

Chemisches Zentralblatt.

1912 Band II.

Nr. 26.

25. Dezember.

Apparate.

Mary L. Fossler, *Ein Sicherheitsheber*. An einem gewöhnlichen Heber wird mittels Gummischlauchs eine in eine graduierte Röhre reichende Glasröhre befestigt. Durch Öffnen der zwischen Heber und Glasröhre befindlichen Klemme füllt man die graduierte Röhre, aus der man nach Verschließen der Klemme durch einen am unteren Ende der graduierten Röhre befindlichen Hahn die nötige Fl. ablassen kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 1398—99. Oktober. Univ. of Nebraska. Food and Sanitary Lab., Dep. of Chem.)
STEINHORST.

Nic. Teclu, *Eine Modifikation des Ostwaldschen Schwefelwasserstoffapparates*. Hervorhebung der Nachteile des App. von SKLEPINSKI (vgl. S. 889) gegenüber dem vom Vf. angegebenen (Ztschr. f. anal. Ch. **33**. 443; C. **94**. II. 826) gleichartigen App. (Chem.-Ztg. **36**. 1127. 28/9. [15/8.] Wien.)
BLOCH.

Richard Kempf, *Eine Modifikation des Ostwaldschen Schwefelwasserstoffapparates*. Der App. von SKLEPINSKI (vgl. S. 889) zeigt einige Unterschiede gegenüber dem App. von TECLU (vgl. vorstehendes Referat), welche ebensoviele Vorzüge bedeuten. (Chem.-Ztg. **36**. 1280. 31/10. [4/10.] Charlottenburg.)
BLOCH.

Vierling, *Auswaschapparat „Makro“*. Es handelt sich um eine Ergänzung des bekannten VIERLINGSchen Auswaschgefäßes. Der Aufsatz, bestehend aus dem oberen Wasserbehälter mit Öffnungen im Boden und dem unteren Aufnahmerring zum Einhängen der einzelnen Auswaschzylinder, ruht auf dem inneren Glaszylinder. Das W. fließt durch die Fächer des oberen Wasserbehälters in die Auswaschzylinder, die es an der Unterseite verläßt, und geht über den Rand des äußeren niedrigeren Glasgefäßes fort. Auswaschgefäß, sowie App. sind zu beziehen durch LUDWIG HORMUTH, Heidelberg. (Chem.-Ztg. **36**. 1195.)
FÖRSTER.

Hodes & Göbel, *Gasbrenner mit Luftzufuhr durch den Fuß und neuer Luftregulierung*. (Chem.-Ztg. **36**. 1207. 15/10. — C. **1912**. II. 1509.)
JUNG.

Heinrich Göckel, *Laboratoriumsgeräte aus farbigem Glas für Arbeiten mit lichtempfindlichen Substanzen*. Die von FRIEDRICH (S. 1889) beschriebene Phosphorpipette nach HEMPEL aus braunem Glas fertigt der Vf. schon seit vielen Jahren an u. hat sie bereits an zahlreiche Institute geliefert. Ferner weist der Vf. darauf hin, daß er auch gefärbte Absorptionsgefäße für ORSATsche App. u. andere App. aus braunem Glas für chemische Arbeiten herstellt. (Ztschr. f. angew. Ch. **25**. 2303. 8/11. [14/9.] Berlin.)
JUNG.

J. F. Hoffmann, *Aspirator mit gleichbleibender Ausflußgeschwindigkeit*. Erwiderung auf einen Einwand von Diplomingenieur F. MÜLLER (S. 1797). Zu dem Aspirator gehört auch die MARIOTTESche Vorrichtung. Der Druckunterschied

zwischen dem unteren Ende des MARIOTTESchen Rohres u. dem unteren Ende des Kapillarrohres bleibt, wenn letzteres nicht verstellt wird, bei jeder Füllhöhe des Gefäßes gleich, und daher bleibt auch die Auslaufgeschwindigkeit gleich. Die wesentliche Wrkg. besteht also darin, daß die MARIOTTESche Vorrichtung nicht zu funktionieren aufhört, wenn der Luftstrom sehr schwach ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2348. 15/11. [26/10.])
JUNG.

Fritz Friedrichs, *Ein Teleskopbrenner*. Die neuen *Teleskopbrenner* lassen sich von der gewöhnlichen Brennerhöhe bis 25 cm bei einfacher und bis 30 cm bei doppelter Teleskopierung auf beliebige Höhen einstellen, ohne die Heizung unterbrechen zu müssen. Da die Mündung des obersten Stückes wieder auf die ursprüngliche Mündungsweite verengt ist, tritt ein Zurückschlagen des Brenners auch bei hastigem Ausziehen nicht ein. Die Brenner sind von der Firma GREINER & FRIEDRICHS, Stützerbach in Thür., zu beziehen. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 760—61. 17/9. CORNELL Univ. Ithaca, N. Y.)
JUNG.

Fritz Friedrichs, *Ein modifizierter Soxhlet-Extraktionsapparat mit Destillationsvorrichtung*. Der App. (Fig. 56) unterscheidet sich von der gebräuchlichen Form hauptsächlich dadurch, daß bei ihm der Kühler exzentrisch angebracht ist. Dadurch ist ein gesonderter Verschluß des Extraktionskörpers und die Anbringung einer einfachen Destilliervorrichtung ermöglicht.

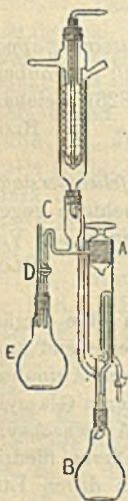


Fig. 56.

Nach Abnahme des Hahnstopfens A wird der App. mit dem Extrahenten beschickt, dann der Stopfen wieder so aufgesetzt, daß der Extraktionsraum mit dem Kühler direkt kommuniziert. Das Extraktionsmittel wird im Kühler kondensiert und gelangt durch A wieder zum Extrahenten, von wo es zum Kolben abgehebert wird. Ist die Extraktion beendet, so verbindet man D mit dem Kolben E, schließt A und öffnet D. Das Extraktionsmittel wird jetzt in die Vorlage abgehebert. Der Heber C ist so eng, daß er stets mit einem Flüssigkeitstropfen infolge Kapillarwrkg. verschlossen ist und nur der Flüssigkeit, nicht aber dem Dampf den Durchtritt erlaubt. Nach beendeter Dest. wird B durch den Kolben E, der jetzt das Extraktionsmittel enthält, ersetzt. Der App. ist dann für die nächste Best. fertig. Der App. wird von der Firma GREINER & FRIEDRICHS, Stützerbach in Thür., geliefert. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2208—9. 25/10. [20/8.] CORNELL Univ. Ithaca, N. Y.)
JUNG.

F. E. Smith, *Über Brückenmethoden zur Widerstandsmessung hoher Präzisionen in der Platinthermometrie*. Um die Bedingungen aufzufinden, unter denen die Messung mit dem Platinwiderstandsthermometer in der WHEATSTONESchen Brückenschaltung die größtmögliche Genauigkeit ergibt, werden verschiedene Schaltungen untersucht u. die Widerstände der verschiedenen Brückenwege, sowie Zuführungen in Rechnung gezogen. (Philos. Magazine [6] 24. 541—69. Okt. National Physical Lab.)
MEYER.

F. G. Cottrell, *Ein elektrisch heizbarer Schlitten für Mikroskope*. Vf. beschreibt einen elektrisch heizbaren Schlitten für Mikroskope, die Einrichtung eignet sich besonders zum Studium der flüssigen Krystalle. In bezug auf die Einzelheiten

sei aufs Original verwiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1328—32. Oktober. [18/6.] Berkeley. California.) STEINHORST.

Ernst Krombholz, *Über einen Nebenapparat zur Erleichterung des Einstellens am Mikroskop*. Ein am Objektisch anzubringender Spiegel gestattet die bequeme Beobachtung des Abstandes zwischen Objekt und Objektiv. Der App. ist von R. WINKEL, Göttingen zu beziehen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 29. 193—94. 10/10. [7/5.] Wien. Hygien. Inst. der Univ.) KEMPE.

Ed. Pötter, *Über ein neues alkoholometrisches Meßbesteck*. Dieses besteht aus 3 kurzen, ca. 9 cm langen Alkoholometern und dient dazu, den Konzentrationsgehalt kleinerer alkoh. Flüssigkeitsmengen zu bestimmen. Zu beziehen von KARL ZEISS, Jena. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 29. 191—92. 10/10. [2/7.]) KEMPE.

