten von über 1 cm Länge bestehen. Die Krystalle zeigen Pleochroismus; das Licht des senkrechten Strahles ist gelbbraun, das des parallelen braungelb; ll. in W. — Eine k. Lsg. von 1 g Nitrit in 20 ccm W. zeigt folgende Rkk. Konz. HCl (HNO_2) bewirkt lebhafte Gasentw., bei schwachem Kochen Rotfärbung (Violett-färbung). Mit konz. HBr erhält man beim Erhitzen Grünfärbung, mit H_2SO_4 Rotfärbung. Konz. KOH vers. unter Abscheidung eines schwarzen Nd. Gelbe, zum Teil krystallinische Ndd. entstehen mit AuCl_3 , PtCl_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HgCl_2 , KSCN , KBr , KJ . — Chlorid, $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{tn})_2]\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$; Krystalle aus sehr konz. Lsg.; all.; verliert das W. bei 100° . — Bromid, $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{tn})_2]\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$; monokline, bräunlichgelbe Krystalle aus h. W.; verliert das W. bei 60° ; zll. in W. — Jodid, $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{tn})_2]\text{J} + 2\text{H}_2\text{O}$; pleochroitische, rhombische Prismen aus h. W.; wl. — Nitrat, $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{tn})_2]\text{NO}_3$, rhombische Tafeln mit starker Doppelbrechung. — *1,6-Dichloroditrimethylendiaminkobaltsalze*. Chlorid, $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{tn})_2]\text{Cl}$, durch Erhitzen von Dinitroditrimethylendiaminkobaltnitrit mit konz. HCl ; prismatische Säulen; l. in k. W. (tiefgrün). Die Lsg. wird schon nach wenigen Min. violett, liefert jedoch beim Eindunsten wieder grüne Krystalle. In HCl -haltigem W. bleibt die Farbe der Lsg. grün, und beim Verdunsten scheidet sich ein Chlorhydrat in Form langer, grüner Nadeln ab, die an der Luft ihren Glanz verlieren. Eine k. Lsg. von 1 g Salz in 20 ccm W. zeigt folgende Rkk. Durch HCl oder HBr wird die violette Lsg. grün. HNO_3 und HSO_4 erzeugen weder Farbenwechsel, noch Nd. Mit konz. NaOH und NH_3 wird die Lsg. rot. KJ gibt sofort einen dicken, braunen, KBr nach einiger Zeit einen feinkrystallinischen, grasgrünen Nd., KSCN einen rotbraunen, krystallinischen Nd. Mit KMnO_4 bilden sich dunkelbraunviolette Krystalle. Natriumthiosulfat erzeugt einen dunkelgrünen, Ferrocyankalium einen dunkelbraunen, Ferricyankalium einen braunen und KNO_3 einen hellen, fahlgrünen Nd. H_2S und Schwefelammonium fällen sofort schwarzes Kobaltsulfid aus. — Chloroplateat,

[Cl₂Co₂]₂PtCl₆, grüne Krystalle; swl. — Carbonatoditrimethyldiaminkobaltchlorid, [CO₃·Co₂]₂Cl + 1H₂O, durch Erhitzen von 1,6-Dichloroditrimethyldiaminkobaltchlorid mit Soda in W.; rote, nadelige Krystalle aus W. (LIEBIGS Ann. 386. 1 bis 272. 28/12. [10/9.] 1911. Zürich. Chem. Inst. d. Univ.) Jost.

H. Golblum und F. Terlikowski, *Untersuchung der Löslichkeit des Nickel- und Kobaltperchlorats*. (Vgl. S. 876.) Vff. ermittelten einige Hauptpunkte des Löslichkeitsdiagrammes, und zwar 1. die Löslichkeit der genannten Salze oberhalb 0°; 2. die Löslichkeit derselben von 0° bis zum kryohydratischen Punkt; 3. die FF. des Eis in den Salzlsgg. von verschiedener Konzentration. Der Gehalt der Lsgg. an wasserfreiem Salz (I.) und die D. der gesättigten Lsgg. (II.) betragen:

Temp.	Kobaltperchlorat		Nickelperchlorat	
	I.	II.	I.	II.
-30,7°	83,14	—	89,98	—
-21,3°	90,57	—	92,48	—
0°	100,13	1,5639	104,55	1,5726
7,5°	101,92	1,5658	106,76	1,5755
18°	103,80	1,5670	110,05	1,5760
26°	113,45	1,5811	112,15	1,5841
45°	115,10	1,5878	118,60	1,5936

Das Nickel-, Kobalt- und Chromperchlorat krystallisiert im hexagonalen, das Didymperchlorat im kubischen System. — Bei -21,3° enthalten das Ni- und Co-Perchlorat 9 Mol. Krystallwasser. — Der kryohydratische Punkt des Nickelperchlorats liegt bei -49°, derjenige des Kobaltperchlorats bei -62,20°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 146-59. 20/2. Genf. Lab. f. analyt. Chem. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

Otto Ruff und Walter Martin, *Über die Löslichkeit von Kohlenstoff in Nickel*. Vff. bestimmten analog wie bei Eisen (vgl. RUFF u. GOECKE, Metallurgie 8. 417; C. 1911. II. 1417) die Löslichkeit von Kohlenstoff in fl. Ni zwischen 1550 u. 2500°. Die Löslichkeit zeigt bei 2100° u. 6,42% C ein Maximum. Die Zus. der Schmelze entspricht dann der Formel Ni₃C. Die abgeschreckten Schmelzen enthielten (neben Graphit und Nickel) einen neuen braunen und gegen Ätzmittel relativ beständigen Gefügebestandteil, in welchem wahrscheinlich *Trinickelocarbide*, Ni₃C, vorliegt. Die Zerfallsgeschwindigkeit des Nickelcarbids ist wesentlich größer als die des Triferrocarbids. (Metallurgie 9. 143-48. 22/2. 1912. [1/12. 1911.] Danzig. Anorg. u. elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

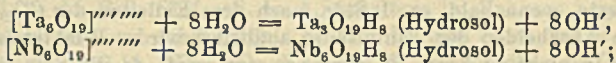
K. Fajans und W. Makower, *Die Entstehung von Radium C aus Radium B*. (Vgl. folg. Ref., sowie Physikal. Ztschr. 12. 378; C. 1911. II. 12.) Sowohl die α -Strahlen als auch der größere Teil der β -Strahlen aus Radium C kommen dem Radium C₁ zu. Die auf die β -Strahlen aus Radium C₂ zurückzuführende Ionisation ist, verglichen mit der Ionisation, welche die Strahlen des Ra C₁ erzeugen, so klein, daß sie experimentell nicht entdeckt werden konnte. Dies spricht zugunsten der Anschauung, daß das Ra C₂ nicht der direkten Radiumzerfallsreihe angehört, sondern ein Seitenprodukt ist. — Die β -Strahlen aus Radium B zerfallen in zwei Gruppen, deren Absorptionskoeffizienten 13⁻¹, bzw. 91⁻¹ cm sind. Die von der ersten Gruppe erzeugte Ionisation macht etwa 1½% der gesamten, durch Ra B verursachten Ionisation aus. Die Existenz von Strahlen aus Ra B mit einem Absorptionskoeffizienten von 890 cm⁻¹ konnte nicht nachgewiesen werden. (Philos. Magazine [6] 23. 292-301. Febr.)

BUGGE.

H. G. J. Moseley und W. Makower, *Die γ -Strahlung aus Radium B.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Vf. fanden, daß Radium B γ -Strahlen aussendet, deren Absorptionskoeffizient ca. 4 cm^{-1} für Blei bei Dicken von 3—5,94 mm u. ca. 6 cm^{-1} bei Dicken von 0,97—1,72 mm beträgt. Diese Strahlen machen etwa 12% der Gesamtionisation aus, die von dem aktiven Nd. bei Messung nach Durchgang durch 3 mm Blei erhalten wird; nach Durchgang durch 2,3 cm Blei gemessen, beträgt ihr Prozentsatz nicht mehr als 1. Ra B scheint also keine harten γ -Strahlen zu emittieren. Wenn Ra C, überhaupt γ -Strahlen aussendet, so ist ihr Betrag zu gering, um mit der von den Vf. angewandten Methode entdeckt werden zu können. — In einem Anhang wird eine Tabelle gegeben, mit deren Hilfe die Zu- und Abnahme des aktiven Beschlages aus reiner Radiumemanation unter verschiedenen Bedingungen berechnet werden kann. (Philos. Magazine [6] 23. 302—10. Febr.) BUDGE.

Otto Hauser und A. Lewite, *Über die Hydrosole der Niobsäure und der Tantal säure und die Trennung des Niob und Tantal nach Weiß-Landecker.* Die Trennung von Niob- und Tantal säure nach WEISS und LANDECKER (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 65; C. 1909. II. 1973) durch Schmelzen der Erdsäuren mit Soda und Salpeter, Aufnahme mit W., wobei das wl. Natriumhexatantalat sich zum großen Teil abscheidet, das Niob als Metaniobat in Lsg. gehen soll, und Fällung der mit in Lsg. gegangenen geringen Mengen Tantalat durch Einleiten von CO_2 als Tantal säure wird von FOOTE und LANGLEY (Chem. News 103. 103; C. 1911. I. 1249) als unbrauchbar bezeichnet. Tatsächlich können bei der Methode erhebliche Fehlergebnisse auftreten, besonders werden die Analysenergebnisse mit steigendem Nitratzusatz sehr viel schlechter; es ist besser, diesen vollkommen zu unterlassen, da man auch durch bloße Carbonatschmelze eine genügend glatte Auflösung der Oxide erzielt.

Der Umstand, daß beim Einleiten von CO_2 in die Niobatlsg. die Niobsäure sich im Gegensatz zur Tantal säure nicht abscheidet, beruht nicht auf der B. eines l. sauren Niobats, bezw. der größeren Acidität der Niobsäure, sondern ist ein rein kolloidchemisches Phänomen. Die Hexatantalate und Niobate sind in wss. Lsg. sehr weitgehend gespalten:



wird nun CO_2 eingeleitet, so muß die Hydrolyse vermöge der Beseitigung des Hydroxylions rasch eine vollständige werden, und in solcher Lsg. befinden sich dann Ta und Nb fast ausschließlich in der Form von Tantal säure- und Niob säurehydrosol. Die WEISS-LANDECKERSche Trennung beruht nun auf dem verschiedenen Verhalten der beiden Hydrosole gegen Kohlensäure, welche imstande ist, Tantal säure rasch zu koagulieren, während das Sol der Niob säure dabei ungefähr 24 Stdn. beständig bleibt. — Rein erhält man die Erdsäuresole durch Schmelzen von Nb_2O_5 , bezw. Ta_2O_5 im Silbertiegel mit Alkali und Dialysieren der gelösten Schmelze im KÜHNESchen Pergamentschlauch unter häufigem Wasserwechsel; die Lsgg. verdünnen sich dabei durch Endosmose sehr stark, lassen aber ziemlich rasch alles Alkali durch die Membran entweichen, so daß man nach ca. 10—12 Tagen eine gegen Phenolphthalein völlig neutrale Fl. erhält.

Die beiden Erdsäurehydrosole sind verhältnismäßig beständig und halten sich in gut verschlossenen Flaschen wochenlang unverändert; durch einen geringen Alkaligehalt wird die Beständigkeit erhöht. Die Lsgg. lassen sich auch längere Zeit erhitzen, ohne zu koagulieren. Durch Konzentration über H_2SO_4 ließen sich Lsgg. erhalten, die 1,346 g Ta_2O_5 , bezw. 2,571 g Nb_2O_5 im l. enthielten. — Bei der elektrischen Kataphorese wandern beide Sole nach der Anode u. werden an dieser

ausgeflockt; sie sind also negativ geladen. Damit steht im Einklang, daß man sie vermischen kann, ohne daß Ausflockung eintritt, und daß das Gel der Tantalsäure keine besondere Tendenz zum Mitniederreißen von Niobsäure zeigt. Andererseits erklärt der Umstand, daß nach LOTTERMOSER das Hydrosol der Titansäure positiv geladen ist, die analytische Erfahrung, daß die Titansäure den Gelen von Niob- u. Tantalsäure außerordentlich hartnäckig anhaftet.

Gegen starke Elektrolyte sind beide Erdsäuresole außerordentlich empfindlich; außer Hydroxylion fällen alle Ionen mehr oder minder prompt, vor allem Wasserstoffion. Einigen Anionen scheint eine spezifische koagulierende Wrkg. zuzukommen, z. B. dem Schwefligsäureion, das momentan eine ziemlich dichte, sich gut absetzende Fällung bewirkt. Im Gegensatz zu WEISS und LANDECKER fanden die Vf., daß den einmal ausgeflockten Gelen von Niob- und Tantalsäure keine merkliche Löslichkeit in verd. SS. mehr zukommt; sie scheinen also sehr vollkommen irreversibel zu sein. — Daß neben den Kationen, die die Ausfällung wohl hauptsächlich infolge ihrer entgegengesetzten Ladung bewirken, auch die Anionen koagulieren, geht daraus hervor, daß kolloidale Lsg. von Niob- oder Tantalsäure bei Zusatz des gleichen Vol. von starkem NH_3 völlig klar bleiben, dann aber bei Zugabe eines Tropfens verd. HCl oder H_2SO_4 das Gel sofort fallen lassen, obwohl die Konzentration an OH^- und NH_4^+ -Ion sich nur unwesentlich geändert hat. Pyridin verhält sich analog. Kleine Mengen Nitrit erzeugen keine sichtbare Fällung; bei größeren Mengen entsteht langsam eine schwache Trübung, die sich auf Zusatz von SO_2 sofort in dichte, große Flocken verwandelt. Elektrolyte, die mit den Erdsäuren Komplexe bilden können, fällen erst und lösen dann wieder auf, wie Phosphorsäure, Arsensäure, Oxalsäure. Ammoniumoxalat löst nur die Niobsäure wieder auf, nicht die Tantalsäure. Nichtelektrolyte oder sehr schwache Elektrolyte, wie $\text{Hg}(\text{CN})_2$, Borsäure, Phenol etc. sind ohne Einfluß; bei Zusatz einer Spur Alkali fällen indes Borsäure und Phenol sofort. Organische Schutzkolloide, wie Gelatine, verhindern die Koagulation.

Bei der Trennung der Erdsäuren nach WEISS und LANDECKER dürfen vor allem keine Anionen vorhanden sein, welche eine Koagulation der Sole hervorrufen können, z. B. Sulfat-, Chlorid-, Sulfit- oder Nitration. Ferner wird die Trennung nur möglich sein, wenn bald, ca. 1 Stde. nach dem Einleiten der CO_2 , bzw. nach dem erfolgten Abscheiden der Tantalsäure abfiltriert wird. Wichtig ist auch, daß die Trennung in nicht zu konz. Fl. vorgenommen wird, da die Sole nur bei ziemlicher Verdünnung stabil sind. Bei Beachtung dieser Gesichtspunkte gibt die WEISS-LANDECKERSche Methode immerhin brauchbare Resultate; für exakte Best. ist die Fluoridmethode vorzuziehen. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 100—3. 19/1. 1912. [11/10. 1911.] Berlin. Technolog. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Antoni Galecki, *Koagulationsstudien am Goldhydrosol*. Vf. beschreibt ausführlich seine *Koagulationsstudien am Goldhydrosol*, über die bereits nach einem kürzeren Bericht (S. 117) referiert wurde. Von allgemeinen Ergebnissen dieser Arbeit wäre nachzutragen: 1. daß für die Koagulationsfähigkeit der Elektrolyte ihr Dissoziationsgrad maßgebend ist, und 2. daß die elektrische Potentialdifferenz der Goldteilchen gegen das umgebende Medium nur von der Anwesenheit der Krystalloide abhängt, die übrigens mittels der Dialyse entfernt werden können. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 174—206. 27/2. Göttingen. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

G. L. C. M. van Rossen Hoogendijk van Bleiswijk, *Über das Zustandsdiagramm der Kalium-Natrium-Legierungen*. (Vgl. KURNAKOW und PUSCHIN, Ztschr. f. anorg. Ch. 30. 109; C. 1902. I. 850.) Da die Zus. der Natriumkaliumverb. noch nicht sicher bekannt war, hat Vf. das Zustandsdiagramm von neuem

untersucht. Aus dem Diagramm der Zeitdauer der Umwandlung und der eutektischen Krystallisation ergab sich für die Verb. die Formel Na_2K . Eutektikum $[\text{Na}_2\text{K} + \text{K}]$ bei $-12,6^\circ$ und 66,6 At.-% K. Umwandlung von Na_2K in Na und Schmelze mit ca. 41 At.-% K bei $+6,9^\circ$. F. von Na $97,5^\circ$, K $62,5^\circ$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 152—56. 27/2. 1912. [9/12. 1911.] Boulder. Colo., U. S. A. Colorado State Univ.)

GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Marcel Guerbet, *Einwirkung von Ätzkali auf die primären Alkohole; Darstellung der korrespondierenden Säuren.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 164—69. 20/2. — C. 1912. I. 557.)

DÜSTERBEHN.

J. Meunier, *Einwirkung des Benzaldehyds auf die mehratomigen, sich von den Zuckern ableitenden Alkohole.* Vf. erhebt Einspruch dagegen, daß die von ihm 1888 aufgefundene Methode zur Abscheidung der Zucker in Form ihrer Acetale in der Abhandlung von PARISELLE (S. 17) E. FISCHER zugeschrieben wird. — Zur Darst. des *Dibenzacetals des Sorbits* und analoger Verb. konzentriert Vf. den Sirup auf 33°Bé. und kondensiert ihn in Ggw. von 60%ig. H_2SO_4 neuerdings nicht mehr bei gewöhnlicher Temp., sondern bei 0° . Das Acetal scheidet sich in diesem Falle krystallinisch ab. Zersetzt wird das Acetal durch schwefelsäurehaltiges W. (1 : 500) in Ggw. von 10% A. auf dem Wasserbade. Nach beendigter Zers. wird die noch nicht abgekühlte Reaktionsflüssigkeit sogleich der Dest. im Vakuum unterworfen, wobei der Benzaldehyd sehr rasch mit den Wasserdämpfen überdestilliert. (Ann. Chim. et Phys. [8] 25. 286—88. Februar.)

DÜSTERBEHN.

Prafulla Chandra Rây und Jitendra Nath Rakshit, *Nitrite der Alkylammoniumreihe.* Teil III. *Triäthylammoniumnitrit und seine Zersetzung und Sublimation durch Hitze.* (Teil II.: S. 889.) *Triäthylammoniumnitrit*, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HNO}_2$, wird beim Eindunsten der wss. Lsg. im Vakuum in gelblichen Tafeln und Prismen, sehr zerfließlich, sll. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä., erhalten; im Vakuum beginnt es bei 45° unter geringer Zers. zu sublimieren, bei 75° beginnt es zu schm. und zers. sich dann zu $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$, NO , N_2O und N , wobei die drei Gase im Volumverhältnis 4 : 1 : 1 erhalten werden. Nach Verss. von N. R. DHAR ist das Salz bei $29,1^\circ$ in W. bei einer Verdünnung von 7,71 per 1 Mol zu 78%, von 623,71 per 1 Mol zu 100% elektrolytisch dissoziiert. — Bei dem Vers., *Tetraäthylammoniumbromid* nach SCOTT (Journ. Chem. Soc. London 95. 1200; C. 1909. II. 794) darzustellen, wurde nur primäres Amin erhalten. (Journ. Chem. Soc. London 101. 216—19. Februar. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.)

FRANZ.

E. E. Blaise und L. Picard, *Einwirkung der α -alkoxylierten Säurechloride auf die gemischten Organozinkverbindungen (I).* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1911. I. 869.) Nachzutragen ist folgendes. In dem vorliegenden I. Teil berichten Vff. über die Kondensation des Äthoxyacetylchlorids mit den gemischten aliphatischen und aromatischen Organozinkverb. Das *Äthoxyacetylchlorid*, Kp.₁₁ 29° , wurde nach dem Verf. von SOMMELET aus 32 g Äthoxyessigsäure und 42 g Thionylchlorid bei 45° erhalten, wobei das Reaktionsprod. vor der Fraktionierung in einem möglichst starken Vakuum überdestilliert wurde. — Aus Äthoxyacetylchlorid und $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$ entstehen bei -18 bis -20° 50% *Äthyl-n-propyläther* und 23% *Äthoxymethyläthylketon*, bei 30 — 32° 74% Äther und 14% Keton. — n. Butylzinkjodid liefert bei 0° 27% *Äthyl-n-pentyläther*, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}$.

$(\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$, bewegliche, ziemlich angenehm riechende Fl., Kp. 119–120°, fast unl. in W., u. 21% Äthoxymethyl-*n*-butylketon, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$, ziemlich angenehm riechende Fl., Kp.₁₃ 79°; Oxim, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$, farblose Fl., Kp.₁₇ 125°; Phenylurethan des Oxims, $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$, weiße Nadeln aus PAe., F. 50°, ll. in A. und Ä.; Semicarbazon, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$, weiße, fettig anzufühlende Blättchen aus A., F. 99°, ll. in A., Bzl. und Essigester, wl. in Ä. Als Nebenprod. erhält man bei der obigen Kondensation Äthoxyessigsäureäthylester und Äthoxyessigsäure-*n*-butylester, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$, Kp. 101–102°. Das bei der Spaltung des obigen Äthyl-*n*-pentyläthers durch HJ, D. 1,96, entstehende *n*. Amyljodid, Kp.₁₄ 44,5–45,5°, haben Vff. zur Darst. einiger Derivate benutzt. Aus *n*. Amyljodid und feuchtem Silberoxyd entstand *n*. Amyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$, farblose, schwach erstickend riechende Fl., Kp.₁₃ 70°, und *n*. Amylalkohol, Kp.₁₃ 49–50°. Phenylurethan des Pentanol-1, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, Blättchen aus PAe., F. 46°, ll. in A., l. in Ä. *n*. Amylbenzoat, Kp.₁₅ 137–138°. — Aus Isoamylzinkjodid erhielten Vff. 30% Äthylmethylpentyläther, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, farblose Fl., Kp. 137°, Kp.₆₇ 68°, und 16% Äthoxymethylhexanon, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Kp._{9,5} 82–83°; Semicarbazon, F. 89°. — *n*. Heptylzinkjodid liefert ausschließlich Äthyl-*n*-octyläther, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH}_3$, Kp.₈ 72–73°. Ausbeute 60%. *n*. Heptyljodid, Kp._{16,5} 91°.

Bei der Kondensation von *p*-Tolylzinkbromid mit Äthoxyacetylchlorid bildet sich als Nebenprod. eine große Menge von Ditolyl. Äthoxymethyl-*p*-tolylketon, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, dickliche, nicht unangenehm riechende Fl., Kp._{2,5} 135°, entsteht in einer Ausbeute von 37%; die Reinigung erfolgt über das Semicarbazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, Krystalle aus A., fast unl. in den übrigen Lösungsmitteln. Äthoxymethyl-*p*-tolyläthylcarbinol, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ und Äthoxymethyl-*p*-tolylketon bei 0°, Fl., Kp.₉ 130°; Ausbeute 61%. Als Nebenprod. bildet sich Äthoxydiäthylcarbinol, welches bei zweistündigem Erhitzen mit 2 Mol. wasserfreier Oxalsäure auf 110° (Ölbad) nach SOMMELET Diäthylacetaldehyd, Kp. 117–118°, Semicarbazon, F. 93°, liefert. Dieses Äthoxydiäthylcarbinol kann nur aus einer geringen Menge von Äthoxyessigsäure-*p*-kresylester entstanden sein, welcher sich durch Ätherifizierung von durch Oxydation der Organozinkverb. entstandenem *p*-Kresol gebildet hat. Das obige Äthoxymethyl-*p*-tolyläthylcarbinol geht bei der Behandlung mit Oxalsäure nach SOMMELET in Äthyl-*p*-tolylacetaldehyd, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CHO}$, Kp.₈ 104°, über; Ausbeute 66%. Azin, $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2$, Nadeln aus PAe., F. 63° unter Zers. Semicarbazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, Blättchen aus A., wl. in Ä., unl. in PAe. und Bzl. *p*-Nitrophenylhydrazon, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$, gelbe Krystalle aus A., F. 104°, wl. in A. Oxim, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{ON}$, weiße Nadeln aus PAe., F. 70°, l. in A. und Ä. (Ann. Chim. et Phys. [8] 25. 253–76. Februar.) DÜSTERBEHN.

J. Minguin, *Dissoziation der Aminotartrate, -malate und -camphorate, nachgewiesen durch das Drehungsvermögen*. Über den Zustand der Aminotartrate in wss., bezw. alkoh. Lsg. hat Vf. bereits früher in Gemeinschaft mit H. WOHLGEMUTH (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 978; C. 1909. I. 68) berichtet. Die in analoger Weise mit den Aminalszen der Äpfel- und Camphersäure durchgeführten Vers. ergaben folgendes. Die Malate der aliphatischen Amine sind in wss. Lsg. nicht hydrolysiert. Die Malate der cyclischen Amine existieren in alkoh. Lsg.; sie sind indessen hydrolysiert, und die Hydrolyse hört erst auf, wenn auf 1 Mol. S. 5 Mol. Anilin, bezw. Monomethylanilin oder 3 Mol. Dimethyl-, bezw. Diäthylanilin vorhanden sind. Das saure Anilinmalat krystallisiert und schm. bei 132°; das neutrale Salz ist in fester Form nicht zu erhalten. Das saure Diäthylanilinmalat schm. bei 67°. — Die sauren Camphorate der aliphatischen Amine existieren in alkoh. Lsg.; diese, sowie die neutralen Salze sind in der alkoh. Lsg. nicht dissoziiert. Die

Camphorate der cyclischen Amine existieren in alkoh. Lsg. nicht. Die Darst. des festen Anilincamphorats gelang ebenfalls nicht. (Ann. Chim. et Phys. [8] 25. 145—59. Februar.)
DÜSTERBEHN.

Eyvind Böttker, *Über die Oxydationsprodukte der Sebacinsäure*. Vf. hat früher (Diss. Leipzig 1891) gefunden, daß als Hauptprodd. bei der Oxydation der Sebacinsäure durch Salpetersäure Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure entstehen. Außerdem wurden damals untrennbare Säuregemische erhalten. Dies Gemisch konnte Vf. jetzt zerlegen. Der in Ä. l. Teil ist ein Gemisch von Adipin- und Glutarsäure, die durch Behandeln mit Essigester und Bzl. getrennt werden konnten. Bemerkenswert ist, daß die in Bzl. unl. Adipinsäure sich bei Ggw. von Glutarsäure in Bzl. löst. Der in Ä. unl. Teil des Säuregemisches enthält neben Glutarsäure *Hydrobutyrylfuronsäure* (4-Nonanondisäure), $C_9H_{14}O_6 = HO_2C \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$. Krystalle aus Bzl. F. 101—102°. — Ag-Salz, wl. Im ganzen lieferten 850 g *Sebacinsäure* etwa 200 g Bernsteinsäure, 155 g Glutarsäure, 65 g Adipinsäure und 1 g 4-Nonanondisäure. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 221—25. 6/2. [Januar.] Christiania. Chem. Lab. d. Univ.)
POSNER.

H. Grossmann und F. L. Bloch, *Studien über Rotationsdispersion und Mutarotation der Zuckerarten in Wasser, Pyridin und Ameisensäure* stellten Vf. mit derselben Apparatur an, wie sie von GROSSMANN und LANDAU (Ztschr. f. physik. Ch. 75. 129; C. 1911. I. 13) beschrieben ist. 1. *Xylose*. Die Bestat. der Drehung in wss. Lsg. ergaben mit den Literaturangaben übereinstimmende Werte. Der Dispersionskoeffizient v/r in W. ist 2,41. In Pyridin, worin die Xylose zl. ist und rechts dreht, zeigt dieselbe ebenso wie in W. eine ziemlich starke Multirotation, die sich vor allem dadurch auszeichnet, daß sie zunächst ein Maximum aufweist, und daß sich die Abnahme der Drehung ziemlich langsam vollzieht, so daß die Konstanz erst nach mehreren Tagen eintritt. Die Drehungsänderung nach Erreichung des Maximums geht wie in wss. Lsg. von rechts nach links. Dispersionskoeffizient v/r in Pyridin 2,28. Im Gegensatz zu den Lsgg. in W. u. Pyridin ist die Anfangsdrehung von Xylose in Ameisensäure (99,8%) bedeutend geringer als die Enddrehung. Dies Verhalten zeigt sich bei fast allen Zuckern. In konz. Ameisensäure sind fast alle Zucker sll. Xylose ist in Ameisensäure rechtsdrehend. Dispersionskoeffizient $v/r = 2,25$.

2. *Rhamnose*. Der Dispersionskoeffizient v/r in wss. Lsg. war mit 2,03 der kleinste, der von den Vf. bei irgend einer Dispersionsbest. wahrgenommen wurde. Die Lsg. in Pyridin zeigt ähnlich wie die der Xylose ein Maximum. Die Drehung ist stets negativ, weist aber, vom Maximum abgesehen, eine Veränderung in demselben Sinne auf, wie es bei der wss. Lsg. der Fall ist, d. h. die Mutarotation erfolgt von links nach rechts. Der Dispersionskoeffizient v/r in Pyridin ist 2,21. In Ameisensäure dreht die Rhamnose anfänglich nach rechts, um aber dann über die Inaktivitätsgrenze hinaus ins Negative zu fallen, bis nach ca. 4—6 Tagen die Konstanz erreicht wird. Deutlich kommt hierbei eine sehr starke Einw. der Konzentration zum Ausdruck, indem mit zunehmendem Gehalt an Rhamnose die Drehung nach rechts verschoben wird. Dispersionskoeffizient v/r in Ameisensäure = 2,20.

— 3. *Galaktose*. Dispersionskoeffizient v/r in W. = 2,50. Die Lsg. in Pyridin, worin die Galaktose zwl. ist, zeigt eine größere Mutarotation als die wss. Lsg. Die Drehungsänderung geht in beiden Fällen von rechts nach links. Dispersionskoeffizient in Pyridin = 2,45. In Ameisensäure ist die Galaktose zwl. Diese Lsg. dreht stets nach rechts. Die Mutarotation geht von links nach rechts. Dispersionskoeffizient $v/r = 2,47$.

4. *Glucose*. Der Dispersionskoeffizient v/r ist in wss. Lsg. 2,30. Die Konzen-

tration übt nur einen unbedeutenden Einfluß aus. Die Mutarotation in Pyridin erreicht nicht, wie BEHREND und ROTH angeben, schon nach 24 Stdn. ihr Ende, sondern erst nach 5 Tagen. Dispersionskoeffizient $v/r = 2,31$. In Ameisensäure ist Glucose sll. Die auch hier auftretende Mutarotation zeigt wie bei den vorher besprochenen Zuckerarten die Eigentümlichkeit, daß zuerst Wenigerdrehung auftritt. Die Lsg. dreht stets nach rechts. Die Mutarotation geht von links nach rechts. Der Dispersionskoeffizient v/r ist 2,33. Die Konzentration der Lsg. hat auch hier nur einen mäßigen Einfluß. — 5. *Fructose*. Der Dispersionskoeffizient in wss. Lsg. ist ca. 2,17. Die Konzentration übt hier wie auf die geringe Mutarotation einen starken Einfluß aus. Die Lsg. in Pyridin dreht nach links und ist durch eine außerordentlich große Mutarotation ausgezeichnet. Die Anfangsdrehung ist etwa fünfmal so groß wie die konstante Rotation ($[\alpha] = -25^\circ$ für rotes Licht). Die Änderung der Drehungsrichtung erfolgt wie in wss. Lsg. von links nach rechts. Dispersionskoeffizient $v/r = 2,44$. In Ameisensäure ist die Fructose ll. Die Drehungen der ameisen-sauren Lsg. sind alle negativ. Die Mutarotation widerspricht hier teilweise der sonst bei ameisen-sauren Lsgg. gefundenen Regelmäßigkeit, den Verlauf der Mutarotation gerade nach der umgekehrten Richtung zu lenken, als es die wss. Lsg. tut. Doch ist diese Unregelmäßigkeit nur unvollkommen, da die Fructose hier die Erscheinung eines Minimums (wenn man die absoluten Zahlen betrachtet) zeigt. Dispersionskoeffizient $v/r = 2,34$.

6. *Saccharose*. Dispersionskoeffizient v/r für wss. Lsg. 2,30, für Pyridinlösung 2,36. Im Gegensatz zu der wss. Lsg. und zur Pyridinlösung zeigt die Lsg. des Rohrzuckers in Ameisensäure die Erscheinung der Mutarotation. Letzgenannte Lsg. dreht stets nach rechts. Charakteristisch ist zunächst die sehr niedrige Anfangsdrehung, die ungefähr $\frac{1}{17}$ des höchsten beobachteten Wertes und nur etwa den 15. Teil des konstanten Endwertes beträgt (bei $c = 5,713$ und rotem Licht). Nach ca. 1 Tage wird ein Maximum beobachtet. Der Abfall erfolgt darauf ziemlich langsam und absolut nicht regelmäßig. Der Verlauf der Mutarotation ist sehr abhängig von der Konzentration. Bei höheren Konzentrationen ist der Unterschied zwischen Anfangs- und Höchst-, resp. Enddrehung geringer. Auch die Rotationsdispersion ist sehr stark abhängig von der Konzentration. Der Dispersionskoeffizient ist 2,34. Die Vorgänge, welche in ameisen-saurer Lsg. bis zum Eintreten der Konstanz vor sich gehen, sind vermutlich sehr komplizierter Natur. Vff. nehmen an, daß zuerst unter Formylierung eines Teiles des Rohrzuckers H_2O abgespalten wird, und daß dann durch das entstehende W. ein anderer Teil des Rohrzuckers invertiert wird. Die unter Aufnahme von W. entstehenden Spaltstücke der Saccharose, also Frucht- u. Traubenzucker, gehen wahrscheinlich in ihre Formylverbindungen über, während das hierbei frei gewordene W. vielleicht in demselben Sinne wie vorher wirkt, vielleicht aber auch, worauf das entstandene Maximum hinweisen könnte, die schon bestehenden Formylverb. verseift, also den Prozeß zum Teil rückläufig gestaltet. Für die Ausbildung des Gleichgewichtszustandes muß das Mengenverhältnis der beiden Agenzien von großer Bedeutung sein, was in der starken Abhängigkeit der Mutarotation von der Konzentration zum Ausdruck kommt.

7. *Milchzucker*. Dispersionskoeffizient in W. 2,47. Die Mutarotation in Pyridin konnte wegen der geringen Löslichkeit der Lactose nicht genau bestimmt werden. Diese Löslichkeit ist geringer als von HOLTY (Journ. of Physical Chem. 9. 764; C. 1906. I. 917) angegeben wird. Der Dispersionskoeffizient in Pyridin war mit 2,94 der höchste, der je beobachtet wurde. In Ameisensäure ist Lactose sll. In dieser Lsg., welche nach rechts dreht, verläuft die Mutarotation in entgegengesetztem Sinne als in wss. Lsg., nämlich von links nach rechts. Dispersionskoeffizient 2,30. — 8. *Maltose*. Dispersionskoeffizient in wss. Lsg. 2,13. Die Unters. der Mutarotation in Pyridin bestätigte im wesentlichen die Angaben von SCHLIEP-

HACKE (LIEBIGS Ann. 377. 164; C. 1911. I. 131). Dispersionskoeffizient 2,31. Während bisher die beobachteten Zucker stets die Erscheinung aufwiesen, daß sie in ameisensaurer Lsg. Mutarotation in umgekehrter Richtung als in wss. Lsg. zeigten, weist die Mutarotation der Maltose in allen 3 benutzten Lösungsmitteln die gleiche Richtung, von links nach rechts, auf. Von der Konzentration ist die Ablenkung sehr abhängig, da die Drehung mit der Verdünnung nicht unbeträchtlich steigt. Auch bei der Rotationsdispersion zeigt sich ein starker Einfluß der Konzentration. Dispersionskoeffizient in ameisensaurer Lsg. 2,29.

9. *Raffinose*. Dispersionskoeffizient in wss. Lsg. 2,36, in Pyridinlösung 2,32. In Pyridin ist Raffinose sll., ebenso in Ameisensäure. Im Gegensatz zur wss. und zur Pyridinlösung zeigt die Lsg. in Ameisensäure Mutarotation. Die Rotation in rotem Licht ($c = 5,4-8,1$) setzte nach 3 Min. mit ca. $+60^\circ$ ein, fiel dann auf ca. $+50^\circ$ im Verlaufe der ersten 10—25 Min. und stieg dann bis über $+90^\circ$. Die konstante Enddrehung war nach 2 Tagen erreicht. Die Konzentration übt einen ziemlich erheblichen Einfluß auf die Drehung aus, vor allem wird in der dichteren Lsg. das Minimum rascher erreicht, aber auch die spez. Ablenkung wächst mit fortschreitender Verdünnung. Der Dispersionskoeffizient beträgt 2,28. Die chemischen Vorgänge, die sich bis zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes in ameisensaurer Lsg. abspielen, dürften bei der Raffinose noch komplizierter als beim Rohrzucker sein. Bei der Mutarotation des Rohrzuckers und der Raffinose in Ameisensäure liegt offenbar eine Einw. des Lösungsmittels auf die gel. Substanz vor; diese Einw. kann nur chemischer Natur sein. Vff. schließen hieraus, daß die Mutarotation nicht nur eine auf stereochemischer Grundlage beruhende oder gar physikalische Eigenschaft des aktiven Körpers ist, sondern daß sie auch in sehr hohem Maße von dem verwendeten Lösungsmittel abhängt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 19—74. Januar. Berlin. Inst. f. Zuckerindustrie.) KEMPE.

C. A. Yllner, *Zur Chemie der Holzdestrine*. Cellulose löst sich in 80%ig. Schwefelsäure mit schwach brauner Farbe; mit konzentrierterer S. wird die Lsg. bald schwarz. — 40 g schwedisches Filtrierpapier wurden bei Zimmertemp. in 100 g 80%ig. H_2SO_4 so langsam gel., daß keine Temperaturerhöhung auftrat, die dickflüssige M. nach 12 Stdn. in 1 l. W. gel., mit $CaCO_3$ bis zur neutralen Rk. versetzt, das Filtrat mit Hefe vergoren und der A. nach 3-tägigem Stehen abdest. Die Vergärung trat bald nach dem Hefezusatz ein und kam nach ca. 1 Tag zum Stillstand; daraus geht hervor, daß der entstandene A. nicht aus den Dextrinen, sondern aus Glucose stammt. Alkoholausbeute aus 40 g Papier: 1,8 g; 1,3 g; 2,1 g, 1,2 g. — Nach Entfernung der Hefe wurde die Lsg. auf ca. 250 ccm eingeeengt, mit Tierkohle gereinigt und zur Spaltung der Dextrin-Schwefelsäureester unter Zusatz des gleichen Vol. A. 15 Min. am Rückflußkühler gekocht. Durch Fällung der wss. Lsg. mit A. läßt sich eine Reihe von Dextrinfraktionen von verschiedener Drehung erhalten. Beim Einengen der Lsgg. zur Best. des Trockengewichtes ist Vorsicht geboten, da die Dextrine leicht braun oder schwarz werden; dies geschieht schon unter 100° und um so leichter, je niedriger das Mol.-Gew. der Dextrine ist.

Die so erhaltenen *Holzdestrine* bilden eine stetige Reihe mit zunehmendem Drehungsvermögen. Ein Dextrin, das nennenswert über 100° dreht, wurde nicht gefunden, doch lassen sich vermutlich derartige Körper erhalten, wenn man nach HÖNIG u. SCHUBERT (Monatshefte f. Chemie 1885. 708) bei höheren Temp. arbeitet; doch sind die so erhaltenen Dextrine immer Mischungen von Gliedern einer homologen Reihe, die ungleich stark drehen. — Um Dextrine mit konstanten physikalischen Eigenschaften zu erhalten, wurden die obigen Fraktionen noch 2—3-mal in W. gel. und durch A. gefällt; es wurden so Körper von konstanter Drehung und

konstantem Reduktionsvermögen gegen FEHLINGSche Lsg. erhalten. Das Reduktionsvermögen steigt mit der Drehung; bei einem Dextrin der Drehung $+25^\circ$ entsprach es pro 1 g etwas über 1 g Cu_2O , bei einem Körper der Drehung $+50^\circ$ fast 0,2 g Cu_2O . — Die Spaltung durch 10%ig. HCl auf dem Wasserbad unter B. von Glucose verläuft langsam und nicht vollständig. Anscheinend werden die höheren Dextrine vollständiger als die niedrigen gespalten. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 103 bis 107. 19/1. 1912. [11/11. 1911.] Stockholm. Chem. Lab. der Hochschule.) HÖRN.

Rasik Lal Datta, *Die Bildung des Dichlorcarbamids und sein Verhalten gegen Amine*. Die geringe Ausbeute an *Dichlorharnstoff* bei der Einw. von Chlor auf eine wss. Harnstofflsg. wird nicht durch saure Hydrolyse des Dichlorharnstoffs (CHATTAWAY, Journ. Chem. Soc. London 95. 464; C. 1909. I. 1646) verursacht, sondern durch die B. von salzsaurem Harnstoff, der sich der Chlorierung entzieht. Analog scheint *Dibromharnstoff* zu entstehen. Während Dichlorharnstoff durch NH_3 in Urazin verwandelt wird, führt er Amine in *Chloramine* über. (Journ. Chem. Soc. London 101. 166—69. Febr. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.)

FRANZ.

Maximilian P. Schmidt, *Über die Spaltung der Azofarbstoffe durch Halogene*. Es ist bekannt, daß rauchende Salpetersäure Azofarbstoffe spaltet, und zwar unter Rückbildung des als Ausgangsmaterial verwendeten Diazoniumsalzes und eines Nitroderivats der anderen Komponente. Bei dieser Rk. findet wahrscheinlich primär Oxydation des Azofarbstoffs zur entsprechenden Azoxyverb. statt. Vf. hat nun gefunden, daß auch Chlor, Brom und Unterchlorigsäure eine Spaltung der Azofarbstoffe herbeiführen. So liefert Oxyazobenzol mit Chlor Benzoldiazoniumchlorid und 2,4,6-Trichlorphenol. Ähnlich verhalten sich einerseits die anderen Azofarbstoffe und andererseits Brom und Unterchlorigsäure. Auch die FISCHERSche *Diazobenzolsulfosaure* ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NSO}_3\text{Na}$) liefert entgegen den von E. FISCHER gemachten Beobachtungen in der Kälte mit Chlor, Brom oder Unterchlorigsäure zunächst die gewöhnlichen Benzoldiazoniumsalze, die dann wahrscheinlich weiter in Phenol und schließlich in das von FISCHER erhaltene Tribromphenol übergehen. Dies Verhalten spricht für den azoähnlichen Bau des FISCHERSchen Salzes, das danach besser als *azobenzolsulfosaures* Salz zu bezeichnen ist. Die Spaltung der Azofarbstoffe durch Halogen verläuft vielleicht unter primärer Addition von zwei Atomen Halogen an die $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung.

Experimentelles. *Oxyazobenzol* liefert mit Chlor, Unterchlorigsäure oder Brom in der Kälte Benzoldiazoniumchlorid und 2,4,6-Trichlorphenol, bzw. Benzoldiazoniumbromid und 2,4,6-Tribromphenol. — *Diazobenzolsulfosaures Kalium* liefert mit Chlor in der Kälte zunächst Benzoldiazoniumchlorid. Schließlich wurde eine größere Anzahl von Azofarbstoffen in analoger Weise wie das Oxyazobenzol mit Chlor gespalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 235—40. 6/2. 1912. [Winter 1908 bis 1909.] Dresden. Farbenchem. Lab. der Techn. Hochschule.) POSNER.

R. Luther und A. Leubner, *Bemerkungen über die Farbe alkalischer Hydrochinonlösungen und deren Oxydationsprodukte*. Durch Zusatz von Natriumsulfit zu Chinon oder dessen alkalischer Lsg. tritt eine intensiv grünblaue Färbung auf, die beim Stehen allmählich hellgelb wird; beim Schütteln mit Luft tritt die Grünfärbung wieder auf u. verschwindet beim Stehen wieder. Da die grünblaue Färbung ausbleibt, wenn man Spuren eines Reduktionsmittels (KHSO_3 oder Hydrochinon) zusetzt, ist sie wohl auf ein Salz eines Oxydationsprod. des Chinons mit Alkali oder Alkalisulfit zurückzuführen. Das Auftreten einer alkal. Rk. bei der Vereinigung von Chinon mit KHSO_4 oder Na_2SO_3 konnte nicht nachgewiesen werden, während die Verb. von Aceton mit Na_2SO_3 stark alkalisch reagiert.

Die von EULER und BOLIN angenommene Gelbfärbung der Alkalisalze des *Hydrochinons* ist irrtümlich und muß wahrscheinlich auf die B. von Chinonsalz zurückgeführt werden, da sie bei Zusatz einer Spur HNaSO_3 ausbleibt. Wahrscheinlich sind also die Salze des Hydrochinons farblos, des Chinons gelb, des Oxychinons blaugrün, des Dioxychinons rotbraun. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 233—34. 6/2. 1912. [Dez. 1911.] Dresden. Wiss. phot. Inst. d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

Herbert Drake Law, *Elektrolytische Reduktion*. Teil V. *Benzalbasen*. Analog den aromatischen Aldehyden (Journ. Chem. Soc. London 99. 1113; C. 1911. II. 449) werden Benzalbasen durch elektrolytische Reduktion hauptsächlich in sekundäre Amine verwandelt, die durch Dest. mit Wasserdampf isoliert werden können. Neben diesen erhält man regelmäßig grüne, harzige Prodd., am meisten bei p-Verbb., während polymerisierte Reduktionsprodd. der allgemeinen Formel $\text{R}\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{R}')\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{R}')\cdot\text{R}$, den Benzoinen entsprechend, nur aus p-Toluidinderivaten entstehen. An einer Cu-Kathode werden größere Mengen der Nebenprodd. gebildet als an der Pb-Kathode. Als Elektrolyt wurde wieder das „fast neutrale Medium“ angewendet, da in saurer Lsg. starke Verharzung eintritt; 5 g der reinen Benzalbase wurden 2—3 Stdn. in einer Lsg. von 4 g Kaliumacetat in 20 ccm Essigester, 40 ccm A. u. 20 ccm W. mit 1 Amp. elektrolysiert. Beim *Benzalanilin* wurde durch besondere Verss. mit verschiedenen Pt-Kathoden nachgewiesen, daß auch bei verminderter Überspannung neben dem *Benzylanilin* kein Dianilinodibenzyl entsteht.

Methylbenzalaniline. *Benzal-p-toluidin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$, Kp_{775} 318°, wird zu *Benzyl-p-toluidin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$, Öl, Kp_{765} 319°, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl}$, Nadeln, F. 181—182°, reduziert; bei Verwendung einer Cu-Kathode entsteht das swl. Gemisch zweier isomeren *Di-p-toluidinodibenzyle*, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2 = \text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, das mittels A. getrennt werden kann; das eine bildet Krystalle aus A., F. 133°, das andere Krystalle aus Amylalkohol, F. 178—179°; beide werden durch konz. HNO_3 zu Benzil oxydiert; mit steigender Temp. wächst die Ausbeute an den polymerisierten Verbb. — *Benzal-m-toluidin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$, gelbliches Öl, Kp_{775} 315°. — *Benzyl-m-toluidin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$, farbloses Öl, Kp_{760} 315—317°, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl}$, weiße Krystalle, F. 199—200°. — *Benzal-o-toluidin*, fast farbloses Öl, Kp_{775} 307 bis 308°. — *Benzyl-o-toluidin*, F. 62°; Hydrochlorid, F. 165—166°. — *o-Tolalanilin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$, Öl, kann nicht unzers. destilliert werden, mit Wasserdampf flüchtig. — *o-Methylbenzylanilin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$, farblose Nadeln aus PAe., F. 39°; $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl}$, F. 176°. — *m-Tolalanilin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$, bräunliches Öl, nicht unzers. destillierbar. — *m-Methylbenzylanilin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$, farbloses Öl, Kp_{770} 316—317°; $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl}$, F. 179 bis 180°. — *p-Tolalanilin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$, gelbliches Öl, Kp_{760} 318°. — *p-Methylbenzylanilin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$, farblose Nadeln aus PAe., F. 47°; $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl}$, F. 191°.

Chlorbenzalaniline. *p-Chlorbenzalanilin*, Krystalle aus A., F. 65,5—66°. — *p-Chlorbenzylanilin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NCl}$, gelbliches Öl, Kp_{765} 333—334°; $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NCl}\cdot\text{HCl}$, F. 211,5—212,5°. — *m-Chlorbenzalanilin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NCl}$, farbloses Öl, mit Wasserdampf destilliert. — *m-Chlorbenzylanilin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NCl}$, fast farbloses Öl, Kp_{765} 331—333°; $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NCl}\cdot\text{HCl}$, weiße Krystalle, F. 190—191°. — *o-Chlorbenzalanilin* gibt *o-Chlorbenzylanilin*, farbloses Öl, Kp_{760} 325—327°.

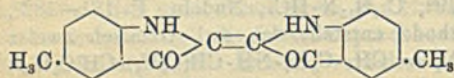
Dimethylbenzalaniline. *p-Tolal-o-toluidin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$, farbloses Öl, Kp_{765} 325—327°. — *p-Tolyl-o-toluidin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$, Krystalle aus PAe., F. 53°; $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{HCl}$, farblose Krystalle, F. 168,5°. — *p-Tolal-m-toluidin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$, gelblichbraunes Öl. — *p-Tolyl-m-toluidin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$, gelbliches Öl, Kp_{760} 325—327°; $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{HCl}$, F. 181 bis 182°. — *p-Tolal-p-toluidin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$, Prismen aus PAe., F. 92—93°, liefert *p-Tolyl-p-toluidin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$, gelbliche Krystalle, F. 60—61°, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{HCl}$, F. 165°, und zwei isomere Verbb. $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2 = \text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, Krystalle aus A., F. 136—138° und F. 175—177°, die durch HNO_3

zu *p*-Tolyl oxydiert werden. — *m*-Tolal-*m*-toluidin, $C_{15}H_{15}N$, gelbliches Öl, zers. sich beim Kp. — *m*-Tolyl-*m*-toluidin, $C_{15}H_{17}N$, gelbliches Öl, Kp.₇₆₀ 327—329°; $C_{15}H_{17}N \cdot HCl$, F. 196°. — *m*-Tolal-*p*-toluidin, $C_{15}H_{15}N$, gelbliches Öl, zers. sich beim Kp. — *m*-Tolyl-*p*-toluidin, $C_{15}H_{17}N$, farbloses Öl, Kp.₇₆₀ 324—326°; $C_{15}H_{17}N \cdot HCl$, F. 181 bis 182°; nebenbei entsteht an einer Cu-Kathode *Di-m*-toluidinodi-*p*-methyldibenzyl, $C_{30}H_{32}N_2$, Krystalle aus A., F. 177—179°; HNO_3 oxydiert zu *m*-Tolil.

Chlormethylbenzalaniline. *p*-Chlorbenzal-*o*-toluidin, farblose Krystalle aus PAe., F. 39°. — *p*-Chlorbenzyl-*o*-toluidin, $C_{14}H_{14}NCl$, gelbliches Öl, Kp.₇₆₅ 335—337°; $C_{14}H_{14}NCl \cdot HCl$, F. 181—182°. — *p*-Chlorbenzal-*m*-toluidin, farblose Krystalle aus PAe., F. 28°. — *p*-Chlorbenzyl-*m*-toluidin, $C_{14}H_{14}NCl$, Krystalle aus PAe., F. 38°; $C_{14}H_{14}NCl \cdot HCl$, F. 209—210°. — *p*-Chlorbenzal-*p*-toluidin, fast farblose Krystalle aus A., F. 128°, wl. in k. A. — *p*-Chlorbenzyl-*p*-toluidin, $C_{14}H_{14}NCl$, F. 47—48°; $C_{14}H_{14}NCl \cdot HCl$, F. 221—222°. (Journ. Chem. Soc. London 101. 154—66. Februar.)

FRANZ.

Franz Kunckell, Über aromatische Aminoketone. (Mit Carl Blumenreuter.) (Fortsetzung von S. 134.) C. Chlorketone des *p*-Toluidins und über den *p*-Dimethylindigo. Das Acetamino-*p*-methyl-*o*- ω -chloracetophenon, $C_6H_3(CH_3)^4 \cdot (CO \cdot CH_2Cl)^2 \cdot (NH \cdot CO \cdot CH_3)^1$, entsteht neben dem Acetamino-*p*-methyl-*m*- ω -chloracetophenon (s. u.), wenn man 25 g frisch bereitetes $AlCl_3$ in ein Gemisch von 9 g *p*-Acetotoluid, 20 g trocknen CS_2 und 20 g Chloracetylchlorid auf einmal einträgt. Nadeln aus A., F. 183°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., weniger l. in A., unl. in W. — *p*-Dimethylindigo (Formel nebenst.). Man löst das obige Keton in w. 7,5%ig. NaOH



und läßt die Lsg. an der Luft stehen oder gibt H_2O_2 hinzu. Blaue Flocken, l. in Ä., A., Xylol, Eg., Chlf., Anilin, unl. in W. Die Lsgg.

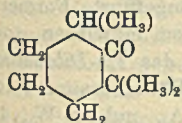
in Ä. u. Xylol sind rotviolett, die in A. violett und die in Eg. blau gefärbt. Ist sublimierbar. — Amino-*p*-methyl-*o*- ω -chloracetophenon, $C_6H_3(CH_3)^4(NH_2)^1(CO \cdot CH_2Cl)^2$. Beim Kochen der Acetylverb mit 20%ig. HCl . Gelbliche Krystalle aus A., F. 136°; ll. in A. und Ä. — 1-Acetamino-4-methyl-2-benzoylmethyllessigsäureester, $C_6H_3(CH_3) \cdot (NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot OC \cdot CH_3$. Beim Erhitzen des Acetaminomethylchloracetophenons mit K-Acetat in wss.-alkoh. Lsg. Nadeln, aus verd. A., F. 94°; ll. in A., Ä., Bzl., weniger l. in W. — Acetamino-*p*-methyl-*o*- ω -chlorbromacetophenon, $C_6H_3(CH_3) \cdot (NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CHClBr$. Aus dem Acetaminochlorketon u. Br auf dem Wasserbade. Krystalle aus Lg., F. 138°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., weniger l. in Lg., unl. in W. — Amino-*p*-methyl-*o*- ω -chlorbromacetophenon, $C_6H_3(CH_3)(NH_2) \cdot CO \cdot CHClBr$. Beim Kochen der zuletzt beschriebenen Verb. mit 20%ig. HCl . Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 123°, ll. in A. und Ä., weniger l. in Lg. Geht beim Erwärmen mit NaOH in *p*-Dimethylindigo über. — Acetamino-*p*-methylnitro-*o*- ω -chloracetophenon, $C_6H_3(CH_3)^4 \cdot (NH \cdot CO \cdot CH_3)^1(NO_2)^1(CO \cdot CH_2Cl)^2$. Aus dem Acetaminochlorketon mittels gekühlter, rauchender HNO_3 . Gelbe Nadeln aus A., F. 167°, ll. in A., Bzl., unl. in Ä. und Lg. — 1-Acetamino-4-methyl-2-phenacylanilid, $C_6H_3(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Acetaminochlorketon mittels Anilin. Gelbweiße Nadeln aus A., F. 146°, ll. in A., Ä. und Chlf.

5-Acetamino-2-methyl-1- ω -chloracetophenon, $C_6H_3(CH_3)^2(NH \cdot CO \cdot CH_3)^1(CO \cdot CH_2Cl)^1$. B. s. bei der isomeren *o*-Verb. Gelbe Krystalle aus A., F. 122°, ll. in A., Bzl., Chlf., wenig l. in Ä. und Lg. — Acetamino-*o*-toluylsäure, $C_6H_3(CH_3)^1 \cdot (NH \cdot CO \cdot CH_3)^1 \cdot (CO_2H)^2$. Bei der Oxydation des Acetaminochlorketons in alkoh. Lsg. mittels 3%ig. $KMnO_4$ -Lsg. Nadeln aus A., F. 177°. — 5-Acetamino-2-methyl-1- ω -chlorbromacetophenon, $C_6H_3(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CHClBr$. Beim Bromieren des Chlorketons in Chlf. unter Druck. Blättchen aus A., F. 112°. — 5-Amino-2-methyl-1- ω -chlorbromacetophenon, $C_6H_3(CH_3)(NH_2) \cdot CO \cdot CHClBr$. Gelbe Nadeln aus A.,

F. 88°. — 5-Acetamino-2-methyl-1-phenacylanilid, $C_6H_5(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus dem Acetaminochlorketon mittels Anilin. Nadeln aus A., F. 184°. — 5-Acetamino-2-methyl-1-benzoylmethylsigssäureester, $C_{15}H_{15}O_4N$. Beim Kochen einer alkoh. Lsg. des Chlorketons mit K-Acetat. Nadeln, F. 94°. — N-Acetylverb. des Chloracetyl-m-brom-p-toluidins, $C_6H_4Br^m(CH_3)(CO \cdot CH_2Cl)^2$ od. $^4(NH \cdot CO \cdot CH_2)^4$. Aus m-Brom-p-acetoluid, CS_2 , Chloracetylchlorid u. $AlCl_3$ auf dem Wasserbade. Blättchen aus A., F. 134°, l. in A. und Bzl., unl. in Ä., Lg. und W. — Chloracetyl-m-brom-p-toluidin, $C_6H_4Br^m \cdot (CH_3)^1 \cdot (NH_2)^4 \cdot (CO \cdot CH_2Cl)^2$ od. 6 . Gelbliche Nadeln aus Lg., F. 116°; l. in A., Ä., Bzl. und Chlf. — $C_9H_9ONClBr \cdot HCl$. Weiße Nadeln, F. 206° (Zers.). (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 22. 103—14. [6/1.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

F. Bodroux und F. Taboury, *Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid auf die Methylcyclohexanole*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 349; C. 1911. II. 1033.) Brom wirkt auf die 3 Methylcyclohexanole energisch unter B. von Pentabromtoluol und eines gelblichen Öles ein. Läßt man auf dieses Öl überschüssiges Brom, welches 1% $AlBr_3$ gel. enthält, einwirken, so erhält man wiederum Pentabromtoluol und ein gummiartiges Prod., welches beim 1,2- und 1,4-Methylcyclohexanol nicht weiter gereinigt werden konnte, beim 1,3-Methylcyclohexanol nach längerer Zeit eine geringe Menge eines Hexabrommethylcyclohexans, $C_6H_4Br_6 \cdot CH_3$, weiße Nadeln aus Toluol, F. 295°, abschied. Die Einw. von überschüssigem Brom auf die 3 Methylcyclohexanole in Ggw. von 2% $AlBr_3$ führte zu schwarzen, pastenförmigen MM., die nicht zu reinigen waren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 521. [19/2.*]) DÜSTERBEHN.

H. Masson, *Über die Bestandteile des Labdanumöles. Ketonverbindungen*. Das Labdanumgummi von Cistus creticus, Cistus ladaniferus, liefert bei der Wasserdampfdest. 0,80—0,90% eines goldgelben Öles, D_{15}^{20} ca. 0,950, Kp_{15} 50—185°. Dieses Öl enthält Phenole, Alkohole, KW-stoffe, Ester, Ketone und Sesquiterpene.

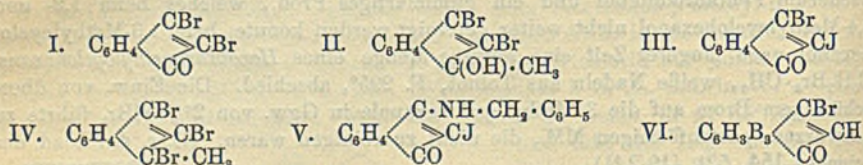


Von Ketonen isolierte Vf. Acetophenon u. ein neues Keton, das Trimethyl-1,5,5-hexanon-6. Trimethyl-1,5,5-hexanon-6, $C_9H_{16}O$ (nebenst.), Kp_{10} 178—179°, Kp_{10} 66—67°, D_4^{20} 0,922, $n_D^{23} = 1,4494$, opt.-inaktiv; Oxim, F. 106°, Kp_{17} 126—127°. Das Keton verbindet sich nicht mit Alkalidisulfit, liefert

aber bei der Einw. von Brom in CS_2 -Lsg. ein Monobromderivat, F. 41°, mit Semicarbazidchlorhydrat ein Semicarbazon, F. 220—221°. Durch Na wird das Keton in Ggw. von feuchtem Ä. zum korrespondierenden sekundären Alkohol, große Krystalle aus A. oder PAe., F. 51°, Kp_{28} 87°, reduziert. Bei der Oxydation mittels 3%ig. $KMnO_4$ -Lsg. in der Kälte entsteht fast ausschließlich die bereits von TIEMANN beschriebene Geraniumsäure, $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, Kp_{81} 190—191°; Semicarbazon, F. 164°. Die Geraniumsäure wird durch Hypobromit in Bromoform und α, α -Dimethyladipinsäure zerlegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 517—19. [19/2.*]) DÜSTERBEHN.

H. Simonis und C. Kirschten, *Über dihalogenierte Indone*. Nach LIEBERMANN ist die leichte Ersetzbarkeit des Bromatoms in dem Dibromindon (I.) dadurch bedingt, daß die Gruppe $-CBr : CBr \cdot CO-$ einem geschlossenen Ring angehört. Ein Beweis dafür, daß das CO-Radikal in der erwähnten Gruppierung die Labilität des Broms verursacht, kann dadurch erbracht werden, daß man die charakteristische Dibromenongruppe mittels des GRIGNARDSchen Reagens in die Dibromenolgruppe umwandelt und untersucht, ob das erhaltene Prod. mit Na u. Malonester ähnliche Farbenrk. wie das obige Dibromid zeigt. — 1,2-Dibrom-3-methylindanol (II.)

Neben 1-Brom-2-jodindon (III.) aus 1,2-Dibromindon und Methylmagnesiumjodid in Ä. Weiße Tafeln aus verd. A., F. 126,5°; sl. in allen organischen Lösungsmitteln, unl. in W., Mineralsäuren und Alkalien; leichter l. in A. als das Bromjodindon. Die Ausbeute an Dibrommethylindenol läßt sich auf 72% durch Vergrößerung der Menge des GRIGNARDSchen Reagens auf 9 Äquivalente u. durch Anwendung von CH_3Br (statt CH_3J) steigern. — 1-Brom-2-jodindon (III.). Braune Prismen aus A., beginnt bei 80° unter teilweiser Zers. zu sublimieren, F. 158°; meist ll. Ist identisch mit dem Bromjodindon von ROSER und HASELHOFF. — Die B. des Bromjodindons bestätigt die LIEBERMANNsche Regel. — 1,2,3-Tribrom-3-methylindon (IV.). Aus Dibrommethylindenol mittels einer 33%ig. Eisessigbromwasserstofflg. Schwachgelbe Prismen von unangenehmem Geruch, F. 78°; sl. in Bzl., Chlf., CS_2 . — Acetal des Dibrommethylindenols, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Nach der LIEBERMANNschen Acetylierungsmethode dargestellt. Nadeln aus A., F. 82°. — Dibrommethylindenoldibromid, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}$. Aus Dibrommethylindenol in Chlf. mittels Br. Öl; wl. in Lg. — Das Dibrommethylindenol reagiert nicht mit KJ oder Benzylamin u. gibt keine malonesterartige Verbb. Hiermit ist der Nachweis erbracht, daß die Labilität des Br in der Gruppe $-\text{CBr}:\text{CBr} \cdot \text{CO}-$ durch die CO-Gruppe bedingt ist.

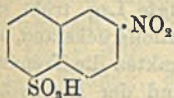


1-Benzylamino-2-jodindon (V.). Aus dem Bromjodindon in A. mittels Benzylamin oder aus dem von SCHLOSSBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2428; C. 1900. II. 869) beschriebenen 1-Benzylamino-2-bromindon mittels KJ in sd. absol.-alkoh. Lsg. Rote Nadeln, F. 133°; ll. in Chlf., in der Wärme in A., Eg. und Bzl., wl. in Ä. und CS_2 , unl. in W. und Lg., wl. in HCl. — Dem Dibromindon kommt, da die Konstitution des Benzylbromindons sicher ist, die oben angeführte Formel zu. — Läßt man auf das Benzylaminoindon in sd. Chlf.-Lsg. Brom einwirken, so erhält man unter gleichzeitiger B. von Benzylaminbromhydrat das 1,2-Dibromindon (VI.), in welchem ein Bromatom in dem Benzolkern steht. Rötlichbraune Nadeln aus A., F. 177°, sl. in Eg., CS_2 , Chlf., Bzl., Lg., Ä., l. in A., unl. in W., l. in konz. H_2SO_4 und in w. KOH. — In der Kette $-\text{CX}:\text{CX} \cdot \text{CO}-$ (X = Halogen) eines geschlossenen Ringsystems ist nicht nur ein Halogenatom, sondern unter Umständen sind beide labil, und zwar reagieren beide Bromatome des 1,2-Dibromindons mit nahezu derselben Leichtigkeit, nur mit der Einschränkung, daß jedes der Bromatome bestimmte Gruppen beim Austausch bevorzugt.

1-Brom-2-jodindonoxime, $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrJ}:\text{NOH}$. Bei der Umsetzung von Bromjodindon mit salzsauren Hydroxylamin in sd. alkoh. Lsg. entstehen zwei cis-trans-isomere Oxime. *Niedrigschmelzendes Oxim.* Gelbe quadratische Tafeln, F. 202°; wl. in A. und Ä., swl. in Eg., CS_2 , Chlf., Bzl., unl. in W. u. Lg. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 blutrot. — *Hochschmelzendes Oxim.* Gelbe Nadeln, F. 206°; unl. in W., wl. in Lg., ll. in A., Ä., Eg., CS_2 , Chlf., Bzl. mit gelber Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe. — 1-Brom-2-jodindon-p-nitrophenylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrJ}:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. Aus Bromjodindon u. p-Nitrophenylhydrazin in A. Braunrote Nadeln, F. 212—214°. — Bei der Einw. von Br in Chlf. gibt das Bromjodindon je nach den Bedingungen das 1,2-Dibromindon oder das Dibromindondibromid. — 1-Brom-2-jod-3-methylindenol, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{OBrJ}$ (Formel entsprechend II.). Aus Bromjodindon mittels Methylmagnesiumjodid in Ä. Blättchen aus A., F. 137°, ll. in organischen Lösungsmitteln; färbt sich mit konz. H_2SO_4 hellgrün. — 1,2-Dibrom-

3-Äthylindenol, $C_{11}H_{10}OBr_2$. Aus 1,2-Dibromindon und Äthylmagnesiumbromid in Ä. Rhombische (FOCK) Prismen aus Lg., F. 77—78°. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{12}O_2Br_2$. Prismen, F. 91°; wl. in Eg., unl. in W. — *Acetylverb. des 1,2-Dibrom-3-phenylindenols*, $C_9H_4Br_2(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Man setzt Dibromindon mit Phenylmagnesiumbromid um und acetyliert das ölige Reaktionsprod. Prismatische, schwach graue Nadeln, F. 138—140°, wl. in A. und Eg.; färbt sich mit konz. H_2SO_4 zunächst rot und geht mit grüner Farbe in Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 567—79. 9/3. [15/2.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

H. Kappeler, *Über die Sulfurierung von β -Nitronaphthalin*. Wird β -Nitronaphthalin mit rauch. H_2SO_4 in der Kälte sulfuriert, so entstehen zwei Monosulfosäuren, die über die Natriumsalze isoliert, durch fraktionierte Krystallisation der aus den Na-Salzen mit PCl_5 dargestellten Chloride getrennt u. nach der Reduktion als Aminosulfosäuren identifiziert werden können. Es ergab sich, daß im 2-Nitronaphthalin die Sulfogruppe teils in 5-Stellung (vgl. nebenstehend), teils in 8-Stellung tritt. Die Sulfurierung verläuft demnach vollkommen analog derjenigen des β -Naphthylamins. — Die Schmelzpunkte der Sulfochloride u. Sulfamide stehen in dem bei 2,5- und 2,8-Abkömmlingen gewöhnlich



beobachteten Verhältnis: 2-Nitronaphthalin-5-sulfochlorid, $C_{10}H_6O_4NClS$; schwach gelbe Prismen (aus Bzl.); F. 127°. — 2-Nitronaphthalin-8-sulfochlorid; kleine, fast farblose Nadeln; F. 169—170°; ist in Bzl. weniger l. als die 2,5-Verb. Durch Verseifen der beiden Sulfochloride mit kochender Sodalsg. entstehen die Sulfosäuren als weiße, feinkristallinische Ndd., durch Kochen mit alkoh.-wss. NH_3 die Sulfamide. — 2-Nitronaphthalin-5-sulfonamid, $C_{10}H_6O_4N_2S$; gelbliche, vier- und sechsseitige Tafeln (aus A.); F. 223—224°. — 2-Nitronaphthalin-8-sulfonamid; weiße Schuppen (aus A.); F. 261—262°. — Durch Reduktion der Sulfosäuren oder deren Na-Salze mit $SnCl_2$ und konz. HCl bei Ggw. von etwas granuliertem Zn geht die 2,5-Nitrosulfosäure über in Dahlsche β -Naphthylaminsulfosäure, weiße Nadelchen (aus viel W.). — $Na \cdot C_{10}H_6O_3NS + 5H_2O$; Tafeln; verwittern an der Luft unter Gelbfärbung. — Ca-Salz; gelbliche, verwitternde Krystalle. — Die 2,8-Nitrosulfosäure geht über in die Badische β -Naphthylaminsulfosäure, grauviolette Nadeln (aus W.). — $Na \cdot C_{13}H_8O_3NS$; rosarote Krystalle (aus W.). Auch das Ca-Salz ist rosarot. — Die Lsgg. beider Naphthylaminsulfosäuren, sowie ihrer Salze fluorescieren blau. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 633—35. 9/3. [10/2.] Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt Basel.) BLOCH.

O. A. Oesterle, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Chrysophansäuremonomethyläther*. O. FISCHER u. GROSZ erwähnen in ihrer letzten Arbeit (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 369; C. 1911. II. 1596), daß Vf. in Gemeinschaft JOHANN (Arch. der Pharm. 248. 497; C. 1910. II. 1660) aus Chrysophansäuremonomethyläther mit NH_3 eine Verb. mit freier Aminogruppe erhalten hätte. Dies ist irrtümlich. Die betreffende Verbindung (braunrote Nadeln aus Alkohol, F. 237—239°) wurde zwar zuerst als Aminomethoxymethylantrachinon angesehen, dann aber nach ihrem Verhalten bei der Diazotierung (Rückbildung von Chrysophansäuremonomethyläther) als Oxymethoxymethylantrachinonimid gedeutet, das wahrscheinlich in der chinoiden Form vorliegt. Die damals angegebene Formulierung war aber insofern irrtümlich, als für die Methoxygruppe die Stellung 6 angenommen wurde, obwohl inzwischen von anderer Seite nachgewiesen worden war, daß Chrysoazin nicht 1,6- (sondern 1,8-)Dioxyanthrachinon ist, u. die Chrysozinstellung der Hydroxyle in der Chrysophansäure als sicher angesehen werden kann. Die Beobachtung, daß bei der Einw. von NH_3 auf Chrysophansäure oder deren Äther nicht ein Hydroxyl durch die

Aminogruppe ersetzt, sondern ein Imid gebildet wird, ist insofern bemerkenswert, als bei gleicher Behandlung im Chryszin ein Hydroxyl durch NH_2 ersetzt wird. Diese Verschiedenheit ist vermutlich dem Einfluß der in der Chrysothiansäure befindlichen Methylgruppe zuzuschreiben. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 230—32. 6/2. Bern. Pharmaz. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Carl Neuberg, *Biochemische Umwandlung von α -Pyrrolidincarbonsäure in n. Valeriansäure und δ -Aminovaleriansäure.* Wie früher von NEUBERG und ROSENBERG zuerst ausgeführt wurde (Biochem. Ztschr. 7. 178; C. 1908. I. 514), liegt die Möglichkeit vor, daß die α -Pyrrolidincarbonsäure durch Bakterien so aufgespalten wird, daß n. Valeriansäure und δ -Aminovaleriansäure entstehen. Wie die vorliegenden Unterss. zeigen, werden beide Prodd. tatsächlich gebildet. Die Valeriansäure wurde in Form ihres Ag-Salzes isoliert, dieses in das Ca-Salz übergeführt. Das letztere hatte die Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$, wodurch es mit Sicherheit als das Ca-Salz der n. Valeriansäure gekennzeichnet ist. Die k. gesättigte Lsg. trübt sich beim Erwärmen auf 60° . — Aus dem schwefelsauren Destillationsrückstand, aus dem die Valeriansäure abdestilliert war, wurde in den alkoh. Extrakten die Trennung der δ -Aminovaleriansäure vom unveränderten Prolin auf Grund der Eigenschaft durchgeführt, daß der δ -Aminovaleriansäure die Fähigkeit, ein Cu-Salz zu bilden, abgeht. Identifiziert wurde die S. in Form ihrer α -Naphthylisocyanatverb. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$, F. 194—195°. — Das als Ausgangsmaterial benutzte rac. Prolin wird durch die Fäulnisbakterien nicht asymmetrisch angegriffen. — α -Naphthylisocyanat-d,l-prolin, dargestellt aus 1,15 inakt. Prolin, unter Zusatz von 10 ccm n. NaOH in 50 ccm Wasser gelöst und 2 g α -Naphthylisocyanat. Das Filtrat vom Dinaphthylharnstoff wird mit verd. HCl angesäuert, die Fällung aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Bei langsamer Verdunstung Täfelchen. Ausbeute 80% der Theorie. F. 171—172° (Sintern bei 168°), wl. in k. W., ll. in w. W., Aceton, A. — Die von überschüssigem NH_3 befreite Lsg. des Ammoniumsalzes wird durch Silbernitrat, Mercuriacetat, Bleizucker und essigsäures Quecksilber gefällt. Zus. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3$. — Bei den Fäulnisverss. mit einzelnen Aminosäuren ist von Zusätzen organischer Natur abzusehen. (Biochem. Ztschr. 37. 490—500. 6/12. 1911. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiolog. Inst. der Landwirtsch. Hochschule.)

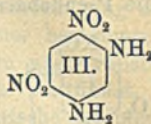
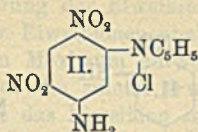
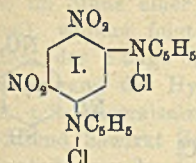
RONA.

Franz Friedl, *Über die Darstellung von Nitropyridin.* Die Nitrierung des Pyridins gelingt in rauchender Schwefelsäure bei hoher Temp. Man erhitzt in einer tubulierten Retorte mit gut gekühlter Vorlage eine Lsg. von 20 g Pyridin in 120 g 18%ig. rauchender Schwefelsäure im Sandbad auf 330° , trägt vorsichtig in kleinen Partien 110 g KNO_3 ein u. saugt einen kräftigen Luftstrom durch Retorte und Vorlage; das Destillat enthielt neben HNO_3 und Pyridin das Nitropyridin als Nitrat; Ausbeute 15% der Theorie. — β -Nitropyridin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2$, farblose Nadeln (aus Bzl.-Lg. oder A.-W.), F. 41° , Kp. 216° (korr.). — $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HNO}_3$, fast farblose Nadeln (aus verd. HNO_3), F. 150 — 151° . — Daß die Nitrierung in β -Stellung stattgefunden hat, geht daraus hervor, daß man durch Reduktion mit SnCl_2 in konz. HCl fast quantitativ das Zinndoppelsalz des β -Aminopyridins erhält. — Geringe Mengen von Nitropyridin entstehen auch durch Einw. von konz. HNO_3 auf eine Lsg. von Pyridin in rauchender H_2SO_4 bei 330° und Atmosphärendruck; Zusatz von Kaliumbisulfat scheint die Rk. nicht zu begünstigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 428—30. 24/2. [12/2.])

HÖHN.

Th. Zincke und G. Weisspfenning, *Über 1,3,4,6-Dinitrophenyldipyridiniumchlorid und über 1,3,6,4-Dinitroaminopyridiniumchlorid.* Die folgenden Verss. bilden eine Ergänzung der früheren Arbeit (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 1; C. 1910. II

657). Wie dort schon erwähnt wurde, liefert *1,3,4,6-Dinitrophenyldipyridiniumchlorid* (I.) mit Anilin das Dianilid $C_6H_5 \cdot N : CH : CH : CH : CH : NH \cdot C_6H_5$, doch war der Verlauf der Rk. noch nicht aufgeklärt. Die Vff. zeigen jetzt, daß die Rk. in zwei Phasen verläuft. Zunächst entsteht unter Sprengung eines Pyridinringes neben dem Dianilid *Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid* (II.) und dann aus diesem ein zweites Mol. Dianilid und *Dinitrophenyldiamin* (III.).

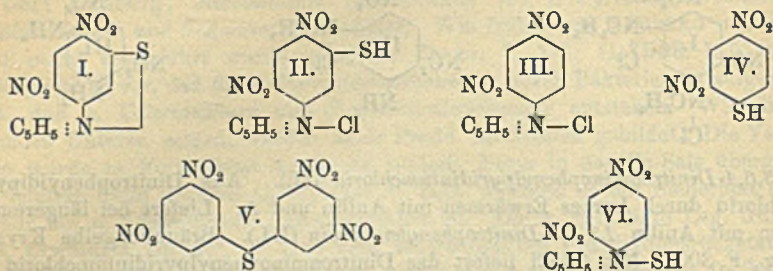


1,3,6,4-Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid (II.). Aus Dinitrophenyldipyridiniumchlorid durch kurzes Erwärmen mit Anilin und A. Liefert bei längerem Erwärmen mit Anilin *1,3,4,6-Dinitrophenyldiamin* (III.). Bräunlichgelbe Krystalle aus Eg., F. 300°. Mit Alkali liefert das Dinitroaminophenylpyridiniumchlorid eine braune Fällung, die bei längerem Stehen oder bei Zusatz von Salzsäure in eine rote Verb. $C_{11}H_{10}O_2N_4 = (NO_2)_2(NH_2)C_6H_4 \cdot N : CH : CH : CH : CH : CH(OH)$ oder $(NO_2)_2(NH_2)C_6H_4 \cdot NH : CH : CH : CH : CH : CHO$ übergeht. Rotes, krystallinisches Pulver. Verpufft beim Erhitzen lebhaft, wl. in A., l. in konz. Salzsäure. Rotviolett l. in verd. alkoh. KOH. Dinitrophenyldipyridiniumchlorid liefert mit Phenylhydrazin eine Verb. $C_{23}H_{20}O_4N_6 = C_6H_5(NO_2)_2(N : CH : CH : CH : CH : NH \cdot NHC_6H_5)_2$ oder $C_6H_5(NO_2)_2(NH \cdot CH : CH : CH : CH : CH : N \cdot NHC_6H_5)_2$. Tiefschwarzes, schwach krystallinisches Pulver, swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 207—10. 6/2. 1912. [Dez. 1911.] Marburg. Chem. Inst.) POSNER.