F. Hayduck, O. Bulle und E. Haß, *Das Gärfilter. Gärversuche mit einem neuen Laboratoriumsapparat*. Bei diesem neuen App. befindet sich die Hefe auf einer Filtermasse (ausgekochten Biertrebern) in Röhren, die zu einer Filterbatterie verbunden sind u. durch die die zu vergärende Flüssigkeit hindurchgesaugt wird. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 35. 516—17. 26/9. 527—28. 3/10. Berlin. Technisch-wissensch. Lab. II. des Inst. für Gärungsgewerbe.) KEMPE.

P. Lindner, *Ein Ersatzgefäß für die Petrischale bei der Pilzkultur und biologischen Analyse*. Bei den Kulturen in Petrischalen ist die Gefahr einer Infektion aus der Luft nicht ganz zu vermeiden. Vf. benutzt als Kulturgefäß deshalb einen weiten Rollzylinder, in dessen Fuß die Öffnung mit ihrem Verschlußstück, einem Wappetpfropf, liegt. Das neue Gefäß wird von den Vereinigten Lausitzer Glaswerken, Abteilung Warmbrunn u. Quilitz hergestellt. (Wchschr. f. Brauerei 29. 589—90. 12/10. Berlin. Biolog. Lab. d. Versuchs- u. Lehranstalt für Brauerei.) KEMPE.

Otto Lange, *Über Silicasteine für Martinöfen*. (Mitteilung aus der Stahlwerkskommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) Vf. erörtert in zusammenfassender Darst. die Herst. von Silicasteinen für den Bau von Martinöfen. Der Abhandlung sind Zahlentafeln von Analysen tertiärer Quarzite und Silicasteine nebst Angabe der Feuerfestigkeit beigegeben. (Stahl u. Eisen 32. 1729—37. 17/10. Hörde.) GROSCHUFF.

W. Rodenhauser, *Verbesserungen an elektrischen Öfen und neue Verwendungsgebiete derselben in der Praxis der Eisenhüttenwerke*. Es werden einige Mitteilungen von NATHUSIUS (S. 1251) über die Leistungsfähigkeit von Induktionsöfen richtig gestellt. (Chem.-Ztg. 36. 1294—95. 5/11. [16/9.] Völklingen.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. D. Kleeman, *Über die exakte Form des Gesetzes der molekularen Attraktion*. (Vgl. S. 890.) Es war früher gezeigt worden, daß die molekulare Attraktion zwischen zwei gleichartigen Molekülen, deren Entfernung z ist, durch den Ausdruck:

$$\Phi \left(\frac{T}{T_c}, \frac{x_c}{z} \right) \cdot \frac{(\sum \sqrt{m_1'})^2}{z^6}$$

wiedergegeben werden kann, wo x_c die Entfernung der Moleküle im fl. Zustand bei der kritischen Temp. T_c bedeutet. $\sum \sqrt{m_1'}$ ist die Summe der Quadratwurzeln

der Atomgewichte der Atome eines Moleküls. Für die Form der Funktion Φ hatte sich ergeben, daß sie in erster Annäherung von der Temp. abhängt und gleich $\frac{K}{T}$ gesetzt werden kann, wo K eine Konstante ist. Es soll nun die exakte Form dieser Funktion abgeleitet werden. Da die molekulare Attraktion bei bestimmten Entfernungen der Moleküle, wie der *Joule-Thomsonsche Effekt* zeigt, in Abstoßung übergeht, so muß die Funktion Φ aus positiven und aus negativen Ausdrücken bestehen. Die Kraft der Abstoßung wird nun durch den Ausdruck:

$$\frac{A}{x_c \cdot z^5} (\sum \sqrt{m_1'})^2,$$

die der Anziehung durch den Ausdruck: $\frac{C \cdot x_c}{z^6} (\sum \sqrt{m_1'})^2$ wiedergegeben, so daß man für die molekulare Attraktion zwischen zwei Molekülen den Ausdruck:

$$\left(A \frac{z}{x_c} + B + C \frac{x_c}{z} \right) \frac{(\sum \sqrt{m_1'})^2}{z^5}$$

erhält, in dem A , B und C Funktionen von $\frac{T}{T_c}$ sind.

Da nun nach früheren Darlegungen die molekulare Attraktion und der innere Druck P_n in naher Beziehung stehen, wird:

$$P_n = \left[\frac{2,75 \cdot A}{x_c \cdot z^6} + \frac{2,06 \cdot B}{z^7} + \frac{1,63 \cdot C \cdot x_c}{z^8} \right] (\sum \sqrt{m_1'})^2,$$

wo $z = \left(\frac{m}{\rho} \right)^{1/3}$, $x_c = \left(\frac{m}{\rho_c} \right)^{1/3}$, ρ die D. der Substanz bei der Temp. T , ρ_c aber bei der kritischen Temp. T_c ist. Die Energiemenge W , die zur Trennung der Moleküle eines Gramm Substanz gegen die molekulare Attraktion bis zu unendlicher Entfernung aufgewendet werden muß, ist, da $\frac{dW}{dv} = P_n$ ist, gleich

$$W = \left[\frac{1,65 \cdot A}{x_c \cdot z^3} + \frac{1,03 \cdot B}{z^4} + \frac{0,7 \cdot C \cdot x_c}{z^5} \right] \cdot \frac{(\sum \sqrt{m_1'})^2}{m}.$$

Eine weitere Durchführung der Rechnung und Auswertung der Konstanten ergibt endlich für die molekulare Attraktion die Gleichung:

$$\left[-\frac{1,042}{1,375 + \frac{T}{T_c}} \cdot \frac{z}{x_c} + \frac{2,741}{0,2461 + \frac{T}{T_c}} - \frac{4,131}{1,375 + \frac{T}{T_c}} \cdot \frac{x_c}{z} \right] \frac{(\sum \sqrt{m_1'})^2 \cdot 10^{-44}}{z^5}.$$

Diese Gleichung wird dann unter anderem auch in bezug auf den *JOULE-THOMSONSchen Effekt* diskutiert.

Zum Schluß wird noch ausgeführt, daß die *mittlere Geschwindigkeit eines Moleküls im fl. Zustande* bei der kritischen Temp. ungefähr 2,5-mal kleiner ist als im gasförmigen Zustande. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 658—66. 9/10. [1/7.] EMMANUEL College. Adelaide.) MEYER.

Albert Colson, *Das Massenwirkungsgesetz. Seine widersprechenden Prüfungen und seine Verteidigung durch M. Le Chatelier.* (Vgl. S. 311 u. 312). Es wird wiederum zu zeigen versucht, daß das Massenwirkungsgesetz bisher noch nicht experimentell einwandfrei begründet ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 719—21. [14/10*.] MEYER.

Henry Le Chatelier, *Das Massenwirkungsgesetz. Letzte Antwort von Herrn Colson.* (Vgl. S. 597.) Die Diskussion über das Massenwirkungsgesetz dürfte wohl geschlossen sein, nachdem COLSON die Ungenauigkeit seiner Ausführungen zugegeben hat. Die COLSON'schen Diskussionsmethoden, Versuche, die bereits ein halbes Jahrhundert alt sind, statt der besseren, neueren heranzuziehen, werden verworfen, da man dann schließlich auch das Gesetz von der Erhaltung der Energie oder von der Anziehung der Massen in Frage stellen könnte. Eine weitere Diskussion mit COLSON wird daher abgelehnt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 753. [21/10*.].) MEYER.