Th. Zincke und G. Weisspfenning, *Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitrophenylpyridinium- und -dipyridiniumchlorid*. Bei der Einw. von H_2S auf Dinitrophenyldipyridiniumchlorid (vgl. vorstehendes Referat, Formel I.) wird ein Körper erhalten, der dem früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 1; C. 1910. II. 657) beschriebenen Betain entspricht, an Stelle von O aber S enthält (I.). Der Prozeß kann mit der hydrolytischen Spaltung des Dinitrophenylpyridiniumchlorids verglichen werden, wobei der H_2S die Rolle des W. spielt. In beiden Fällen findet Abspaltung von salzsaurem Pyridin statt, wobei in der Schwefelreihe die Verb. II. entsteht; diese verliert sofort HCl und geht in das zugehörige Betain I. über. Die B. des *Schwefelbetains* erfolgt in wss. und wss.-alkoh. Lsg.; in absol. A. bleibt sie aus, H_2S wirkt dann reduzierend, es scheidet sich Schwefel aus und die Lösung hinterläßt beim Verdunsten einen gelbroten Körper. Am glattesten verläuft die Einwirkung von H_2S in wss. Lösung, hierbei scheidet sich das Schwefelbetain in orangefarbigem (wasserhaltigen) Flocken aus, die durch Lösen in HCl und Fällen mit W. in eine dunkelrote Form übergeben. In seinem Verhalten gleicht das Schwefelbetain der Sauerstoffverb.; es l. sich in konz. HCl unter B. eines Salzes der Formel II., W. zerlegt das Salz sofort. Auch von Alkali, namentlich bei Ggw. von A. oder Aceton, wird das Schwefelbetain verändert; es geht mit tief rotbrauner Farbe in Lsg.

Das Dinitrophenylpyridiniumchlorid (III.) gibt mit H_2S in verd. wss. Lsg. *Dinitrophenylmercaptan* (IV.), in alkoh. (90%ig.) Lsg. dagegen *Dinitrophenylsulfid* (V.). Der Übergang des Pyridiniumsalzes in das Mercaptan unter dem Einfluß von H_2S entspricht der Umwandlung dieses Salzes in Dinitrophenol bei Ggw. von $NaNO_2$. Es wird sich als primäres Prod. ein Pyridiniumhydrodisulfid (VI.) bilden, welches dann in Pyridin und das beständige Mercaptan zerfällt. Auch bei

Einw. von H_2S in alkoh. Lsg. entsteht jedenfalls zunächst das Mercaptan IV., welches sich mit unverändertem Pyridiniumsalz zum Sulfid V. umsetzt. Man kann auf diese Weise das Sulfid ohne Schwierigkeiten herstellen. Mit Schwefelnatrium statt H_2S bildet sich auch in wss. Lsg. das Sulfid (V.); als Zwischenprod. entsteht vielleicht das Dinitrophenylpyridiniumsulfid, welches sich dann in gleicher Weise zers. wie das Hydrosulfid. Bei dieser Rk. entstehen immer Nebenprodd., in erster Linie die Pseudobase.



Schwefelbetain aus 1,3,4,6-Dinitrophenyldipyridiniumchlorid, $C_{11}H_7O_4N_3S \cdot H_2O$ (I.) (vgl. theoretischen Teil); kleine orangegelbe, verfilzte Blättchen; verpufft beim Erhitzen; wl., am leichtesten in Aceton. Die rote Modifikation, $C_{11}H_7O_4N_3S$, bildet dunkelrote, wl. Krystallblättchen; farblos und ohne Rückstand l. in HCl; verpufft beim Erhitzen. — Die Salze des Schwefelbetains sind farblos und werden durch W. sofort zerlegt. — HCl-Salz (II.); weiße Kryställchen mit alkoh. HCl; Nadeln aus alkoh. Lsg. mit Ä. — Platindoppelsalz; rötlicher, amorpher Nd.; wird in der Lsg. dunkelrot und krystallinisch. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 211—17. 6/2. 1912. [Dez. 1911.] Chem. Inst. Marburg.)
 BLOCH.

Th. Zincke, *Über Trinitrophenylpyridiniumchlorid*. Zur Vervollständigung der Arbeit von BUSCH und KÖGEL (s. S. 262) teilt Vf. folgende schon vor längerer Zeit erhaltenen Ergebnisse mit. *Trinitrophenylpyridiniumchlorid*. Aus Pikrylchlorid in Ä. mit Pyridin. Fast weißes Krystallpulver aus A. durch Fällen mit Ä., F. 123 bis 129° unter Zers., l. in W. u. A. — Chloroplatinat, $(C_{11}H_7O_3N_4Cl)_2PtCl_6$. Gelber, krystallinischer Nd., unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. F. 255° unter Zers. Die wss. Lsg. des Pyridiniumchlorids liefert mit Natriumnitrit einen gelben Nd. von Trinitrophenylpyridiniumpikrat. Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff konnte das Trinitrophenylmercaptan oder das entsprechende Sulfid nicht erhalten werden. Anscheinend entstehen Reduktionsprodd., die aber noch nicht aufgeklärt sind. Mit Anilin liefert das Chlorid nicht nur Pikrylanilin und Pyridin, sondern auch immer kleine Mengen des Dianilids $C_{17}H_{10}N_2$. Mit Alkali, Soda oder Ammoniak liefert Trinitrophenylpyridiniumchlorid die *Pseudobase* $C_{11}H_8O_7N_4$, deren K-Salz schon BUSCH und KÖGEL beschrieben haben. Die Base fällt aus Acetonlsg. mit Ä. in braunen Kryställchen. F. 190—193° unter Zers., ll. in h. Eg., wl. in A., rotbraun l. in Alkali. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 217—21. 6/2. 1912. [Dez. 1911.] Marburg. Chem. Inst.)
 POSNER.

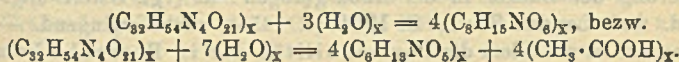
Carl Schorr, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide*. 12. Mitteilung. *Über Eigenschaften der Eiweißionen*. Das Eiweißion ist gegenüber der neutralen (amphoteren) Eiweißmolekel durch hohe Hydratation ausgezeichnet; es setzt demnach dehydrierenden Einflüssen weitaus größeren Widerstand entgegen als die amphotere Eiweißsäure oder -base: hieraus ergibt sich eine Verminderung, resp. Aufhebung der Alkohol-fällbarkeit des ionischen Eiweißes.

Ferner bedeutet diese Hydratation der Ionen eine weitgehende Beanspruchung des Lösungswassers und eine beträchtliche Erhöhung der inneren Reibung der Lsg. Die B. der äußerst langsam wandernden Eiweißionen ist auch von einer Verminderung der Leitfähigkeit begleitet. — Betrachtet man verschiedene Eiweißsole, die steigende Konzentrationen einer Lauge oder S. enthalten, so wirkt das OH'-Ion im Sinne einer Vermehrung der Eiweißionen (Zurückdrängung der Hydrolyse), das Na'-Ion im Sinne einer Verminderung der Eiweißionen (Zurückdrängung der Dissoziation), woraus folgt, daß der Eiweißionengehalt bei einer bestimmten Konzentration der Lauge oder S. ein Maximum aufweist, indem nach vollständiger Zurückdrängung der Hydrolyse nur die zuletzt erwähnte Rk. stattfindet. Durch die Rk. mit Neutralsalzen verliert das Eiweißion seine elektrische Ladung; dementsprechend bewirkt Zusatz von Neutralsalzen die Herst. der Alkoholfällbarkeit, die Verminderung der inneren Reibung, wie auch die zeitliche Änderung der Werte der inneren Reibung und der Leitfähigkeit während der Hydrolyse. Über experimentelle Einzelheiten vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 37. 424—51. 6/12. [15/10.] 1911. Wien. Physikal.-chem. Abt. der Biolog. Versuchsanstalt.)

RONA.

Physiologische Chemie.

Hugo Brach, *Untersuchungen über den chemischen Aufbau des Chitins*. Die Analysen des Vfs. ergaben folgende Zus. des Chitins (% Mittelwerte): C 46,40, H 6,44, N 6,66, O 40,50, Acetyl 22,5, Glucosamin 85,35, in Übereinstimmung mit der Formel $C_{32}H_{54}N_4O_{31}$. Aus dem gefundenen Verhältnis N : Acetyl : Glucosamin = 1 : 1,100 : 1,0024 ergibt sich, daß im Chitin auf je ein N-Atom ein Essigsäurerest und ein Glucosamin entfällt. Das Chitin enthält demnach auf je vier N-Atome vier Acetylc. Da im Chitinmolekül keine von N und Essigsäureresten freien Kohlenhydrate vorhanden sind, erscheint die Annahme OFFERS einer Amin-Aldehydverketzung eines Glucosamins mit einem Monoacetylglucosamin als nicht den Tatsachen entsprechend. In Übereinstimmung mit der Tatsache, daß im Chitosan mindestens vier Glucosamine verkettet sein müssen (LENK), ergibt sich auch aus Analysen des Vfs., daß aus Monoacetylglucosaminen bestehende Vierkomplexe die kleinsten Bausteine des Chitins bilden. Nach den analytischen Ergebnissen vollzieht sich der Abbau des Chitins zu Monoacetylkomplexen, resp. Glucosamin und Essigsäure nach der Gleichung:



Der Übergang des Chitins in Chitosan bei der Kalischmelze erfolgt unter Absprengung der Hälfte der in Chitin vorhandenen Essigsäuregruppen nach der Gleichung: $(C_{32}H_{54}N_4O_{31})_x + 2(H_2O)_x = (C_{25}H_{30}N_4O_{19})_x + 2(CH_3 \cdot COOH)_x$. Für die Annahme einer Anordnung der Essigsäurereste in Form von Acetessigsäure, bzw. Acetylacetatessigsäureresten ergeben sich keine Anhaltspunkte, und dürfte die Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Essigsäurereste auf alle N-Atome am einfachsten und ungezwungensten erscheinen. Durch salpetrige S. wird der N des Chitosans quantitativ abgespalten, was einer säureamidartigen Bindung der Essigsäurereste im Chitosan-, bzw. Chitinmolekül nicht widerspricht, eine weitere Verkettung von N-Atomen innerhalb des Molekularverbandes jedoch unwahrscheinlich macht. (Biochem. Ztschr. 38. 468—91. 10/2. 1912. [21/12. 1911.] Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

James Burmann, *Über ein neues aktives Prinzip des Roggenmutterkorns*. 500 g Mutterkorn wurden entfettet u. mit 50% A. erschöpft, die Lsg. mit HCl neutrali-

siert u. im Vakuum zur Trockne verdampft. Aufnehmen in W., filtrierte Lsg. mit Tierkohle entfärben, abdampfen u. mit absol. A. behandeln. Aus der alkoh. Lsg. fällt nach Zusatz von Ä. 0,3 g einer krystallinischen Substanz mit folgenden Eigenschaften: Mit NaOH tritt der charakteristische Amingeruch auf, Ferrisalze werden reduziert, mit Kaliumferrocyanid entsteht Berlinerblau (Ptomainrk.), MILLONsches Reagens erzeugt in der Kälte einen geringen Nd., in der Wärme intensive Rotfärbung. Der Körper war vollständig identisch mit *p-Oxyphenyläthylamin*. Vf. gibt Angaben aus der Literatur über die Synthese dieser Verb. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 50. 85—89. 10/2. 1912. [Dez. 1911.] Aigle.) GRIMME.

W. Ruhland, *Die Wanderung und Speicherung des Zuckers in der Zuckerrübenpflanze*. Vf. untersuchte zunächst die *Verteilung der Invertase in der Rübenpflanze*. Die Invertase bei Beta ist in W. l. und in allen Teilen der Pflanze mit Ausnahme des Samens und der fertig ausgebildeten Wurzel dauernd vorhanden. Die junge Wurzel des Keimlings enthält ebenfalls Invertase. Im weiteren Wachstum nehmen die invertasischen Eigenschaften der Wurzel rasch ab u. beschränken sich schließlich in der Hauptsache auf die jüngsten wachsenden Partien. In der fertigen Wurzel wird auch beim Austreiben im 2. Vegetationsjahre keine Invertase gebildet. Eine regulatorische B. von Invertase findet aber in der ausgewachsenen Wurzel im Gefolge traumatischer Reizungen statt. So erklären sich die großen Mengen von Invertzucker, welche Rübenstücke nach längerer Zeit an W. abgeben. Die zuerst von STOKLASA (Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 3. 460; C. 1903. I. 797) bei der intramolekularen Atmung von Betawurzeln beobachtete Invertase, welche den Rohrzucker in vergärbaren Zucker umwandelt, entsteht auch wahrscheinlich nur auf traumatische Reizwirkung hin. Die Invertase ist nicht in besonderen Zellen, getrennt vom Rohrzucker, lokalisiert. In Anbetracht hauptsächlich der Zellsaftreaktion ist nicht anzunehmen, daß das Enzym in den Zellsaft sezerniert wird, sondern der Rohrzucker wird wahrscheinlich erst nach Eintritt in das Plasma invertiert. Eine Sekretion des Enzyms in umgebendes W. wurde nicht beobachtet.

Was die Verteilung des Zuckers anbelangt, so ergab sich, daß der vorherrschende Zucker im gesamten Laube Invertzucker ist. Dasselbe gilt für die Blattstiele. Diese Befunde ergaben sich bei quantitativen Bestst. Der mikrochemische Nachweis mit Hilfe von Osazonen gibt nach den Ausführungen des Vf. nur unsichere Resultate. Deshalb sind auch die Schlüsse, welche STRAKOSCH über die Wanderung der Zucker in der Rübe gezogen hat (vgl. Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 35. 1; C. 1906. I. 1455), nicht zwingend. — Für den Zuckertransport ist vor allem die Permeabilität der in Betracht kommenden lebenden Zellen entscheidend. Vf. untersuchte sie mit Hilfe der endosmotischen Methode, die auf der Zuführung von Zucker zu entzuckerten Blättern beruht u. vom Vf. steril ausgeführt wurde. Es ergab sich in Übereinstimmung mit den Vers. von A. MEYER (Botan. Ztg. 44. 81), daß Rohrzucker, Glucose und Fructose in das Blatt aufgenommen werden. Auch aus Glycerin, Raffinose, Maltose, Galaktose, d-Mannose, Sorbose u. Rhamnose, meist allerdings nur in sehr geringer Menge, vermögen die Blätter von Beta Stärke zu bilden. Dagegen gilt dies nicht von Arabinose, Xylose, Erythrit, Mannit und Dulcitol. Eine Messung der Permeabilität versuchte Vf. nach der plasmolytischen Methode (vgl. LEPESCHKIN, Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26. 198; C. 1908. I. 2105). Es zeigte sich, daß die Permeabilität der Betazellen für Rohrzucker u. die Invertzucker sehr gering ist (für die Zellen der Wurzel noch geringer als für die des Laubes) u. knapp über der Fehlergrenze liegt. Glucose und Fructose permeieren etwas leichter als Rohrzucker. Beleuchtungsverhältnisse üben einen meßbaren Einfluß nicht aus. Dagegen konnten, offenbar im Zusammenhang mit der Ableitung der Assimilate, regulatori-

sche Permeabilitätsänderungen wahrgenommen werden. Verss. über das plasmolytische Verhalten der Siebröhren, welche auf Grund einer besonderen Intravitalfärbung (mit der Toluylennitrobase) ausgeführt wurden, ergaben, daß diese Organe nicht permeabler für Zucker als die andern Zellen sind. Sie dürften schwerlich bei der Zuckerwanderung eine besondere Rolle spielen. — Aus der ausgewachsenen Wurzel exosmiert hauptsächlich Rohrucker.

Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. zu folgenden Anschauungen über die Wanderung des Zuckers in den Zuckerrüben: 1. Der Zucker strömt nicht, wie nach dem Vorgange CZAPEKs allgemein angenommen wird, als Rohrucker, sondern hauptsächlich als Invertzucker der Wurzel zu, um dort erst zu Rohrucker kondensiert zu werden. — 2. Auf dem Wege von der Spreite basalwärts in den Blattstiel wandert neben Invert- auch Rohrucker; der Übertritt in die Wurzel erfolgt aber lediglich als Invertzucker. — 3. Der Zucker wandert in der zweiten Vegetationsperiode innerhalb der Wurzel als Rohrucker und wird erst beim Eintritt in die Blätter gespalten. — 4. In den Achsen der blütentragenden Langsprosse steigt sehr wahrscheinlich ein Rohruckerstrom aufwärts. Erst in den jungen Blüten findet eine weitere Inversion statt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 1—19. Januar. Halle a. S.)

KEMPE.

O. Kubo, Über Grayanotoxin, den giftigen Bestandteil des *Leucothoe Max.* Mitgeteilt von H. Hayashi. Vf. konnte aus den in Japan Niesbaum, in China Veratrumbaum genannten Pflanzen eine *Grayanotoxin* genannte Substanz isolieren. Diese verursacht an Fröschen in minimalen Dosen ($\frac{2}{1000}$ — $\frac{5}{1000}$ mg) heftige Würgebewegungen, darauf fibrilläre Zuckungen der Skelettmuskeln, gesteigerte Erschöpfbarkeit der Endigungen der motorischen Nerven u. schließlich ihre vollständige Lähmung. Auf das Froschherz wirkt das Gift lähmend wie Aconitin. Beim Kaninchen ist die intravenöse letale Dosis ca. 0,0004 g pro kg, die subcutane ca. 0,0015 g. Innerlich ist das Gift selbst im 20—30fachen Menge der intravenösen letalen Gabe bisweilen unwirksam, nur am Hungertier ist die 10fache Dosis schon wirksam, die 20fache tödlich. Die direkte Todesursache ist Atemstillstand. Der Blutdruck wird herabgesetzt. An Hunden ruft das Gift innerlich und subcutan, sowie auch intravenös Erbrechen hervor. Es scheint, als ob das Gift sowohl direkt als auch reflektorisch durch Reizung der sensiblen Magennerven auf das Brechzentrum wirkt. 5 mg töten einen 8,0 kg schweren Hund. Grayanotoxin verursacht lokal sensible Reizung (Niesen, Tränenfluß, Husten etc.). Objektive Reizerscheinungen sind nicht zu konstatieren.

Grayanotoxin, $C_9H_{14}O_8$, Darst. Die getrockneten Blätter werden mit h. W. ausgekocht, filtriert, mit Pb-Acetat, dann mit Pb-Essig + NH_3 gefällt. Die Fl. wird entbleit konz., mit A. versetzt, vom W. abfiltriert, abermals zum Sirup konz., mit W. aufgenommen u. filtriert. Die gelbbraunliche Fl. wird zur Entfernung gefärbter Beimengungen ein paar mal mit w. Chlf. ausgeschüttelt, dann, ev. nach dem Einengen, wiederholt mit h. Chlf. extrahiert. Der Rückstand des Chlf.-Extraktes event. noch einmal mit W. aufgenommen u. filtriert. Ist er rein genug, so wird er aus möglichst wenig w. Chlf. umkrystallisiert, welches man bei 50° vertreiben muß, da sich sonst beim Erkalten eine feste Gallerte bildet. Beim w. Abdunsten bilden sich weiße Nadelchen in büschelförmiger Anordnung, F. 222—223°. In A. zu ca. 1,4% l., in Eg. 1,5%, in h. W. 0,23%, 0,08% in k. W., in h. Chlf. 0,08%, in Ä. 0,002% l., in Bzl. PAe. u. Amylalkohol swl. Die Substanz schmeckt bitter. Die wss. Lsg. reagiert neutral. Beim Erhitzen mit Mineralsäuren entsteht kein reduzierendes Prod. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 67. 111—17. 9/2. Fukuoka Pharmakol Inst. d. K. Univ.)

GUGGENHEIM.

K. Iwakawa, *Experimentelle Untersuchungen über „Cynanchotoxin“, den giftigen Bestandteil des Cynanchum caudatum Maxim, und zur Frage der Existenz des „Phytolaccotoxins“*. Die getrocknete und gepulverte Wurzel von *Cynanchum caudatum* wurde mit h. A. extrahiert, der Extrakt eingedampft und der sirupartige Rückstand mit dem 4-fachen Volumen W. behandelt. Die ausgeschiedene harzartige M. wurde nach dem Trocknen über H_2SO_4 mit Ä. erschöpft und die äth. Auszüge mit Sodalg., dann mit W., dann mit verd. KOH, dann abermals mit W. gewaschen. Die äth. Lsg. hinterließ einen schwach weißgelblichen Sirup, der über H_2SO_4 zu einer spröden M. erhärtete, welche nach dem Entfetten mit PAe. ein fast farbloses Pulver, das *Cynanchotoxin*, zurückließ. Es erweicht bei ca. 116° u. schm. bei $125-128^\circ$ zu einer gelblichen Fl. Ll. in CH_3OH , A., Amylalkohol, Chlf., Ä., Bzl., Eg. und Essigsäureanhydrid, unl. in PAe., W., verd. Alkalien u. SS. Die alkoh. Lsg. reagiert fast neutral. Es ist N-frei.

Das *Cynanchotoxin* gehört nach seiner an Fröschen und Warmblütern festgestellten pharmakologischen Wrkg. in die Gruppe des Pikrotoxins. Es verursacht an Fröschen (*R. esculenta* und *R. temporaria*) in Gaben von 0,001—0,003 pro 10 g Körpergewicht nach vorausgegangenen schwachen Depressionserscheinungen erst unkoordinierte Bewegungen, dann die charakteristischen konvulsivischen Krampfanfälle. Die Verlangsamung der Herzstätigkeit und der diastolische Herzstillstand während der Krämpfe hängen von einer Erregung der Ursprünge der herzhemmenden Nervenfasern im Gehirn ab, wie beim Pikrotoxin; dann folgt eine Schädigung oder Unterdrückung der Herzstätigkeit hauptsächlich infolge der Lähmung der automatischen motorischen Herznerven. — An Warmblütern beherrschen die Krampfanfälle das Vergiftungsbild. Die minimale krampferregende Dosis beträgt bei der Einspritzung in die Venen pro kg Kaninchen 0,040 g, die Letalgabe 0,055 g. Bei der stomachalen Einführung ist dazu die 3-fache Dosis erforderlich. An der Katze führten bei subcutaner Injektion 0,2 g pro kg den Tod nach 30 Stdn. herbei. An der Maus beträgt die minimale krampferregende Dosis subcutan 1,4 mg, intravenös 0,5 mg. — Das von NAGAI (*Journ. of pharm. Society of Japan* Nr. 98. 1891) beschriebene *Phytolaccotoxin*, welches von anderen Forschern und auch vom Vf. vergeblich in dem von NAGAI angegebenen Ausgangsmaterial (Wurzel von *Phytolacca acinosa*) gesucht worden war, ist wahrscheinlich identisch mit dem *Cynanchotoxin*. Das makroskopisch ähnliche Aussehen der Wurzeln dieser beiden Pflanzen läßt eine Verwechslung der Droge sehr wohl möglich erscheinen. (*Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak.* 67. 118—26. 9/2. Tokio. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Em. Bourquelot und A. Fichtenholz, *Identifizierung des Glucosids der Blätter von Kalmia latifolia mit Asebotin*. Vf. haben das von ihnen vor kurzem (S. 585, 732) aus den Blättern von *Kalmia latifolia* isolierte Glucosid mit dem 1883 von EYKMAN in den Blättern von *Andromeda japonica* aufgefundenen Glucosid Asebotin verglichen, indem sie dasselbe von neuem aus den letztgenannten Blättern in üblicher Weise extrahierten. Es ergab sich, daß beide Glucoside identisch waren. — Die Blätter von *Andromeda japonica* enthalten übrigens weit weniger Asebotin (0,415%), als die Blätter von *Kalmia latifolia* (2,66%). (*C. r. d. l'Acad. des sciences* 154. 526—28. [19/2.*]; *Journ. Pharm. et Chim.* [7] 5. 296—300. 16/3.)

DÜSTERBEHN.

Gabriel Bertrand, Rosenblatt und Frau Rosenblatt, *Untersuchungen über die vergleichsweise Hydrolyse der Saccharose durch verschiedene Säuren in Gegenwart von Hefesucrase*. (Kurzes Ref. nach *C. r. d. l'Acad. des sciences s. S.* 586.) Nachzutragen ist folgendes. Die untersuchten SS. und sauren Salze sind um folgende vermehrt worden: *p-Toluolsulfosäure*, *p-Xylolsulfosäure*, *Naphthalinsulfosäure*, *Benzoessäure*, *Äpfelsäure*, *Mononatriumsuccinat*. — Eine Ausnahme von der l. c. an-

gegebenen Gesetzmäßigkeit bilden Trichloressigsäure, Dichloressigsäure u. Milchsäure. — Bei der Peroxydiastase, der Sucrase und zweifelsohne auch bei vielen anderen l. Enzymen ist man anscheinend genötigt, anzunehmen, daß in Ggw. der spezifischen kolloidalen Sbstanz, der wirksamen Ergänzung, die Aktivität der SS. nicht allein von den H-Ionen, welche bei der elektrolytischen Dissoziation entstehen, sondern auch in ziemlich weitgehender Weise von der Natur der Radikale oder Anione abhängt, an welche dieser H in dem Säuremolekül gebunden ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 176—86. 20/2.) DÜSTERBEHN.

Georges Masson, *Cyclamen europaeum*. Knollen. Analyse. Die getrocknete, mit sd. 95%ig. A. erschöpfte Wurzel gibt an 70%ig. A. weitere Stoffe ab. Das nach dem Abdestillieren des 95%ig. A. verbleibende Extrakt enthält mindestens 2 Stoffe, einen in W. und wss. A. l., in absol. A. unl. und einen in W. unl., in absol. A. l. Körper. Durch Extraktion der Wurzel mit PAe. erhält man eine beträchtliche Menge eines Fettes, welches durch absol. A. in ein l. grünes Öl und eine unl. feste M. getrennt wird. — Die Extraktion der entfetteten Wurzel mit sd. 95%ig. A. führt zu einem sirupösen, in der Kälte gelatinierenden Extrakt, welches sich in W. zu einer trüben, unfiltrierbaren, das Aussehen einer Emulsion besitzenden Fl. löst. Letztere reduziert FEHLINGSche Lsg., fällt Tannin, Barytwasser und Bleiacetat. Diese Fl. enthält u. a. ein Saponoid, die *Cyclaminsäure*, welche nach umständlicher Reinigung ein weißes, pseudokrystallinisches Pulver bildet, unl. in W., Ä. und Essigester, wl. in k., ll. in h. absol. A., l. in wss. Alkalien unter B. sehr leicht dissozierbarer Verbb. Die Alkalicyclamate sind weiß, amorph, unl. in absol. A., l. in W., ll. in wss. A., u. besitzen milchsaftartige Eigenschaften. Die Cu-, Ba- u. Pb-Salze sind gelatinös und unl. Die Cyclaminsäure ist opt.-inakt., bildet mit Tannin eine in W. unl., in A. l. Verb., F. 212—214° (MAQUENNEScher Block) unter Zers. 1 g Cyclaminsäure entspricht an Acidität 5,8 cem $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 . Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 in alkoh. Lsg. spaltet sich die Cyclaminsäure in Glucose und einen weißen, in Ä. unl., in absol. A. l. Körper, der mit Alkalien in W. l., in absol. A. unl. Verbb. bildet.

Durch sd. 65%ig. A. wird der mit sd. 95%ig. A. erschöpften Wurzel u. a. ein Kohlenhydrat, die *Cyclamose*, entzogen. Weißes, amorphes Pulver von süßlichem, an Gummi arabicum erinnerndem Geschmack, sehr hygroskopisch, reduziert nach einigen Augenblicken FEHLINGSche Lsg. in der Kälte, färbt sich beim Erhitzen u. zers. sich dabei rasch, $[\alpha]_D = -18,90^\circ$ (0,139—0,180 g gel. in 1 cem). Bildet ein aus sehr feinen, kurzen, gelben Nadeln bestehendes, in Methylalkohol unl. Osazon, F. 208—210° (MAQUENNEScher Block) unter Zers. Wird durch sd. verd. H_2SO_4 unter B. von Glucose hydrolysiert, scheint also ein Polysaccharid zu sein. — Die Wurzeln enthalten außerdem Glucose. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 18. 477—82.)

DÜSTERBEHN.

S. Zeisel, *Zur Kenntnis der Entstehung der Korksubstanz*. Fortsetzung der Polemik gegen v. SCHMIDT (S. 833). v. SCHMIDT hat weder festzustellen vermocht, daß die charakteristischen SS. der Korksubstanz im Chloroformextrakt des Korkes als *Glyceride* enthalten sind, noch einwandfrei bewiesen, daß die Glyceride dieser SS. unmittelbar in die in Betracht kommenden unl. und wl. Umwandlungsprodd. derselben SS. überzugehen vermögen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 85. 226—30. 6/2. Wien. Chem. Lab. der Hochschule f. Bodenkultur.) HÖHN.

G. C. Mathison, *Der Einfluß von Säuren auf die Reduktion von arteriellem Blut*. Es wird eine einfache Methode beschrieben, welche gestattet, N durch Blut durchzublasen und Proben zu entnehmen, um die hierdurch bewirkte Reduktion in Gasanalysenapp. von BARCROFT, ROBERTS (Journ. of Physiol. 39. 429; C. 1910.

I. 1296) zu bestimmen. Es ergab sich, daß die *Reduktionsgeschwindigkeit des arteriellen Blutes* durch Zugabe verschiedener organischer und anorganischer SS. — Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure, HCl, H₂SO₄, CO₂ — bedeutend beschleunigt wird. Diese Beschleunigung ist hauptsächlich, wenn auch nicht ausschließlich, durch die Veränderung der H-Ionenkonzentration des Serums bewirkt. Es zeigte sich, mit Hilfe der Methode von SÖRENSEN (Biochem. Ztschr. 21. 131; C. 1909. II. 1577), daß Serum die Eigenschaft besitzt, den Einfluß äquimolekularer Mengen schwacher u. starker SS. — Milchsäure, Salzsäure — auf die H-Konzentration zu egalieren, so daß $\frac{1}{300}$ Mol. Milchsäure und $\frac{1}{300}$ Mol. HCl dieselbe Wrkg. besitzen, während in RINGERScher Lsg. die hierdurch bewirkten Veränderungen der H-Konzentration sich wie 2:3 verhalten. Die Reduktionsgeschwindigkeit von CO₂-haltigem und milchsäurehaltigem Blut, welches nach der Indicator-methode dieselbe Acidität besitzt, ist nahezu gleich groß. Da Schwankungen in der Milchsäure- u. CO₂-Konzentration, wie sie physiologischerweise bei mangelhafter O-Zufuhr in den Geweben erfolgen können, die Reduktionsgeschwindigkeit des arteriellen Blutes, d. h. dessen O-Abgabe an die Gewebe, häufig verdoppeln können, so erhellt daraus die Wichtigkeit dieser SS. für die Gewebsatmung. (Journ. of Physiol. 43. 347—63. 22/12. 1911. Cambridge. Physiol. Lab. u. London. Physiol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Soroku Oinuma, *Die relativen Geschwindigkeiten der Oxydation und Reduktion des Blutes*. Mit der in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Methode MATHISONs gelangte Vf. zu folgenden Feststellungen. Die Reduktionsgeschwindigkeit des Blutes wird durch Temperaturerhöhung stark erhöht, die Oxydationsgeschwindigkeit etwas vermindert. Ggw. von CO₂ erhöht die Reduktionsgeschwindigkeit, vermindert die Oxydationsgeschwindigkeit. Die Kurve, welche die Reduktionsgeschwindigkeit des Blutes durch H-Gas bei 37,5° angibt, und die Kurve seiner Oxydationsgeschwindigkeit durch eine der Alveolarluft äquivalente Mischung von O und CO₂ liegen völlig symmetrisch. Der O-Verbrauch in den Capillaren kann demnach im selben Tempo vor sich gehen wie die O-Aufnahme in den Lungen. Die Oxydationsgeschwindigkeit wird halb so groß, wenn der O-Gehalt des oxydierenden Gasgemisches halb so groß wird, wie der der Alveolarluft. (Journ. of Physiol. 43. 364—73. 22/12. 1912. Cambridge. Physiol. Lab.)

GUGGENHEIM.

Heinrich Schlecht, *Über experimentelle Eosinophilie nach parenteraler Zufuhr artfremden Eiweißes und über die Beziehungen der Eosinophilie zur Anaphylaxie*. Durch fortlaufende parenterale Injektionen artfremden Eiweißes kann man beim Meerschweinchen eine experimentelle Eosinophilie (Vermehrung der eosinophilen Leukocyten) erzeugen u. zwar eine allgemeine Eosinophilie des Blutes u. eine lokale des Peritoneums erzeugen. Wirksam sind die Injektionen genuinem Eiweißes, sowie der niedrigeren Eiweiße bis herab zu den Peptonen. Die tieferen Abbauprodukte, wie die Aminosäuren, sind unwirksam. Die Eosinophilie setzt nach einer gewissen Inkubationszeit ein, die event. auch von einer Hypereosinophilie begleitet sein kann. Die Hauptquelle der allgemeinen und lokalen Eosinophilie ist eine vermehrte B. im Knochenmark und eine vermehrte Ausschwemmung aus demselben. — Die *experimentelle Eosinophilie* (nach Eiweißinjektion) ist in Beziehung zu setzen zu den Fragen der Anaphylaxie und der Immunität, denn Tiere, welche den anaphylaktischen Shock überstehen, reagieren mit einer hochgradischen Eosinophilie. Immune Tiere und solche im antianaphylaktischen Zustand zeigen bei erneuter Injektion erneuten Anstieg der Eosinophilen.

Die beschriebene *Eosinophilie im anaphylaktischen Vers.* bildet das Endglied in einer Reihe von klinischen Manifestationen der Überempfindlichkeit, bei denen eine allgemeine Bluteosinophilie das sie alle vereinigende Symptom ist. Dabei kommt

ihr, sowohl im Experiment als im analogen klinischen Zustand eine günstige Bedeutung zu, insofern sie der Ausdruck einer Rk. des Körpers gegen die durch Zufuhr artfremder oder auch bei abnormem Zerfall arteigenen Eiweißes sich bildenden toxischen Abbauprod. ist. In dieser ihr bei der Verarbeitung des zugeführten artfremden Eiweißes im allgemeinen und der Eiweißanaphylaxie im besonderen zukommenden Tätigkeit scheint eine wichtige funktionelle Bedeutung der eosinophilen Zelle zu liegen. — Die allgemeine Bluteosinophilie, sowie die lokale Eosinophilie in den Lungen ist neben den schon bekannten pathologisch anatomischen Befunden ein gemeinsames Merkmal des Asthma bronchiale und des anaphylaktischen Zustandes. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 67. 137—71. 9/2. Kiel. Med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

J. Morgenroth und F. Rosenthal, *Amboceptoren und Receptoren*. II. Mitteilung (vgl. Biochem. Ztschr. 36. 190; C. 1911. II. 1740.) In der I. Mitteilung haben die Vff. über ihre Beobachtungen beim Übergang des hämolytischen Amboceptors von Erythrocyten auf Erythrocyten der gleichen Art berichtet. Die vorliegende Abhandlung enthält die Verss. über die Bedingungen des Amboceptorüberganges unter den komplizierten Verhältnissen, die bei Erythrocyten u. Zellen verschiedener Spezies und bei verschiedenartigen Zellen ein und derselben Tierart vorliegen. Von Ziegenblut auf Rinderblut erfolgt kein Übergang von Ziegenkaninchenamboceptor auch bei reichlicher Sensibilisierung der Ziegenblutkörperchen. In gleicher Weise bleibt der Übergang des Rinder-Kaninchenamboceptors von Rinderblut auf Ziegenblut aus. Der an homologe Blutkörperchen gebundene hämolytische Amboceptor vermag, entsprechend den früheren Verss. PHILOSOPHOWS, somit nicht auf heterologe Erythrocyten überzugehen. Von Hammelleberzellen u. Widerspermatozoen gehen Ziegen-Kaninchenamboceptoren auf Ziegenblut über; das Gleiche gilt für den Übergang der Rinder-Kaninchenamboceptoren von Rinderspermatozoen auf Rinderblut. Von Leberzellen u. Spermatozoen erfolgt ein Amboceptorübergang auf die heterologe Blutart. Meerschweinchen- und Kaninchenleberzellen vermögen Ziegen- und Rinderkaninchenamboceptoren zu binden und an homologe und heterologe Erythrocyten abzugeben. Vff. zählen die Momente auf, durch welche der Übergang des Amboceptors von Organzellen auf Blut gegenüber dem Amboceptorübergang von Blut auf Blut charakterisiert ist.

Die Avidität der Zellen zum hämolytischen Amboceptor nimmt von den Erythrocyten über die Spermatozoen zu den Leberzellen immer mehr an Intensität ab. Für den Übergang des hämolytischen Amboceptors ist das Verhältnis der Aviditäten von abgebenden zu empfangenden Zellelementen von maßgebender Bedeutung. Je kleiner dieser Quotient ist, desto leichter erfolgt der Amboceptorübergang auf die frisch hinzugefügte Blutart (Prinzip der konkurrierenden Aviditäten). Das Bindungsvermögen von Meerschweinchen- und Kaninchenleberzellen für heterologe hämolytische Amboceptoren weist auf eine bisher nicht vermutete Receptorengemeinschaft hin, die noch weiter experimentell zu erforschen ist. (Biochem. Ztschr. 39. 88—132. 4/3. [9/1.] Berlin. Bakter. Abt. d. Patholog. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

J. Bordet, *Über die Theorien der Hämolyse*. Neue Hypothesen zur Erklärung der Eigentümlichkeiten der Komplementbindung bei der Hämolyse sind keineswegs nötig. Man kommt mit den bekannten Tatsachen aus, als da sind: die absorbierende Rolle der Stromata, die ungleiche und mit der Sensibilisationsenergie zusammenhängende Avidität der Blutkörperchen für das Komplement, und das Vermögen der stark sensibilisierten Blutkörperchen, mehr Komplement zu verankern, als die Hämolyse erfordert. Die Annahme, daß das Komplement als ein Katalysator in der Hämolyse wirkt, und daß diese die Komplementbindung bewirkt, anstatt Folge derselber zu sein, ist unberechtigt.

Die Hämolyse durch das Serum ist dadurch bedingt, daß die Blutkörperchenwand (Stroma) eine Verletzung erleidet, die ihr die Empfindlichkeit für die osmotischen Einflüsse raubt. Wie die Hämolyse, entsteht diese Verletzung nur in Ggw. des totalen Komplements (End- u. Mittelstück); sie ist durch die Komplementbindung bedingt, die ja auch mittels der Konglutinationsmethode in Erscheinung gebracht werden kann. Eine hämolytisch wirkende Lsg. von HgCl_2 bringt eine ähnliche Läsion hervor, ist aber unfähig, die Stromata konglutinabel zu machen.

Der Hämoglobinaustritt, sichtbares Zeichen der Hämolyse, ist in der Rk. der Blutkörperchen mit dem hämolytischen Serum nur ein nebensüchliches Ereignis. Die Haupterscheinungen der Rk. (Bindung mit den aktiven Stoffen, Läsion der Stromata, Konglutinationsfähigkeit) können gerade so gut beobachtet werden, wenn das Serum in Berührung mit den Stromata gebracht wird, die durch die vorhergehende Wrkg. des dest. W. erhalten werden, als wenn es mit den intakten Blutkörperchen vermengt wird. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therap. I. Tl. 12. 601—18. 1/3. 1912. [22/12. 1911]. Brüssel. Inst. PASTEUR.) PROSKAUER.

L. v. Liebermann und B. v. Fenyvessy, Über den zeitlichen Verlauf der Hämolyse. Die Hämolyse verläuft unter allen hier gewählten Versuchsbedingungen — in 0,9%ig., wie in hypotonischer NaCl -Lsg., die Lecithin- u. Lecithin-Cobrahämolyse, die Seifen- u. Serumbämolyse — nach dem gleichen Typus. Man ist daher zu schließen berechtigt, daß bei allen diesen Hämolyse ein für den zeitlichen Verlauf wesentlicher Faktor der gleiche sein dürfte. Für einen solchen wesentlichen Faktor halten Vf. den Austritt des Hämoglobins aus den eine konzentriertere Hämoglobinslg. repräsentierenden Blutkörperchen in die Außenflüssigkeit. Da ein solcher Austritt durch die Differentialformel $\frac{dC}{dt} = K(C - c)$ oder $\frac{dC}{dt} = K(c)$

(worin C die Hämoglobinkonzentration, c die Konzentration der Außenflüssigkeit nach Ablauf der Zeit t bedeutet), beschrieben werden kann, die integriert zu einer Formel führt, welche mit der die monomolekulare Reaktion beschreibenden identisch ist, so kann man wenigstens eine meßbare Phase der Rk. als einfachen Diffusionsprozeß auffassen. Der Austritt des Hämoglobins stellt denjenigen gemeinsamen Prozeß bei den verschiedenen Formen der Hämolyse dar, der nach dem logarithmischen Typus verläuft — gleichviel welche die erste Phase der Rk. ist, d. h. gleichviel welche Wrkgg. (chemische oder physikalische) den Austritt des Hämoglobins erst ermöglicht, bezw. im Vergleich zur physiologischen NaCl -Lsg. erleichtert haben. Es käme also in den Fällen, wo der zeitliche Verlauf der Hämolyse dem monomolekularen Typus folgt, nicht die eigentliche Wirkungsweise der betreffenden Hämolyse zum Ausdruck, sondern ein sekundärer Prozeß. Es kann auch Fälle geben, wo die eigentliche hämolytische Rk. selbst einen Einfluß auf den Verlauf des Hämoglobinaustrittes ausübt. Dann wird aber der Verlauf, als die Kombination zweier oder mehrerer Prozesse, so kompliziert, daß es kaum angehen wird, sichere Schlüsse auf die Natur jenes Stoffes, bezw. jener Rk. zu ziehen.

Die geschilderten hämolytischen Verss. können meist in mehrere Phasen zerlegt werden, die einzeln dem monomolekularen Typus folgen, jedoch verschiedene und zwar von Gruppe zu Gruppe abnehmende Konstanten aufweisen. Diese Erscheinung kann man in Bestätigung der Unterss. von L. DIENES (Biochem. Ztschr. 33. 268; C. 1911. II. 371) damit erklären, daß die Blutemulsionen Blutkörperchen verschiedener individueller Resistenz enthalten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. und experim. Therap. I. Tl. 12. 417—27. 19/2. 1912. [4/12. 1911.] Budapest. Hyg. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

J. H. Schultz, *Beiträge zur Kenntnis der Alkoholhämolyse und ihrer Hemmung durch menschliches Blutserum, mit besonderer Berücksichtigung des Blutserums Luetischer*. Die Alkoholhämolyse wird in der typischen Versuchsanordnung deutlich durch Cholestearin (bis 0,002), spurweise durch Lecithin (0,006), gehemmt, während sonst Lecithin und Natriumoleat auch selbst in nicht lösender Menge verstärkend wirken (Addition). Durch vorherige Absättigung mit roten Blutkörperchen verliert der A. an hämolytischer Wrkg., und zwar anscheinend am meisten artgleichen Erythrocyten gegenüber; denselben Einfluß hat die vorhergehende Absättigung mit Neutralfetten, Cholestearin u. Mastix. Der mit Blutkörperchen gesättigte 96%ige A. enthält reichliche Substst., die Eiweißrk. geben. — In isotonischer Rohrzuckerlsg. ist die hämolytische Fähigkeit des A. beeinträchtigt, mit freien OH-Ionen ergibt sich bei geeigneter Versuchsanordnung das „Beschleunigungsphänomen“, während freie H-Ionen in nicht lösender Menge eine geringe Hemmung bewirken. Calciumlactat zeigt bis zu 0,01 deutliche Hemmung der Alkoholhämolyse.

Serum kann durch Agglutination der Erythrocyten die Alkoholhämolyse hemmen, die Sensibilisierung scheint keinerlei sicheren Einfluß auf die Alkoholhämolyse zu haben. Die Serumalbumin- und Serumglobulinfraktion $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{Aussalzung}]$ hemmen beide, der Globulinanteil stärker. Tryptische Verdauung setzt die Hemmungskraft des Serums stark herab, bisweilen zeigt tryptisch verdautes Serum beschleunigende Wrkg. Bei Alkoholfällung zeigt die Proteinfraktion starke Hemmungswrkg., der eiweißhaltige Alkoholextrakt wirkt beschleunigend. Bei Ausschüttelung mit Ä. wirkt der in NaCl-Lsg. aufgenommene, eiweißfreie Extrakt beschleunigend, das extrahierte Serum zeigt herabgesetzte Hemmungskraft, bisweilen in vordem hemmenden Mengen beschleunigend. Beide Fraktionen, zu gleichen Teilen gemischt, zeigen wieder hemmende Eigenschaften (Schutzkolloide?). Eiweiß- u. Lipoidstoffe des Serums scheinen bei der hemmenden Wrkg. beteiligt zu sein. In jedem Serum scheinen hemmende und beschleunigende Substst. vorhanden zu sein. Die Hemmungskraft der Sera von kachektischen und hochfiebernden Menschen, ferner von Hunden nach Narkose und fettreicher Nahrung, zeigten im allgemeinen keine Vermehrung der Alkoholhemmung. In der Schwangerschaft scheinen die hemmenden Stoffe leicht vermehrt. Eine ausgesprochene Alkoholhemmungsrk. scheint in erheblichem Maße für Lues charakteristisch zu sein; mit der WASSERMANN-NEISSER-BRÜCK sehen Rk. geht die Alkoholhemmungsrk. nur teilweise parallel. Praktisch kann die Alkoholhemmungsrk. einstweilen nur zur Nachprüfung hinsichtlich der Spezifität und event. als Ergänzungsrk. empfohlen werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 12. 355—79. 19/2. 1912. [6/11. 1911.] Breslau. Univ.-Klin. f. Hautkrankh.)

PROSKAUER.

H. Euler, *Zur Kenntnis der Cellulase*. Wie eine Durchsicht der Literatur zeigt, dürfte bis jetzt kein Fall einer enzymatischen Spaltung von reiner Cellulose nachgewiesen worden sein, weder durch Enzyme von Pilzen, noch durch die höherer Pflanzen. Vf. untersuchte die *Einw. eines Preßsaftes aus dem Mycel des Hausschwammes, Merulius lacrimans, auf Dextrine*, die durch Behandlung von Cellulose mit 75%ig. H_2SO_4 hergestellt waren. Wie die Beobachtung des Reduktionsvermögens der Lsg. zeigte, wirkt Meruliusaft spaltend auf Cellulosedextrine, enthält also eine Cellulosedextrinase. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 250—51. 9/2. 1912. [13/12. 1911.] Stockholm. Höögskolan.)

KEMPE.

D. H. de Souza, *Schutz des Trypsins vor Zerstörung durch Hitze*. Die von E. W. SCHMIDT (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 314; C. 1910. II. 986) beobachtete *Schutzwirkung der Peptone auf die Zerstörung des Trypsins durch Hitze* genügt nicht, um eine Sterilisation des Fermentes zu erreichen. Erhitzen auf 80° bei Ggw.

von Pepton (mehr als 5%) zerstört zwar die tryptische Kraft nicht vollständig, sie ist aber doch sehr stark geschwächt, in alkalischer mehr als in saurer oder neutraler. Bei 65—70°, bei welcher Temp. auch in rein wss. Lsg. bei kurzdauerndem Erhitzen (5 Minuten) keine völlige Zerstörung erfolgt, ist die Schutzwirkung etwas größer, um so geringer, je mehr Ferment in rein wss. Lsg. zerstört wird. (Journ. of Physiol. 43. 374—78. 22/12. 1911. London. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Walter Weiland, *Beitrag zur Lehre von der Uraminosäurebildung*. Die Verss. des Vf. haben ergeben, daß nicht nur beim Kochen des Harns unter Aminosäurezusatz, sondern auch beim einfachen Eindampfen auf dem Wasserbade, ja sogar augenscheinlich auch beim Einengen einer Harnstoff- und Aminosäure enthaltenden neutral reagierenden wss. Lsg. im Vakuum bei einer 42—45° nicht übersteigenden Temp. des Heizwassers Uraminosäure gebildet wird. Die Gewinnung der aus Leucin, Tyrosin und Phenylalanin gewonnenen Uraminosäuren aus wss. Lsg. und auch aus Harn u. enteiweißtem Blut gelingt mittels Ätherextraktion der betreffenden Fl. Daraus folgt, daß das Eindampfen von Harn auf dem Wasserbade zum Zwecke der Isolierung freier Aminosäuren oder als Vorbereitung zur Darst. ihrer Derivate durchaus unstatthaft ist. In Übereinstimmung mit den Befunden von LIPPICH kann Vf. die Uraminosäurebildung als ein ausgezeichnetes Mittel zum Nachweis von Leucin, Phenylalanin, Tyrosin empfehlen. (Biochem. Ztschr. 38. 385—92. 10/2. 1912. [19/12. 1911.] Frankfurt a. M. Städtisches chem. phys. Inst.)

RONA.

Gustav Embden und Ernst Schmitz, *Über synthetische Bildung von Aminosäuren in der Leber*. 2. Mitteilung. In früheren Verss. teilten Vff. mit (Biochem. Ztschr. 29. 423; C. 1911. I. 409), daß es ihnen gelungen ist, bei der künstlichen Durchblutung der Hundeleber unter Zusatz der Ammoniumsalze verschiedener α -Ketosäuren zum Durchblutungsblute (von Hunden) die diesen α -Ketosäuren entsprechenden α -Aminosäuren zu gewinnen, so aus den Ammoniumsalzen der Brenztraubensäuren, der Phenylbrenztraubensäure, der Oxyphenylbrenztraubensäure, bzw. Alanin, Phenylalanin, Tyrosin. In neueren Verss. berichten Vff. weiterhin über die B. von Leucin aus der ihr entsprechenden Ketosäure. — Tyrosin und Alanin wurden als β -Naphthalinsulfone, Leucin und Phenylalanin als Uraminosäuren gewonnen. Aus der beobachteten starken Rechtsdrehung der alkoh. Lsg. u. aus dem F. des gewonnenen Dinaphthalinsulfotyrosins (126—127°, bei 128—129° Aufschäumen) geht hervor, daß bei der Durchblutung aufgetretene Aminosäure das natürliche l-Tyrosin war. — Das β -Naphthalinsulfoalanin drehte in alkoh. u. ammoniakalischer Lsg. stark nach links; begann bei 54° zu sintern, schm. bei 61° (unkorr.), über 82° wurde die Substanz öfters wieder teilweise kristallinisch. Es war also bei der Durchblutung der Leber das natürliche α -Alanin aufgetreten. — Die Phenylalaninuraminsäure schm. bei 179—180°, die wss. Lsg. des Ammoniumsalzes drehte stark nach rechts. Die Leucinuraminsäure schm. bei 203° (unkorr.); es ist nach den Vorherigen anzunehmen, daß es sich auch hier um die B. des natürlichen l-Leucins handelt. Über die Ausbeuten vgl. Original. — Bei Verss. mit den NH_3 -Salzen der dl-Leucinsäure und der l-Leucinsäure kamen Vff. zu einer Substanz, deren Krystallform u. Löslichkeitsverhältnisse sehr an Leucinuraminsäure erinnerte. Aus dem mitgeteilten darf es als wahrscheinlich angenommen werden, daß allgemein in der Natur vorkommende α -Aminosäuren im tierischen Organismus aus den Ammoniumsalzen der entsprechenden α -Ketosäuren synthetisch gebildet werden. (Biochem. Ztschr. 38. 393—406. 10/2. 1912. [19/12. 1911.] Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.)

RONA.

Kura Kondo, *Über synthetische Aminosäurebildung in der Leber*. 3. Mitteilung. *Die Bildung körperfremder Aminosäuren*. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß bei

künstlicher Durchblutung der Leber des Hundes unter Zusatz von α -Ketobuttersäure, α -Amino-n-buttersäure gebildet wird, bei der künstlichen Durchströmung α -Keto-n-capronsäure α -Amino-n-capronsäure. — Die α -Ketobuttersäure wurde durch Kochen von Methyloxalessigester mit 10%ig. H_2SO_4 erhalten. Kp_{15} bei 68—75°. — Die α -Keto-n-capronsäure wurde in folgender Weise dargestellt. 4,6 g Na werden in 100 ccm A. gel. und zu der Lsg. 37,2 g n-Butylacetessigester gegeben, ein lebhafter Strom von trockenem Äthylnitritdampf eingeleitet (bei 30—40°), der A. im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in W. gel. mit H_2SO_4 angesäuert, ausgeäthert, nach Verjagen des Ä. im Vakuum fraktioniert. Kp_{12} des α -Oximinocapronesters 151—152°. Je 19 g davon in je 40 ccm 85%ig. Ameisensäure gel. mit 20 g Nitrosylschwefelsäure behandelt (BOUYEAULT u. LOCQUIN, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 1142; C. 1904. II. 1700), die ganze Menge in 600 ccm Eiswasser gegossen, die äth. Schicht abgegossen, der Ä. u. die Ameisensäure entfernt, der Rückstand in 150 ccm Ä. aufgenommen u. mit so viel Sodalsg. ausgeschüttelt, daß die wss. Schicht alkal. reagiert. Die äth. Schicht wird fraktioniert. Dabei geht der α -Ketocapronester (20 g) bei 88—89° über, während oberhalb 120° fast reines Oxim abdestilliert (12,5 g). Das Semicarbazon des Esters krystallisiert aus Methylalkohol in glänzenden Prismen vom F. 149°. Der Ester wurde in 400 ccm 4%ig. KOH gel., 24 Stdn. stehen gelassen, mit H_2SO_4 angesäuert, die α -Ketocapronsäure mit Ä. extrahiert und zusammen mit den sauren Spaltungsprodd. des Oximinocapronesters weiter verarbeitet. Die beim Ausschütteln mit Soda erhaltene wss. alkal. Lsg. wurde angesäuert, ausgeäthert, der äth. Rückstand im Vakuum fraktioniert. Kp_{14} 93°, Ausbeute 18 g. — Isoliert wurde die α -Amino-n-buttersäure als Naphthalinsulfoverb. Aus h. W. Blättchen. Die alkoh. Lsg. dreht nach links. F. 103°. Zus. $C_{14}H_{15}NSO_4$. (Die aus dl- α -Amino-n-buttersäure und β -Naphthalinsulfochlorid hergestellte Substanz sintert bei 145° u. schm. 148°.) — Die bei der Durchströmung mit α -Ketocapronsäure gebildete α -Amino-n-capronsäure wurde in die Uraminosäure übergeführt. Aus h. W. Prismen; sintert bei 172°, schm. 176° unter Gasentw. Zus. $C_7H_{14}N_2O_3$. (Der F. der dl-Uraminocapronsäure liegt bei 165°.) — Auf Grund dieser Verss., wie aus den Verss. von EMBDEN u. SCHMITZ (s. vorsteh. Ref.) darf geschlossen werden, daß der Leber des Hundes ganz allgemein die Fähigkeit zukommt, aus α -Ketosäuren und NH_3 optisch aktive Aminosäuren zu bilden. Die im Tierkörper synthetisch gebildeten Aminosäuren werden nach den Verss. voraussichtlich allgemein die Antipoden der bei der Spaltung racemischer Aminosäuren durch tierische Organismen zurückbleibenden optischen Komponenten sein. (Biochem. Ztschr. 38. 407—13. 10/2. 1912. [19/12. 1911.] Frankfurt a. M. Städt. chem. physiol. Inst.) RONA.

Hanni Fellner, Über synthetische Bildung von Aminosäuren in der Leber. 4. Mitteilung. Bildung von Alanin aus Glykogen. Vf. ist es gelungen, bei der künstlichen Durchströmung der abnorm glykogenhaltigen Leber von Hunden (wobei eine reichliche B. von Milchsäure beobachtet wird) Alanin zu erhalten, während dieser Nachweis bei entsprechenden Verss. an der glykogenarmen oder glykogenfreien Leber nicht möglich war. Dem Durchblutungsblut wurden in fast allen Verss. 2 g NH_4Cl in isotonischer Lsg. hinzugefügt. Isoliert wurde das Alanin als Naphthalinsulfoverb. (0,2 g). Sie drehte in alkoh. Lsg. nach links. — In einem Vers. an der glykogenarmen Leber, bei welchem dem Durchblutungsblut milchsaures Ammonium hinzugefügt wurde, konnte der Nachweis der Alaninbildung geführt werden. — Sehr wahrscheinlich tritt bei allen Verss. als intermediäres Prod. bei der Amidierung Brenztraubensäure auf. — Durch die vorliegenden Verss. ist zum ersten Male der exakte Nachweis geführt, daß Kohlenhydrat im intermediären Stoffwechsel des Säugetieres unter Aufnahme von N in eine Aminosäure über-

gehen kann. (Biochem. Ztschr. **38**. 414—20. 10/2. 1912. [19/12. 1911.] Frankfurt a. M. Städt. chem.-phys. Inst.) RONA.

Osw. Polimanti, *Über den Fettgehalt der Leber einiger Selachier während der Zeit der Schwangerschaft. Vorläufige Mitteilung.* Die Unterss. zeigen, daß während der Schwangerschaft, wie auch kurze Zeit nachher, bei den Selachiern eine Überladung der Leber mit Fett zu konstatieren ist. (Biochem. Ztschr. **38**. 497—500. 10/2. 1912. [20/12. 1911.] Neapel. Physiolog. Abt. d. zoolog. Station.) RONA.

Raffaele Paladino, *Ob und wie die Bestandteile der Gehirns substanz sich bei normalen und Hungertieren verändern.* Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daß der Wassergehalt des Gehirns bei Hungertieren steigt. Parallel mit dem Steigen des Wassergehaltes vermindert sich der Ätherextrakt. Die Menge der anderen festen Gehirns substenzen ist beim normalen u. beim Hungertier ungefähr dieselbe. (Biochem. Ztschr. **38**. 443—47. 10/2. 1912. [22/12. 1911.] Neapel. Chem.-physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

A. V. Hill, *Der gesamte Energieaustausch intakter kaltblütiger Tiere.* Mit dem kürzlich beschriebenen Differentialmikrokalorimeter (vgl. S. 39C) wurde die Wärme produktion von Fröschen, Molchen, Würmern und Schlangen gemessen. Näheres siehe Original. (Journ. of Physiol. **43**. 379—94. 22/12. 1911. Cambridge Physiol. Labor.) GUGGENHEIM.

Carl Neuberg, *Über die Herkunft der optisch-aktiven Valeriansäure bei der Eiweißfäulnis.* Vf. hat gemeinsam mit E. Rosenberg gezeigt, daß unter den flüchtigen, bei der Eiweißfäulnis gebildeten Fettsäuren d-Valeriansäure und d-Caprönsäure auftreten (Biochem. Ztschr. **7**. 178; C. **1908**. I. 514). Die d-Caprönsäure entsteht durch einfache desaminierende Reduktion aus dem d-Isoleucin. Um zu entscheiden, ob die d-Valeriansäure aus Isovalin oder aus Isoleucin entsteht, wurden Fäulnisverss. mit reinem, synthetisch aus sek. Butylmalönsäure dargestelltem d-Isoleucin vorgenommen. Aus diesen ergibt sich mit Sicherheit, daß natürliches Isoleucin durch Fäulnis optisch-aktive Caprönsäure und optisch-aktive Valeriansäure liefern kann. Dabei überwiegt deutlich die Kohlenstoffkettenverkürzung (zur d-Valeriansäure) den Vorgang der desaminierenden Hydrierung (B. von d-Caprönsäure). Aus den angewandten 26,2 g Isoleucin wurden 7,74 g flüchtige SS. geliefert. Das mangelnde Drehungsvermögen als charakteristisches Merkmal aller bekannten Eiweißfäulnisprodd. hinzustellen (ACKERMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 501; C. **1909**. II. 727) ist nicht angängig. (Biochem. Ztschr. **37**. 501—6. 6/12. 1911. Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Inst. d. landwirtsch. Hochschule.) RONA.

Carl Neuberg, *Wird d-Ornithin bei der Fäulnis racemisiert?* Da nach ACKERMANN bei der Fäulnis von rechtsdrehendem Arginin optisch-inaktives Ornithin auftritt, prüfte Vf., ob etwa fertiges d-Ornithin bei der Fäulnis racemisiert werde. Der Vers. wurde mit d-Ornithindichlorid in der üblichen Weise ausgeführt, jedoch die Wiedergewinnung des Ornithins in besonders vorsichtiger Weise vorgenommen (vgl. Original). Es ergibt sich, daß, falls man alle Einengungen bei niedriger Temp. vornimmt u. jede Behandlung mit Baryt vermeidet, keine B. racemischen Ornithins aus der aktiven Form stattfindet. Bei der Versuchsanordnung von ACKERMANN wird man wohl an eine künstliche Racemisierung des Ornithins denken müssen. (Biochem. Ztschr. **37**. 507—9. 6/12. 1911. Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Inst. d. landwirtsch. Hochschule.) RONA.

Gustav Fingerling, *Die Bildung von organischen Phosphorverbindungen aus anorganischen Phosphaten*. Die Verss. des Vfs. zeigen, daß der tierische Organismus befähigt ist, nicht nur aus abgebauten organischen Phosphorverb. synthetisch Lecithin- und Nucleinsubstanzen zu bilden, sondern auch aus anorganischen Phosphaten. Dieser Aufbau erfolgt offenbar ebenso leicht und vollkommen, wenn dem tierischen Organismus die zur Deckung des Phosphorbedarfs nötige Phosphorsäure lediglich in Form von anorganischen Phosphaten zur Verfügung steht, als wenn organische Phosphorverb. geboten werden. (Biochem. Ztschr. 38. 448—67. 10/2. 1912. [23/12. 1911.] Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) RONA.

S. Ogawa, *Beiträge zur Gefäßwirkung des Adrenalins*. Durchspülungen von Nieren-, Darmschlingen- u. Hautmuskelgefäßen mit adrenalinhaltiger RINGERScher Lsg. ergaben in der Ausflußgröße ein Maß für die *Wrkg. des Adrenalins* (Verengerung, bezw. Erweiterung) in den verschiedenen Gefäßgebieten. Die verwendeten Stammlsgg. (0,01 g l-Suprarenin + 1,25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl + 125 ccm NaCl-Lsg., 0,01 g d,l-Suprarenin + 1,25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl + 25 ccm 0,9%ig. HCl), wurden erst vor Gebrauch mit RINGERScher Fl. geeignet verdünnt, denn Adrenalin wird in einer Verdünnung von 1:10 Millionen und unter O-Druck schon innerhalb der ersten Stunden, in der Konzentration 1:1 Million innerhalb weniger Stunden unwirksam. l- u. d,l-Adrenalin wirken in einer den Schwellenwert (1:1 Million am Darm, 1:10 Millionen an der Niere) übersteigenden Konzentration immer gefäßverengend. Am empfindlichsten sind die Froschgefäße (Schwellenwert 1:50 Millionen). An den untersuchten Säugetierorganen (Katze, Hund, Kaninchen) ist die Gefäßverengerung am Darm und an der Niere stark ausgesprochen, deutlich unempfindlicher sind die Hautmuskelgefäße des Kaninchens. Nach der Verengerung lassen sich an allen untersuchten Gefäßwänden auch erweiternde Wrkkg. des Adrenalins nachweisen. Diese treten bei nicht zu konzentrierten Lsgg. nach längerer Einwirkung des Adrenalinreizes als sekundäre Wrkg. ein oder als Nachwirkung, oder aber sie kommen — an den Darmgefäßen — nach den stärksten Verdünnungen zu Stande, die überhaupt noch wirksam sind.

Alle Beobachtungen werden durch die Annahme verständlich, daß das Adrenalin gleichzeitig die rezeptiven Substanzen der Vasokonstriktoren und der Vasodilatoren in Erregungszustand versetzt. Bei hoher Konzentration des Adrenalins überwiegt immer die Erregung der verengenden Apparate. Bei Anwendung bestimmter Konzentrationen dagegen gewinnt die Erregung der Dilatoren nach länger dauernder Einwirkung des Reizes die Oberhand und führt zur Erweiterung. Die Vasodilatoren der Darmgefäße scheinen auf sehr große Verdünnungen von Adrenalin leichter anzusprechen als die Endapparate der Verengerer, so daß es zu einer primären Erweiterung kommt, die den blutdrucksenkenden Einfluß kleiner Adrenalinalgaben und die paradoxe Wrkg. des Adrenalins nach Lähmung der Verengerer zu erklären vermag. Die Wrkg. des d-Adrenalins ist auch bei der Durchströmung isolierter Organe bedeutend schwächer als die des l-Adrenalins, unterscheidet sich aber nicht prinzipiell von der letzteren. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 67. 89—110. 9/2. Heidelberg. Pharmak. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Julius Grode, *Über die Wirkung längerer Cocaindarreichung bei Tieren*. Die Zusammenstellung einer größeren Zahl klinischer Fälle von *Cocainismus* berechnigte zu dem Schlusse, daß der Mensch sich an Cocain zu gewöhnen vermag. Im Gegensatz zu diesem Verhalten am Menschen ließ sich durch die vorliegenden Unters. feststellen, daß die zu den Gewöhnungsversuchen benutzten Tierarten — Meerschweinchen, Kaninchen, Katze, Hund — sich nicht an Cocain gewöhnen. Bei Meerschweinchen, Katze und Hund trat eine ausgesprochene und erhebliche

Steigerung der Cocainempfindlichkeit ein. Ob diese gesteigerte Cocaindarreichung auf eine Änderung der Reizbarkeit des Nevengewebes oder auf einer einfachen Kumulation beruht ließ sich nicht sicher entscheiden. — Die Injektionen wurden subcutan oder intravenös ausgeführt, und zwar entweder täglich oder — zur Ausschaltung kumulativer Wrkgg. — mit einem Intervall von 1—2 Tagen. Die bei subcutaner Applikation festgestellten toxischen Dosen begannen beim Meerschweinchen bei 20—25 mg pro kg, bei den individuell schwankenden Kaninchen bei 45—73 mg, bei der Katze bei 16—20 mg, beim Hund bei 10—17 mg. Sicher letal waren beim Meerschweinchen 60 mg, beim Kaninchen 100 mg, bei der Katze 30 mg, beim Hund 1 mg pro kg. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 67. 172—90. 9/2. Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

H. Thoms und F. Thümen, *Über die physiologische Wirkung der vier isomeren Piperonylacrylsäurebutylamide*. Bei der vergleichenden Prüfung der physiologischen Wrkg. des auf synthetischem Wege gewonnenen Piperonylacrylsäureisobutylamids des natürlichen, sowie der drei isomeren Butylamide (ausgeführt von R. KOBERT und von E. ROST) ergab sich, daß die Grundwirkung aller dieser Substanzen die narkotische ist; sie dürfte eine Wrkg. des unzersetzten Moleküls. Das synthetische Prod. wirkt dem natürlichen im wesentlichen gleich; auch die übrigen isomeren Butylamide zeigen eine mit diesem gleiche Wrkg. (Biochem. Ztschr. 38. 492—96. 10/2. 1912. [29/12. 1911.] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.)

RONA.

Kohshi Ohta, *Über das Verhalten der d- α -Glucuheptonsäure im Organismus des Kaninchens, Hundes und Menschen*. Es hat sich bei den Verss. kein Anhaltspunkt dafür ergeben, daß bei Einfuhr von Glucoheptonsäure per os neue Umwandlungsprodd. aus dem Glucoheptonsäurelacton entstehen. Bei der Beurteilung der Menge des wieder ausgeschiedenen Glucoheptonsäurelactons aus dem polarimetrischen Verhalten des nativen Urins muß beachtet werden, daß verabfolgtes Glucoheptonsäurelacton nicht als solches, sondern in Form seiner Alkalisalze ausgeschieden wird. Der geringe Grad der spez. Drehung (für das Na-Salz $[\alpha]_D = +7,2^\circ$), wie die Umkehrung der Drehungsrichtung haben bisher wohl zu einer falschen Beurteilung der wirklich ausgeschiedenen Quantitäten geführt. Kocht man hingegen den Harn mit HCl u. läßt 24 Stdn. stehen, so erhält man die Drehung des Glucoheptonsäurelactons $[\alpha]_D = -52,2^\circ$ bis $-52,6^\circ$. — Zur Isolierung der Glucoheptonsäure aus Kaninchenharn wurde der Harn mit Essigsäure neutralisiert, mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat mit Bleiessig und NH_3 versetzt, der Nd. mit W. gewaschen, mit H_2S zerlegt, die Fl. heiß abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbade zum Sirup eingeengt, absol. A. hinzugefügt, vom Nd. abfiltriert, dieser wieder in W. gel. mit absolutem A. gefällt; die alkoh. Filtrate vereinigt, zum Sirup eingeengt, die ausgeschiedenen Krystalle in W. gel. mit Tierkohle entfärbt. Ausbeute nach Zufuhr von 20 g Glucoheptonsäurelacton rund 2 g. F. gegen 152° ; die wss. Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg., dagegen wird alkal. Silbernitratlsg. durch Bleiessig auf Zusatz von NH_3 gefällt. Außer durch Isolierung in Substanz läßt sich Glucoheptonsäure im Urin auch in Form ihres Phenylhydrazids charakterisieren. Die bisherigen Angaben über die Unschädlichkeit des Mittels u. seine teilweise Zerstörung im Organismus kann Vf. bestätigen, dagegen kann nach den vorliegenden Befunden die Ausscheidung unverwerteter Substanz erheblich größer sein, als bisher angenommen worden ist. (Biochem. Ztschr. 38. 421—33. 10/2. 1912. [20/12. 1911.] Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Inst. der Landwirtsch. Hochschule.)

RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Karczag, *Über die Gärung der verschiedenen Weinsäuren*. Die Versuche zeigen, daß die d-Weinsäure bei ihrer Vergärung mit Hefe besonders im Anfange eine relativ viel kräftigere CO_2 -Entw. zeigt als die l-Weinsäure. Auch wurde in den meisten Verss. gefunden, daß die d-l-Weinsäure in der gleichen Zeit weniger CO_2 abspaltet als die d-Weinsäure und mehr CO_2 als die l-Weinsäure allein. Die Mesoweinsäure oder i-Weinsäure zeigt im großen u. ganzen das gleiche Verhalten bei der Gärung wie die d-Weinsäure. Bei den Verss. kamen zur Verwendung 1,5^o/_{ig}. Lsgg. der freien SS. und die Heferassen *D* u. *K*, ferner auch die K-Salze der Säuren und Hefanol. (Biochem. Ztschr. 38. 516—18. 10/2. [1/1.] Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Inst. d. Landwirtsch. Hochschule.) RONA.

Georg Albert Ritter, *Das Trocknen der Erden*. Unterschiede, bezgl. des physiologischen Verhaltens sind zwischen trockenen und feuchten Proben je ein u. derselben Erden allgemein zu beobachten, und zwar derart, daß die getrockneten Böden rascher und meist intensiver die Gärung erregen. Ebenso wie das Verf. der Titration der gebildeten Säuremenge, ist auch die Gewichtsmethode, die auf dem durch Gärung bedingten CO_2 -Verlust basiert, brauchbar zum Nachweise der Gesetzmäßigkeiten. Chemisch scheinen sich die Verschiedenheiten in jeder Nachweismethode zu zeigen. — Die graduellen Unterschiede im physiologischen Verhalten einmal der feuchten, dann der trockenen Proben der gleichen Erden, treten meist schon zu Beginn der Gärungen zutage. Später verweisen sie sich oft mehr und mehr, doch arbeitet auch zu Beginn des Säurerückganges die getrocknete Erde meist stets wieder intensiver, als die zugehörige feuchte Probe. Die Zeit, wann das Maximum der Säurebildung erreicht wird, ist verschieden für die verschiedenen einzelnen Erdarten; für Wassergehalt ein und derselben Erde gilt dabei, daß die trockenen Böden nie hinter den feuchten zurückstehen; auch bzgl. des zeitlichen Beginnes des Säureabbanes haben die trockenen Erden den Vorzug. Absol. betrachtet sind die Säuremaxima verschieden für die verschiedenen Bodenarten, wie für den Wassergehalt auch der nämlichen Erde. Eine deutliche Ausnahme bildet der feuchte Lettenboden. Zum Teil beruhen natürlich Unterschiede im Säureminimum der einzelnen Erdarten auf dem ungleichen natürlichen CaCO_3 -Gehalt, der die Neutralisation bei der Titration beeinflusst, aber außerdem spielt das biologische Moment (Keimzahl, Virulenz der Keime), eine große Rolle.

Die Größe des Unterschiedes im physiologischen Verhalten zwischen getrockneten und feuchten Proben der gleichen Erde ist von dem jeweiligen Grade der Tätigkeit einer Erde direkt abhängig und eine „Funktion“ der letzteren: Mit dem Grade der Intensität der Tätigkeit einer Erde im gegebenen Augenblicke geht im gleichen Sinne Hand in Hand die Größe des Unterschiedes im physiologischen Verhalten zwischen trockenen und frischen Proben. Verläuft eine Gärung, ein physiologischer Vorgang, dank irgendwelcher Verhältnisse im allgemeinen besonders rasch, so ist auch der Unterschied im Verhalten zwischen trockenen und feuchten Proben größer, indem erstere dann einfach relativ mehr begünstigt werden, als die Frischerden zu gleicher Zeit und unter sonst gleichen Bedingungen. Das wirksame Agens, das die Unterschiedlichkeit zwischen feuchter u. trockener Erde zur Folge hat, ist filtrierbar. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 33. 116—43. 17/2. Bremen.) PROSKAUER.

Hans von Caron, *Untersuchungen über die Physiologie denitrifizierender Bakterien*. Bezüglich des Nitratrückganges im Boden bei Mischkulturen kam Vf. zu

folgenden Resultaten: Dextrose ist zur Nitratreduktion im Boden eine sehr geeignete C-Quelle; die Bakterien verwenden für eine gleiche Leistung hinsichtlich der Nitratumsetzung nicht immer die gleiche Menge an Energiematerial, u. gehen damit um so verschwenderischer um, je mehr ihnen davon zur Verfügung steht. Frisches Stroh ist ebenfalls eine brauchbare C-Quelle, wenn auch nicht in dem Maße wie Dextrose. In Verrottung begriffenes Stroh oder Kompoststroh büßt an wirksamen Bestandteilen für die nitratzersetzenden Organismen mit dem Fortschreiten des Verrottungsprozesses mehr u. mehr ein. Auch Cellulose kann Mischkulturen als Energiequelle dienen.

Was den Einfluß des Luft-O auf die Denitrifikation anlangt, so beweisen die Wasserstoffdurchleitungsverss., daß der Eintritt eines erheblichen N-Verlustes auf denitrifizierende Bakterien im Boden zurückzuführen ist; der H spielt bei diesen Verss. die gleiche Rolle wie zu hohe Feuchtigkeit im Boden, woraus man schließen kann, daß jede Art eines Luftabschlusses Denitrifikation hervorrufen kann. Die verschiedensten denitrifizierenden Organismen scheinen sich hinsichtlich der Wrkg. des O-Abschlusses gleich zu verhalten, da außer bei Mischkulturen auch bei Reinkulturen der stärksten Denitrifikatoren (*B. pyocyaneus* und *fluorescens*) in Erde erhebliche N-Verluste eintreten. Gleichzeitig mit der Zunahme des Luftzutrittes findet auch ein Wachsen der Eiweißbildung statt, die eine Steigerung des Verbrauches an Energiematerial hervorruft.

Die drei untersuchten Bakterien (*B. Hartlebi*, *pyocyaneus* u. *fluorescens*) vergären nicht immer bei wechselnden Nitratmengen die einer bestimmten einheitlichen C-Menge entsprechende Nitratmenge. Das optimale Verhältnis zwischen C- und N-Quelle (Dextrose und Nitrat) liegt scheinbar für *B. pyocyaneus* und *fluorescens* bei 1% Dextrose u. 1,6% KNO_3 . Die Reduktionsintensität ist bedingt durch das Verhältnis des Nitratvorrats zur C-Quelle. Bei Zuckerkonzentrationen, die über 1—2% liegen, tritt eine Depression der Nitrifikation ein, da infolge von Säurebildung (Fettsäuren) eine Hemmung der Lebenstätigkeit der 3 Bakterien hervorgerufen wird, die stärker ist, als die durch *B. von Alkalicarbonat*. Calciumcitrat erwies sich, bezüglich der Einw. auf die Nitratumsetzung, ebenso brauchbar als Energiequelle wie Dextrose; das Natriumcitrat steht hierin dem Calciumsalz nach. A. kann als vorzügliche Energiequelle angesehen werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 33. 62—116. 17/2. Eldingen bei Celle. Landw.-bakteriol. Inst. d. Univ. Göttingen.)

PROSKAUER.