N. Parravano, *Gleichgewichte in quaternären Systemen. V. Quaternäre, vollständig isomorphe Mischungen.* (Vgl. N. PARRAVANO u. G. SIROVICH, S. 985.) Bei dem Studium ternärer Mischungen mit Hilfe graphischer Methoden werden in jedem Punkte des Konzentrationsdreiecks Senkrechte errichtet u. so eine für die Krystallisationserscheinungen charakteristische Fläche bestimmt. Das analoge Verf. für quaternäre Systeme führt naturgemäß in einen Raum von 4 Dimensionen, den Vf. nicht geometrisch, sondern nur analytisch behandelt. Einer geometrischen Darst. sind nur die dreidimensionalen Schnitte in dem vierdimensionalen Gebilde fähig. Die Einzelheiten der Unters. sind rein mathematischer Natur. (Gazz. chim. ital. 42. II. 305—26. 9/10. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Léon Schames, *Nachtrag zu meiner Arbeit: Eine neue Hypothese über das Wesen der verschiedenen Aggregatzustände und Modifikationen.* (Vgl. S. 663.) Nach der ursprünglichen Hypothese sollte das Verhältnis der *Energieinhalte verschiedener Aggregatzustände* umgekehrt proportional sein der *Anzahl der Atome* in der Molekel, also $\frac{E_1}{E_2} = \frac{n_2}{n_1}$. Noch bessere Übereinstimmung mit der Erfahrung erhält man, wenn man das *Energieverhältnis* gleich dem Verhältnis der Quadrate der Atomzahlen also $\frac{E_1}{E_2} = \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2$ setzt. Dann ergibt sich, daß bei den normalen Fl. das Molekulargewicht der fl. Phase = $\sqrt{2} m$ ist, wenn m das Molekulargewicht des idealen Dampfes ist. Das wirkliche Molekulargewicht des Dampfes ist dann = cm , wenn c zwischen 1 und $\sqrt{2}$ liegt. c kann man nach der VAN DER WAALS'schen Theorie am kritischen Punkte berechnen, aus der Gleichung $c_k = \frac{3 T_k R d_k}{8 p_k m}$. Für ca. 50 Substanzen wurde hieraus c zwischen 1,37 und 1,47 berechnet. Für assoziierte Fl. ist c_k größer, aber, wie die Erfahrung zeigt, nicht größer als 2. Bei zweiatomigen Gasen scheint sich c_k dem Werte 2 zu nähern. Mittels dieser Überlegungen kann man eine korrigierte VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung berechnen, die für die Messungen von AMAGAT an CO_2 u. von YOUNG an Benzol ausgezeichnet gilt. (Ann. der Physik [4] 39. 887—96. 12/11. [1/8.]) SACKUR.

Siegfried Burgstaller, *Formales und Genetisches über die Bildung fester Lösungen bei der Dissoziation von Oxyden.* Die Verss. von WÖHLER (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 98; C. 1911. I. 867) und von MILBAUER (Chem.-Ztg. 33. 513. 522. 950. 960; 34. 138. 1341; C. 1909. II. 877. 2050; 1910. I. 1070; 1911. I. 379), sowie eigene Verss. des Vfs. (vgl. Abhandl. des Deutschen naturw.-mediz. Vereins für Böhmen „Lotos“ 3. Heft 4) über die Beständigkeit der Kobaltoxyde Co_2O_3 bis CoO fordern die Annahme einer B. fester Lagg. bei der Dissoziation der Oxyde. Dissozierende Systeme bilden nach Ansicht des Vfs. Systeme, die auf dem Wege zum Gleichgewicht zunächst ein System von 3 Phasen (Gas, höheres und niederes

Oxyd) bilden und sich durch Diffusion, je nachdem die festen Stoffe die Eigenschaft vollkommener Mischbarkeit aufweisen oder 2 Reihen von Mischkrystallen zu bilden vermögen, in ein System mit einer Gas- und einer festen Phase (Lsg. von niederem Oxyd oder Metall in höherem Oxyd oder umgekehrt) oder ein System mit einer Gasphase und zwei konjugierten, gesättigten, festen Lsg. umwandeln. Die Deutlichkeit, mit der diese Umwandlungen in Erscheinung treten, hängt wesentlich von dem Verhältnis der Geschwindigkeiten beider einander supra-ponierter Vorgänge ab. Die sich hiernach ergebenden formalen Beziehungen stellt Vf. durch ein *räumliches Modell* dar, mit dessen Hilfe die bei statischen u. dynamischen Unterss. zu erwartenden Erscheinungen sowohl für den Fall, daß die Systemverwandlung sich unmeßbar rasch vollzieht, als auch für den Fall, daß die Geschwindigkeit der Verwandlung wesentlich geringer als die der Dissoziation ist, erörtert u. mit den bereits experimentell gefundenen verglichen werden. Die erörterten Vorgänge erfahren beim Experiment eine mehr oder weniger starke Verschleierung durch sekundäre Vorgänge (Unvollständigkeit der Dissoziation infolge mangelnder Zerteilung der Substanz, Sinterung).

In einem Exkurs diskutiert Vf. die Sinterungsvorgänge, das Wesen des Krystallisationsprozesses und die den Dispersitätsgrad der Krystalle bestimmenden Faktoren unter Zugrundelegung der Anschauungen von v. WEIMARN. (Abhandl. des Deutschen naturw.-mediz. Vereins für Böhmen „Lotos“ 3. 147 u. 241. Sep. v. Vf. 25/9. Berlin.)

GROSCHUFF.

A. Lottermoser, *Bericht über die Arbeiten auf dem Gebiete der Kolloidchemie im Jahre 1909*. Vf. behandelt in zusammenfassender Weise die 1909 erschienenen Arbeiten über die Theorie und Systematik der Kolloide, osmotischen Druck, Molekulargewichte von Hydrosolen, Löslichkeit, Haftdruck, Diffusion, Osmose, Elektrosmose, elektrische Wanderung, Ultrafiltration, Membranwrkg., Oberflächenspannung und Adsorption, Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und anderen Konstanten von Lsgg., Koagulation und Agglutininierung. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 962—85. 1/11.)

BUGGE.

C. Amberger, *Metallorganosole*. Verreibt man mit wss. Lsgg. von Metallsalzen imprägniertes Wollfett mit ätzenden Alkalien, so werden die betreffenden Hydroxyde u. Oxyde bei der Umsetzung nicht als unl. Ndd., sondern als Kolloide erhalten. Wählt man Schwermetallsalze, bezw. Oxyde, die leicht zu Metall reduzierbar sind, so können die betreffenden Metalle in kolloider Form erhalten werden. Diese Prodd. (*Adsorptionsverbö. mit Wollfett oder dessen unverseifbaren Anteilen*) zeigen dann nach Entfernung des W. und der Elektrolyte die Eigenschaft, mit allen den Lösungsmitteln, welche Wollfett lösen (Ä., PAe., Chlf., CS₂, CCl₄, etc.), Organosole zu bilden. Auf diese Weise kann man *Organosole mit einem relativ hohen im voraus bestimmbaren Gehalt an anorganischem Kolloid mittels Wollfett, resp. Wollfettalkoholen* herstellen.

Darstellung von Silberorganosolen. Man trägt k. Wollfett in sehr kleinen Mengen in eine AgNO₃-Lsg. (z. B. 15 g Wollfett in eine Lsg. von 3,5 g AgNO₃ in 5 ccm W.) ein und fügt nach einigen Stunden NaOH (z. B. 1 g in 5 ccm W. gel.) zu. Das so erhaltene *Organosol des Silberoxyds* geht nach kurzer Zeit besonders im Licht unter dem reduzierenden Einfluß gewisser im Wollfett vorhandener Stoffe in das entsprechende Silbersol über. Zur Entfernung der entstandenen Nebenprodd. (W., Elektrolyte) löst man in Chlf. (10 g in 50 ccm), fügt ebensoviel PAe., sowie frisch geglühtes CaCl₂ zu. Nach 5-stdg. Stehen gießt man die Lsg. ab und erhält nach dem Verdunsten des Chlf.-PAe. das reine Silberorganosol (ca. 10% Ag). Um höher prozentige Präparate zu erhalten, löst man die ungereinigte M. in Chlf. und

flockt das Kolloid mit absol. A. aus. Vf. erhielt so schwarze nach dem Trocknen feste Stücke mit ca. 50% Ag, welche sich in den Lösungsmitteln für Wollfett völlig wieder lösten. Noch höher prozentige Präparate (74% Ag) erhielt Vf. bei Verwendung der Wollfettalkohole.

Darstellung der Wollfettalkohole. Man erhitzt Wollfett (100 g) unter stetigem Umrühren mit alkoh. KOH (40 : 200) auf dem Wasserbade, bis die M. trocken ist, zerkleinert sie, extrahiert mit absol. Ä. u. dunstet die Lsg. ein. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 97—100. Sept. [5/8.] Erlangen. Kgl. Unters.-Anst. für Nahrungs- u. Genußmittel.) GROSCHUFF.