Donato Ottolenghi, *Über die Kapsel des Milzbrandbacillus*. Vf. hatte in einer anderen Arbeit nachgewiesen, daß die Kapsel des Milzbrandbacillus eine besondere, ziemlich komplexe Struktur hat, welche sehr leicht durch die Frischfärbung mit Safranin nachgewiesen werden kann, und daß die B. der Kapsel in den Kulturen auf Serum mit der Ggw. besonderer Kohlenhydrate zusammenhängt (R. Accadem. dei fisiocritici Siena 1911. 24/6.). Das Glykogen, die Maltose und Glykose erwiesen sich bei den weiteren Unterss. als diejenigen Substanzen, die am meisten geeignet waren, um in erschöpften Seris die zur B. der Kapsel nötigen Verhältnisse wieder herzustellen. Deshalb wurden noch Monosen, Biosen, Triosen, Polyosen, Glykoside, mehrwertige Alkohole auf die in Rede stehende Fähigkeit hin untersucht. Die Resultate dieser Unterss. bestätigen die Bedeutung einiger Zuckerarten für die Kapselbildung und legen die Annahme nahe, daß diese direkt auf Kosten der Zuckerarten erfolge, aber keine Schutzreaktion des Bacillus gegen die SS. darstelle, welche es bei der Zers. der Kohlenhydrate erzeugt. Man muß annehmen, daß das Aufhören der Kapselbildung, das man auch in den Seris beobachtet, denen besondere Zuckerarten zugesetzt wurden, wenigstens zum Teil auf hemmende Stoffe zurückzuführen sei, die während der Entw. des Milzbrandbacillus in den

Seris entstehen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 12. 386 bis 400. 19/2. 1912. [24/11. 1911.] Siena. Inst. f. Hyg. d. Univ.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hüne, *Beitrag zur Hygiene der Wandanstriche*. (Vgl. auch JAKOBITZ, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 37, 70; C. 1901. II. 49; HUBS, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 56. 329; C. 1907. II. 829; L. RABINOWITSCH, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 40. 529; C. 1903. I. 51; RAPP, Arch. f. Hyg. 47. 291; C. 1903. II. 594; SALTIKOW, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 62. 453; WEISS, Desinfektion 2. 279; C. 1909. II. 1147.) Die in der Literatur gemachten Angaben über die desinfizierende Kraft von Wandanstrichen schwanken außerordentlich. Bei Tuberkelbacillen, an deren Abtötung bei desinfizierenden Anstrichen immer zuerst gedacht wird, besonders aber bei sporenhaltigen Bacillen ist die keimtötende Kraft eine so geringe daß sie so gut wie gar nicht in Betracht kommt und viel zweckmäßiger durch erhöhte Sauberkeit ersetzt wird. Berücksichtigt man bei den Verss. außer den durch infizierte Spritzer auf die Wände gebrachten Infektionserregern auch eingetrocknete mit Staub auf die Wand gekommene, so ist selbst nach Wochen kaum eine Abschwächung, geschweige denn ein Abtöten dieser Keime zu beobachten. Die zur Desinfektionswrkg. in Anstrichen zur Verfügung stehende Substanzmenge ist eine sehr geringe; die chem. Vorgänge, durch welche die desinfizierenden Subst. gebildet werden, hängen von zahlreichen Umständen ab, wie Zus. des Anstriches in bezug auf Mengenverhältnis der einzelnen Materialien, Temp. (absolute u. wechselnde) Feuchtigkeit u. a. m.

Von allen geprüften Farben besitzt das *Vitralin* die ausgesprochenste keimtötende Wrkg. (vgl. auch XYLANDER, Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 29. 319; C. 1909. I. 100). Jedoch ist auch diese so gering und nimmt es so rasch ab, daß sie für praktische Zwecke nicht in Frage kommt. Weit sicherer als die Desinfektionskraft der Anstriche selbst wirken mechanische Beseitigung der Krankheitserreger durch die sog. Reinigung oder ihre Abtötung durch flüssige oder gasförmige Desinfektionsmittel. Hierfür eignen sich aber eine ganze Anzahl von Farben, wie Wasser-, Leim-, Gummi- und Caseinfarben, nicht; Ölfarben halten k. W. kurze Zeit aus, leiden bei h. W. rasch. Das gleiche gilt von den flüssigen Desinfektionsmitteln, wie Formalin, HgCl_2 -Lsg.; Spiritus, Seifen u. Soda greifen Ölfarben, besonders wenn sie h. angewandt werden, rasch an. Lacke vertragen nur einzelne Desinfektionsmittel. Am geeignetsten für Reinigung und Desinfektion sind gute Emaillefarben, am besten das *Vitralin*. Weißes *Vitralin* wird von HgCl_2 -Lsg. etwas mißfarben, kaum merkbar in einer Konzentration von 1:2000 u. bei schwächeren Lsgg. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 69. 243—66. 12/9. 1911. Stettin. Bakter. Abtlg. d. hyg.-chem. Untersuchungsstelle Sanitätsamt des II. Armeekorps.) PROSKAUER.

J. Thöni und A. C. Thaysen, *Das Verhalten verschiedener Saprolofabrikate als Desinfektionsmittel*. Es wurden Abortsaprol, Saprolo für Epidemien, Pissoirsaprol A, Pissoirsaprol hell u. Formsaprol auf ihre desinfizierende Wrkg. geprüft und festgestellt, ob die von der Fabrik über anzuwendende Mengenverhältnisse gemachten Angaben für eine sichere Keimvernichtung als zutreffend zu erachten sind. Die Prüfung des Desinfektionswertes erfolgte nach dem KOCH'schen Seidenfadenverfahren; als Versuchsorganismen dienten *Bacterium coli commune*, *Bacterium paratyphi B*, *Vibrio cholerae*, *Staphylococcus pyogenes aureus* und *Bacillus anthracis* (Sporen). Das Ergebnis der Verss., auf die im einzelnen nicht eingegangen werden kann, ist folgendes: Bei Abortsaprol soll im allgemeinen

die Menge von $\frac{1}{2}$ — $1\frac{0}{100}$ wirksam sein; nach den Verss. der Vf. genügt noch nicht eine $1\frac{0}{10}$ ig. Mischung davon, um, mit Ausnahme von *Vibrio cholerae*, die geprüften Organismen nach $1\frac{1}{2}$ -stdg. Einwirkungsdauer zu töten. Sowohl dem Abortsaprol wie dem Saprol für Epidemien kommt ein erheblicher Desinfektionswert bei der Grubendesinfektion zu, der sie zu dem genannten Zwecke dann geeignet erscheinen läßt, wenn ihre Konzentration $1\frac{1}{3}\frac{0}{10}$ beträgt. Es empfiehlt sich, beide Mittel in $2\frac{0}{10}$ ig. Mischung zu verwenden. Der Desinfektionswert der drei anderen Mittel ist als gering zu bezeichnen, da sie in $2\frac{0}{10}$ ig. Mischung die geprüften Organismen, mit Ausnahme von *Vibrio cholerae*, bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Einwirkungsdauer nicht abzutöten vermochten, und da selbst die $5\frac{0}{10}$ ig. Mischung nicht in allen Fällen zu einer sicheren Vernichtung der Testbakterien genügte. Da bei der Pissoidesinfektion die volle Wrkg. des Desinfiziens nur während sehr kurzer Zeit zur Geltung kommt, so erscheint es ausgeschlossen, daß Pissoidsaprol A und Pissoidsaprol hell ihren Zweck erfüllen können. Das Formsaprol besitzt eine noch schwächere Desinfektionskraft als die beiden Pissoidsaprole und kann den Anforderungen an ein Grubendesinfiziens nicht genügen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 22—37. Bern. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes.)

RÜHLE.

W. I. Baragiola, *Der Begriff Säuregrad in der Lebensmittelchemie, insbesondere bei Wein, Milch und Käse*. Vf. bespricht die hierhergehörigen Fragen unter eingehender Berücksichtigung der Literatur. Der Hauptinhalt der Ausführungen ist folgender: Der Säuregrad des Weines oder seine Wasserstoffionenkonzentration wird in Millimolen H im l ausgedrückt, der Säuregehalt oder die Gesamtsäure in cem n. Lsg. oder auch in g Weinsäure im Liter. Diese Unterscheidung hat einerseits eine grundsätzliche wissenschaftliche Bedeutung (vgl. PAUL und GÜNTHER, Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 23. 189; C. 1906. I. 96), ist aber andererseits auch praktisch sehr wichtig, denn der Säuregrad, nicht der Säuregehalt, ist das Maß für den sauren Geschmack eines Weines. Nach VAN DAM (Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 295; C. 1909. I. 865 und Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 26. 189; C. 1910. I. 852) ist derselbe Unterschied auch für Milch und Käse zu machen. (Vgl. auch Vf., Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 2. 321.) (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 13—22. Wädenswil. Chem. Abt. d. schweiz. Vers.-Anstalt.)

RÜHLE.

F. Schaffer und E. Philippe, *Über den Gehalt des Weines an Stickstoffverbindungen*. Vf. haben in einer größeren Anzahl von Weinen u. weinähnlichen Fll. (Kunstprodd.) neben der Best. des Gesamt-N auch einzelne N-Verbb. oder Gruppen solcher ermittelt und ihr Verhältnis zum Gesamt-N festgestellt. Der Gesamt-N wurde in 100—200 cem Wein nach KJELDAHL bestimmt (Zusatz von K_2SO_4 und $CuSO_4$). Zur Best. der nichtdialysierbaren N-Verbb. wurden wenigstens 100 cem Wein (vgl. SCHAFFER, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 2. 36; C. 1911. I. 1450) in ein etwa 30 cm langes Stück Pergamentschlauch von 5 cm Weite gegeben, dessen beide Enden nach oben gebogen wurden, und in fließendes W. gehängt; das Niveau des Weins im Schlauch wurde auf das des W. eingestellt. Die Dialyse wird am richtigsten unterbrochen, wenn der Wein nicht mehr sauer reagiert und keinen Zucker mehr enthält; es ist dies bei gewöhnlichen, nicht zuckerreichen Weinen in 2 Tagen der Fall. Die N-Best. nach KJELDAHL geschieht wie beim Gesamt-N. Zur Best. des NH_3 wurden 100 cem Wein mit frisch glühender MgO destilliert. Zur Best. der Amide wurden diese verseift, indem 100 cem Wein mit 5 cem konz. HCl $1\frac{1}{2}$ Sde. am Rückflußkühler gekocht wurden, u. dann das NH_3 mit MgO destilliert.

Best. der durch A. fällbaren N-Verbb. Es wurde beobachtet, daß im dialysierten

Weine nahezu sämtliche noch vorhandene N-Substanz mit A. fällbar ist, und daß im unveränderten Weine vielfach weniger N-Substanz ausgefällt wird als im dialysierten. Es müssen demnach im Weine Stoffe vorhanden sein, die der Abscheidung der mit A. fällbaren Stoffe hinderlich sind; hierbei scheint auch die S. in Betracht zu kommen. Vf. verfahren deshalb wie folgt: 200 ccm Wein werden mit n-Lauge neutralisiert, in einem Becherglase mit wenigstens dem doppelten Raumteile A. von 95 Raum-% versetzt, umgerührt und über Nacht der Ruhe überlassen. Nach dem Filtrieren (Filter von 9 cm Durchmesser) u. Auswaschen werden Filter und Nd. nach KJELDAHL verbrannt; für jede Best. ist ein Verbrauch von 0,3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure als von den verwendeten Materialien (Filter) herührend, in Abzug zu bringen.

Nach den Verss. der Vf. wird die Angabe anderer Autoren, daß Naturwein nicht unter 0,1 g Gesamt-N im Liter enthalte, bestätigt. Bei Naturweinen betr. der Gehalt an N in g im Liter in Form von:

11 Weine	{	Gesamt-N (N)	0,1450—0,3836
		nicht dialysierbaren Verb.	0,0280—0,0924
10 Weine	{	durch A. fällbaren Verb. (N_1)	0,0147—0,0350
		Amiden	0—0,0098
		Ammoniak	0,0042—0,0168

Das Verhältnis $\frac{N}{N_1}$ schwankte bei 24 Naturweinen zwischen 5,6 und 41,2 27 Kunstweinen, Tresterweinen und gallisierten Weinen zwischen 1,25 und 26,3. Der Gehalt an NH_3 - u. Amid-N schwankte sowohl bei Naturwein wie Kunstprodd. innerhalb relativ weiter Grenzen und ist Einflüssen zuzuschreiben, die sich beim fertigen Prod. meist der Beurteilung entziehen. Im allgemeinen ist der Quotient $\frac{N}{N_1}$ bei Naturweinen größer als bei Kunstprodd., wie Trockenbeerweinen u. Tresterweinen, indessen kamen auch Ausnahmen hiervon vor. In gallisierten Weinen war das Verhältnis $\frac{N}{N_1}$ nicht abweichend von dem der Naturweine. Es ist aber auch zu berücksichtigen, daß der N-Gehalt des Alkoholniederschlages oft so gering ist, daß die Fehlerquellen des Verf. für die gewöhnliche Praxis zu stark in Betracht fallen können. Durch Pasteurisieren scheint der Gehalt an durch A. fällbaren N-Verb. stark vermindert zu werden. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 1—11. Lab. d. schweiz. Gesundheitsamtes.) RÜHLE.

Lucius Sobel, *Die schweizerische Wein- und Moststatistik*. Tabellarische Zusammenstellung, nach Kantonen geordnet, der Gehaltszahlen der schweizerischen Weine aus den Jahren 1900—1910 und der Moste aus den Jahren 1907—1909. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 50. 77—84. 10/2. Basel. Chem. Unters.-Lab. Holbeinstr. 36.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

Casimir Funk, *Über die chemische Natur der Substanz, welche an Vögeln eine durch Fütterung mit geschältem Reis verursachte Polyneuritis heilt*. Ernährung mit geschältem Reis verursacht bei Menschen die Beri-Beri genannten nervösen Symptome, bei Vögeln Polyneuritis. In den Reisschalen ist nach verschiedenen Forschern (vgl. FRASER und STANTON, Arb. aus dem med. Untersuchungsinst. der vereinigten malaischen Staaten Nr. 12 (1911)] die Substanz enthalten, welche die krankhaften

Erscheinungen verhütet, bezw. sie beseitigt. Die Arbeit des Vf. beschäftigt sich mit der chemischen Charakterisierung dieser Substanz. Die einzelnen Etappen der Aufarbeitung wurden durch Heilverss. an polyneuritiskranken Tauben kontrolliert. 54 kg Reisschalen wurden in Portionen von $1\frac{1}{2}$ kg mit je 4 l 2—5% HCl enthaltenden A. unter Schütteln extrahiert, filtriert und ausgepreßt. Der bei 30° im Vakuum konz. Extrakt hinterließ für jede Portion 347 g einer fettähnlichen Substanz, die mit 1 l W. erhitzt und bei 38—40° filtriert, 2 Schichten bildete, wovon die wss. abgetrennt und mit Ä. völlig entfettet wurde. Die wss. Lsg. gab keine der bekannten Aminosäurenkk. (MILLONs Glyoxylsäure, Br-, Xantoprotein-, Diazo- und Diacetylrk.). Sie hatte in Dosen, welche ungefähr 20 g des Ausgangsmaterials entsprachen, einen kurativen Effekt. Aus den gesamten wss. Extrakten wurden in 17 l 5%ig. H₂SO₄-saurer Lsg. mit 5%ig. Phosphorwolframsäure 900 g Nd. erhalten. Das Filtrat enthielt nur Spuren von N und war unwirksam. Der Nd. wurde mit Ba(OH)₂ zersetzt, Ba- und H₂SO₄-frei gemacht, mit HCl neutralisiert u. im Vakuum zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde mit h., absolutem A. aufgenommen (21 g anorganische Chloride blieben ungelöst). Der Rückstand der alkoh. Lsg. war frei von Proteinen, P und Kohlenhydraten. Heileffekt, in Dosen entsprechend 40 g Reisschalen. In alkoh. Lsg. entstand mit HgCl₂ 50 g krystallinischer Nd., welcher aus h. W. 42 g eines nadelförmig krystallisierenden Prod. ergaben. Dieses war zum großen Teil Cholin-Hg-Verb. u. enthielt nur wenig einer aus W. mit Ba(OH)₂ + AgNO₃ fällbaren wirksamen Base, welche sich auch in der wss. u. in der alkoh. Mutterlauge der Hg-Verb. vorfand. Aus ersterer wurde sie nach Entfernung des Cholins mit PtCl₄ isoliert, aus letzterer nach Entfernung des Hg u. des Cl (mit Ag₂SO₄) mit Ba(OH)₂ + AgNO₃. Das Filtrat des Ba(OH)₂ + AgNO₃-Nd. war unwirksam. Die Base gibt ein in Nadeln krystallisierendes Nitrat, vom F. 233° u. der empirischen Formel C₁₇H₁₈O₄N(HNO₃). Unl. in W. u. A., wl. in h. W. Ein Pikrat konnte nicht erhalten werden. Arginin-, Histidin-, Carnosin-, Kreatinink. negativ. An Tauben war der Heileffekt des Nitrats in 3 Verss. positiv, in einem negativ. (Journ. of Physiol. 43. 395—400. 29/12. 1911. London. Lister Inst. of Preventive Medicine.)

GUGGENHEIM.

Oskar Gros, *Über Narkotica und Lokalanästhetica*. 3. Mitteilung. *Über die Beständigkeit der Basen der Lokalanästhetica in Lösungen*. Die vom Vf. früher (vgl. 2. Mitteilung: Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 63. 80; C. 1910. II. 904) festgestellte größere anästhesierende Wrkg. der Basen der Lokalanästhetica gegenüber deren Chloriden war von W. L. SYMES u. V. W. VELEY (Proc. of the Royal Soc. 83. Serie B. 413; C. 1911. II. 474) bestritten worden, einerseits, weil es diese Forscher für unbewiesen hielten, daß beim Versetzen eines Anästheticumchlorids mit der äquivalenten Menge NaOH das freie Anästheticum resultiert, andererseits, weil durch Verss. mit selbst hergestellter Base die vom Vf. gemachten Befunde nicht bestätigt werden konnten. Den 1. Punkt erhärtete Vf. durch eine Reihe von Überlegungen u. durch Messungen der OH-Ionenkonzentration. Ferner ergab sich, daß die abweichenden Resultate auf eine größere *Zersetzlichkeit der Cocainbase* gegenüber Cocainchlorid zurückzuführen sind. Zur Darst. einer $\frac{1}{300}$ -n. Cocainlsg. (0,1 g in 100 ccm 0,7%ig. NaCl-Lsg.) ist längeres Schütteln bei Zimmer-temp. nötig, während welcher Zeit die Cocainlsg. (vielleicht durch Autokatalyse ihrer OH-Ionen) zers. wird. Beschleunigt man die Lösungsgeschwindigkeit durch Erwärmen, so erfolgt ebenfalls eine Steigerung der Zersetzungsgeschwindigkeit. Verwendet man frische $\frac{1}{300}$ -n. Lsgg. (indem man bei der Base vom Ungelösten abfiltriert), so besitzt die Cocainbase trotz einer infolge der unvollständigen Lsg. etwas geringeren Konzentration eine energischere Wrkg. als das Chlorid. Der Froschischiadicus wird nach 30 Minuten statt 240 Minuten unerregbar. Daß die

widersprechenden Resultate von SYMES u. VELEY der starken Zersetzlichkeit der Cocainbasen zuzuschreiben sind, erhellt auch aus dem Umstand, daß die haltbaren Lokalanästhetica *Novocain* und *Alypin* auch nach Erwärmen und lange Zeit nach Herst. der Lsgg. den Unterschied zwischen Wirksamkeit der Base u. des Chlorids zeigen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 67. 126—31. 9/2. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Oskar Gros, *Über Narkotica und Lokalanästhetica*. 4. Mitteilung. *Über die Wirkung verschiedener Novocainsalze*. Die früher (vgl. 3. Mittlg., l. c.) an Chloriden und Bicarbonaten der Lokalanästhetica bewiesene Abhängigkeit der Wirksamkeit von dem Grade der hydrolytischen Spaltung ergab sich auch bei der Prüfung verschiedener *Novocainsalze*, des Borats, des Bicarbonats, des sekundären Phosphats, des Acetats und des Chlorids. Der in der angegebenen Reihenfolge abnehmenden hydrolytischen Dissoziation entspricht ein abnehmendes Anästhesierungsvermögen am Froschischiadicus. Beim Auswaschen des Anästheticums mit RINGERScher Lsg. zeigt sich in derselben Reihenfolge eine Abnahme der Wirkungs-dauer. Die Konzentration der freien Base u. damit die anästhesierende Wirkungsstärke u. Wirkungs-dauer läßt sich durch Zugabe des Na-Salzes der dem Anästheticum zugrunde liegenden S. noch weiterhin steigern. Nach diesen Ausführungen ergeben sich zur Herst. maximal wirksamer 2%,ig. Novocainlsgg. folgende Vorschriften: a) Natr. bicarb. 1,2, Novocain 2,0, Aq. dest. 100,0; b) Natr. phosphor. 3,5, Novocain 2,0, Aq. dest. 100,0. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 67. 132—36. 9/2. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Pharmazeutische Chemie.

S. Rabow, *Übersicht der im Laufe des Jahres 1911 bekannt gewordenen therapeutischen Neuheiten einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel*. (Vgl. Chem.-Ztg. 35. 162; 1911. I. 1001.) Nach einigen einleitenden Bemerkungen über das Kurpfuschertum und die zwischen den Apothekern und der chemischen Großindustrie ausgebrochene Feindschaft zählt Vf. zunächst die Mittel auf, welche im Laufe des letzten Jahres endgültig von der Bildfläche verschwunden sind u. bringt dann, wie im vorigen Jahre, eine nach der angeblichen Wrkg. angeordnete Übersicht der neuen Mittel, auf welche er eine Beschreibung derselben in alphabetischer Reihenfolge folgen läßt. Wiedergegeben werden hier nur die im C. noch nicht a. a. O. erwähnten Mittel. — *Allocain* ist ein Gemisch von Novocain und Alypin; wird in Verb. mit Suprarenin und Thymol zur Lokalanästhesie empfohlen. — *Arsen-Hämato-se* ist ein As, P u. Fe enthaltender Chinawein mit 0,005% As_2O_3 , 0,05% Chinaalkaloiden und 0,15% P in Form von glycerophosphorsaurem Fe. — *Arthigon* ist Gonokokken-Vaccine zur spezifischen Behandlung der Gonnorrhoe. — *Aurochin* ist der p-Aminobenzoessäurechinester. — *Barzarin* heißt ein aus Südamerika stammendes Spezifikum gegen Diabetes. — *Bilatin* ist der geschützte Name für ein aus entfetteter Trockenmilch u. Ovoleithin bestehendes geschmack-freies Nährpräparat. — *Borsain* ist ein Gemisch aus gleichen Teilen Phenol, Menthol u. Cocain. — *Carmol* besteht aus Karmelitergeist, Spiritus melissae comp. — *Chocolin* ist ein aus Kakao, Manna u. 0,5% Phenolphthalein bestehendes Abführmittel. — *Curbitin* besteht aus getrockneten, gepulverten Kürbiskernen. — *Cyclorenal* ist eine Kombination von Adrenalin, Perubalsam und Coryfin in Form von Salben und Suppositorien.

Dialon ist der geschützte Name für Diachylon-Wundpuder; enthält als wirk-same Bestandteile Bleipflaster u. Borsäure. — *Dioradin* ist ein neues Mittel gegen

Tuberkulose, das aus Jodpepton, Menthol und einer äth. Lsg. von Radium-Bariumchlorid besteht u. subcutan injiziert wird. — *Eleptin* ist eine Kombination von Brom, ZnO, Borax, Phenacetin, Sulfonal, NaCl etc. in Tablettenform. — *Eukadol* ist ein nicht unangenehm riechendes Teerpräparat, das sich zu etwa 50% in Olivenöl löst und in hohem Grade juckstillend wirkt. — *Eurespirin*-Tabletten enthalten angeblich *Lobelia inflata* und *Gentiana lutea*. — *Gadiol* ist aromatischer Lebertran. — *Glycerinan* ist eine Lsg. von 1 Tl. Epirenan in 750 Tln. W. und 250 Tln. Glycerin. — *Glucoheptonsäurelacton* vermehrt bei Diabetikern die Glucosurie nicht, sondern setzt sie herab. — *Grafolin* ist eine neue Salbengrundlage aus Alkoholen und Estern des Waxes und Wollfettes. — *Hellserin* ist ein neuer Name für *Sirupus guajacoli* comp. Hell. — *Hormonal* (*Peristaltikhormon*). Hormone sind Körper, welche von bestimmten Organen, bei ihrer Tätigkeit innerlich secretiert, zu anderen Organen befördert werden, um diese zur Arbeit anzuregen. Das Peristaltikhormon wird vom Magen und Duodenum produziert und ist in großer Menge in der Milz aufgespeichert. In die Blutbahn injiziert, verursacht es eine peristaltische Welle vom Duodenum bis zum Rectum.

Hypnoval ist Bromisovalerylamidchloral, ein neues Schlafmittel. — *Idin*, ein Mittel gegen Zahnschmerz, enthält A., Campher und Menthol. — *Menthasept*-Pastillen enthalten nach Angabe des Fabrikanten ein nach einem bestimmten Verf. bereitetes Paraformderivat in organischer Verb. mit Milchzucker. — *Myrmalyd* ist eine Verb. aus 7 Tln. Urotropin und 3 Tln. Natriumformiat in Tablettenform. — *Neusperin* ist eine neue Bezeichnung für Acetylsalicylsäure. — *Novarsan* heißt das von einer französischen Fabrik hergestellte, dem deutschen Salvarsan entsprechende Fabrikat. — *Onotoxin*, auch *Gonojodin* genannt, ist ein Antigonorhoikum von unbekannter Zus. — *Otosclerol*, eine gegen Ohrensausen angepriesene Spezialität, soll außer Brom und Phosphorsäure noch Cimifugin enthalten. — *Rheopurgin* ist ein Rhabarber und Phenolphthalein enthaltendes Abführmittel in Tablettenform. — *Ricilin* ist gereinigtes Ricinusöl mit likörartigem Geschmack. — *Sanofix* ist ein aus Menthol, Eucalyptol und Terpeneol bestehendes Keuchhustennittel, das in einem besonderen Inhalationsapp. vergast werden muß. — *Semori* heißt ein Anticoncipiens in Tablettenform, welches Weinsäure, NaHCO₃, Borsäure und Chinosol enthält. — *Soldona* ist ein Gemisch von Formalin, H₂O₂ und W., welches zur Milchkonservierung dienen soll, aber nach O. v. SOBBE ungeeignet ist. — *Sotopan* enthält angeblich Br, Ca und H₃PO₄ (Calciumglycerophosphat). — *Sudian* ist eine Mischung von 80% Kaliumseife, 17% Sapon und 3% gefälltem Schwefel. Soll zur Behandlung der Skrofulose und chirurgischen Tuberkulose dienen. — *Terminol* ist der geschützte Name für eine nach GRUNERTS Angaben hergestellte, 5% Cuprum citricum in feiner Verteilung enthaltende Salbe. — *Thioestrin* ist ein fl. Schwefelpräparat zur äußerlichen Behandlung rheumatischer und entzündlich-chronischer Gelenkleiden. — *Thymipin* ist ein neuer, geschützter Name für das bisherige „Thymi et Pinguiculae dialysata Golaz“. — *Tulisan* heißt eine gegen Asthma empfohlene, aus Perubalsam, Alypin, Eumydrin, Nebenniere und Glycerin bestehende Inhalationsflüssigkeit. — *Uzaron* ist ein noch nicht im Handel befindliches Uzarapräparat. — *Vaporole* ist Extractum Hypophysis ex infundibulo; gleicht dem Pituitrin und Pituglandol. (Chem.-Ztg. 36. 189—90. 17/2. 196—97. 20/2. 206—7. 22/2. 246—47. 5/3. 258—60. 7/3. Lausanne.) DÜSTERBEEN.

Ubaldo Corbelli, *Konservierung von Apomorphinchlorhydratlösungen für subcutane Injektionen mit unterphosphoriger Säure*. Der von GUARESCHI vorgeschriebene Zusatz von HCl (1 Tropfen von D. 1,124 für 20 ccm Lsg.) genügt nicht, um die Zers. von Apomorphinchlorhydratlgg. zu verhindern. Die smaragdgrüne Lsg. wird nach einiger Zeit violett, dann unter flockiger Ausscheidung schwarz. Eine ge-

nügende Konservierung wird jedoch erzielt, wenn die sterilisierte 1%ige Apomorphinchlorhydratlsg. mit ca. 1% unterphosphoriger S. angesäuert wird. Die farblosen oder höchstens schwachgrünlichen Lsgg. werden schwachviolett u. bleiben so während mehrerer Monate. Nach einem Jahr ist die Färbung gelblich, nie jedoch schwarz, stets durchsichtig und physiologisch unverändert wirksam. Die Acidität der Lsg. ist ungefähr dieselbe wie beim Ansäuern mit HCl (0,0007 NaOH pro ccm). Beim Kochen der Lsg. erfolgt eine geringe B. von PH_3 , welche aber nur qualitativ (mit AgNO_3 Krystall), nicht quantitativ feststellbar ist. Dieser Umstand ist aber ohne Bedeutung, da die äußerst geringen Mengen nicht in Betracht kommen. (Boll. Chim. Farm. 50. 871—73. 30/11. 1911. Rom. Sterilisationslab. der Poliklinik Umberto I.)

GUGGENHEIM.

Agrikulturrechemie.

A. Müntz und E. Lainé, *Die Wassermenge und die Häufigkeit der Bewässerung, je nach den physikalischen Eigenschaften des Bodens.* (Vgl. MÜNTZ u. FAURE, C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1435; C. 1909. II. 1074.) Vff. haben festgestellt, daß der physikalische Zustand des Bodens, welcher die Hauptrolle bei der Bewässerung spielt, die Art der Bewässerung noch stärker beeinflusst, als die Häufigkeit derselben. Am vorteilhaftesten ist es, jedesmal nicht mehr W. zufließen zu lassen, als eben notwendig ist, damit das W. die tiefsten Stellen des zu bewässernden Gebietes erreicht, u. die Bewässerung regelmäßig etwa alle 7—8 Tage zu wiederholen. In der Regel wird des Guten zu viel gethan. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 481—87. [19/2*].)

DÜSTERBEHN.

O. Aschan, *Über die Ausnützbarkeit des Kaligehaltes in den „Rapakivi“- und den Pegmatitgraniten.* (Vgl. Bidrag till künedom om Finlands natur och folk 72. Nr. 3. 19/12. 1910; ferner WITT u. JEBSEN, Norw. Patent 20306; Chem.-Ztg. Rep. 34. 569 [1910].) Säuren, wie H_2SO_4 oder HCl, sind auch bei höherer Temperatur zum Aufschließen von Orthoklas aus Rapakivi wenig geeignet, da sie nur einen kleinen Teil des Alkalis in l. Form bringen. Durch Kalk, in Ggw. von W., wird bei Zimmertemp. ein geringer Teil des Kalis freigemacht; die Menge desselben steigt mit der Temp. und dem Druck, jedoch ebenfalls, ohne daß eine vollständige Zerlegung erzielt wird. Dagegen gelang es nach der Methode von RHODIN (Journ. Soc. Chem. Ind. 20. 439; C. 1901. II. 242) schon nach 2-stünd. Erhitzen mehr als $\frac{1}{5}$ der gesamten Kalimenge durch Schmelzen mit Kalk u. Kochsalz in l. Form zu bringen. Durch geschmolzenes Calciumchlorid (2—3-fache Menge) gelingt es sogar in ca. $\frac{1}{2}$ Stde. den Kalifeldspat fast vollständig (94—100%) zu zerlegen. Endlich werden noch einige orientierende Verss. über die Einw. von Ackererde, bezw. Moorboden, auf Feldspatmehl mitgeteilt; Interessenten müssen bezüglich dieser auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 55—73. 30/1. 1912. [25/11. 1911.] Helsingfors. Chem. Lab. d. Univ.)

GROSCHUFF.

Eero Mäkinen, *Bestimmung der Alkalien in Silicaten durch Aufschließen mittels Chlorcalcium.* (Vgl. vorstehendes Referat, sowie SMITH, Amer. Journ. Science, SILLMAN vom 1/4. 1871; LIEBIGS Ann. 159. 82. [1871]; Journ. f. prakt. Ch. 60. 244. [1853].) 0,5 g fein gemahlene Silicatpulver mischt man mit 7 g (in manchen Fällen genügen auch 5 g) gepulvertes CaCl_2 , welches durch 2-maliges Ausfällen als CaCO_3 gereinigt und durch Schmelzen getrocknet worden war (5 g enthielten danach noch 0,0014 g Alkalichlorid), in einem Platintiegel, der zur Hälfte in eine mit passendem Loch versehene Asbestscheibe gestellt wird, so daß beim

Erhitzen nur die untere Hälfte des Tiegels von der Flamme berührt wird und die obere als Kühler wirken kann. Man erhitzt zunächst mit kleiner Flamme bis alles CaCl_2 geschmolzen, dann 25–30 Min. mit einem Teclubrenner (bei Anwendung des Gebläses wird Alkali verflüchtigt) zu voller Rotglut. Die anfangs klare Schmelze wird dabei infolge B. von CaO wieder undurchsichtig u. mehr oder weniger fest. Dann kühlt man plötzlich (damit der Schmelzkuchen sich leichter vom Tiegel ablöst) ab u. behandelt die Schmelze weiter wie bei der Methode von SMITH. Die (meist ein klein wenig höheren) Analysenresultate stimmen ausgezeichnet mit den nach dem Verf. von SMITH erhaltenen überein. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 74–78. 30/1. 1912. [25/11. 1911.] Helsingfors. Mineral-geol. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Max Geldmacher, *Betrachtungen über die Düngefähigkeit des kieselsauren Kaliums im Phonolith*. Die Unlöslichkeit des *Kaliumsili-cats* ist kein Argument gegen seinen Wert als Kalidüngemittel. Düngungsresultate mit Kalisilicat, bei welchen neben der guten Kaliwirkung noch eine besondere Kräftigung des Pflanzenbaues zu konstatieren war, sind vielleicht darauf zurückzuführen, daß neben dem Kali auch die Kieselsäure des Kalisili-cats Träger einer günstigen Einw. auf die Pflanzen ist. Da die SiO_2 in Form von Quarz, Sand etc. in W. fast absolut unl. ist, ist es wohl denkbar, daß eine Pflanze auf sandigem Boden sogar Kieselsäure-hunger hat. Aus Silicaten, und zwar aus denen des Kaliums und Natriums weit mehr als aus Tonerde- und Magnesiumsilicaten, gehen durch W., besonders kohlen-säurehaltiges, beträchtliche Mengen Kieselsäure in Lsg. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 292–93. 16/2. 1912. [27/12. 1911.]) HÖHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Rinne, *Natürliche Translationen an Steinsalzkrystallen*. 1–10 mm große Steinsalzkrystalle aus grauem Ton zwischen Steinsalzschiechten von Gräfontonna in Thüringen stellen nicht Würfel, sondern trikline, monokline, rhombische und trigonale Gebilde dar. Die Erscheinung wird auf Beeinflussung durch langsam wirkenden Druck zurückgeführt. Interessant ist, daß der Blätterbruch nach dem Hexaeder einheitlich durch jedes Individuum hindurchgeht, gleichgültig, welche Gestalt es zeigt. (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 259–62. 27/2. Leipzig.) ETZOLD.

M. Burkhardt, *Lösungserscheinungen am Anhydrit*. Studiert wurde die Wrkg. verschiedener Ätzmittel bei verschiedenen Temp. Zum Ätzen wurden frisch hergestellte, mit A. abgespülte Spaltpräparate verwendet. Als Lösungsmittel diente H_2SO_4 (D. 1,84), destilliertes W., HNO_3 (D. 1,4), HCl (D. 1,12), 20%ig. HF, käufliche Kalilauge und Kaliumcarbonatlsg. Die besten Resultate wurden bei gewöhnlicher Temp. erzielt. Ätzfiguren erschienen zuerst auf {100}, dann auf {001}, zuletzt auf {010}, wo sie im allgemeinen am deutlichsten waren. Die Einzelheiten über die mit den verschiedenen Lösungsmitteln auf den einzelnen Flächen erzielten Ätz- und Lichtfiguren sind im Original nachzulesen. Am stärksten wirkte H_2SO_4 ein, dann folgte HCl , dest. W., schließlich HNO_3 . Die unter gleichen Bedingungen in der Schwebe erhaltenen Lösungskörper werden eingehend beschrieben. Bei der Entstehung von Ätzgrübchen ist die Lösungsgeschwindigkeit ihrer Flächen größer, als die der geätzten Fläche, bei der von Ätzhügeln ist das Umgekehrte der Fall. Ätzhügel beobachtet man erfahrungsgemäß auf einer Fläche, die sich durch relativ große Lösungsgeschwindigkeit vor einer anderen mit Ätzgrübchen versehenen Fläche auszeichnet. (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 209–30. 27/2. Leipzig.) ETZOLD.

W. Manchot, *Über die chemische Konstitution der Titaneisenerze*. (Nach Verss. von **Fr. B. Heffner**.) (Vgl. **MANCHOT** und **RICHTER**, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 320. 488; **LIEBIG'S** Ann. **357**. 140; **C**. 1906. I. 816; 1908. I. 211.) Es werden Analysen von *Titaneisen* aus *Ekersund* (Norwegen) und *Ilmenit* aus dem Ural mitgeteilt. Da sich beim Erhitzen dieser Mineralien mit konz. Kalilauge, resp. HCl oder verd. H_2SO_4 keine Spur H entwickelt, ist alles Ti als TiO_2 vorhanden. Gegen konz. Schwefelsäure verhält sich Titaneisen wie eine *Mischung von Titansäure und Ferrosulfat*; es bildet sich eine dunkelblaue oder blauviolette Substanz, die mit konz. KOH keinen H entwickelt und daher eine *Ferroverb. der Titansäure* darstellen muß. (Ztschr. f. anorg. Ch. **74**. 79—85. 30/1. 1912. [21/11. 1911.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

T. H. Laby, *Über Uranpecherz, wahrscheinlich aus Neusüdwaless*. Das australische, wahrscheinlich aus dem Neuenglanddistrikt stammende Pecherz hatte folgende Zus., D. 7,65, seltene Erden fehlten, Bi, Cu und Pb (?) waren vielleicht als Sulfide, As_2O_3 und MgO spurenweise vorhanden.

UO_3	UO_2	PbO	Mn_2O_4	+ ZnO(?)	Fe_2O_3	CaO	Unl.	SiO_2	Bi_2O_3	CuO	H_2O (130°)
69,0	8,8	6,0	4,2		2,7	3,7	2,4	0,1	0,4	0,1	0,69.

(Journ. Roy. Soc. New South Wales **43**. 28—33; Ztschr. f. Krystallogr. **50**. 277. 27/2.] Ref. **BOWMAN**.) ETZOLD.

Clément Berger, *Die Silicoaluminat*. Ausgehend von dem *Permutit* (künstlicher Zeolith) und dessen Verwendbarkeit zur Enthärtung von W. (vgl. Chem. Ztschr. **9**. 133; **C**. 1910. II. 692, und **GANS**, Chem. Ind. **33**. 48; **C**. 1910. I. 966) weist Vf. darauf hin, daß neben den künstlichen Prodd. dieser Art die Silicoaluminat noch in 2 großen Gruppen natürlich vorkommen: als *Feldspate* und als *Zeolithe*; beide Gruppen unterscheiden sich voneinander nur dadurch, daß erstere anhydrische, letztere hydratische Verbb. sind. Die Formel, die **GANS** (l. c.) für den Permutit aufgestellt hat, und die sich von einer Dikieselsäure ableitet, genügt nicht für sämtliche Silicoaluminat. Die verschiedenen Formeln, die für die hierher gehörigen Silicate in Frage kommen können, werden diskutiert. (Revue générale de Chimie pure et appl. **15**. 57—64. 25/2.) RÜHLE.

V. Dürrfeld, *Laumontit von Heimbach bei Oberstein*. Der Laumontit sitzt in Drusenräumen des Melaphyrs auf Quarz und Kalkspat, seine Krystalle sind nicht selten 2—3 cm groß, kantendurchscheinend bis undurchsichtig, weiß bis rötlich-weiß und haben folgende Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	H_2O	K_2O	Na_2O	Summe
50,64	22,75	11,69	14,80	0,53	0,21	100,62.

(Ztschr. f. Krystallogr. **50**. 257—58. 27/2. Straßburg.) ETZOLD.