C. Amberger, *Das Organosol des Goldes.* In analoger Weise wie bei Ag (s. vorst. Ref.) läßt sich hochprozentiges *Goldorganosol* mittels Wollfett, resp. Wollfettalkoholen als Schutzkolloid erhalten. Vf. stellte Präparate mit einem Goldgehalt bis 83,8% dar. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 100—2. Sept. [5/8.] Erlangen. Kgl. Unters.-Anst. für Nahrungs- u. Genußmittel.) GROSCHUFF.

E. Posnjak, *Über den Quellungsdruck.* Vf. untersuchte nach der Methode von REINKE (HANSTEINS botan. Abhandlungen 4. 1) die *Quellung* von rohem *Kautschuk* in organischen Fl. (Bzl., Toluol, Cumol, Cymol, Ä., Chlf., CCl₄, Äthylenchlorid, Tetrachloräthan, Acetylendichlorid, Thiophen) quantitativ. Bei gegebenem Druck stellt sich ein bestimmter (von höheren und von niederen Drucken erreichbarer) Gleichgewichtszustand ein. Zwischen dem Druck P und dem Gehalt c (g Kautschuk, bezw. Gelatine in 1000 ccm des Gesamtsystems) gilt die Beziehung $P = P_1 c^k$, in welcher P_1 und k Konstanten sind. k hat immer ungefähr den Wert 3, während P_1 stark von einem Gel und einer Fl. zur anderen variiert. Hinsichtlich der Fähigkeit, die Quellung von Kautschuk zu verursachen, ordnen sich die untersuchten Fl. in folgende Reihe: CCl₄, Chlf., Tetrachloräthan, Acetylendichlorid, Thiophen, Toluol, Bzl., Cymol, Cumol, Äthylenchlorid, Ä. — Die *Quellung von Gelatine in wss. Salzlsgg.* ließ sich wegen der großen Löslichkeit der Gelatine nicht nach der Methode von RANKIN untersuchen, dagegen die Quellungsgeschwindigkeit, für welche die Gleichung: $k = \frac{1}{z} \ln \frac{w_\infty}{w_\infty - w}$, sich gültig zeigte. — Die Quellung ist wahrscheinlich ein im wesentlichen capillarer und kein reiner Lösungsvorgang. (Kolloidchem. Beihefte 3. 417—56. 1/9. [21/6.] Moskau. Leipzig. Phys.-chem. Inst. der Univ. Braunschweig. Phys.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Knud Estrup, *Einige Adsorptionsversuche.* (Vgl. ESTRUP u. BUCH ANDERSEN, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 161; C. 1912. I. 1951; sowie nachsteh. Ref.) Der Reinheit der Adsorbentien kann untersucht werden, indem man ermittelt, ob die Adsorptionsisotherme für die beiden Ionen einer S. zusammenfallen oder nicht. Die Methode ist für die gewöhnlich gebrauchten Adsorbentien verwendbar. Weiter werden Verss. über die *Adsorption*, besonders von *Kaliumjodat* durch *Blutkohle*, ferner durch *Faserton*, sowie von *Kaliumhydrat* und *Cadmiumjodid* durch *Blutkohle*, bei *Ggw. fremder Stoffe* (wss. KOH, wss. Propyl- oder Amylalkohol, wss. Aceton, wss. Bernstein-, Essig-, Malonsäure, Gemischen von Oxalsäure und Bernsteinsäure, von Aceton und Öl) mitgeteilt. Ein negatives Ion in saurer Fl. wird stark positiv adsorbiert. Nimmt die Säurekonzentration ab, so nimmt auch die adsorbierte Menge ab. Bei kleinen Basenmengen ist die positive Adsorption sehr geringfügig, um schließlich durch Null zu gehen und bei größeren Basenmengen einen deutlich negativen Wert zu erreichen. Die Adsorptionskonstanten $1/n$ sind so gut wie konstant, dagegen variiert a stark. (Oversigt over det kgl.

danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1912. Nr. 2. 127—51. Sep. v. Vf. 30/5. 1912. [Herbst 1911.] Kopenhagen. Chem. Lab. der Polytechn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Knud Estrup, *Über negative Adsorptionsisothermen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beobachtete bei der Adsorption von Ammoniumjodat, Kaliumjodat, Ammoniumchromat in KOH, Essig- oder neutraler Lsg. durch Blutkohle und Knochenkohle negative Adsorption und bestimmte die Adsorptionsisothermen. Die Adsorptionskonstante $1/n$ ist für positive und negative Adsorption dieselbe. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 8—12. Juli. [20/5.] Kopenhagen. Chem. Lab. der techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Rakowski, *Kinetik der Entwässerung und Wässerung der Kolloide*. IV. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 19—23. — C. 1912. II. 668.) FISCHER.

S. Dabrowski, *Über die Methode der fraktionierten Diffusion und ihre Anwendung auf kolloidale Lösungen*. I. Die Theorie der fraktionierten Diffusion wird besprochen, und die mathematischen Ableitungen hierfür werden gegeben. Ferner beschreibt Vf. einen App., welcher gestattet, den Diffusionskoeffizienten unabhängig von Konvektionsströmen zu messen. Durch fraktionierte Diffusion lassen sich Mannit u. Harnstoff sehr gut trennen. Das Prod. aus dem Diffusionskoeffizienten und der inneren Reibung ergibt für Harnstoff eine konstante Größe, wie es die Formel von EINSTEIN verlangt. Der Diffusionskoeffizient des kristallisierten Eieralbumins ist größer in eine Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, als in reines W. Das Molekularvolumen des kristallisierten Eieralbumins, nach der Formel von EINSTEIN berechnet, $k = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi r\eta}$ (N AVOGADROSche Konstante, T absolute Temp., R Gaskonstante, r Molekularvolumen, η innere Reibung), ist in 3,6% ig. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. annähernd 6-mal kleiner als in reinem W. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1912. Reihe A. 485—526. 18/7. [Juni.] Dublany bei Lemberg.) FISCHER.

E. Biron, *Die Theorie der Kompressibilität beim Vermischen normaler Flüssigkeiten*. In einer früheren Abhandlung (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 188; C. 1910. I. 1915) hat Vf. abgeleitet, daß die Kontraktion beim Vermischen zweier Fll. durch die Gleichung $D = (\beta_1 v_1 - \beta_2 v_2)(P_2 - P_1)x(1-x)$, wo β_1 und β_2 die Kompressibilitätskoeffizienten der einzelnen Fll., P_1 und P_2 die Binnendrucke derselben und x und $1-x$ die Molekularbrüche der Komponenten bedeuten, ausgedrückt werden kann. Da die experimentell gefundene Abhängigkeit der Kompressibilität der Fll. durch $D = Kx(1-x)$ wiedergegeben wird, so muß P eine lineare Funktion von x sein. Der Binnendruck der Lsg. ist eine additive Eigenschaft der Komponenten. Es zeigte sich jedoch, daß diese Formeln nicht richtig sind; statt der Kompressibilitätskoeffizienten β_1 und β_2 müssen die mittleren Kompressibilitätskoeffizienten zwischen den Binnendrucken P_1 und P_2 der Komponenten und demjenigen der Lsg. P , wobei auch auf die Veränderung dieser Koeffizienten mit der Konzentration der Lsg. Rücksicht zu nehmen ist, in die Gleichung eingeführt werden. Vf. gelangt nunmehr zu der Gleichung $K = (V_1 B_1' - V_2 B_2') \frac{P_2 - P_1}{P_1 P_2}$, wo B_1' und B_2' die Konstanten der Flüssigkeitsisothermen $V = A_1 + \frac{B_1'}{P + p}$, V_1 und V_2 die Mol.-Volumina, P_2 und P_1 die Binnendrucke der Komponenten bedeuten. Auch diese Gleichung besteht aus dem Prod. zweier Differenzen und gestattet, die verschiedenen Fälle der Kompression beim Vermischen zweier normaler Fll. zu erklären. Die Kenntnis der Konstanten B_1' und B_2' läßt sich un-

gehen, falls man die Isotherme auf das Volumen 1 der Fl. bezieht, dann wird $\beta = 1/v \frac{dv}{dp} = -\frac{B}{C_2} = -\frac{B'}{P_2}$; sind P und β bekannt, dann wird $B' = \beta P_2$,

und die Gleichung wird lauten: I. $K = \left(v_1 \beta_1 \frac{P_1}{P_2} - v_2 \beta_2 \frac{P_2}{P_1} \right) (P_2 - P_1)$. An der Hand dieser Gleichung prüft Vf. die früher aufgestellte Theorie der Kompressibilität von Fl. Der Binnendruck ist berechenbar aus der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung für Fl. $(p + P)(r - b) = rT$ zu $P = -T \frac{\alpha}{\beta} - p$, wo α der Ausdehnungskoeffizient ist. Mit Hilfe der Gleichung I. wurden berechnet die Binnendrucke:

für Ä.: Temp.	. .	0°	20°	40°	60°	80°	100°	138°	} im Mittel bei Drucken zwischen 50 und 900 Atm.
Binnendruck		3088	3012	2912	2765	2640	2569	244	

für A.: Temp.	. .	0°	20°	40°	60°	80°	} bei gleichen Drucken wie für Ä.
Binnendruck		3096	3110	3198	3242	3391	

Bei verschiedenen Drucken schwanken die Werte um einen Mittelwert. Die Gleichung I. wird auch an einer Reihe von Flüssigkeitspaaren geprüft und bei *Chlorbenzol-Brombenzol*, *Toluol-Äthylbenzol*, *Toluol-Pseudocumol*, *Äthylbenzol-Pseudocumol*, *Bzl.-CCl₄*, *Bzl.-Chloräthylen* und *Bzl.-CHCl₃* gute Übereinstimmung der berechneten und experimentell gefundenen Werte für die Kompressibilität beim Vermischen gefunden. Dagegen zeigen die Flüssigkeitspaare *Bzl.-CS₂*, *CHCl₃-CS₂*, *CCl₄-Chlorbenzol* und *CCl₄-Brombenzol* große Abweichungen, was darauf zurückgeführt wird, daß CS₂ eine assoziierte Fl. ist, und CCl₄ mit der zweiten Komponente komplexe Verbb. bildet.

Ferner wird auf Grund der Theorie von VAN DER WAALS für *isofluide Fl.*, deren Binnendrucke bei der Temp. des Vermischens gleich sind, die Gleichung $a_x = a_1 x^2 + 2a_{12}(x)(1-x) + a_2(1-x)^2$ abgeleitet, wo a_x die Größe der Molekularanziehung der Mischung, a_1 und a_2 diejenige der Komponenten und a_{12} die Molekularanziehung der beiden verschiedenen Molekülararten der Mischung bedeuten. Die mathematische Diskussion dieser Gleichung, sowie derjenigen für Fl., welche vom Isofluidismus abweichen, läßt sich im Referat nicht wiedergeben, und diesbezüglich muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1264—1312. 2/10. St. Petersburg. Forstinstitut. Chem. Lab.) FISCHER.

J. Stock, *Über Oberflächenleitung und Dicke elektrischer Doppelschichten*. v. SMOLUCHOWSKI hat auf gewisse Erscheinungen aufmerksam gemacht (Physikal. Ztschr. 6. 529; C. 1905. II. 1003), welche die Abschätzung der Dicke der elektrischen Doppelschicht ermöglichen. Der elektrische Strom verursacht in einer Capillarröhre eine Bewegung der in der Nähe der Wand gelegenen Flüssigkeitsschichten. Dadurch werden die elektrischen Grenzladungen in Bewegung gesetzt und bilden so einen konvektiven Oberflächenstrom, welcher sich dem elektrolitischen superponiert. Im Falle weiterer Capillarröhrchen übertrifft der elektrolitische Strom bei weitem den erstgenannten, so daß er ohne merkliche Fehler unberücksichtigt werden kann. Wird die Grenzfläche Flüssigkeit-Wand stark vergrößert, z. B. durch Verwendung von Ton- oder Sanddiaphragmen, so kann der Oberflächenstrom den elektrolitischen überdecken und eine scheinbare Vergrößerung der Leitfähigkeit der Fl. verursachen. In einem besonders konstruierten Gefäß bestimmt Vf. die *Leitfähigkeiten* von *Toluol*, *Nitrobenzol*, *Anilin*, *Methylalkohol* und *Wasser im Quarzsand* von verschiedenem Durchmesser. Unter Zugrundelegung

der theoretisch abgeleiteten Formeln von HELMHOLTZ und LAMB konnte der sogenannte Gleitungskoeffizient $l = \frac{\mu}{\beta}$ (Verhältnis des inneren Reibungskoeffizienten zu dem äußeren) berechnet werden. Die Leitfähigkeit wurde ermittelt mit konstantem, kurzdauerndem Strome in einer WHEATSTONESchen Brücke. In der folgenden Tabelle sind die gemessenen spezifischen Widerstände im Quarzsand (σ) und die Gleitungskoeffizienten (l) angegeben, r = Durchmesser des Quarzsandes in mm:

	r	$\sigma \cdot 10^{-7}$	$l \cdot 10^7$
1. Nitrobenzol	0,013	3,16	1,7
	0,00065	10	4,5
	0,00010	10,1	7,3
2. Anilin	0,00010	2,99	0,45

Methylalkohol und W. lösen eventuelle Verunreinigungen oder die SiO_2 des Quarzsandes auf und konnten für die Messungen nicht verwertet werden. Vom Standpunkte der LAMBSchen Theorie sind die im obigen errechneten Werte für l nicht ein Maß der Dicke elektrischer Doppelschichten, sondern nur ein Maß der Gleitung längs der festen Wand. Die Gleitung wird gewöhnlich im Falle von Fll. gleich Null angenommen, da Messungen über die Ausflußmengen durch Capillaren von verschiedenen Radien mit der theoretischen Formel von POISEUILLE:

$M = \frac{\pi a^4 (p_1 - p_2)}{\gamma \mu}$ unter der Annahme $l = 0$ bis auf ca. 0,1%, gut übereinstimmen.

Würde man den Gleitungskoeffizienten von der oben angegebenen Größe für Nitrobenzol in die genaue Formel mit dem Zusatzglied $\left(1 + \frac{4l}{a}\right)$ einführen, so würde dies für den kleinsten von POISEUILLE gebrauchten Radius des Capillarröhrchens $a = 0,0015$ mm eine Korrektion von nur 1,2% ausmachen.

Vom Standpunkte der HELMHOLTZschen Theorie ist die berechnete Größe l ein ungefähres Maß der Dicke der elektrischen Doppelschicht. Die vom Vf. gefundene Größe für Nitrobenzol fügt sich insofern gut in den Rahmen jener Theorie, als sie immerhin noch ca. 20-mal größer als der Molekulardurchmesser ist. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau, Reihe 6 A. 1912. 635—56. 18/7. Lemberg. Physik. Inst. d. Univ.)

FISCHER.

Albert Campbell, *Über die Bestimmung der absoluten Widerstandseinheit nach der Wechselstrommethode.* Das Verhältnis des internationalen Ohms zum wahren Ohm ist $1,00026 \pm 0,00010$. (Proc. Royal Soc. London 87. Serie A. 391—414. 31/10. [2/8.] National Physical Lab.)

MEYER.

M. Gouy, *Über die kinetische Theorie der ionisierten Gase und das Carnotsche Prinzip.* (Vgl. S. 1859.) Die Theorie der ionisierten Gase in einem Magnetfelde führt zu einer Schlußfolgerung, die mit dem CARNOTSchen Prinzip im Widerspruch steht. Die Schwerkraft im Verein mit einem homogenen Magnetfelde verleiht den Ionen eines Gases, das adiabatisch auf bestimmter, zur Erzeugung dieser Ionen notwendigen Temp. gehalten wird, eine Bewegung senkrecht zu diesen Kräften. Der Sinn dieser Bewegung ist für die entgegengesetzt geladenen Ionen ebenfalls ein entgegengesetzter, so daß eine Trennung der Ionen stattfindet, die man dann in Form eines elektrischen Stromes ausgleichen kann. Diese Folgerungen der kinetischen Theorie stehen im Widerspruche mit dem CARNOTSchen Prinzip. Das magnetische Feld spielt die Rolle der MAXWELLSchen Dämonen, die, ohne Arbeit zu leisten, auf die Gasmoleküle einen auswählenden und richtungsbestimmenden Einfluß ausüben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 683—86. [14/10.*].) MEYER.

James W. Mc Bain, *Die Dissoziation ternärer Elektrolyte*. Es wird gezeigt, daß man das Verhalten ternärer Elektrolyte innerhalb der Fehlergrenze mit dem Druck von Zwischenionen und in konzentrierteren Lsgg. von komplexen Ionen erklären kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1134—37. Sept. [22/7.] Bristol. Eng.-land. Univ.)
LEIMBACH.