W. A. Caspari, *Beiträge zur Chemie des unterseeischen Glaukonits*. Reiner Glaukonit kann aus einem Grünsand auf chemischem Wege erhalten werden durch abwechselnde Behandlung mit $\frac{3}{4}$ -n. HCl und 10% Natronlauge. Nach der zweiten Behandlung wird der Rückstand mit sd. W. geschüttelt u. dadurch der Glaukonit zu einer hellgrünen kolloidalen Suspension aufgelöst, woraus er durch schwache Ansäuerung wieder präcipitiert werden kann. Der Glaukonit wird von der S. und dem Alkali kaum angegriffen, jedoch wird letzteres durch ausgezogene organische Stoffe tiefrot gefärbt. Analysen des so erhaltenen, bei 110° getrockneten Materials

1. vom stillen Ozean, auf der Höhe von Panama aus einer Tiefe von 556 Faden,

2. von der Agulhas-Bank aus 110 Faden Tiefe. Wird Al_2O_3 in Fe_2O_3 , MgO , FeO in K_2O umgerechnet, so stimmt die Zus. ziemlich gut mit der Formel $\text{KFeSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ überein. Das organische Material wird für einen mit Humussäure verwandten Körper gehalten. Das Fehlen von Glaukonit in den Süßwasserseen steht wohl mit dem Fehlen von Kaliumsalzen in Zusammenhang. Eine dem Glaukonit in bezug auf Zus. nahestehende Substanz wurde durch Mischen von Lsgg. von Kaliumferritartrat und Kaliumsilicat und Erhitzen der sich bildenden Gallerte unter Druck auf 180° dargestellt. An feuchter Luft nimmt der Glaukonit gepulvert W. in verschiedener Menge (bis 30%), je nach der vorhandenen Dampfspannung, auf u. zeigt dadurch, daß er entweder zeolithische oder kolloidale Natur besitzt. Nach Vf. ist er wahrscheinlich kolloidal (amorph) mit durch Spannung verursachter Doppelbrechung.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	K_2O	Glühverl.	Summe
1.	49,12	7,09	25,95	0,89	3,10	7,02	7,12	100,29
2.	51,15	7,61	18,83	2,78	4,54	7,80	7,56	100,27.

(Proc. Edinb. Roy. Soc. **30.** 364—73; Ztschr. f. Krystallogr. **50.** 263—64. 27/2. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Louis Duparc, M. Wunder und R. Sabot, *Die Mineralien der Pegmatite von Antsirabé auf Madagaskar*. Unter Hinweis auf die früheren Arbeiten (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **29.** 62; Bull. Soc. franç. Minéral. **33.** 53; **34.** 131; C. **1910.** I. 1047. 1287; **1911.** II. 1264) seien folgende Mineralien erwähnt: *Mikroklin* von Autsongombato mit D. 2,5619 hat Zus. 1. — *Amazonenstein* von Antaboko hat D. 2,5762 und Zus. 2. — *Lepidolith* von Autsongombato, D. 2,7995, Zus. 3, von Antaboko, D. 2,8037, Zus. 4. — *Turmalin* von Tsilaisina, rosa, D. 3,061, Zus. 5 (im Original noch Analysen von sieben anderen verschiedenfarbigen Turmalinen). — *Spodumen* von Maharitra, rosa mit D. 3,1766, Zus. 6, grün mit D. 3,1868, Zus. 7. Die optischen Eigenschaften aller der Mineralien siehe im Original.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Li_2O	Na_2O	K_2O	B_2O_3	H_2O (Glühverl.)	F.
1.	64,36	18,12	0,45	—	0,33	Sp.	—	3,05	13,63	—	—	—
2.	63,55	18,55	0,34	—	0,36	0,10	—	3,30	13,90	—	—	—
3.	55,97	17,70	0,68	0,58	—	0,09	4,71	0,82	10,14	—	2,24	7,12
4.	57,25	17,65	0,51	0,24	—	0,17	5,42	0,78	10,11	—	1,38	6,28
5.	37,52	40,08	0,40	0,63	2,44	0,39	0,66	1,58	0,09	10,70	4,14	1,05
6.	63,85	29,87	0,15	Sp.	0,52	0,13	3,76	0,98	0,13	—	0,37	—
7.	62,21	29,79	2,48	Sp.	0,50	Sp.	4,02	1,03	0,21	—	0,25	—

(Mem. soc. de physique et d'hist. nat. de Genève **36.** 283—407; N. Jahrb. f. Mineral. **1911.** II. 356—65. 24/2. Ref. BAUER.) ETZOLD.

L. L. Fermor, *Die Manganlagerstätten von Indien*. Es werden unter 44 überhaupt gefundenen Mn-Mineralien folgende als neue Arten beschrieben: *Vredenburgit*. Eine bronzefarbiges bis dunkelstahlgraues Mineral, ebenso stark magnetisch wie der Magnetit, bisweilen Pole aufweisend. Härte 6,5, D. 4,75—4,85. Formel wahrscheinlich $3\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$. Analyse 1 von Beldongri, Distrikt Nágpur, 2. von Garividi, Distrikt Vizagapatam (PATTINSON Analytiker). Krystalle noch nicht gefunden, regulär oder tetragonal (?), metallischer Glanz. Strich tief braunschwarz bis schokoladefarben. In SS. vollkommen l. ohne Gallertbildung. — *Sita-parit*. Tief bronzefarben, ähnlich dem Vredenburgit, aber nur schwach magnetisch. Strich schwarz, Metallglanz, spröde, Härte 7, D. 4,93—5,00. Formel wahrscheinlich $9\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot 3\text{CaO}$. Analyse 3 (BLYTH). — *Hollandit*. Grau bis schwarz, Metallglanz, Härte 6 (an Krystallflächen), 4. (an faserigen Bruchstücken).

D. 4,7—4,95. Strich schwarz. Wahrscheinlich ein Manganmanganat der Zus. $mR_4^{II}MnO_6 + nR_4^{III}(MnO_{5/3})$, wobei $R^{II} = (Mn, Fe, Ba, Ca, Mg, K_2, Na_2, Co, Ni, Cu, H_2)$, $R^{III} = (Mn, Fe, Al)$. Analyse 4 Material von Kájlidongri, 5. von Bálághát in Nágpur. — *Beldongrit*. Schwarz, pechartig, glatter, glänzender Bruch, mit Spessartin, von Beldongri (Distrikt Nágpur). Zus. vielleicht $6Mn_3O_5 \cdot Fe_2O_3 \cdot 8H_2O$ (aus Analyse 6 erhalten durch Umrechnung nach Abzug von 17,7 Quarz und 3,7 Spessartin). — *Blanfordit*. Durch starken Pleochroismus ausgezeichneter hochroter Pyroxen (α rosa, β bläulichlila, γ himmelblau im Dünnschliff, α tief carminrot, β himmelblau in dickeren Platten). Krystalle nach a verlängert. Großer optischer Achsenwinkel. In Handstücken tief hochrot. Vor dem Lötrohr leicht zu schwarzer Perle unter Na-Färbung der Flamme schmelzbar. Wahrscheinlich eine dem Violan verwandte Abart des Diopsids. — *Winchit*. Blaßblaue Tremolitvarietät von Kájlidongri (Ihábuá), klingenförmige Krystalle in einem blaßblauen Winchitschiefer oder mit Blanfordit radialstrahlige Gruppen von lavendelblauen Fasern in einem Quarzitlager bildend. Pleochroismus: α rötlichlila oder rosa, β blaßlila, γ blau. Krystalle meist zonar aufgebaut, Doppelbrechung im Kern 0,03, am Rand 0,022. D. 2,959 bis 3,024. Nach Analyse 7 (БЛҮТН) ergibt sich die Formel: $14[(Mg, Ca, Na_2, K_2, Mn)SiO_3] + [(Fe, Al)_2O_3 \cdot 3SiO_2]$. — *Juddit*, ein Manganamphibol, der zu Kácharwáhi mit dem Blanfordit gefunden wird und diesem sehr ähnlich ist. Pleochroismus: α carminrot, β bläulich- bis grünlichlila, γ orange. Positive Doppelbrechung. Wahrscheinlich monoklin (oder triklin?).

	MnO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂ (geb.)	SiO ₂ (frei)
1.	23,67	38,24	28,85	1,32	1,30	1,53	0,99	—	—	0,91	0,86
2.	24,94	38,53	31,29	2,10	0,03	0,90	1,20	0,06	0,14	0,20	—
3.	36,79	26,89	27,60	1,02	0,10	6,14	1,02	—	—		1,17
4.	65,63	5,12	10,56	0,94	17,59	—	—	—	—		Sp.
5.	75,05	9,02	4,53	1,04	2,96	0,31	0,36	3,31	0,57	1,30	0,10
6.	36,96	22,00	7,49	0,40	0,78	2,31	0,15	—	—	1,41	17,72
7.	—	0,77	6,35 ¹⁾	1,08	—	7,64	22,09	0,98	2,89		55,64.

¹⁾ Als FeO berechnet.

	S	P ₂ O ₅	As ₂ O ₅	CoO	CuO	TiO ₂	H ₂ O (geb.)	H ₂ O (100%)	CO ₂	Summe
1.	—	1,07	0,01	—	—	—	1,32	0,18	0,09	100,34
2.	0,03	—	—	0,05	0,03	0,14	0,30	0,20	—	100,17
3.	—	—	—	—	—	—	—	0,09	—	100,82
4.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99,84
5.	0,021	0,046	—	0,05	Sp.	0,03	1,10	0,15	—	99,847
6.	—	0,05	0,005	—	—	—	6,16	4,21	0,11	99,755
7.	—	—	—	—	—	—	2,95	0,14	—	100,53.

(Mem. Geol. Survey of India 37. 1—1158; Ztschr. f. Krystallogr. 50. 269—74. 27/2. Ref. BOWMAN.)

ETZOLD.

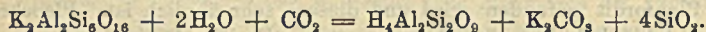
K. J. V. Steenstrup, *Geologische und antiquarische Beobachtungen im Juliane-haab-Distrikt*. Im Kryolithbruche bei Ivigtut ist eine mehrere Zentimeter breite Zone von *Topas* in kleinen radialstrahligen Körnern im Kryolith gefunden worden. Das schwach gelblichweiße Mineral hat Zus. 1., D. 3,51, und ist bisweilen in ein anderes graulichgelbes, nach dem Glühen schwarz werdendes mit Härte 2., D. 2,83, und Zus. 2 umgewandelt worden (CHRISTENSEN, Analytiker). — Der rote heliumhaltige *Flußspat* des dunklen Kryoliths erhält seine Farbe dadurch, daß er keine Eisenglimmerblättchen in feinen Spalten einschließt.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	F	Glühverl.	Summe ab O = F	Summe
1.	30,02	58,51	—	—	—	18,53	—	107,06	7,80 99,26
2.	47,9	37,0	—	9,9	1,6	—	3,3	99,7	— —

(Medd. om Grönland 34. 117—54; Ztschr. f. Krystallogr. 50. 283—84. 27/2. Ref. BÖGGILD.) ETZOLD.

R. H. Chandler, *Über eine Allophanlagerstätte*. In der Kreide zu Abbey Wood, Plumstead findet sich in einer Verwerfungskluft reichlicher ledergelber bis brauner Allophan bestehend aus 28,80 SiO₂, 23,52 Al₂O₃, 2,45 CaO, 23,19 H₂O (100%), 20,77 Glühverlust (inkl. etwas CO₂), sowie einer Spur Fe. (Geol. Mag. 6. 222 bis 223; Ztschr. f. Krystallogr. 50. 264—65. 27/2. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

Walter Schubel, *Über Knollensteine und verwandte tertiäre Verkieisungen*. Aus der Gegend von Halle, dem Königreich Sachsen, Nordböhmen u. Hessen wird die Art des Auftretens der Knollensteine, sowie deren Gestalt und Beschaffenheit beschrieben. Bezüglich der Herkunft der zementierenden Kieselsäure wird auf die Zers. feldspathaltiger Gesteine durch Humusstoffe hingewiesen:



Wenn aus dem verwitternden Feldspat 100 kg Ton der in der Gleichung angegebenen Zus. entstehen, bilden sich gleichzeitig 93 kg Kieselsäure, welche in wss. Lösung in die Sande dringt. (Ztschr. f. Naturw. (Halle) 83. 161—96. Januar. Frankfurt a. O.) ETZOLD.

Arnold L. Fletcher, *Über den Radiumgehalt sekundärer Gesteine*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 21. 770; C. 1911. II. 983.) Die Untersuchung einer großen Anzahl von sekundären Gesteinen ergab für alle einen annähernd konstanten Gehalt an Radium (im Mittel ca. $1,4 \times 10^{-12}$ g pro Gramm). Eine Ausnahme bilden die Gesteine vom Kalktypus, die einen geringeren Radiumbetrag ($0,8 \times 10^{-12}$ g) enthalten. (Philos. Magazine [6] 23. 279—91. Febr. 1912. [Dez. 1911.] Dublin. Trinity Coll. Geolog. Lab.) BUGGE.

D. P. McDonald, *Eine chemische Untersuchung der Beschaffenheit der Tonsubstanz des feuerfesten Tons von Glenboig*. Die Substanz ist wahrscheinlich Halloysit u. hatte geschlämmt und getrocknet die Zus. 1 (dabei ein wenig Quarzpulver). — Kleine Rhomboeder in dem Ton sind Sideroplesit der Zus. 2. D. 3,63:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	H ₂ O (105°)	H ₂ O (geb.)	Unl. (in HCl u. H ₂ SO ₄)	CO ₂
1.	46,67	37,65	—	—	0,16	Sp.	2,13	12,66	—	—
2.	—	—	6,49	46,45	1,56	3,39	0,79	—	8,06	33,26.

(Proc. Edinb. R. Soc. 30. 374—77; Ztschr. f. Krystallogr. 50. 263. 27/2. Ref. BOWMAN.) ETZOLD.

P. Marshall, *Über den Gabbro des Dun Mountain (Neuseeland)*. Ein weißes, bisher als Saussurit beschriebenes Mineral, das mit Anthophyllit den Gabbro bildet, wurde als Grossular erkannt (Analyse unten). Der Großulargabbro ist wahrscheinlich durch Auflösung eines Kalksteines in einem Schmelzmagma gebildet worden.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Summe	D.
39,56	23,73	31,90	3,15	98,34	3,502

(Trans. New Zealand Inst. 40. 320—22; Ztschr. f. Krystallogr. 50. 277. 27/2. Ref. BOWMAN.)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

Joseph H. T. Roberts, *Über eine Methode zur Untersuchung des Durchströmens von Gasen durch Röhren*. Bei der vom Vf. ausgearbeiteten Methode strömt ein bestimmtes Vol. Gas unter einem Druck, der etwas größer als eine Atmosphäre ist, durch enge Röhren in Luft aus, wobei der Druck automatisch konstant gehalten wird. Aus der für Luft erhaltenen Strömungsgeschwindigkeit ergab sich als Reibungskoeffizient der Luft der Wert $\mu = 0,000180$. Eine vergleichende Best. der Geschwindigkeiten anderer Gase führte zu folgenden Werten von μ : Wasserstoff 0,0000864, Kohlendioxyd 0,000145, Leuchtgas 0,000133. (Philos. Magazine [6] 23. 250—55. Febr. Liverpool. Univ. GEORGE HOLT Physic. Lab.)

BUGGE.

R. Zsigmondy, E. Wilke-Dörfurt und A. v. Galecki, *Anwendung der Ultrafiltration in der analytischen Chemie*. Die Vff. beschreiben eine Versuchsanordnung für Ultrafiltration durch Kollodiumhäute, die es ermöglicht, bei genügend schneller Filtration den Nd. quantitativ auf das Filter zu bringen und bequem zu veraschen. Man bedeckt den Siebboden eines Porzellantrichters mit einem angefeuchteten, aschefreien Papierfilter, legt auf dieses das Kollodiumfilter u. sorgt in der üblichen Weise durch Auspumpen des Filtriergefäßes und Auspressen des Filters an die Trichterwand für möglichst luftdichten Abschluß. — Zur Herst. der Kollodiumfilter gießt man verd. käufliches Kollodium auf eine Spiegelglasplatte, sorgt durch Schwenken für eine gleichmäßige Verteilung auf der Platte, wartet, bis der meiste Ä. verflüchtigt ist, und das Kollodium nicht mehr klebt. Filter samt Platte werden dann in W. getaucht; nach 5—10 Min. läßt sich das Filter leicht von der Unterlage ablösen. — Da diese Filter selbst für Ultramikronen vieler Kolloidsgg. vollkommen undurchlässig sind, so ist bei ihrer Anwendung die Garantie gegeben, daß sie die gewöhnlichen Ndd. vollkommen zurückhalten, selbst wenn diese als feine Suspensionen noch in der Fl. schweben. Die geringe Dicke, Aschefreiheit, Festigkeit und Glätte der Filter bietet weitere Vorteile. — Die Anwendbarkeit der Filter wird durch analytische Gehaltsbest. von Lsg. von kolloidalem Gold u. Eisenoxyd, sowie durch Ag-Best. in AgNO_3 -Lsgg. und durch Ba-Best. in BaCl_2 -Lsgg. gezeigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 579—82. 9/3. [26/1.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie.)

SCHMIDT.

Walther Meissner, *Vergleichende Untersuchungen über den Englerschen, Redwoodschen und Sayboltischen Zähigkeitsmesser. Internationale Vereinheitlichung der Zähigkeitbestimmungen*. Die Ausflußzeit τ , des untersuchten REDWOODSchen App. und die Ausflußzeit τ_s des untersuchten SAYBOLTSchen Universalviscosimeters lassen sich zu dem auf normale Apparatabmessungen reduzierten Englergrad E durch die Formeln:

$$\tau = 192,2 k \left(1 + \sqrt{1 + \frac{0,01624}{k^2}} \right); \quad \tau_s = 228,7 k \left(1 + \sqrt{1 + \frac{0,01309}{k^2}} \right);$$

$$k = 0,08019 E - 0,07013 \sqrt{E},$$

in Beziehung setzen. Die Werte von τ stimmen beim REDWOODSchen App. bis auf 4%, beim SAYBOLTSchen bis auf 2% mit den beobachteten überein. Die Genauigkeit läßt sich durch Division durch die Ausflußzeit von W. erhöhen. (Petroleum 7. 405—6. 17/1.; Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 30—33. Februar; 44 bis 49. März. Phys.-Techn. Reichsanstalt.)

JUNG.

H. Schneiderhöhn, *Die Beobachtung der Interferenzfarben schiefer Strahlenbündel als diagnostisches Hilfsmittel bei mikroskopischen Mineraluntersuchungen*. Bei der Benutzung von Drehapp. bleibt der Strahlengang im Mikroskop unverändert, Vf. läßt das Präparat liegen, ändert aber den Strahlengang im Mikroskop ab und erzielt damit Verschiedenheit der Interferenzfarben. Aus dem konvergenten Lichtbüschel werden mittels eines auf das Okular aufgesetzten *Blendenschiebers* verschiedene schiefe Strahlenbündel nacheinander ausgeschnürt. Dabei wird beobachtet, ob und in welchem Sinne die Interferenzfarben derselben von der des Mittelstrahlenbündels abweichen. Diese Veränderungen gehen bei einachsigen und zweiachsigen Mineralien u. innerhalb dieser Klassen in den verschiedenen Schnittlagen auf verschiedene Weise vor sich und geben also ein diagnostisches Hilfsmittel ab. Wie sich die ein- und zweiachsigen Mineralien bei Unters. mit dem Blendenschieber in den verschiedenen Schnittlagen verhalten, wird im Original auseinandergesetzt. (Ztschr. f. Krystallogr. 50. 231—41. 27/2. Gießen.) ETZOLD.

F. Giolitti und M. Marantonio, *Modifikationen der Methode von Arnold und Hardy zur schnellen quantitativen Bestimmung des Schwefels in Eisenhüttenprodukten*. Die Methode von ARNOLD und HARDY (Chem. News 58. 41; C. 88. 1183) besteht in der Umwandlung des S in H_2S , wobei zugehoben wird, in welchem einer Reihe von Gefäßen mit titrierter Bleiacetatlg. noch eine Abscheidung von PbS erfolgt. Übelstände sind dabei die Form der Gefäße, die sich schlecht reinigen lassen, u. die Entstehung organischer S-Verbb., die sich nicht mit dem Bleiacetat umsetzen. Zur Vermeidung des ersteren Umstandes wird den Absorptionsgefäßen eine etwas veränderte Form gegeben, während der zweite durch Einschaltung eines Gefäßes aus schwer schmelzbarem Glase vermieden wird, in welchem die Gase auf Rotglut erhitzt werden. Beleganalysen, bei denen der S zur Kontrolle als $BaSO_4$ u. $CaSO_4$ bestimmt wird, zeigen die Brauchbarkeit der Methode. (Rassegna Mineraria, Metallurgica e Chimica 35. 7 Seiten. 11/8. [Juni] 1911. Turin. Lab. f. metallurgische u. metallographische Chem. am Polytechnikum.) BYK.

A. Labat, *Das Fluorescein als Mittel zum Nachweis des Broms*. Vf. bestreitet, die Methode von H. BAUBIGNY (S. 684) abfällig kritisiert zu haben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 143—46. 20/2.) DÜSTERBEHN.

Hemendra Kumar Sen und Biman Bihary Dey, *Notiz über den qualitativen Nachweis von Salpetersäure in Gegenwart von überschüssiger salpetriger Säure*. Das Verf. beruht darauf, daß Hydrazinsulfat mit allen 11. Nitriten reagiert (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 236; C. 1911. II. 789), während es auf Nitratslgg. nicht einwirkt. Das Verf. hat den Vorteil, daß die salpetrige S. nicht durch direkten Zusatz irgend einer S. frei gemacht zu werden braucht, u. daß sich bei der Rk. Salpetersäure auch nicht spurenweise bildet. Bei Anwendung von reinem umkrystallisiertem Natriumnitrit u. Hydrazinsulfat gab nach Beendigung der Rk. Diphenylamin keine Blaufärbung, während bei einem zweiten Vers. mit Harnstoff Salpetersäure nachgewiesen werden konnte. Die Hydrazinsulfatmethode ist daher der Harnstoffmethode vorzuziehen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 52—54. 30/1. 1912. [4/9. 1911.] Presidency College. Chem. Lab. Kalkutta.) BLOCH.

M. Dittrich und A. Leonhard, *Über die Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicatgesteinen*. (Vgl. LEONHARD, Diss.; DITTRICH, Ber. über die Versammlungen des oberrheinischen geologischen Vereins, 43. Vers. in Bad Dürkheim 29/3. 1910, II. S. 92; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 990; C. 1911. I. 1655.) Während die Best. des Eisenoxyduls in Gesteinen nach der PEBAL-DOELTERSchen Methode in vielen

Fällen keine Schwierigkeiten macht, ist bei manchen Gesteinen der Endpunkt der Titration nicht scharf zu erkennen. Auf Ggw. von Manganosalz (vgl. HILLEBRAND, Analysis of silicate and carbonate rocks, Bull. U. St. Ecological Survey Nr. 422, S. 157; deutsch von WILKE-DÖRFURT, Leipzig 1910, S. 165) ist diese Erscheinung nicht zurückzuführen. Die *Titration von Ferrosalzlsgg. mit Kaliumpermanganat* wird durch MnO-Salzzusatz in der Regel nicht gestört. Bei Ggw. von HF (mit und ohne MnO-Salz) werden bei Lsgg. in verd. H₂SO₄ (aber nicht bei Lsgg. in konz. H₂SO₄) beim Arbeiten in der Kälte zu hohe, nach Erwärmen vor der Titration zu niedrige Werte erhalten. Auch durch Pyritzusätze werden gewöhnlich keine Störungen veranlaßt. Dagegen erhält man stets unscharfe Umschläge bei der Titration, wenn Titan und Eisenoxyd nebeneinander vorhanden sind; bei Ggw. von Titansäure und Eisenoxydul nebeneinander treten Störungen nicht auf.

Eisenoxydulbestimmung in Silicaten: Man verrührt 0,8–1,0 g des nicht allzufeinen Gesteinpulvers (bei basischen Gesteinen unter Zusatz von 0,5 g Quarzpulver) in einem Platintiegel (30–40 ccm Inhalt) mit 2 ccm konz. H₂SO₄, setzt 8 ccm HF auf einmal zu, bringt sofort auf ein h. Wasserbad und überdeckt mit einem möglichst kleinen Glasrichter, durch den man am besten noch CO₂ leitet (den zum Umrühren benutzten Platinspatel steckt man durch die Öffnung des Trichters, dessen Rohr man abgesprengt hat). Nach etwa 10 Minuten gießt man den h. Tiegelinhalt in 100 ccm W., das man mit 2 ccm konz. H₂SO₄ und ca. 10 g reiner, pulverförmiger SiO₂ (vorteilhaft auch noch mit 20–25 g K₂SO₄) versetzt hat, spült einigemal mit geringen Mengen von ausgekochtem W. nach und titriert rasch mit KMnO₄. (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 21–32. 30/1. 1912. [17/11. 1911.] Heidelberg. Lab. von Prof. DITTRICH.) GROSCHUFF.

J. D. Berkhout, *Quecksilberbestimmung in rauchschwachem Pulver*. Man gelatinisiert 2,5 g des nitrocellulose- oder nitroglycerinhaltigen Pulvers mit 20 ccm Aceton, mischt die Gelatine in einem Mörser mit feinem, ausgeglühtem CuO, wobei der größte Teil des Acetons verdichtet, bringt die Mischung in ein 50 cm langes, 14 mm weites, leicht schmelzbares Glasrohr, spült mit CuO nach, schichtet auf die Mischung noch eine ca. 15 cm lange Schicht von ausgeglühtem, grobem CuO und zieht den vorderen Teil des Rohres zu 5 Capillaren von ca. 2 mm Durchmesser u. 5 cm Länge u. 4 Kugeln aus u. verschließt durch Kautschukstopfen u. gebogenes Glasröhrchen, dessen Ende bei horizontaler Lage des Rohres in W. taucht. Der hintere Teil des Rohres wird nun vorsichtig bis zum Glühen erhitzt, während man die vorderen 3 Kugeln durch fließendes W. kühlt. Abbildung der Apparatur s. Original. Nach Aufhören der Gasentw. schm. man den ausgezogenen Teil vom Rohr ab, stellt das Kugelrohr vertikal, füllt mit konz. HCl und A. und bestimmt das beim Erhitzen im Dampfbad sich in der untersten Capillare ansammelnde metallische Hg mikroskopisch (vgl. RAASCHOU, Ztschr. f. anal. Ch. 49. 172; C. 1910. I. 1643) oder durch Wägung. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 67–69. 15/2. Hembrug (Holland). Artillerie-Lab.) HÖHN.

Trenkner, *Die quantitative Bestimmung der Edelmetalle Gold, Silber, Platin*. Die Best. des Pt bei der Goldröllchenprobe bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Der folgende Untersuchungsgang gestattet, den Gold- und Plattingehalt bis $\frac{0,5}{1000}$ (= 0,05%, bei einiger Übung noch genauer) zu bestimmen. Bei der Vorprobe treibt man 500 Gewichtsteile im Muffelofen auf einer Coupelle bei 900–950° mit 3–15 g Blei (je nach dem Gehalt an unedlen Metallen) ab und schätzt aus dem mehr oder minder grauen, flachen und rauhen Aussehen des Kornes den Gehalt an Gold + Platin; eventuell löst man das Korn noch in konz. H₂SO₄ und wägt das dabei zurückbleibende Au + Pt. Bei der Hauptprobe setzt man zu 500 Ge-

wichtigsten 10-mal mehr chemisch reines Silber, als dem bei der Vorprobe ermittelten Gehalt an Au + Pt entspricht, zu u. treibt nach Zusatz von Pb wieder im Muffelofen ab; das Gewicht des erhaltenen Korns gibt nach Abzug des zugesetzten Ag den Au-Pt-Ag-Gehalt (vgl. SHEARWOOD, Journ. Soc. Chem. Ind. 23. 412; C. 1904. II. 268). Weiter bringt man das Korn in einen für Goldproben üblichen, mit 25 ccm konz. H_2SO_4 (1,84) gefüllten Kolben, erhitzt auf einem Rundbrenner, ohne zu kochen, derart, daß das Ag des Korns in 25—30 Min. gelöst wird, dekantiert, wäscht 3-mal mit W., glüht den Rückstand in einem Porzellantiegel im Muffelofen, löst in möglichst wenig Königswasser, dampft den größten Teil der S. ab, verdünnt mit W., filtriert das $AgCl$ ab, fällt im (ca. 150 ccm umfassenden) Filtrat Au nach Zusatz von 15 ccm HCl (1,19) mit ca. 1 g Hydrazinchlorhydrat u. wägt das nach 1 Stde. abfiltrierte Gold nach dem Glühen. Dieses (oft etwas Pt-haltige Au) schmilzt man unter Zusatz von ein wenig Pb mit der 5—6-fachen Menge Ag im Muffelofen auf einer Coupelle zusammen, löst (gleich der gewöhnlichen Güldischprobe) durch Kochen mit HNO_3 Ag und Pt, während das Au zurückbleibt. Im Filtrate von der Au-Fällung fällt man das Pt nach JANNASCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1980; C. 1904. I. 65) mit NH_3 in der Siedehitze und mit KOH aus. (Metallurgie 9. 103—5. 8/2. Berlin. Kgl. Münze.) GROSCHUFF.

Dioscoride Vitali, *Einige Bemerkungen über eine neue Harnsäurereaktion*. Nach GANASSINI (Boll. Chim. Farm. 47. 715; C. 1909. I. 1043) gibt Harnsäure in alkalischer Lsg. mit verschiedenen Oxydationsmitteln ein Oxydationsprodukt, das mit Zn-Salzen ein charakteristisches blaugefärbtes basisches Salz bildet. Vf. stellt fest, daß die *Oxydation* auch mit Na_2O_2 ausgeführt werden kann. Die Rk. ist dann noch positiv mit $\frac{1}{10}$ ccm einer frisch bereiteten alkal. Harnsäurelsg. Andere Oxydationsmittel, H_2O_2 , Terpentinöl, Terpentinöl + Blut, Eiter, $CuSO_4$ + HCl geben keine positive Rk. Mit $KMnO_4$ erfolgt Gelbfärbung u. auf Zusatz von $ZnSO_4$, ein auch in der Wärme unl. weißer Nd. Führt man die Rk. mit $CuSO_4$ statt $ZnSO_4$ aus, so entsteht ein grüner Nd., mit größerer Menge ein blauer, mit $CoCl_2$ ein blauvioletter, mit einem Ni-Salz ein gelbgrüner Nd. Letztere Rkk. sind sehr empfindlich und können zur Unterscheidung von Ni- und Co-Salzen dienen. Neutrales Sb-Acetat gibt braunrote, $HgCl_2$ weiße, in der W. zinnoberrote Fällung, $AgNO_3$ metallisches Ag. — Die blaue Färbung des basischen Zn-Urats verschwindet bei Zugabe von S., auch von HCl . Die reduzierende Wrkg., welche metallisches Zn oder $NaHSO_3$ in dem alkal. Reaktionsgemisch entfalten, bewirkt keine Entfärbung. (Boll. Chim. Farm. 50. 799—803. 31/10. 1911. Venedig.) GUGGENHEIM.

M. Siegfried und B. Zimmermann, *Über die Bestimmung von Phenol und p-Kresol in ihren Gemischen*. Es wurden Bestst. von Phenol u. Parakresol in Gemengen beider nach der von DITZ u. CEDIVODA (Ztschr. f. angew. Ch. 1899. 873; C. 99. II. 849) angewandten Arbeitsweise unter Anwendung von 18,5%ig. HCl u. unter Vermeidung eines großen Br-Überschusses ausgeführt mit den früheren entsprechenden Resultaten, daß nach der Arbeitsweise von DITZ u. CEDIVODA keine brauchbaren Werte erhalten werden. Bezüglich des scheinbaren Fehlers der b_2 -Methode der Vf. (vgl. Biochem. Ztschr. 29. 368; C. 1911. I. 99) ist auf die Angriffe von DITZ und BARDACH (Biochem. Ztschr. 37. 272; C. 1911. II. 1067) zu bemerken, daß die Autoren dabei Werte verglichen haben, die sie selbst für Phenol und p-Kresol erhalten haben, wenn die Summe der Gewichte bekannt ist, mit den Werten, die Vf. erhalten haben, wenn die Summe der Gewichte beider unbekannt ist. — Vf. zeigen, daß ihre Methode auch brauchbar ist, wenn relativ sehr wenig Phenol neben relativ sehr viel Kresol vorhanden ist, und umgekehrt. Bezüglich Einzel-

heiten vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 38. 434—42. 10/2. 1912. [20/12. 1911.] Leipzig. Chem. Abt. d. Physiol. Inst. d. Univ.)

RONA.

O. Fallada und Adalbert Kulp, *Die Verwendung der Pelletschen Durchflußröhre bei der Rohrzuckeranalyse*. Nach den Ergebnissen eigener Verss. ist die PELLETSCHE Durchflußröhre für die Ausführung der Polarisation von Rohrzuckerlsgg. als zulässig zu erklären. Vf. lösen das 2,5fache Normalgewicht auf 250 ccm und verwenden ein Rohr von 400 mm Länge, dessen Inhalt 20 ccm beträgt; zum Auswaschen der Lsg. von der vorhergehenden Polarisation werden im Mittel 60 ccm gebraucht, so daß von der Lsg. genügend Fl. übrig bleibt für die qualitative Prüfung auf Invertzucker und seine quantitative Best. Bei Verwendung eines Durchflußrohres von 200 mm Länge ist es zweckmäßig, das doppelte Normalgewicht auf 200 ccm zu lösen (vgl. nachfolg. Ref.). (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 41. 40—45.)

RÜHLE.

Oskar Wohryzek, *Die Verdünnungsmethode*. Auf Grund eingehender Erörterungen und Verss., deren Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen, gelangt Vf. zu dem Ergebnis, daß das Verdünnungsverf., korrigiert im Hinblick auf die infolge der Verdünnung eintretende Depression des Quotienten, ein ideales Betriebsverf. ist, das gute Ergebnisse rasch liefert. Notwendig ist, um alle Vorteile des Verf. auszunutzen, dabei die KOYDLSche Spindel, die unmittelbar den Ballingehalt der ursprünglichen Substanz anzeigt, die CRONSche Pipette, die automatisch 50 ccm abmißt, und das PELLETSCHE Rohr (vgl. vorst. Ref.) anzuwenden. Das Verf. ist für relative Werte unbedingt verwendbar und weicht von den absoluten nicht um Größen ab, die außerhalb der Fehlergrenzen liegen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 41. 46—60. Bedihoscht. Zuckerfabrik.)

RÜHLE.

Emile Saillard, *Bestimmung des Zuckers in der Rübe durch das Verfahren der warmen wässerigen Digestion*. (Vgl. S. 856 und Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1910. 1183; C. 1911. I. 428.) Die w., wss. Digestion ist das sicherste Verf., wenn man im Meßkolben arbeitet. Vf. verfährt wie folgt: Ein Kolben von 201 ccm Inhalt (Marke am Fuße des Halses) wird mit 32,52 g der zerkleinerten und gut gemischten Rübenmasse beschickt, dann mit 7—8 ccm Bleiessig (28—30° Bé.) u. mit W. auf 160—170 ccm gebracht; am besten wird w. W. hierzu verwandt. Darauf wird der Kolben im Wasserbade 15—20 Min. auf 95° erhitzt (Luftblasen u. Schaum werden durch einige Tropfen Ä. entfernt), mit w. W. auf 201 ccm aufgefüllt und weitere 20 Min., stets unter Umschütteln, erwärmt. Nach dem Abkühlen wird zur Marke aufgefüllt, gemischt, filtriert, 2—3 Tropfen Essigsäure zugefügt u. polarisiert. Es können auch die Verff. von SACHS-LE DOCTE und HERZFELD (vgl. STANĚK u. URBAN, Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 34. 625; C. 1910. II. 915) verwendet werden, die keinen Meßkolben bedürfen. Das beschriebene Verf. ist kein wissenschaftliches Verf. u. kann je nach der Zus. der Rübe zu verschiedenen Irrtümern Anlaß geben. Zu seiner Kontrolle bedient man sich oft der Inversion nach CLERGET. Bei der Anwendung dieses Verf. auf Preß- und Diffusionssäfte und auf die gleichen Säfte nach Klären, Eindampfen u. Kochen ergab sich, daß bei den ursprünglichen Preß- und Diffusionssäften der Unterschied zwischen direkter Polarisation u. dem Zucker nach CLERGET zwischen 0,10 und 0,38 (bezogen 100 kg Rüben mit 16% Zucker) schwankte; dieser Unterschied verringerte sich bei den geklärten, eingedampften und gekochten Säften auf 0,05—0,07. Infolge des Klärens und der Einw. von Wärme auf diese Säfte verschwinden somit die optisch-aktiven Nichtzuckerstoffe, die sonst als Zucker mitbestimmt werden. (Revue générale de Chimie pure et appl. 15. 64—66. 25/2. [6/2.] Paris.)

RÜHLE.

Ch. Brioux, *Bestimmung des Senföls in Cruciferenkuchen und in Senfmehlen*. 25 g des fein gemahlene[n] Kuchens werden in einem Literkolben mit 500 ccm destilliertem W. auf 37° erhitzt und mit 2 g in wenig W. gel. Natriumfluorid versetzt. Der Kolben wird mit einem Kork verschlossen, 1 Stde. auf einem Wasserbad bei 37—40° erwärmt u. mehrmals umgeschüttelt. Wenn es sich um exotische Kuchen oder Senfmehle handelt, muß man die Maceration 3—4 Stdn. oder länger fortsetzen. Nach ihrer Vollendung gießt man 20—25 ccm 95%ig. A. in den Kolben und destilliert auf dem Sandbad. Man sammelt 150 ccm des Destillats in einem Kolben von 250 ccm Inhalt, der 10 ccm reines NH₃ enthält, fügt 25—50 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitratlsg. hinzu und erwärmt den Kolben 1 Stde. lang unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad auf 80—85°. Nach dem Erkalten fällt man auf 250 ccm auf, schüttelt um, filtriert und titriert in 125 ccm des Filtrates nach Zusatz von 10 ccm reiner HNO₃ und 10 ccm einer 10%ig. Eisenammoniumalaunlsg. das überschüssige Silber mit $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniumsulfocyanatlsg. Aus dem zur Fällung des Ag₂S verbrauchten Silbernitrat läßt sich der Gehalt an Crotonyl- oder Allylsenfö[el] leicht berechnen. Manche Kuchen enthalten sowohl Crotonyl- als auch Allylsenfö[el]. In diesem Fall ist die Dest. ohne A. und ohne NH₃ auszuführen. Wenn man eine gewisse Menge abdestilliert hat, bemerkt man Öltropfen, die auf dem W. schwimmen, und solche, die sich am Boden sammeln. Die ersteren sind Crotonyl-, die anderen Allylsenfö[el]. (Ann. Chim. analyt. appl. 17. 3—9. 15/1. Station agronomique de la Seine-inférieure.)

JUNG.