A. Hesehus, *Die ferromagnetischen Metalle in der Voltaschen Reihe*. Die ferromagnetischen Metalle Eisen, Nickel und Kobalt besitzen exzeptionelle physikalische Eigenschaften im Vergleich zu den anderen Metallen. So ist der Temp.-Koeffizient des galvanischen Widerstandes für dieselben bedeutend größer als der anderen Metalle; bei Temp. wo diese Metalle den Magnetismus verlieren, sinkt dieser Temp.-Koeffizient rasch bis zum normalen Wert. Die Veränderung der Wärmeleitfähigkeit bei Längs- und Quermagnetisierung von Ni und Fe ist derselben Größenordnung wie für den Widerstand. Bei dem HALLSchen Phänomen (
$$e = \frac{RH\dot{i}}{d}$$
) bilden die ferromagnetischen Metalle, aber auch Bi und Sb wegen ihrer krystallinischen Struktur, eine besondere Gruppe, für welche R nicht konstant ist, sondern von der Spannung des Feldes abhängt. Die physikalischen Eigenschaften wie Härte, Kompressibilität, Schmelztemperatur, Ausdehnungsfähigkeit, Geschwindigkeit der Aussendung von Elektronen, der Metalle der VOLTASchen Spannungsreihe nehmen kontinuierlich ab oder zu, nur bei Fe, Ni und Co sind diese Eigenschaften abnorm hoch oder niedrig, was auf den *Ferromagnetismus* zurückgeführt wird. Eine Erklärung für dieses Verhalten der ferromagnetischen Metalle kann auf Grund der Theorien des Diamagnetismus und Ferromagnetismus von LONGEVIN und WEISS gegeben werden, die jedoch im Ref. nicht wiedergegeben werden kann. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. 44. 339—48. 1/11. St. Petersburg.) FISCHER.

Alois F. Kovarik, *Rückstoßatome in ionisierter Luft*. Vf. beschreibt Verss., welche die Frage beantworten sollen, ob Rückstoßatome auf einer negativ geladenen Elektrode gesammelt werden können, wenn die Luft zwischen den Platten stark ionisiert ist. Es zeigte sich, daß die Zahl der von der negativen Elektrode durch ionisierte Luft hindurch angezogenen Rückstoßatome (*Aktinium D*) zunimmt, wenn die Ionisation schwächer wird. Ohne Anwendung eines äußeren Ionisationsmittels wächst mit zunehmender Potentialdifferenz zwischen den Platten bei konstantem Abstand die Zahl der an der negativen Elektrode gesammelten Rückstoßatome. Bleibt die Potentialdifferenz konstant, so wächst in diesem Falle die Zahl der Rückstoßatome an der negativen Elektroden mit abnehmendem Elektrodenabstand. Rückstoßverss., bei denen die Oberflächen der Platte für den aktiven Beschlag, aus dem die Rückstoßatome stammten, einen verschiedenen Grad von „Polierung“ aufwiesen, ergaben für die bestpolierten Oberflächen die größte Zahl von Rückstoßatomen an der negativen Elektrode.

Unter den günstigsten Bedingungen betrug die Menge des in Luft bei Atmosphärendruck durch Rückstoß erhaltenen Aktinium D weniger als die Hälfte des theoret. Maximums, wie es sich aus den β -Strahlenmessungen am aktiven Beschlag berechnet. Hierbei war der Abstand der Platten 0,2 mm, die Potentialdifferenz 1000 Volt, die Rückstoßexpositionsdauer 30 Minuten. Eine große Anzahl von Abfallskurven lieferte für die Halbezeit des Aktinium D den Wert 4,71 Minuten. Einige Verss. über die Rückstoßatome von *Thorium D* ergaben für dessen halbe Periode den Wert 3,07 Minuten. (Philos. Magazine [6] 24. 722—27. Nov. Manchester. The Victoria Univ. Phys. Lab.)
BUGGE.

Edwin H. Barton und **Walter B. Kilby**, *Staubfiguren, die von elektrischen Funken hervorgerufen werden*. Durch elektrische Funken lassen sich Staubfiguren

(mit Lycopodiumpulver) erzeugen, die im wesentlichen den gewöhnlichen optischen Erscheinungen der Reflexion, Refraktion, Interferenz etc. entsprechen. Infolge der Kreis- und Wirbelbewegungen, welche die Luftströme in der Nähe der Funken annehmen, zeigen die durch Funken erhaltenen Staubfiguren manche Einzelheiten, die in den analogen optischen Fällen nicht zu finden sind. (Philos. Magazine [6] 24. 728—36. Nov. [5/7.] Nottingham. Univ. Coll.)
BUGGE.

F. W. Aston, *Über die Entladung zwischen konzentrischen Zylindern in Gasen bei niedrigen Drucken*. Für die Beziehungen zwischen Strom, Spannung, Druck u. Länge des CROOKESSchen dunklen Raumes bei Anwendung paralleler ebener Elektroden hatten F. W. ASTON und H. E. WATSON (Proc. Royal Soc. London 86. Serie A. 168—80; C. 1912. I. 1772) die Gleichungen: $D = A/P + B/\sqrt{C}$ und $V = E + F \cdot \sqrt{C}/P$ mit Erfolg prüfen können, wenn D die Länge des CROOKESSchen dunklen Raumes in cm, P der Druck in Hundertstel mm Hg, C die Stromdichte in Milliampèren, A , B , E und F aber Konstanten sind. Die Versuche werden auf die *Entladungen in Sauerstoff und Wasserstoff* ausgedehnt, wenn sich die Elektroden in Zylinderform konzentrisch einander gegenüberstehen. Auch unter diesen Verhältnissen sind die Beziehungen zwischen Druck, Stromdichte, Spannung und Länge des dunklen Raumes dieselben wie bei Benutzung paralleler Elektroden: Eine Krümmung der Kathodenoberfläche scheint auf das Verhältnis der Änderung der Länge des dunklen Raumes zur Änderung der Stromdichte ohne Einfluß zu sein, wenn diese auf der Kathodenoberfläche gemessen wird. Daher ist die Länge des dunklen Raumes für eine konvexe zylindrische Oberfläche größer als für eine ebene, u. für diese wieder größer als für eine konkave. (Proc. Royal Soc. London 87. Serie A. 428—36. 31/10. [23/8.] Trinity College. Cambridge.)
MEYER.

F. W. Aston, *Über den Einfluß der Natur der Kathode auf die Länge des Crookesschen dunklen Raumes*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Beziehungen zwischen der Länge des dunklen Raumes, Druck, Spannung u. Stromdichte wurden, wie früher bei Anwendung ebener Elektroden aus Aluminium, hier für solche aus Magnesium, Eisen, Kupfer, Zink, Silber, Zinn, Platin, Blei, Kohle, ferner mit Flüssigkeitselektroden aus Quecksilber und konz. Schwefelsäure untersucht. Die Form der früher geprüften Formeln bleibt in allen Fällen dieselbe, nur die Werte der Konstanten wechseln. Rauheit der Kathodenoberfläche beeinflußt die Entladung nicht, wenn die Dimensionen dieser Ungleichmäßigkeiten klein sind im Vergleich zu der Länge des dunklen Raumes. Die Länge des dunklen Raumes ist bei Ag-Elektroden am größten, bei Mg-Elektroden am kleinsten. Das Verhältnis der Änderung der Länge des dunklen Raumes zur Änderung der Stromdichte an der Oberfläche der Kathode scheint bei allen Methoden dasselbe zu sein. (Proc. Royal Soc. London 87. Serie A. 437—51. 31/10. [23/8.*] Trinity College. Cambridge.)
MEYER.

H. von Wartenberg, *Über Gasgleichgewichte*. Zusammenfassende Übersicht über die von Mitte 1911 bis Mitte 1912 veröffentlichten Arbeiten über Gasgleichgewichte. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 985—88. 1/11. [27/9.])
BUGGE.

J. de Boissoudy, *Über die molekulare Assoziation in Gasen*. Unter der Annahme, daß zwei Moleküle eines Gases, die aufeinanderprallen, vereinigt bleiben, wenn die relative Geschwindigkeit ihrer Bewegungen kleiner als eine bestimmte Geschwindigkeit ist, die nur von der Natur der Moleküle abhängt, wird die Zustandsgleichung $\left(p + \frac{a \cdot e^{\frac{k}{T}}}{v^2 \cdot T^{1/2}}\right)(v - b) = R \cdot T$ abgeleitet, wo a u. b Konstanten

sind. Diese Gleichung soll bei konstantem Volumen für die Funktion $\pi = T \cdot \frac{dp}{dT} - p$ Werte ergeben, die mit den neuesten Bestat. von LEDUC in genügender Übereinstimmung sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 704—6. [14/10.*]) MEYER.

Gilbert N. Lewis und Merle Randall, *Eine Übersicht über die spezifischen Wärmen von Gasen*. Die molare Wärme aller einatomigen Gase, wie Argon und Helium, bei allen Temp. und bei konstantem Drucke ist in rundem Wert $C_p = 5,0$. Bei dem zweiatomigen Gase bestehen kleine Unterschiede. Für Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd ist $C_p = 6,50 + 0,0010 T$, für Wasserstoff = $6,50 + 0,0009 T$, für Chlor, Brom und Jod = $6,50 + 0,004 T$. C_p für die dreiatomigen Wasser und Schwefelwasserstoff ist $8,81 + 0,0019 T + 0,00000222 T^2$, für Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd $7,0 + 0,0071 T + 0,00000186 T^2$. Für das 4-atomige Ammoniak gilt $C_p = 7,5 + 0,0042 T$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1128—34. Sept. [6/7.] Boston Mass., Research Lab of Physical Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.) LEIMBACH.

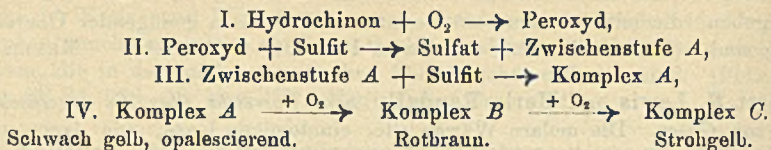
O. W. Richardson, *Die Elektronentheorie thermoelektrischer und thermionischer Effekte*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 23. 263; C. 1912. I. 1171.) Vf. diskutiert verschiedene von BOHR (vgl. S. 313) und WILSON (vgl. S. 997) gegen die von ihm früher entwickelte Theorie erhobene Einwände. Da eine auszugsweise Wiedergabe nicht möglich ist, muß auf das Original verwiesen werden. (Philos. Magazine [6] 24. 737—44. Nov. Princeton, N.-J. PALMER Phys. Lab.) BUGGE.

Lord Rayleigh, *Über irisierende Films*. Der Vf. machte die zufällige Beobachtung, daß alte photographische Platten, deren Gelatineschicht vor Jahren entfernt worden war, bei geeigneter Beleuchtung prachtvoll irisierende Farben zeigten. Derartige irisierende Platten lassen sich in der Weise herstellen, daß man neue Glasplatten mittels Albumin (1 Tl.), W. (20 Tle.) und Natriumsilicatlg. (1 Tl.) mit einer Schicht überzieht, vor einer Flamme trocknet und mehrere Stunden in sehr verd. Salpetersäure läßt; nach dem Auswaschen u. Trocknen reibt man die Rückseite ab oder überzieht sie mit einem undurchsichtigen Lack. Besonders schöne Farben zeigen die Platten in W. Auch auf andere Weise (z. B. mit Gelatine und etwas Bichromat) können irisierende Glasplatten erhalten werden. (Philos. Magazine [6] 24. 751—55. Nov.) BUGGE.

Lüppo-Cramer, *Kolloidchemie und Photographie*. (Forts. von S. 573.) XV. *Zur Entwicklung des latenten Bildes mit Ammoniak*. Vf. teilt weitere Verss. mit, welche die Auffassung, daß die Entw. photographischer Platten mit NH_3 ein dispersoid-chemischer Vorgang ist, bekräftigen sollen. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Chemie u. Industr. der Kolloide 11. 74—77. Aug. [16/6.] Frankfurt a. M. Wissensch. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER-A.-G.) GROSCHUFF.

Nikol. Schilow und S. Fedotow, *Physikalisch-chemische Studien an photographischen Entwicklern*. I. *Hydrochinon-Sulfitentwickler*. Die Rolle, die ein Sulfitzusatz zu einem als Entwickler dienenden organischen Reduktionsmittel spielt, ist noch nicht geklärt. Früher nahm man an, daß das Sulfit den Sauerstoff der Luft absorbiert und dadurch den Entwickler vor der Oxydation schützt. Diese Vermutung erwies sich jedoch nicht als richtig, da, wie Verss. zeigten, sowohl der Entwickler wie das Sulfit gleichzeitig oxydiert werden. Die Vff. haben daher die Oxydation einer gemeinsamen Lsg. von Hydrochinon und Sulfit durch Luftsauerstoff kinetisch verfolgt und ihre zahlreichen Analysen tabellarisch mitgeteilt. Der

Reaktionsverlauf scheint ein ziemlich verwickelter zu sein; am besten wird man ihm durch folgendes Schema gerecht:



Ohne Sulfit reagiert das zunächst gebildete Peroxyd mit überschüssigem Hydrochinon, wodurch instabile Zwischenstoffe und schließlich teerartige Zerfallsprod. entstehen. Bei Ggw. von Sulfit entstehen im wesentlichen die oben erwähnten Komplexe, die ihrerseits die eigentliche Entw., d. h. Reduktion des Silbersubchlorids übernehmen. Diese Komplexe wirken gewissermaßen als Vorratssubstanz, deren allmähliche Dissoziation das eigentliche Reduktionsmittel in bestimmter, fast unveränderter Konzentration, liefert. Die Reduktionskraft der Lsg. bleibt daher trotz fortschreitender Reaktion konstant. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 929—39. 1/11. [15/6.]) SACKUR.

Nikol. Schilow und Boris Berkenheim, *Physikalisch-chemische Studien an photographischen Entwicklern. II. Oxydation des Ferroions in Gegenwart von Oxalaten*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Bekanntlich entsteht beim Vermischen der Lsgg. von Ferrosalzen mit Oxalaten ein komplexes Ion von der Formel $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{4-}$. Während in saurer Lsg. die einzelnen Komponenten dieses Salzes durch Luftsauerstoff kaum oxydiert werden, wird das komplexe Ion zu Ferrioxalat oxydiert. Die nähere Unters. des Oxydationsverlaufes führte zu folgenden Resultaten: Das Oxalat wird nur in ganz unbeträchtlicher Menge oxydiert; seine Ggw. erteilt aber dem Ferriion eine große Oxydationsgeschwindigkeit. Für die vollständige Oxydation des Ferriions ist ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis der Oxalsäure, nämlich mindestens 3 Mol. Oxalsäure auf 1 Mol. Ferrosalz erforderlich. Die untersuchte Reaktion ist ein eigentümlicher Fall einer chemischen Koppelung, da keines von den beteiligten Reduktionsmitteln die Rolle eines typischen Induktors oder Katalysators übernimmt. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 939—43. 1/11. [25/6.] Moskau. Lab. f. anorgan. Chem. d. Kais. Techn. Hochschule.) SACKUR.

S. Sserkow, *Über die Ionisation von Gasen und Dämpfen durch ultraviolette Strahlen*. Die bisherigen Unterss. des photoelektrischen Effektes in Gasen und Dämpfen lassen nur, wenige bestimmte Folgerungen zu, weil unkontrollierbar kleine Beimengungen von sehr großem Einfluß sind, so daß es sich nicht sagen läßt, ob der gemessene Effekt dem unters. Gas oder Dampfe oder aber der Beimengung zukommt. Um diesem vorzubeugen, arbeitet Vf. mit möglichst reinen Stoffen und vermeidet bei dem App. jegliche Verb. durch Siegelack u. Kautschuk. Als Lichtquelle wird eine Quarzlampe verwendet, welche derjenigen von NIPP (Physik. Revue 30. 641) angegebenen sehr ähnlich war. Die Ionisationskammer bestand aus einem zylindrischen Quarzrohr, an welches ein seitliches Kugelrohr mit zwei Hähnen angeschmolzen war, in welchem sich die zu untersuchende Fl. befand. Durch Evakuierung der Kammer und Öffnen der Hähne konnte eine beliebige Menge des Flüssigkeitsdampfes in die Kammer geleitet werden, dessen Druck durch ein an die Kammer angeschlossenes Manometer gemessen werden konnte. Als positive Elektrode wurde ein mit Platinschwarz überzogener Platinzylinder von 7 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser, an dessen unterer Seite sich eine kleine Öffnung von 5 mm befand, benutzt. Die negative Elektrode, welche mit einem Elektrometer nach DOLEZALEK verbunden war, bestand aus

einem spiralförmig gewundenen Platindraht. Platinelektroden wurden deshalb verwendet, weil auf dem Pt der geringste photoelektrische Effekt zu verzeichnen ist. Untersucht wurde der photoelektrische Effekt in Luft bei verschiedenen Drucken, und in den Dämpfen von *Aceton*, *Benzol*, *Pyridin*, *Jodmethyl*, CS_2 , *Wasser*, *Anilin* und *Nitrobenzol*.