O. v. Spindler, *Beiträge zur Harnanalyse*. Der erste Teil der Arbeit behandelt die wichtigsten Bestimmungsmethoden, der zweite bringt solche Bestst., die zurzeit noch keine praktische Bedeutung haben, jedoch einen Einblick in gewisse Fragen der Physiologie und Pathologie gestatten. — I. Teil. 1. Bestimmung des Säuregehaltes und des NH₃ im Urin (vgl. Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 767 u. 782; C. 1910. I. 692). Die Behauptung ROUCHÈRES, NaCl sei alkal., beruht auf einem Irrtum. Weder chemisch reines, noch technisches NaCl ist alkal., wohl aber das sogenannte dekrepitierte, bei welchem infolge von Überhitzung Zers. von beigemengtem MgCl₂ stattgefunden hat. — 2. Trockenrückstand. Die Best. ist eine der schwersten wegen der Flüchtigkeit der NH₄-Salze und leichten Zersetzbarkeit anderer Bestandteile. Vf. empfiehlt nachstehende Methode: 1 ccm Urin wird in kleinem Porzellanschälchen in einem elektrisch heizbaren Vakuumexsiccator (betriffs Beschreibung siehe Original!) ca. 20 Minuten auf 50° erhitzt, sodann läßt man im Vakuum stehen. Die Erhitzung wird im Tage 5—6 mal wiederholt. Man erreicht so sicher einen unzersetzten Trockenrückstand. — 3. Bestimmung der Dichte. Geschieht ausschließlich mit dem Pyknometer. — 4. Bestimmung der Asche. Es ist notwendig, daß nach dem Eindampfen und Verkohlen vor dem Weißbrennen mit W. ausgelaut wird, da sonst leicht gewaltige Fehler durch Verlust an NaCl eintreten. — 5. Bestimmung der Sulfate. a) Gesamtschwefelsäure. 10 ccm Urin werden mit 1 ccm konz. HCl 5—10 Minuten auf kleiner Flamme gekocht. Umfüllen in geeignetes, genau gewogenes Fläschchen, fällen mit 10—20 Tropfen gesättigter BaCl₂-Lsg. und zentrifugieren. Vom Nd. Lsg. abgießen, Nd. wiederholt mit W. aufrühren und zentrifugieren, zuletzt mit A. ausziehen, trocknen und wiegen. BaSO₄ × 0,421 = H₂SO₄ im Liter. — b) Gebundener Schwefel. 20 ccm Urin mit 2 ccm Essigsäure (30%) auf 80° erwärmen, fällen mit 3 ccm BaCl₂-Lsg. Zentrifugieren. 12,5 ccm der klaren Lsg. mit 1 ccm konz. HCl versetzen und wie bei a) behandeln. Resultat = gebundene H₂SO₄ in 10 ccm Urin. — c) Gesamtschwefel. 5 ccm Urin mit je 1 g KNO₃ und calcinierter Soda zur Trockne verdampfen und über kleiner Flamme weiß brennen. Rückstand in wenig sd. W. aufnehmen, Lsg. mit BaCl₂

nach dem Ansäuern mit HCl fällen und wie bei a) weiterbehandeln. — 6. Gesamtstickstoff. Wird bestimmt nach KJELDAHL.

II. Teil. Arithmetrische Beziehungen der Analysenzahlen untereinander. Von den Bestandteilen des Urins lassen sich die beiden in größter Menge vorkommenden: Harnstoff und NaCl, leicht bestimmen. Sie sind in solcher Menge vorhanden, daß sie die D., den Trockenrückstand und den Glührückstand beträchtlich beeinflussen. Um also einen genauen Einblick auf das Wesen der anderen Bestandteile zu erhalten, ist es von größtem Einflusse, obige Werte um den Gehalt an beiden zu kürzen. Vf. hat nun zunächst die D. von Harnstoff- und NaCl-Lsgg. bestimmt und festgestellt, daß diese mit zunehmendem %-Gehalte proportionell wachsen. In einer Tabelle sind die erhaltenen Werte zusammengestellt. Auf Grund der Tabelle und der gefundenen Werte für NaCl und Harnstoff ist es leicht, die D. des Urins — (Harnstoff + NaCl) zu berechnen. Der erhaltene Wert wird mit D' bezeichnet. Aus ähnlichen Überlegungen kommt Vf. zur Berechnung der Werte $R' = \text{Trockenrückstand} - (\text{Harnstoff} + \text{NaCl})$ und $R' \text{ „fixe“} = \text{Glührückstand} - \text{NaCl}$. An der Hand mehrerer Beispiele wird der Vers. geführt, zu konstanten Beziehungen zwischen den genannten 6 Werten zu gelangen, jedoch sind die erhaltenen Zahlen noch nicht einwandfrei. Betreffs Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 50. 97—100. 17/2. 108—13. 24/2. 130—33. 2/3. 142—46. 9/3. Nizza. Lab. Kosmos.) GRIMME.

Technische Chemie.

M. Lehmann, *Untersuchungen über den Chlorgehalt des Magdeburger Leitungswassers und des Elbwassers vom linken und rechten Ufer*. Es wird gezeigt, daß selbst beim niedrigsten (Sommer 1911) Wasserstande noch ein erheblicher Unterschied in der Zus. des Elbwassers vom linken und rechten Ufer (Schöpfstelle des Leitungswassers) vorhanden ist (vgl. WENDEL, S. 953). (Chem.-Ztg. 36. 241. 2/3. Magdeburg. Agrikulturchem. Unters.-Stat.) RÜHLE.

Billon-Daguerre, *Das Schmelzen des reinen Quarzes*. Vf. erhitzt reinen, zerkleinerten Quarz in einem Kohletiegel in einem elektrischen Ofen, welcher durch einen Strom von 60—70 Volt und 1000 Amp. geheizt wird, bis die Temp. allmählich über 1800° gestiegen ist. Jetzt wird der weichgewordene Quarz dem Sauerstoffgebläse ausgesetzt und mit Zangen in verschieden lange und dicke Stäbe ausgezogen. Diese Stäbe werden weiter zu Röhren, Tiegeln, Schalen etc. verarbeitet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 506—7. [19/2.*]) DÜSTERBEHN.

Walther Hempel und **Hermann Tedesco**, *Studien über den Ammoniak soda-prozeß*. Die Umsetzungen wurden unter den Bedingungen untersucht, unter denen in der Technik gearbeitet wird, also bei 30° und einem Überdruck von 1,8 Atm. (vgl. FEDOTIEFF, Ztschr. f. angew. Ch. 17. 1657; C. 1904. II. 861). Als Gefäß diente eine starkwandige, in einem Eisengestell drehbare Porzellanbüchse von 1500 ccm Inhalt, die mittels eines aufgeschliffenen Porzellandeckels gasdicht abgeschlossen werden konnte; durch eine Bohrung in der Achse des App. konnte CO₂ unter 1,8 Atm. Überdruck eingeleitet werden. — Die zu den Verss. verwendete Kochsalzlg. enthielt entsprechend der Chlortitration 304 g NaCl im l, aber 6,5 g CaCl₂ u. 1,5 g MgCl₂. Durch Zusatz einer dem Kalkgehalt entsprechend doppelten Menge Soda und einer dem Magnesiumgehalt entsprechenden doppelten Menge NaOH zur siedenden Sole ließen sich beide Verunreinigungen fast vollständig entfernen; die nach Absitzen des Nd. mit HCl neutralisierte und vom CO₂ durch Ein-

blasen von Luft befreite Sole enthielt schließlich 0,01% CaCl_2 , 0,009% MgCl_2 und geringe Mengen Natriumsulfat.

Je 500 ccm der gereinigten Sole wurden zunächst mit verschiedenen Mengen NH_3 behandelt, dann bei 30° und 1,8 Atm. Überdruck mit CO_2 abgesättigt; im Anfang mußte der App. dabei gekühlt, gegen Ende erwärmt werden. Nach ca. 9 Stdn. wurde der Bodenkörper von der Mutterlauge in einem BÜCHNERSchen Trichter getrennt, bis durch Pressen und Saugen keine Fl. mehr entfernt werden konnte, dann 3 mal mit je 125 ccm bei 30° gesättigter Natriumbicarbonatlsg. gedeckt. — Es wurden bestimmt: in der Ausgangslsg. Cl- u. NH_3 -Gehalt; in der Mutterlauge Cl-, NH_3 -, CO_2 und Na-Gehalt; im Bodenkörper Cl-, NH_3 - und CO_2 -Gehalt; in den Decklaugen Cl- und NH_3 -Gehalt. Die Kohlensäurebest. im Bodenkörper bot besondere Schwierigkeiten, da derselbe in feuchtem Zustande analysiert werden mußte; in dem von den Vf. zu diesem Zweck konstruierten App. verdrängt die in einem Kolben mit HCl entwickelte CO_2 durch Aufblähen eines Kollodiumballons ein gleiches Mol. Luft, das durch Wasserverdrängung gemessen wird.

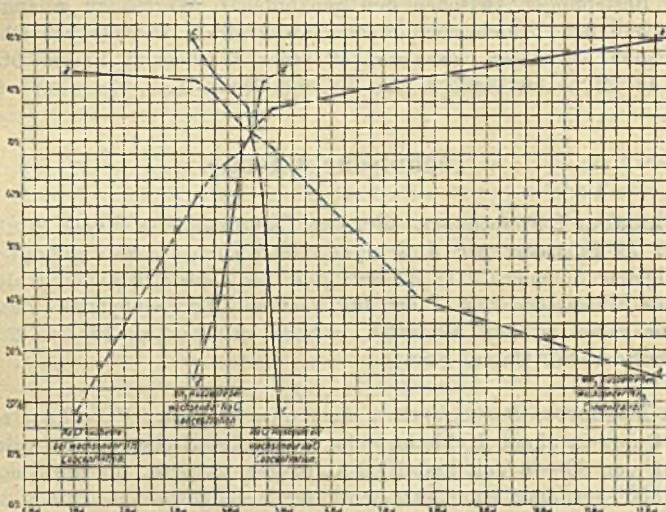


Fig. 38.

Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Die Chlormenge in der Mutterlauge sinkt mit zunehmender NH_3 -Konz. zunächst, bleibt dann ziemlich konstant und fällt plötzlich schnell bei starker Zunahme von NH_3 . Die Mengen von NaCl in der Mutterlauge sinken mit zunehmender Ammoniakkonz., während der Gehalt von NH_4Cl steigt, um plötzlich stark abzunehmen; letzteres wird dadurch hervorgerufen, daß die Lsg. infolge der Bindung von H_2O bei der B. von NH_4HCO_3 immer konzentrierter wird. Von der angewandten Ammoniakmenge bleiben bei nicht zu hohen Ammoniakkonz. ca. 80% in der Mutterlauge; wird die NH_3 -Konz. zu hoch, so scheidet sich viel Ammoniumcarbonat im Bodenkörper aus, was in der Technik möglichst vermieden werden muß. — Die Decklaugen enthalten mit zunehmender NH_3 -Konz. der Ausgangslsg. immer mehr Cl und NH_3 . — Die Menge des ausgefallenen NaHCO_3 nimmt mit zunehmender NH_3 -Konz. ständig zu, bis ein geringer Überschuß an NH_3 vorhanden ist; dann vermindert sich die Menge des gewonnenen NaHCO_3 . Durch eine höhere Konz. der Ausgangslsg. an NH_3 ,

sinkt die Menge des gelösten NaCl, wodurch auch die Menge des als NaHCO_3 aus-
geschiedenen Na kleiner wird. Es ergibt sich also hieraus, daß bei der Ammoniak-
sodafabrikation das meiste NaHCO_3 gewonnen wird, wenn ein kleiner Überschuß
an NH_3 angewandt wird. Die Verunreinigung durch NH_3 , bzw. NH_4HCO_3 , wächst
konstant mit der NH_3 -Konz. der Ausgangslsg.

Wieviel von dem in der Lauge befindlichen NaCl und NH_3 unter den ver-
schiedenen Konzentrationsverhältnissen zur Gewinnung von NaHCO_3 verwertet wird,
geht aus Fig. 38 hervor. Auf der einen Achse sind die NH_3 - und NaCl-Konz.
aufgetragen, und zwar entsprechen 4 Teilstriche einem Mol. NH_3 , bzw. NaCl pro
l Lauge; auf der anderen Achse sind die Ausbeuten an NaHCO_3 in Prozenten ein-
gezeichnet.

Beim Carbonisieren einer bei Zimmertemp. (21°) völlig an NaCl gesättigten Lsg.
konnte noch mehr NaHCO_3 zur Abscheidung gebracht werden; das Prod. war mehr
durch NaCl verunreinigt, während der NH_4HCO_3 -Gehalt zurückging. Die Ausbeute
aus NaCl sank um 4,8%, während die Ausbeute aus NH_3 um 1,8% stieg. — Bei
Verwendung von in bezug auf NH_3 verd. Lsgg. bleibt ein bedeutend größerer Teil
des Na in der Mutterlauge zurück. Die Menge des erhaltenen NaHCO_3 und die
NaCl-Ausbeute gehen so stark herab, daß es in der Praxis ganz unrentabel wird,
mit an NH_3 zu verd. Lsgg. zu arbeiten. — Durch Erhöhung der Temp. auf 40°
wird die Ausbeute an NaHCO_3 bedeutend geringer; die Ausbeute aus NaCl fiel
um 10,885%, die aus NH_3 um 13,75%. — Andererseits war auch bei einem bei
Zimmertemp. (22°) durchgeführten Versuch die Ausbeute an NaHCO_3 um 12,5 g
 NaHCO_3 pro 1000 ccm Ausgangslsg. geringer. Dadurch, daß das erhaltene Prod.
nicht so gut abgesaugt werden kann, ist der H_2O -Gehalt größer, und die erhaltene
Soda ist bedeutend mehr durch NaCl verunreinigt. Für die Praxis ist es also am
vorteilhaftesten, bei 30° zu carbonisieren.

Genaue Löslichkeitsbestst. von *Natriumchlorid* in NH_3 -Lsgg. bei 30° ergaben
für je 1000 ccm:

NaCl		NH_3		Spez. Gewicht
g	Mol	g	Mol	
293,38	5,4836	29,535	1,7374	1,1735
292,5	4,9972	40,655	2,3915	1,1656
289,7	4,950	47,26	2,780	1,160
286,5	4,895	60,78	3,575	1,1494
283,38	4,8426	72,07	4,239	1,1406
283,06	4,7942	72,715	4,2772	1,1395
277,49	4,7413	81,855	4,815	1,1301
270,57	4,6123	97,49	5,7348	1,1205

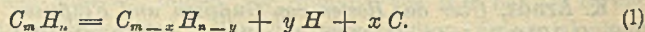
(Ztschr. f. angew. Ch. 24. 2459—69. 29/12. [13/11.*] 1911. Dresden. Techn. Hoch-
schule.) HöHN.

K. Arndt, *Über das Rosten von Gußeisen und Flußeisen*. (Chem.-Ztg. 34. 425.
1078; C. 1910. I. 1944; II. 1509; Metallurgie 8. 353; C. 1911. II. 401.) Polemische
Entgegnung an WÖLBLING (Metallurgie 8. 613; C. 1911. II. 1890), an welche sich
eine Rückäußerung von H. Wölbling anschließt. (Metallurgie 9. 105—9. 8/2. 1912.
[23/10., bzw. 22/11. 1911.] Charlottenburg, bzw. Berlin.) GROSCHUFF.

F. Giolitti, *Über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse, betreffend den
Prozeß der Zementation des Stahles*. (Vgl. Gazz. chim. ital. 38. II. 258. 309;
C. 1908. II. 1474. 1545; Gazz. chim. ital. 39. II. 386; C. 1910. I. 775; Gazz. chim.

ital. 40. I. 1; C. 1910. I. 1463; Atti d. R. Accad. d. Science de Torino 45; C. 1910. II. 922; Atti d. R. Accad. d. Science de Torino 46; C. 1911. II. 308. 310; Rassegna Mineraria, Metallurgica et Chimica 34; C. 1911. II. 309.) Eine der wichtigsten Fragen bei der Zementation des Stahles ist die nach der Art der Wrkg. der verschiedenen carburierenden Gase, namentlich im Zusammenhang mit der direkten Wrkg. des freien C. Viele Streitigkeiten, wie die zwischen LEDEBUR und GUILLET, werden durch die verschiedene, bald mehr wissenschaftliche, bald mehr technische Fragestellung bedingt. Von verschiedenen ist dem Cyan u. den flüchtigen *Cyaniden* eine Hauptrolle bei der Zementierung zugeschrieben worden. Vf. wendet dagegen ein, daß nach seinen Verss. in reinem N_2 , wo die Gelegenheit zu ihrer B. eine größere wäre, nur eine sehr schwache Zementierung eintritt, während bei Abwesenheit von N_2 im Strome von CO die Zementierung sehr intensiv ist. Aber auch bei Ggw. von N_2 findet während des Prozesses überhaupt keine B. von Cyaniden statt. Auch *Kohlenwasserstoffe*, die ganz N_2 -frei sind, können unter Umständen reichlich carburieren. Die zementierende Wrkg. des CO ist verschiedenen Beobachtern entgangen, weil sie nicht gleichzeitig freien C zugegen hatten, was notwendig ist, oder weil das Fe in einer Form angewandt wurde, die dem Gas nicht gestattete, in das Metall einzudringen. Bei den sogenannten unerschöpflichen Zementierungsmitteln, die aus Holzkohle und Carbonaten der Alkalien und alkal. Erden bestehen, spielt CO_2 eine ähnliche Rolle, wie sie von CO erwähnt wurde. Vf. fragt, ob der Kohlenstoff für sich das Eisen carburieren könne, und kommt zu dem Resultat, daß dies zwar der Fall sei, daß aber die Zementierung, wie sie tatsächlich technisch eintritt, weder bzgl. ihrer Zeitdauer, noch bzgl. der Temp., bei der sie vorgenommen wird, sich hierdurch erklären läßt. Die Hauptrolle kommt indes der gleichzeitigen Wrkg. von Gasen u. festem C zu. Der Luftstickstoff, der überhaupt nur in geringer Menge in das Fe eindringt, beeinflusst die zementierende Wrkg. des C, wenn überhaupt, nur sehr wenig. Die sehr erhebliche Wrkg. zugefügter fester Cyanide beruht sicher nur zum allergeringsten Teil auf ihren vergasteten Anteilen. Die Kohlenwasserstoffe, die in der Industrie vielfach zum Carburieren verwandt werden, scheiden ihren C zum großen Teil als solchen auf dem Fe ab und wirken so nur zum Teil direkt carburierend. Die zweite Art der Wrkg. ist dadurch charakterisiert, daß alle Änderungen der Bedingungen (Gasdruck, Gasmenge etc.), von denen der Gang der Diffusion des Gases in das Innere des Stahles hinein abhängt, auch den Gang der Zementierung entsprechend beeinflussen. Die Geschwindigkeitsänderungen der Zementierung u. die Änderungen der Konzentration des C in den zementierten Zonen bei Anwendung von Kohlenwasserstoffen lassen sich nur durch die zweite, „spezifische“ Wrkg. erklären. Während hier die spezifische Wrkg. nur neben der direkten C-Wrkg. auftritt, wirkt *Kohlenoxyd* ausschließlich in seiner Eigenschaft als Gas carburierend. Dies macht den Vorgang wesentlich übersichtlicher.

Physikalisch-chemisch werden die beiden praktisch wichtigsten Fälle, der der Kohlenwasserstoffe und des CO, behandelt. Die Zementierung mit Kohlenwasserstoffen verläuft allgemein nach dem Schema:



Das Gleichgewicht dieser Rk. hängt außerordentlich stark von den Umständen (Temp., Druck usw.) ab. Im allgemeinen ist es, mit Ausnahme tiefer Temp., die wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit nicht in Betracht kommen, außerordentlich stark nach rechts verschoben. Deshalb führt diese Art der Carburierung zu einem exzessiv hohen Kohlenstoffgehalt. Der Verlauf ist im allgemeinen nicht so einfach wie in Gleichung (1), weil die Zers. meist in mehrfachem Sinne verläuft, u. weil praktisch fast immer eine ganze Anzahl von Kohlenwasserstoffen von vorn-

herein gleichzeitig zugegen sind. Diese Komplikationen bedingen, daß es sehr schwer ist, mit dieser Art der Carburierung einen ganz bestimmten, von vornherein gewollten Endeffekt zu erreichen. Auch eignet sich das Verf. nicht in den Fällen, in denen die Verteilung des C durch die M. hindurch eine möglichst gleichmäßige sein soll. Alle diese Übelstände fallen bei der Zementierung mit CO weg, die nach der Gleichung verläuft:



Die Rk. ist einfach, reversibel bei den Temp., bei denen sich die Zementierung mit hinreichender Schnelligkeit vollzieht; das Fe wirkt dabei als Katalysator. Die Bedingungen der Rk. sind so genau bekannt, daß man stets ein genau vorher bestimmtes praktisches Resultat erreichen, und daß man die Operationen genau kontrollieren kann. Sie läßt sich nach den von SCHENCK aufgestellten Prinzipien behandeln. Dieser fordert allerdings vollständiges Gleichgewicht in seinen Betrachtungen. Dieses ist aber nur realisiert, wenn die C-Konzentration durch die ganze M. hindurch die gleiche ist, d. h. wenn man kleine Eisenstücke von großer Oberfläche anwendet. Im allgemeinen aber tritt, weil man eben kein Gleichgewicht hat, zu Druck, Temp. u. Zus. der Gasphase noch als bestimmendes Moment die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase im Stahl und die des C im Stahl hinzu. Doch wird hierdurch nur eine quantitative, aber keine qualitative Veränderung in den Erscheinungen hervorgerufen. Die erstere zeigt sich z. B. darin, daß, wenn man durch Verdünnung mit N₂ den Partialdruck von CO u. CO₂ herabsetzt, die auf das Fe in Ggw. von Holzkohle wirken, auch bei Konstanthaltung aller übrigen Bedingungen die Konzentration des C in den zementierten Zonen erheblich heruntergeht. Auch ein anderer, von den statischen Bedingungen abweichender Faktor, die Geschwindigkeit des Gasstromes, bedingt nur quantitative Veränderungen. Abweichungen von der Theorie können auch durch Temperaturschwankungen hervorgerufen werden, die den C-Gehalt in den zementierten Schichten beträchtlich über seinen Gleichgewichtswert hinaus erhöhen können. Auf die B. von Eisenoxyden braucht im allgemeinen keine Rücksicht genommen zu werden, weil unter den technischen Bedingungen, d. h. oberhalb 750°, ihr Dissoziationsdruck eine Atmosphäre überschreitet. Doch kommen sie in Betracht bei der Zementierung mit CO unter Druck und bei den Spezialstählen, bei denen durch Zusatz anderer Metalle die Dissoziationsspannung des Eisenoxyds herabgedrückt wird. Dies erklärt einige Beobachtungen von CHARPY. Zum Schluß bespricht Vf. die Resultate anderer Experimentatoren über Fragen der Stahlzementation. Es handelt sich dabei um die Beziehungen zwischen der Temp. des Prozesses u. der Qualität der Prodd., die Minimaltemp., bei der überhaupt noch eine Zementierung möglich ist, den Einfluß der Natur des Zementierungsmittels auf den Gang der Zementation u. die Verteilung des C in den zementierten Schichten, die erreichbare Maximalkonzentration des C, den Gang der Zementierung in Spezialstrahlen u. die Diffusion anderer Elemente im Eisen außer dem Kohlenstoff. (Rassegna Mineraria, Metallurgica e Chimica 35. 53 Seiten. 1.—21/9. [Juli] 1911. Turin. Sep. v. Vf.) BYK.

F. Giolitti und G. Scavia, *Über die Verwendung von horizontalen Muffelöfen für die Zementierung des Stahls mit gemischten Zementierungsmitteln.* (Vgl. vorst. Ref.) Wenn auch bei der Zementierung mit C + CO ein vertikaler Muffelofen vorzuziehen ist, so ist doch, weil die Stahlwerke nun einmal mit horizontalen Öfen ausgerüstet sind, die Angabe der Arbeitsweise für gemischte Zementierungsmittel in derartigen Öfen erforderlich. Eine solche wird ausführlich gegeben. Die Temp. in den verschiedenen Teilen des Ofens werden zu verschiedenen Zeiten nach Beginn des Anheizens gemessen. Dabei ergeben sich erhebliche Temperaturschwankungen von Ort zu Ort. Man kann diese durch langsames Anheizen vermindern,

aber nicht vollständig beseitigen. Dadurch wird aber wieder die Dauer der Operation in unerwünschter Weise vermehrt. Immerhin arbeitet man mit gemischten Zementierungsmitteln schneller und billiger als mit anderen. Die im vorigen Ref. erwähnte Möglichkeit durch Verdünnung des Gases mit indifferenten Gasen die Konzentration des C herabzusetzen, wird technisch ausgenutzt. (Mailand 19 SS. Juli 1911. Turin. Lab. f. chem. Metallurgie u. Metallographie d. Polytechnikums. Sep. v. d. Vff.) BYK.

F. Giolitti, *Neue industrielle Prozesse für die Oberflächenhärtung von Stahl.* (Vgl. vorst. Ref.) Für die zweckmäßige Ausnutzung der Vorteile, die die Zementierung mit C + CO bietet, ist die Anwendung *vertikaler Muffelöfen* erforderlich. Die Stahlstücke und der Kohlenstoff werden dabei von oben eingebracht, während das Gas von unten eintritt. Die Einzelheiten der Konstruktion und der Arbeitsweise werden ausführlich beschrieben. Die Vorteile gegenüber der horizontalen Anordnung bestehen hauptsächlich in der größeren Schnelligkeit der Arbeit, berechnet auf die gleiche Stahlmenge, der größeren Einfachheit der Operation und der größeren Gleichförmigkeit, mit der alle Einzelstücke einer Beschickung in der Muffel verarbeitet werden. Diese Gleichmäßigkeit bezieht sich, was besonders wichtig ist, auch auf die Verteilung des carburierenden Gases. Die Nachteile der gewöhnlichen Zementierung, Ablättern und Brüchigkeit des Stahls, die auf übermäßiger Anhäufung des C in den obersten Schichten und schneller Abnahme der Konzentration nach dem Innern zu beruhen, werden hier vermieden. Die Analysen zeigen, daß eben hier eine gleichmäßigere Verteilung des C in den einzelnen Schichten vorliegt. (Journ. of the Iron and Steel Institute 1911. 307—30. Genua.) BYK.

F. Giolitti und F. Carnevali, *Über die Oberflächenhärtung mittels komprimierter Gase.* (Vgl. vorst. Referate u. Atti d. R. Accad. d. Science di Torino 45; C. 1910. II. 922.) Die Verss. mit erhöhtem Druck werden mit einem gegen früher etwas modifizierten App. fortgesetzt. Die Änderungen betreffen die bessere Ausnutzung der Wärme, die größere Gleichförmigkeit der Erhitzung und die Art des Verschlusses des App. Als Zementierungsmittel diente CO₂, das über Holzkohle gestrichen war, wodurch Gleichgewicht zwischen CO u. CO₂ erreicht wurde. Bei jedem einzelnen Vers. sind Temp., Dauer, Gasdruck, Strömungsgeschwindigkeit angegeben. Wegen der Schwierigkeit, den App. thermisch zu isolieren, u. wegen der erforderlichen Wasserkühlung der gußeisernen Wände des Gefäßes konnte man die Temp. nur ungefähr konstant halten. Die benutzten Materialien waren gewöhnlich Ni, Cr, sowie Ni-Cr-Stahle. Die carburierten Zylinder wurden mkr. und analytisch untersucht. Auf beide Arten machte sich ein außerordentlich starker C-Gehalt in der äußersten dünnen Schicht bemerklich. Der Einfluß der Drucke erstreckt sich vor allem auf die Konzentration des C in den verschiedenen Schichten und auf die Tiefe, bis zu welcher der C vordringt; dies gilt also auch für die Spezialstahle. Gemessen wurde die Dicke der hypereutektischen, eutektischen und hypoeutektischen Zone. Die Vermehrung der Strömungsgeschwindigkeit wirkt entgegengesetzt der Druckvermehrung, so daß beide Einflüsse sich in manchen Fällen kompensieren. Vielfach tritt eine oberflächliche Oxydation des Fe ein. Die Bedingungen derselben werden an Hand der Gleichgewichtsdigramme von SCHENCK diskutiert. Je höher die Temp., desto größer das Druckgebiet, innerhalb dessen man vor B. der beiden Eisenoxyde sicher ist. Den gleichen Einfluß hat die Beimischung eines edleren Metalls. Daher ist bei Mangan- u. Chromstählen die Gefahr der Oxydation größer, bei Nickelstählen dagegen geringer als bei gewöhnlichen Stählen. Man kann daher in letzterem Falle die Zementierung bei höheren Gasdrucken vornehmen als in ersterem. Alle diese Betrachtungen sind aber nur

mit Vorsicht anzuwenden, weil während des Prozesses kein Gleichgewicht vorliegt. (Journal of the Iron and Steel Institute 1911. 331—52. 12/3. Turin.) BYK.

F. Giolitti und G. Scavia, *Über die Bildung des Zementits*. (Vgl. vorst. Reff.) Nach BENEDICKS ist der Zementit im Stahl metastabil und bildet sich nur deshalb, weil während der Temperaturschwankungen bei der Zementierung zeitweise sein Stabilitätsgebiet erreicht wird. Vf. bestätigen diese Anschauung durch Unters. von zementierten Stählen, die bei konstanter Temp., und solchen, die bei systematischer Temperaturänderung carburiert sind; nur die letzteren enthalten Zementit, und auch dieser kann durch längeres Erhitzen auf konstante Temp. beseitigt werden. Die Theorie von BENEDICKS wird etwas unter genauerem Eingehen auf die Gleichgewichtsverhältnisse in den Systemen aus Fe, C, Zementit, Mischkrystallen Eisen-Kohlenstoff, CO, CO₂ u. Eisenoxyden modifiziert. Besonders wird dabei auf die falschen Gleichgewichte geachtet, die sich infolge der Langsamkeit gewisser Rkk. ausbilden. (Mailand. 12 SS. Aug. 1911. Turin. Sep. v. Vf.) BYK.

W. Hommel, *Über indisches und chinesisches Zink*. Barren von chinesischem Zink, die im Jahre 1745 im Meer versunken waren, hatten unter B. einer etwas über 1 mm dicken, harten, emailleartigen, grauweißen Schicht von Zinkoxychlorid der Einw. des Seewassers über 100 Jahre erfolgreich widerstanden. Das Metall enthielt 98,99% Zn, 0,765% Fe, 0,245% Sb; kein Cu, Ni, Ag, As, Pb. — Im Anschluß an diese Unters. wird die Geschichte der Zinkdarst. in Indien und China besprochen. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 97—100. 19/1. 1912. [14/12. 1911.] London.) HÖHN.

Friedrich W. Siepke, *Die Verhüttung kupferhaltiger Industrieabfälle*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der Verwertung von Kupfer- u. Messingkrätzen (Abfälle, die in den Kehrlicht, die Asche u. Schlacken der Öfen, den Formsand etc. gelangt sind). (Metallurgie 9. 121—33. 22/2.) GROSCHUFF.

A. Portevin und G. Arnou, *Über das Wiederwärmen von Aluminiumbronzen*. (Vgl. S. 1060.) Die Aluminiumbronzen mit 89—90% Cu bestehen aus einem mehr oder weniger feinen Eutektikum und aus einer reichlichen Menge des Gefügebestandteiles α . Durch Härten jenseits des Umwandlungspunktes, der dem Verschwinden des Eutektikums entspricht, erhält man einen Gefügebestandteil von nadelförmiger Beschaffenheit, der dem Martensit entspricht. Die Zeit und die Temp. dieses Wiedererhitzens sind von Einfluß auf die Menge dieses martensitischen Bestandteils und damit auch von Einfluß auf die Eigenschaften der Bronzen. Zwei Bronzen, die bei 800 u. 900° gehärtet waren, wurden 10 Min. lang in einem Salzbad auf Temp. zwischen 400 u. 700° wieder erwärmt. Es ergab sich, daß eine Erwärmung auf 400° die Härte der Bronzen erhöhte, eine solche auf 500° sie aber verminderte. Die Steigerung der Härte wird von einer Verminderung der Dehnbarkeit und einer Vermehrung der Brüchigkeit begleitet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 511—14. [19/2.*]) MEYER.

O. Fallada und Adalbert Kulp, *Zur Frage der Verwendung des Refraktometers bei der Betriebskontrolle in Zuckerfabriken*. Die an Hand zahlreicher Verss. angestellten Erörterungen führen zu dem Ergebnisse, daß das Verhältnis zwischen der scheinbaren, wirklichen und refraktometrischen Trockensubstanz in verschiedenen Kampagnen und an verschiedenen Orten wechselt; es kann jedoch angenommen werden, daß für eine und dieselbe Kampagne und Betriebsstätte zwischen den genannten einzelnen Trockensubstanzen ein ziemlich konstantes Verhältnis vorhanden sein wird, so daß leicht ein Korrektionsfaktor zu berechnen ist, mittels

dessen die refraktometrisch ermittelte Trockensubstanz sowohl auf die pyknometrisch wie auf die gewichtsanalytisch ermittelte Trockensubstanz zurückgeführt werden kann. Die Verwendung des ABBESchen Refraktometers, bzgl. nach STANĚKS (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 187; C. 1911. I. 590) Vorschlag des PULFRICHschen Eintauchrefraktometers bei der Betriebskontrolle in Zuckerfabriken ist bei geeigneter Kontrolle der Ergebnisse demnach wohl am Platze. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 41. 29—39.) RÜHLE.

P. Carles, *Das technische weinsäurereiche Calciumtartrat*. Vf. weist darauf hin, daß dem Verlangen der Weinsäurefabrikanten nach einem Calciumtartrat von mindestens 60% Weinsäuregehalt dadurch entsprochen werden kann, daß man das 27% Krystallwasser enthaltende Calciumtartrat bei 80—90° trocknet, wodurch es 7% W. verliert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 186—87. 20/2.) DÜSTERB.

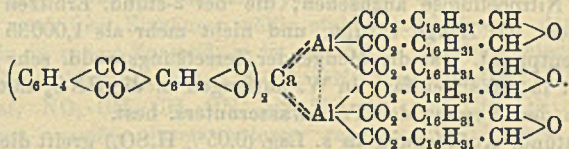
E. Rieter, *Über bleihaltige „Stearinkerzen“*. Die Kerzenmasse bestand hauptsächlich aus Paraffin, dem etwa 10% Stearin und wenig stearinsaures Blei beigemischt war. Nach Angabe des Herstellers war, um die Kerzen undurchsichtiger und Stearinkerzen ähnlicher zu machen, zur Kerzenmasse 0,5% Bleiweiß zugesetzt worden, das sich beim Schmelzen der M. zu Stearat umsetzte. Es wurden gefunden, auf 100 g Kerzenmasse berechnet, 0,274 g, 0,571 g und 0,804 g Pb. Das stearinsaure Blei geht beim Brennen in den Docht über und wird dort zu Pb reduziert, das sich am Ende des Dochtes in geschmolzenem Zustande abscheidet. Bei zwei Brennverss., bei denen die Brennprodd. aufgefangen wurden, konnten in diesen, auf 100 g Kerzenmasse berechnet, 0,0204 und 0,0855 g Pb festgestellt werden. Die Kerzen sollten beim Brennen Kopfschmerzen verursacht haben. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 11—13. Zürich. Chem. Lab. d. Stadt.) RÜHLE.

Friedrich Kornfeld, *Türkischrot*. Das Verf. der Türkischrotfärberei gründet sich darauf, daß das Alizarin nur in Verb. mit einer hochmolekularen Fettsäure Türkischrot zu bilden vermag; die Funktion der Fettsäuren, deren richtige Fixierung in der Baumwollfaser als Seife der grundlegende Teil des Prozesses ist, ist noch nicht klargelegt. Auch die Theorie von WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1062; C. 1908. II. 649) gibt für die B. besondere Widerstandsfähigkeit des Türkischrotlackes keine befriedigende Erklärung. — Vf. geht bei seinen Unterss. von der Erwägung aus, daß der Türkischrotlack von anderem Charakter ist, als die Verb. von Farbstoff und Metalloxyd bei den übrigen mittels Beize fixierten Farben, daß andererseits, von der Fixierung der Fettsäure abgesehen, das Zustandekommen der Verb. zwischen Fettsäure, den Metalloxyden in dem Alizarin sich in normaler Weise vollzieht; die wesentliche Veränderung ist in dem Vorgang zu suchen, bei dem das wertvolle Prod. endgültig entsteht, nämlich beim längeren Erhitzen der Verb. des fettsauren Aluminiums mit Kalk und Alizarin bei Ggw. von Wasser auf über 100°.

Zur Feststellung der Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile im Türkischrotlack bietet die Analyse nicht den sichersten Weg, denn der zu untersuchende, bei seiner Fertigstellung aber nicht kontrollierte Lack läßt nicht erkennen, ob nicht von einem oder mehreren seiner Bestandteile ein Überschuß vorhanden ist. Vf. hat die Gewichtsmengen der Bestandteile statt aus der fertigen Substanz gleich bei der Herst. in größerem Maßstab bestimmt. Es ergab sich das Verhältnis von Fettsäure : Tonerde : Kalk : Alizarin wie 6 : 1 : 1 : 1, entsprechend der Formel $[\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{31} \cdot \text{CO}_2]_6\text{Al}_2 \cdot \text{Ca}(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)$. — Die beim Dämpfen eintretende Molekülverdichtung beruht auf Alkoholhydratbildung zwischen je 2 Mol. Oxyfettsäure, womit zugleich eine größere Unlöslichkeit ihrer Salze verbunden ist. Verwendet

man zur Erzeugung des türkischroten Lackes statt Ricinusölsäure hochmolekulare einbasische Fettsäuren ohne alkoholische Hydroxylgruppen, wie Stearin- oder Ölsäure, so bleibt die Farbe so matt, als ob gar keine Fettsäure zur Verwendung gekommen wäre, und auch das Dämpfen verbessert Farbe und Widerstandsfähigkeit nicht; auch Fettsäuren von niedrigem Mol.-Gew., wie Propionsäure, sind vor und nach dem Dämpfen wirkungslos. Dagegen gibt Milchsäure beim Dämpfen ein Rot, das zwar dem mit hochmolekularen Oxyfettsäuren hergestellten Türkischrot nicht ebenbürtig ist, aber eine auffallende Verbesserung der Farbe in Feuer und Beständigkeit erkennen läßt.

Die Faktoren, aus deren Zusammenwirken die Bedeutung und der Wert des Türkischrotlackes hervorgeht, sind folgende: B. des wl. fettsauren Aluminiums, welche zugleich den Stützpunkt darstellt für die Anziehung des Kalks zur B. eines unl. Tonerdekalkdoppelsalzes, in welchen die Nebenvalezen der Metallatome gleichfalls ihre besondere Bedeutung haben; ferner die große Beständigkeit der zweiten Säurekomponente des Doppelsalzes, des Alizarins, und die eine Entstehung unlöslicher Salze fördernde Anhydridk. der Oxyfettsäure, die eine Verdichtung des ohnehin festen Atomkomplexes herbeiführt und in Verb. damit eine Belebung und Vertiefung der Farbe. Die Konstitution des Türkischrotlackes entspricht demzufolge nachstehender Formel:



Schließlich geht Vf. auf die verschiedenen Färbemethoden für Türkischrot ein. Die Erzeugung von Türkischrot auf Cops wird ermöglicht durch Verwendung von Calciumsaccharat, das mit Alizarin ein lösliches Alizarinkalksalz gibt.

Vf. hat ferner gefunden, daß *Alizarin* in der Natur nicht nur in der Pflanze vorkommt, sondern auch ein Prod. des Tierreichs ist. Das *Rotwerden der Krebse* beim Kochen ist nichts anderes als Türkischrotlackbildung, d. h. Färben animalischer Substanz mit Alizarin. Im Panzer der Krebse ist Alizarin, wenn auch in geringer Menge, infiltriert, u. die grünliche Färbung der Schalen ist darauf zurückzuführen. Der nach Extraktion der Körperdecken mit A. und Verdunsten der roten Lsg. verbleibende Rückstand gibt mit NaOH die charakteristische blauviolette Lsg. von Natriumalizarat, aus welcher durch HCl gelbes Alizarin gefällt wird. (Chem.-Ztg. 86. 29—30. 9/1. 42—44. 11/1. 58—59. 16/1.; Österr. Chem.-Ztg. [2] 15. 44—45. 15/2. 1912. [2/12.* 1911.] Prag.)

HÖHN.

E. Ristenpart, *Die „Gefährlichkeit“ des Chlormagnesiums in der Appretur*. Eine wss. Lsg. von *Magnesiumchlorid* zers. sich nicht unterhalb 106°, auch nicht bei Ggw. überschüssiger Luft, im Dampfstrom, in Ggw. von Cellulose oder anderen Appreturmitteln, wie Kartoffelmehl, Bittersalz, Glycerin, Dextrin etc. Dem Einwand, daß sich in der Lsg. HCl abspalten kann, die aber noch nicht abdest., wird dadurch begegnet, daß beim Dest. von 240 ccm einer 2‰ig. HCl mit 60 g MgCl₂ schon die ersten Partien des Destillats HCl enthalten. — Die aus wss. MgCl₂ bis 249° abgespaltene HCl ist relativ gering u. beträgt nur ca. 2% des angewandten Magnesiumchlorids. Schädigungen mit MgCl₂ appretierter Baumwolle können erst bei 106° auftreten; es kann daher solche Baumwolle ruhig der vorübergehenden Einw. ungespannten Dampfes ausgesetzt werden, insbesondere darf sie mit solchem Dampf „dekatiert“ werden.

Hohe Temperaturen — namentlich bei längerer Einw. — zermürben die *Baumwolle* infolge zu anhaltender Feuchtigkeitentziehung. 100° ist als die höchstzulässige Grenze für die Trocknung von Baumwolle zu bezeichnen. — Solange dieser Vorsicht Rechnung getragen wird, kann Magnesiumchlorid unbedenklich in der Appretur verwendet werden; wird aber die Ware später höheren Temp. ausgesetzt, z. B. bei unsachgemäßem Bügeln, Formen oder Dämpfen mit gespanntem Dampf, so ist vor Anwendung dieses Appreturmittels zu warnen. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 289—92. 16/2. 1912. [23/12. 1911].) HÖHN.

Adolfo Baschieri, Über die Stabilisierung der Nitrocellulose. Die Verss. zweckten Auffindung eines Verf., das eine ebensogute Stabilisierung wie die ROBERTSONsche Methode, aber in viel kürzerer Zeit ermöglicht. — Die Stabilitätsproben wurden bei hoher und bei niedriger Temp. vorgenommen; für letztere wandte Vf. die Probe bei 70° die Probe nach ABEL an, mit der Modifikation von SPICA, der eine Stabilität mindestens für die ersten 30 Min. verlangt. Zur Prüfung bei hoher Temp. erhitzt Vf. 1 g *Nitrocellulose* in einer U-Röhre 2 Stdn. lang auf 135° in einem Ölbad; die eventuellen Zersetzungsprod. werden mit einem in KOH gewaschenen Luftstrom durch eine $\frac{1}{100}$ -n Lsg. von NaOH oder Ba(OH)₂ gesaugt. Als stabil ist Nitrocellulose anzusehen, die bei 2-stünd. Erhitzen mit 135° nicht mehr als 2,5 ccm der Lauge sättigt, und nicht mehr als 1,00035 ccm N mit 1 g Nitrocellulose entspricht. Ist die Menge der Zersetzungsprod. sehr gering, so kann man sie anstatt in Alkali einfach in W. auffangen u. die HNO₃ mit einer titrierten Indigolsg. nach den Normen der Trinkwasserunters. best.

Eine zweistünd. Aufkochung in s. Lsg. (0,05% H₂SO₄) greift die Nitrocellulosen nicht an, zers. aber die Nitrosulfocellulosen vollständig; das so erhaltene Prod. zeigt einen beschränkten Widerstand gegen die ABELsche Probe, während es bei der 135° -Probe eine erträgliche Stabilität aufweist. Durch weiteres Aufkochen in Sodalsg. 1:1000 läßt sich in 2 Stdn. die genügende Stabilität erreichen; der Stickstoffgehalt vermindert sich dabei bis um 0,3%, geht aber bei wiederholtem Aufkochen in sodaalkal. Lsg. nicht weiter herunter. — Das bei dem alten ABELschen Verf. geübte einfache Auskochen in alkal. Lsg. liefert Nitrocellulosen, die bei der ABELschen Probe gute Stabilität zeigen, während sie bei der 135° -Probe zu wünschen übrig lassen. — Diese verschiedenen Befunde erklären sich dadurch, daß bei der Nitrierung neben der stabilen Nitrocellulose zwei weniger stabile Prodd. entstehen: schwefelhaltige, vielleicht esterartige Verb. der Nitrocellulose, andererseits noch nicht definierte Nitratverb., z. B. salpetrige Ester von Hydrocellulose, die sich bei der Reinigung der Baumwolle gebildet hat. Die Schwefelsäureester, die durch das Aufkochen in s. Lsg. hydrolysiert werden, widerstehen den hohen Temp. wenig, während sie bei 70° stabil bleiben; die anderen werden durch lange fortgesetztes Auskochen mit W., viel rascher aber durch sd. alkal. Lsgg. zerstört und zeigen schon bei niedriger Temp. ungenügende Stabilität. Die Verminderung des Stickstoffgehalts, die durch Zers. dieser unstabilen N-Verb. eintreten muß, wurde lange Zeit als Kennzeichen dafür angesehen, daß Auskochungen mit Alkalicarbonaten die Nitrocellulose selbst zers. Erst ein zu hoher Alkaligehalt der Lsg. schädigt die Nitrocellulose selbst; ferner sind kaustische Alkalien nicht verwendbar. — Die Verwendung von etwas kalkhaltigem Waschwasser ist von Vorteil, da die Ggw. einer gewissen Menge CaCO₃ in der Faser der Nitrocellulose die wirkliche, nicht nur scheinbare Stabilität günstig beeinflußt.

Die besten Resultate werden bei folgendem Stabilisierungsverf. erzielt: 1. Abscheidung der Mischsäure; 2. 2 Waschungen in k. W., das sauer bleiben muß (ca. 0,05% H₂SO₄); 3. 2-stünd. Aufkochen in dieser s. Lsg.; 4. 2 Waschungen in k. W.; 5. 2-stünd. Aufkochen mit W., dem man soviel Soda zugesetzt hat, daß die

Kalksalze ausgefällt werden und ein Überschuß von 0,1% Na_2CO_3 verbleibt; 6. 2 Waschungen in k. W.; 7. Zerkleinerung und letzte Waschungen. Das Verf. zeichnet sich vor den ROBERTSONschen durch große Zeitersparnis aus; die Stabilität des fertigen Prod. ist in beiden Systemen dieselbe. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 41—43. 1/2. Bologna Soc. Ital. per la fabr. dell'Acapnia BASSIERI & PELLAGRI.)
HÖHN.

Fr. Hofwimmer, Über Nitroisobutylglycerintrinitrat. Durch Kondensation von 1 Mol. Nitromethan mit 3 Mol. Formaldehyd entsteht in fast theoretischer Ausbeute Nitroisobutylglycerin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3$, das bei der Nitrierung Nitroisobutylglycerintrinitrat, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{ONO}_2)_3$, liefert. — Zur Darst. von Nitroisobutylglycerin mischt man 1 Tl. Nitromethan mit 4 Tln. 40% ig. Formaldehyd u. gibt etwas KHCO_3 als Kondensationsmittel zu; nach Aufhören des spontanen Siedens dampft man im Vakuum ein und entfernt die niedrigen Homologen $[\text{NO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{OH})_2]$ und $[\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}]$ durch Anfeuchten mit A. und Abpressen oder Umkryst. aus A.-Ä. Der 3-wertige Alkohol bildet Krystalle (aus A.-Ä.), F. 149°, ll. in W., A. und Aceton, unl. in Ä. — Die Nitrierung erfolgt mit dem 6-fachen Gewicht Nitrirsäure (60% H_2SO_4 + 40% HNO_3) ähnlich wie bei der Nitroglycerindarst.; Ausbeute ca. 90%. Das aus dem umkryst. Alkohol dargestellte Nitrat ist frei von Homologen u. nach dem Entsäuern völlig stabil; nitriert man dagegen das Nitroisobutylglycerin in rohem Zustand, so ist das Nitrat durch die niederen Homologen (Nitroisopropylglykoldinitrat, $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{ONO}_2)_2 \rightleftharpoons \text{HO} \cdot \text{ON} : \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{ONO}_2)_2$, und Nitroäthylnitrat, $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{ONO}_2 \rightleftharpoons \text{HO} \cdot \text{ON} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{ONO}_2$, verunreinigt; letztere besitzen vermöge ihrer tautomer reagierenden Gruppen Säurecharakter, sind aber trotzdem durch Alkalicarbonat nicht extrahierbar und bedingen eine äußerst geringe Stabilität. — Reines Nitroisobutylglycerintrinitrat ist eine schwachgelbliche, ziemlich viscose Fl., D. 1,680, verhält sich gegen mechanische Einwirkungen (Schlag, Reibung etc.) wie Nitroglycerin; das es bei der Detonation vollständig in CO_2 , H_2O und N zerfällt, steht es letzterem weder an Gas-, noch an Wärmeentw. nach. Von Nitrocellulose u. Kieselgur wird es leicht aufgenommen. Den größten Vorteil bietet seine große Widerstandsfähigkeit gegen Kälte, da es bei -35° noch nicht erstarrt, sondern nur gelatinös wird. Einer technischen Verwendung steht noch die Kostspieligkeit des Nitromethans im Weg. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 43. 1/2. Wien.)
HÖHN.

Daniel Berthelot und Henry Gaudechon, Photolytische Zersetzung der rauchlosen Pulver, der Pikrinsäure und des Ammoniumpikrats durch die ultravioletten Strahlen. (Forts. von S. 864.) Vf. studierten zunächst in der l. c. angegebenen Weise den Einfluß der ultravioletten Strahlen einer Hg-Lampe von 3,2 Amp. und 48—49 Volt auf B-Pulver in Ggw. von O, H, CO_2 u. N bei 25—30°. Hierbei ergab sich folgendes. Der O verschwindet zu $\frac{2}{3}$ und vereinigt seine oxydierende Wrkg. mit derjenigen des O der Nitrocellulose. Der H wird nur zu einem geringen Teil unter B. von H_2O u. Formaldehyd verbraucht. Die CO_2 wird in einer Entfernung von 20 mm von der Lampe bei 25—30° durch das Stabilisierungsmittel absorbiert. Bei 40—50° tritt, wie frühere Verss. ergeben haben, bekanntlich ein Gleichgewicht zwischen Absorption und Entw. ein, während bei 75° eine Entw. von CO_2 stattfindet. Der N beteiligt sich nicht aktiv an der Zers. des Pulvers. — Vorheriges Erhitzen der B-Pulver während 4—110 Stdn. auf 110°, was hauptsächlich den Verlust der Lösungs-, bezw. Stabilisierungsmittel zur Folge hat, bewirkt bei der nachherigen Einw. der ultravioletten Strahlen noch keine Entw. von NO; hierzu bedarf es einer weit längeren Erhitzung.

Pikrinsäure wird in 50 mm Entfernung von der Lampe durch die ultravioletten

Strahlen nicht verändert. In 20 mm Entfernung ist nach 3 Stdn. eine geringe Bräunung und eine schwache Gasentw. (0,16 ccm CO_2 , 0,09 ccm CO , 0,03 ccm N_2O , 0,43 ccm N_2) zu beobachten. Ammoniumpikrat ist auch in 20 mm Entfernung beständig. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 514—17. [19/2.*].) DÜSTERBEHN.

Louis Meunier und A. Seyewetz, *Lederbildung durch Wasserentziehung*. Während Vf. früher (Collegium 1911. 373; C. 1911. II. 1715) die Lederbildung auf rein chemischem Wege studiert haben, haben sie dies vorliegend auf rein physikalischem Wege, durch Wasserentziehung, versucht. Es gelingt dies durch Einw. gesättigter K_2CO_3 -Lsg., die durch Zusatz eines Überschusses des Salzes ständig gesättigt erhalten wird, auf lufttrockene Blöße. Werden nur kleine Hautstücken verwendet, so ist die Wasserentziehung in 1—2 Stdn. beendet; bei ganzen Häuten in 10—12 Stdn. Dabei dringt von dem Salze selbst nur sehr wenig in die Haut ein. Nach Beendigung des Vorganges läßt sich die Haut leicht durch Abreiben oder Pressen von der anhaftenden Fl. befreien u. trocknen. An Stelle der konz. Lsg. kann auch das gepulverte Salz verwendet werden, mit dem die Haut wiederholt zu bestreuen ist. Die entwässerte Haut nimmt beim Behandeln mit k. W. allmählich wieder W. auf; beim Behandeln mit w. W. wird die entwässerte Haut sehr schnell wieder in den ursprünglichen Zustand versetzt; durch Waschen mit schwach angesäuertem W. können die Spuren K_2CO_3 , die in der wiedergewonnenen Blöße enthalten sind, entfernt werden. Vf. halten vorstehendes Verf. für geeignet zur Konservierung von Häuten in einer unveränderlichen Form bei geringstem Gewichte. Ferner dürfte dieses Verf. in Verbindung mit einer nachfolgenden Behandlung der Haut mit Fetten zur Steigerung der Geschmeidigkeit und der Widerstandsfähigkeit gegen W. zur Herst. von Leder für gewisse Zwecke dienen, bei denen es vor allem auf Widerstandsfähigkeit gegen Zug ankommt. (Collegium 1912. 54—56. 24/2. [10/2.]) RÜHLE.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 245221 vom 15/4. 1908. [29/3. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 243368 vom 15/4. 1908; C. 1912. I. 617.)

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von festen, haltbaren, mit Wasser Wasserstoffsperoxyd liefernden Gemischen*. Es wurde gefunden, daß nicht nur das Natriumperborat, sondern auch andere Perborate sich in haltbare Mischungen mit sauren Substanzen überführen lassen, wenn man diese Perborate teilweise entwässert. Die wichtigsten dieser Perborate sind die des Kaliums, Ammoniums, Calciums und Magnesiums.

Kl. 12o. Nr. 245168 vom 22/1. 1909. [28/3. 1912].

Heinrich Schröder, Iehendorf b. Köln, *Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure aus Formiaten und Schwefelsäure*, unter Verwendung von wärmeabführenden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man als wärmeabführende Mittel solche Kohlenwasserstoffe benutzt, die leichter als Ameisensäure sieden u. sich mit dieser nicht vermischen. Suspendiert man z. B. das zu zersetzende feingepulverte Formiat in Benzin, unterwirft das Gemisch der Zers. mit konz. Schwefelsäure, wobei man event. die Abführung der entstehenden Wärme durch entsprechende Kühlung unterstützt, so wird durch die freiwerdende Wärme eine Verdampfung des Benzins herbeigeführt.

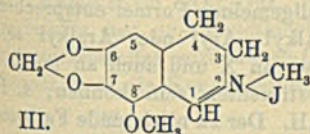
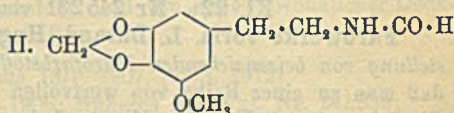
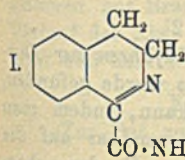
Kl. 12 o. Nr. 245180 vom 2/8. 1910. [28/3. 1912].

Geza Austerweil, Neuilly b. Paris, *Verfahren zur Darstellung von Butadien und seinen Homologen*. Es werden halogensubstituierte Vinylkohlenwasserstoffe für sich oder in Mischung mit einem anderen halogenierten Vinylkohlenwasserstoff der Einw. von Magnesium unterworfen. Das aus Vinylbromid, Magnesium u. Ä. dargestellte Magnesiumalkylhalogenid gibt mit β -Chlorpropylen hauptsächlich Isopren neben wenig Butadien und Dimethylbutadien. Die erhaltenen Butadienderivate können nach bekannter Art, z. B. mit einer S. im Autoklaven (BOUCHARDAT-TILDEN), oder durch den Einfluß des Sonnenlichtes, oder durch Stehenlassen, oder durch Einw. ultravioletter Strahlen usw. in die in Bzl. unl. Nitrosit ergebenden Kautschukderivate umgewandelt werden.

Kl. 12 p. Nr. 245095 vom 30/7. 1910. [26/3. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 234850 vom 11/5. 1910; C. 1911. II. 112.)

Hermann Decker, Hannover, *Verfahren zur Darstellung von Dihydroisochinolin-derivaten*. Es wurde gefunden, daß man außer dem Phosphorpenoxyd zum Ringschluß auch andere saure Kondensationsmittel, wie z. B. Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Eisenchlorid, Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid, sowie auch mehrere dieser Kondensationsmittel zugleich oder nacheinander verwenden kann. Ferner hat sich ergeben, daß nicht nur das Formylhomopiperonylamin zum Ringschluß befähigt ist, sondern daß ganz allgemein die Formyl- und Oxalylverb. von ω -Phenyläthylaminen der gleichen Rk. unterworfen werden können. Diese Prodd. können dann gleichfalls am Stickstoff methyliert werden. — Oxalyl-bis-phenyläthylamin (erhalten durch Zusammenschmelzen von 2 Mol. Phenyläthylamin und 1 Mol. Oxalsäure; glänzende Nadeln, F. 186°) gibt mit Phosphorpenoxyd die Base I, $C_{24}H_{21}N_5O_8$, deren Pikrat aus A. in zeisigrünen Nadelchen, F. 167—168°, krystallisiert; das Chlorhydrat krystallisiert aus A. in weißen Nadelchen, F. 191 bis 193°; in A., Aceton, Toluol, Chlf. II., in Ä. unl. Beim Erhitzen mit 15%ig.



Salzsäure auf 180° entstehen salzsaures Phenyläthylamin, Kohlensäure und salzsaures Dihydroisochinolin (in A. sl.). — Aus Formylhomopiperonylamin erhält man durch Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid 6,7-Methyldioxy-3,4-dihydroisochinolin, das bei der Methylierung Hydr-

astimin liefert. — Die Formylverb. (F. 105—106°) des 3-Methoxy-4,5-methyldioxyphenyläthylamins (Homomyristicylamin) gibt 8-Methoxy-6,7-methyldioxy-3,4-dihydroisochinolin. Die Kondensation der Formylverb. mit z. B. Phosphoroxychlorid in Toluollsg. liefert eine dunkel gefärbte ölige Base, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt, aber keinen scharfen charakteristischen F. besitzt. Versetzt man die benzolische Lsg. dieser Base mit benzolischer Pikrinsäurelsg., so fällt das Pikrat des 8-Methoxy-6,7-methyldioxy-3,4-dihydroisochinolins aus, feine gelbe Nadeln (aus A.), F. 182—184° (nach vorherigem Sintern); in A. wl. Die Base gibt mit Jodmethyl das Cotarninhydrojodid (III.).

Kl. 12q. Nr. 245081 vom 18/2. 1910. [26/3. 1912].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Azoxy- und Azobenzol aus Nitrobenzol*, darin bestehend, daß man Nitrobenzol mit starker Alkalilauge und einem keine wesentlichen Mengen metallisches Eisen enthaltenden Eisenoxyduloxyd, wie es bei der Reduktion organischer Nitroverbb. mit Eisen abfällt, auf höhere Temp., nötigenfalls unter Druck, erhitzt. Die feine Verteilung des Schlammes bewirkt eine äußerst rasche u. glatte Reduktion. Anilin wird dabei nur in Spuren gebildet. Je nach Temp., Mengenverhältnis und Zeitdauer kann die Reduktion des Nitrobenzols bis zum Azoxy- oder Azobenzol geführt werden, auch kann mit Verdünnungsmitteln wie Solventnaphtha, gearbeitet werden.

Kl. 18c. Nr. 245183 vom 20/8. 1908. [28/3. 1912].

Società Anonima Italiana Gio. Ansaldo Armstrong & C., Genua, *Verfahren zum Zementieren von Gegenständen aus Stahl oder Stahllegierungen mittels Kohlenoxyds*, das während des Zementierungsvorganges durch freien Kohlenstoff enthaltende feste Stoffe, wie Holzkohle usw., dauernd teilweise regeneriert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Regenerierung des Kohlenoxyds dienenden Stoffe während eines Teiles des Zementierungsvorganges außer Berührung mit den zu zementierenden Gegenständen gehalten werden, um die Zementierungstemp. unabhängig von der Temp. regeln zu können, bei der die teilweise Regenerierung des Kohlenoxyds sich vollzieht.

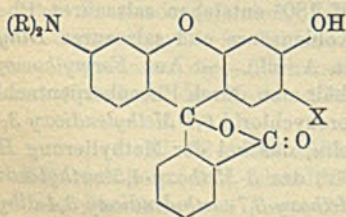
Kl. 21f. Nr. 245190 vom 12/6. 1909. [28/3. 1912].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 12/6. 1908 ist anerkannt.)

Aladár Pacz, Schenectady, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von zusammenhängenden Metallkörpern, insbesondere von Leuchtkörpern, aus einer kolloidalen Metallverbindung*. Die kolloidale M. wird in der Weise hergestellt, daß eine l. Verb. eines schwer schmelzbaren Metalles, die das Metall im Säureradikal enthält, z. B. Ammoniumwolframat, als Lsg. mit einem mehrwertigen Phenol, insbesondere Gallusgerbsäure, bezw. Pyrogallol, zusammengebracht wird.

Kl. 22b. Nr. 245231 vom 18/7. 1911. [29/3. 1912].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von beizenziehenden Nitrofarbstoffen der Rhodoleihe*. Es wurde gefunden, daß man zu einer Reihe von wertvollen Farbstoffen gelangen kann, indem man Rhodole mit nitrierenden Mitteln behandelt. Das Verf. ist anwendbar auf die Rhodole, die sich von der Phthalsäure und von Resorcin ableiten, die der neben-



stehenden allgemeinen Formel entsprechen, wo R = Alkyl, Aryl oder Aralkyl sein kann und wo in X und auch an anderen Stellen Substituenten sein können, z. B. COOH, SO₃H. Der zu nitrierende Farbstoff wird am einfachsten in Schwefelsäure gelöst und die erforderliche Menge Salpetersäure in Form von Mixchsäure zugefügt. Im allgemeinen nehmen die Rhodole ein

Molekül Salpetersäure auf. Diejenigen, die in der Aminogruppe durch Benzyl- oder Phenylgruppen substituiert sind, können mehr als ein Molekül Salpetersäure aufnehmen. — Man erhält die gleichen oder sehr ähnliche Produkte, wenn man Nitroresorcine, Nitroresorcinsulfosäuren oder Nitro-β-resorcylsäuresulfosäure mit einer in der Aminogruppe substituierten Amino-m-oxycybenzoesäure in einem geeigneten Medium kondensiert. Die Farbstoffe sind wie die

nitrierten Rhodole, Beizenfarbstoffe. Ihre Nuancen auf chromgebeizter Faser variieren von gelb bis blautichig rot. Zum Unterschied von den entsprechenden nicht nitrierten Rhodolen färben die Nitrorhodole die Faser in gelbstichigeren Tönen an. Ihr saurer Charakter, namentlich der nicht sulfonierten, nur Carboxylgruppen enthaltenden, erhöht die Löslichkeit in Alkalien. Gewisse Echtheitseigenschaften werden durch den Eintritt der Nitrogruppe günstig beeinflusst, namentlich die Lichtechtheit der Färbungen mit Chrombeize auf Wolle, die viel besser ist als die der entsprechenden nicht nitrierten Rhodole.

Kl. 22b. Nr. 245232 vom 9/7. 1911. [28/3. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 237946 vom 14/9. 1909; C. 1911. II. 921.)

R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen, Niederrhein, Verfahren zur Darstellung brauner Säurefarbstoffe der Anthracenreihe. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man zu echten braunen Säurefarbstoffen gelangt, wenn man die sulfierte und nachher nitrierte *Dichloranthraflavinsäure* nicht unter Beimengung von Schwefel und Schwefelnatrium, sondern unter Zusatz von Natronlauge, Soda, Borax, Natriumacetat, salzsaurem aromatischem Amin, oder ohne Zusatz mit aromatischen Aminen kondensiert. Die Kondensation ohne Schwefel und Schwefelnatrium hat den Vorteil, daß die Wiedergewinnung des nicht in Rk. getretenen Amins sich einfacher gestaltet. Zu braunen Säurefarbstoffen ähnlicher Beschaffenheit gelangt man ebenfalls, wenn man als Ausgangsmaterial nicht die Dichloranthraflavinsäure, sondern chlorärmere Prodd. verwendet.

Kl. 22b. Nr. 245233 vom 9/7. 1911. [28/3. 1912].

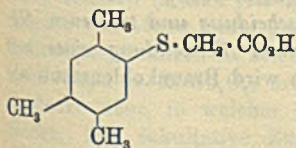
(Zus.-Pat. zu Nr. 237946 vom 14/9. 1909; früheres Zus.-Pat. 245232; s. vorst. Ref.)

R. Wedekind & Co., m. b. H., Uerdingen, Niederrhein, Verfahren zur Darstellung von braun- bis blauschwarzen Wollfarbstoffen der Anthracenreihe. Das Verf. des Patents 245232 läßt sich noch weiterführen und liefert dann braun- bis blauschwarze Säurefarbstoffe. Dieses Ziel wird erreicht, indem entweder die Erhitzungsdauer verlängert oder die Temp. gesteigert wird. Wie bei den Kondensationen auf Braun wirkt auch hier die Ggw. von Alkalien verzögernd auf den Verlauf der Rk. Die erhaltenen Säurefarbstoffe sind von außergewöhnlicher Deckkraft und hervorragenden Echtheitseigenschaften.

Kl. 22e. Nr. 245630 vom 13/1. 1907. [25/3. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 198864 vom 18/1. 1906; früheres Zus.-Pat. Nr. 241839; C. 1912. I. 182.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Herstellung eines Küpenfarbstoffes aus ψ -Cumylthioglykolsäure. Zwecks Gewinnung eines violettblauen Küpenfarbstoffes wird die ψ -Cumylthioglykolsäure mit Schwefelsäure ohne oder mit Zusatz von die Kondensation fördernden Mitteln behandelt. — Die ψ -Cumylthioglykolsäure (nebenst. Formel) wird aus dem ψ -Cumidin durch Diazotierung, Kupplung mit Xanthogenat zum Xanthogensäureester, Verseifung desselben zum Mercaptan u. Kondensation des letzteren mit Chloressigsäure erhalten. Die S. krystallisiert aus W. in weißen Nadeln, wl. in k. W., ll. in A. —



Der Farbstoff stellt getrocknet ein violettschwarzes Pulver dar, unl. in W., Alkalien, verd. SS., l. in h. Nitrobenzol mit rotvioletter, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Er verküpt sich leicht, z. B. mit alkal. Hydrosulfiten; Baumwolle wird aus der Küpe in echten violettstichig blauen Tönen, Wolle in violettroten Tönen angefärbt.

Kl. 22e. Nr. 245631 vom 13/1. 1907. [25/3. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 198864 vom 18/1. 1906; frühere Zusatzpatente 241839 und 245630; s. vorst. Ref.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Herstellung eines Küpenfarbstoffs aus 2-Methyl-4-chlorphenylthioglykolsäure. Zwecks Gewinnung eines rotvioletten Küpenfarbstoffs wird hier 2-Methyl-4-chlorphenylthioglykolsäure mit Schwefelsäure ohne oder mit Zusatz von die Kondensation fördernden Mitteln behandelt. — Die 2-Methyl-4-chlorphenylthioglykolsäure, $C_6H_3(CH_3)(Cl) \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, wird aus p-Chlor-o-toluidin, $C_6H_3(NH_2)(CH_3)(Cl)$, durch Diazotieren, Kupplung mit Xanthogenaten zum Xanthogensäureester, Verseifung desselben zu Mercaptan u. Kondensation des letzteren mit Chloressigsäure erhalten. Sie krystallisiert aus h. W. in weißen Nadeln, wl. in W., ll. in A. — Der getrocknete Farbstoff ist ein blaurotes Pulver, unl. in W., Alkalien, verd. SS., l. in h. Nitrobl. mit violetter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Mit alkal. Hydrosulfitslg. bildet der Farbstoff eine Küpe, aus welcher Baumwolle und Wolle in rotvioletten Tönen gefärbt werden.

Kl. 22u. Nr. 245142 vom 8/6. 1911. [26/3. 1912].

Johan Robert Köhler, Stockholm, Verfahren zur Behandlung von Betulin, um es für die Herstellung von Anstrichmitteln geeignet zu machen. Es wurde gefunden, daß man durch Erhitzen des *Betulins* wenig über den F. (235°) während genügend langer Zeit die Krystallisationsfähigkeit des Körpers wesentlich herabsetzen oder sogar aufheben kann, indem die Schmelze dann bei der Abkühlung glasartig und durchsichtig erstarrt. Wird die Erhitzung des *Betulins* erheblich über den F. während genügend langer Zeit ausgeführt, so wird auch die Schwerlöslichkeit beseitigt.

Kl. 26a. Nr. 245058 vom 9/12. 1910. [25/3. 1912].

Carl Harting, Helene Jordy geb. Albert und Helene Frieda Jordy, Berlin, Verfahren zur Herstellung eines Brenngases. Das Gas wird gewonnen durch Zusammenbringen von Glycerin oder Zucker und einem Mineralöl, z. B. Vaselineöl, mit Kaliumpermanganat.

Kl. 26a. Nr. 245059 vom 12/3. 1911. [25/3. 1912].

Carl Harting, Helene Jordy geb. Albert und Helene Frieda Jordy, Berlin, Verfahren zur Herstellung eines Brenn- oder Leuchtgases, darin bestehend, daß man Glycerin oder Zucker u. W. mit übermangansaurem Kalium vermischt. Man kann so z. B. ein Gas herstellen, daß etwa 1600 Wärmeeinheiten pro cbm entwickelt und neben 28,2 Vol.-% Kohlensäure, 21% Kohlenoxyd, 31% Wasserstoff und 0,4% Methan enthält.

Kl. 26a. Nr. 244924 vom 5/1. 1911. [21/3. 1912].

Laymann & Co., Brühl-Köln, Verfahren zur Ausscheidung und trockenen Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak aus Gasen unter Verwendung eines mit Schwefelsäure getränkten, aufsaugfähigen Materials. Es wird Braunkohlenstaub als Absorptionsmittel verwendet.

Kl. 27b. Nr. 245060 vom 19/3. 1911. [26/3. 1912].

Erwin Madelung, Göttingen, Quecksilberluftpumpe, gekennzeichnet durch die Anwendung einer Folge von durch Quecksilber abgedichteten Kolben, die an einem endlosen Band befestigt sind, und die sich in gleichbleibender Richtung in einem Rohr bewegen.

Kl. 30 h. Nr. 245193 vom 21/8. 1910. [29/3. 1912].

(Zus.-Pat. zu Nr. 227572 vom 11/7. 1907; C. 1910. II. 1425.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung eines Präparates aus Digitalisblättern.* An Stelle der Behandlung des alkoh. Auszuges mit Ä. tritt eine solche mit wasserfreiem Ammoniak oder mit Alkalialkoholaten in wasserfreien Lösungsmitteln.

Kl. 40 a. Nr. 244893 vom 24/7. 1910. [22/3. 1912].

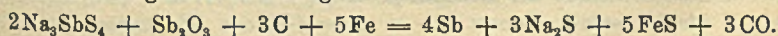
Kurt Friedrich, Breslau, *Verfahren zur Gewinnung von metallischem Zink, bezw. Zinkstaub aus schwefelzinkhaltigen Materialien, z. B. Zinkblende, gerösteten schwefelzinkhaltigen Gut oder gemischten, bezw. mit Gangart innig verwachsenen Zinkerzen durch Erhitzung mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen und Körpern, bezw. Wasserstoffverbindungen.* Der hierbei gebildete Schwefelwasserstoff oder sonstige flüchtige Träger des Schwefels oder freier Schwefel wird zerstört, bezw. beseitigt, bevor er bei der Abkühlung des Gasgemenges auf die gleichzeitig anwesenden Dämpfe des Zinks sulfurierend wieder einwirken kann. Die Verss. mit technischem Wassergas haben ergeben, daß die Zerlegung der Zinkblende bei Anwendung eines mäßigen Überschusses an Wassergas schon bei 1000—1100° leicht zu bewerkstelligen ist. Die Rückbildung von Schwefelzink aus dem Gasstrom erfolgt bei etwa 600°. Oberhalb dieser Temp. muß also die Absorption, bezw. Zerstörung von Schwefelwasserstoff vor sich gehen, wenn man metallisches Zink oder Zinkstaub aus den Gasen gewinnen will. Als besonders geeignet zur Zerlegung des Schwefelwasserstoffs, bezw. des hier gebildeten flüchtigen Trägers des Schwefels erwies sich Kalk, bezw. ein Gemenge von Kalk mit Kohlenstoff.

Kl. 40 a. Nr. 244973 vom 26/1. 1910. [22/3. 1912].

Anton Gadowski, Tiflis, Rußland, *Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus Schlacken und gerösteten Erzen durch Auslaugen mittels Ammoniaks und Ammoniumcarbonats.* Die Behandlung der gekörnten gerösteten Erze oder Schlacken mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat erfolgt unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs, wobei die im Ammoniak allein nur schwer löslichen Kupferverb. durch die in Ggw. von Ammoniak und Ammoniumcarbonat stattfindende heftige Luftzirkulation in ll. Kupferverb. übergehen, worauf die erhaltene ammoniakalische Kupferoxydammoniak- u. Kupferoxydcarbonatlg. zwecks Gewinnung von Kupferoxyd abgedampft und das reine metallische Kupfer durch Umschmelzen aus dem Kupferoxyd reduziert wird.

Kl. 40 a. Nr. 245149 vom 11/1. 1911. [26/3. 1912.]

Alexander Trifonow und Daniel Gardner, St. Petersburg, *Verfahren zur Bearbeitung von schwefelhaltigen Antimon- oder Arsenerzen zwecks Gewinnung dieser Elemente.* Das Verf. besteht darin, daß das schwefelhaltige Erz mit Natriumsulfat, Schwefeleisen (z. B. Pyrit oder ein anderes Eisenerz) und Kohle, eventuell unter Zugabe von etwas Soda, geschmolzen wird, und zwar nicht auf Darst. des reinen Sulfosalzes, sondern in solchem Verhältnis, daß neben dem Sulfosalz (z. B. Na_3SbS_4) auch Oxyd (z. B. Sb_2O_3) erhalten wird. Hierbei geht das übrige Gestein in die Schlacke über, in welcher das Eisen sich in Form des Silicates ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) vorfindet. Der fakultative Zusatz von Soda bezweckt nur eine Herabsetzung der Schmelztemp. des Eisensilicates. Die spezifisch schwereren Metallverb. sammeln sich am Boden des Tiegels oder Ofens an und werden, nach Entfernung der Schlacke, mit Reduktionsmitteln (metallisches Eisen u. Kohle) zusammenschmolzen, und zwar nach folgender Gleichung:



Die Schlacke besteht aus Schwefeleisen und Schwefelnatrium. Zur Ausnutzung dieser Schlacke für die Bearbeitung weiterer Erzmengen wird aus derselben das Na_2S entfernt, und zwar durch Auslaugen mit W. , und das nachbleibende FeS wieder im ersten Schmelzprozeß, also zur Darst. des Sulfosalzes und des Oxyds verwendet.

Kl. 40 c. Nr. 244930 vom 22/4. 1911. [22/3. 1912].

Johann Matuschek, Wien, *Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Zink*. Der Elektrolyt besteht aus einer wss. Lsg. von Zinkfluorid, vorzugsweise im Vereine mit Ammoniumfluorid. Diesem Elektrolyten wird zweckmäßigerweise ein Zinksalz zugegeben, um die Stromausbeute zu erhöhen, wozu sich insbesondere Zinkvitriol als vorteilhaft ergeben hat; so wird bei einem Elektrolyten der folgenden Zus.: 500 ccm reines W. , 750 ccm ZnF_2 -Lsg., enthaltend 500 g ZnF_2 , und 1500 ccm ZnSO_4 -Lsg., enthaltend 873 g ZnSO_4 , die Stromausbeute fast quantitativ (die untere Grenze ist 95%).

Kl. 42i. Nr. 244859 vom 11/10. 1908. [19/3. 1912].

Carl A. Hartung, Berlin, *Einrichtung zur selbsttätigen Gasanalyse*, bei welcher das Untersuchungsgas mittels einer Pumpe durch ein Absorptionsgefäß gedrückt wird, das mit einem durch die Pumpe gesteuerten Ventil zum Entweichen des Gasrestes nach der Registrierung versehen ist. Um einen besonderen Auslaß für das im ersten Meßraum überschüssige Gas zu ersparen, wird das Rohr des genannten Ventiles durch die Pumpe später verschlossen als das Gasansaugrohr des Meßraumes, so daß, nachdem die Gasförderung durch das Absorptionsgefäß bereits begonnen hat, ein Überschuß des im Meßraum abgefangenen Gasquantums vor Beginn der eigentlichen Registrierung durch das Absorptionsmittel hindurch entweichen kann.

Kl. 49i. Nr. 244829 vom 10/2. 1909. [18/3. 1912].

Franz Jordan, Berlin, *Verfahren zum Verbinden von Aluminium mit Metallen von über der Schweißtemperatur des Aluminiums liegendem Schmelzpunkt*. Es wird das Aluminium bis auf Schweißtemperatur und das höher schm. Metall nur so weit erwärmt, daß seine Oxydation bei Luftzutritt noch sicher vermieden wird; dann werden beide Metalle in einem Arbeitsgange unter Druck vereinigt.

Kl. 55b. Nr. 244941 vom 11/2. 1911. [22/3. 1912].

Erik Ludvig Binman, Skutskär, Schweden, *Verfahren zur Gewinnung von Natriumsalzen in Form von Bicarbonat aus Schwarzlaugen der Natroncellulosefabrikation, die zuvor von mit Kohlensäure fällbaren organischen Stoffen befreit sind*. Die Lauge wird unter Temperaturerhöhung mit Ammoniak und Kohlensäure behandelt. Hierdurch gewinnt man Natriumbicarbonat und bei Verwendung von Kalk zum Austreiben von Ammoniak aus der Schwarzlauge auch Calciumsalze der Essigsäure, der Ameisensäure und der anderen organischen Säuren.

Kl. 55t. Nr. 244818 vom 10/12. 1910. [18/3. 1912].

Georg Leuchs, Nürnberg, und **Otto Leuchs**, Leipzig, *Verfahren zum Imprägnieren von Faserstoffen, Mineralstoffen oder dergleichen, insbesondere Papier mit Schwefel*. Die Imprägnierung erfolgt mit Schwefelmilch.