Die Verss. mit Luft haben ergeben, daß der Ionisationsstrom stark ansteigt mit der Verminderung des Druckes. Von großem Einfluß ist auch das Vorzeichen der zylindrischen Elektrode. Desgleichen wächst der Ionisationsstrom mit der Stromstärke der Lampe. Die Resultate der Messungen sind graphisch aufgetragen (Stärke des Ionisationsstromes als Ordinatenwert oder Dampfdruck als Abszissen). Die Analyse der Kurven läßt jedoch nicht darauf schließen, daß unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen eine Ionisierung der Atome stattfindet. In Acetondämpfen konnte ein *photoelektrischer Effekt* nicht beobachtet werden, desgleichen in Bzl.-Dämpfen, nur diese letzteren verkleinern in großem Maße den schon vorhandenen Ionisationsstrom. Ganz ähnliche Ergebnisse ergaben auch Pyridin, Jodmethyl, CS_2 , Nitrobenzol und Wasserdampf. In Anilindämpfen dagegen steigt der Ionisationsstrom ganz bedeutend. Während die Dämpfe aller übrigen untersuchten Stoffe den Strom auch im Lichte nicht leiten, kommt diese Fähigkeit den Anilindämpfen zu. Den photoelektrischen Effekt kann man betrachten als eine Verstärkung des schon vorhandenen und nicht als eine neue Eigenschaft. Zwischen der Absorption der ultravioletten Strahlen u. der Größe des photoelektrischen Effektes scheint kein Zusammenhang zu bestehen, denn Nitrobenzol und Anilin absorbieren die Strahlen in gleichem Maße, während nur in Anilindampf der photoelektrische Effekt wahrgenommen wird. Die Annahme, daß unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen sich in dem Anilindampf eine neue chemische Verb. bildet, welche den photochemischen Effekt bedingt, ist nicht stichhaltig, weil die Leitfähigkeit nur während der Belichtung zu konstatieren ist. Die Verss. mit Anilin sind unter möglichster Vermeidung jeglicher Verunreinigungen ausgeführt worden, so daß dieselben kaum den beobachteten Effekt bedingen können. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Physik. Tl. 44. 291—338. 1/11. [18/1.] Cambridge. CAVENDISH-Lab.) FISCHER.

Norman Campbell, *Von β -Strahlen erzeugte δ -Strahlen*. (Vgl. S. 1804.) Der Vf. ist der Ansicht, daß die von β -Strahlen erzeugten δ -Strahlen mit den von α -Strahlen erregten δ -Strahlen identisch sind. Die Eigenschaften der δ -Strahlen werden nicht durch die Eigenschaften der ionisierenden Strahlen oder durch die Eigenschaften des Materiales, das sie ionisieren, bedingt, sondern sie sind eine Funktion der Eigenschaften eines Mechanismus, der bei jeder Ionisation in Betracht kommt. Die Emission von δ -Strahlen aus festen Substanzen ist mit der Ionisation in einem Gas in Parallele zu setzen. Ebenso, wie durch X-Strahlen keine Ionen erzeugt werden können, wenn nicht durch die X-Strahlen zunächst β -Strahlen entstehen, so können in einer Substanz durch X-Strahlen keine δ -Strahlen erregt werden, wenn die Substanz nicht auch von β -Strahlen getroffen wird. (Philos. Magazine [6] 24. 783—88. Nov. [Juli.] Leeds. Univ.) BUGGE.

Stanislaw Loria, *Der magnetooptische Kerr-Effekt bei ferromagnetischen Verbindungen und Legierungen*. Vf. teilt seine magnetooptischen Verss. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 903; C. 1910. II. 63; Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20. 1086. [1912]; Verh. d. Deutsch. Physikal. Ges. 14. 371) ausführlicher mit. Außer *Cupriferrit*, *Calciumferrit*, *Ilmenit* (*Titanisen*), *Magnetit* (*Ferroferrit*), *Nickeleisen*, *Heusler-scher Legierung* wurden auch *Hämatit* (*Eisenglanz*), *Nickel*, *Mangan*, *Chromoxyd*

untersucht. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Ann. der Physik [4] 38. 889—920. 13/8. [13/4.] BOSSCHA-Lab.) GROSCHUFF.

P. Martin, *Der magneto-optische Kerr-Effekt bei ferromagnetischen Verbindungen*. Der Vf. setzt die Arbeit von LORIA fort (vgl. vorsteh. Referat); seine Messungen wurden an *Manganborid*, MnB , *Manganzinn*, Mn_4Sn , *Manganantimonid*, $MnSb$, *Manganbismutid*, $MnBi$, *Cementit*, FeC_3 , *Pyrrhotin*, Fe_7S_8 , und *Cereisen* ausgeführt. Die Resultate werden tabellarisch mitgeteilt. (Ann. der Physik [4] 39. 625—36. 15/10. [1/8.] BOSSCHA Lab.) SACKUR.

F. Schwers, *Der Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel bei der Untersuchung der Refraktionskonstanten*. Aus den Änderungen der Dichte und des Brechungsindex, welche Fl. beim Vermischen erleiden, lassen sich (vgl. S. 479) Schlüsse auf den Zustand der wss. Lsgg. organischer und anorganischer Stoffe ziehen. Das W. eignet sich zu diesen Unterss. sehr gut, weil es große Mischbarkeit zeigt, u. weil die Änderungen der D.D. und der Brechungsindices beim Mischen recht erheblich sind. Unter den anderen Lösungsmitteln ist der Schwefelkohlenstoff zur Unters. recht geeignet, weil er ein sehr großes Lösungsvermögen für sehr viele organische Stoffe hat und ohne Schwierigkeit in größeren Mengen rein beschafft werden kann. Die CS_2 -Lsgg. sind außerdem eine willkommene Ergänzung zu den wss. Lsgg., weil bei ihrer Darst. eine Zunahme der D. und des Brechungsindex stattfindet. Die große Dispersionskraft des CS_2 , findet sich auch bei den Lsgg. wieder, so daß ihr Einfluß auf die Refraktionskonstante sich bei den CS_2 -Lsgg. besonders bemerkbar macht. Es wurden die Änderungen der D.D. und der Brechungsindices bei den *Auflsgg. von Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure und Isobutylalkohol in Schwefelkohlenstoff*, bei verschiedenen Konzentrationen, Temp. und Wellenlängen bestimmt.

Es ergab sich, daß die CS_2 -Lsgg. sich von den wss. Lsgg. in folgenden Punkten unterscheiden. Die beobachteten Werte für die D. und den Brechungsindex sind kleiner als die berechneten. Die Mischung entsteht daher unter Dilatation, während die wss. Lsgg. eine Kontraktion erleiden. Die Refraktionskonstanten $A = \frac{C_o}{C_n}$ sind hier viel kleiner als bei den CS_2 -Lsgg. Außerdem besteht keine strenge Proportionalität zwischen den A-Werten der beiden Lösungsreihen. Das deutet darauf hin, daß A auch durch konstitutive Einflüsse bestimmt wird.

Trotz dieser Unterschiede stimmen die wss. und die CS_2 -Lsgg. darin überein, daß mit steigenden Temp. auch eine Zunahme von A stattfindet, und daß die Refraktionskonstante kleiner wird, wenn man sich dem violetten Ende des Spektrums nähert. In homologen Reihen nimmt A allmählich ab. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 525—43. [Juli-August*] London und Liège.) MEYER.

P. Th. Müller und V. Guerdjikow, *Über die Refraktion und magnetische Rotation von Gemischen*. Die Messungen, welche die beiden Vf. früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 507—10; C. 1912. I. 1175) zur Prüfung der BECQUEREL'schen Beziehung zwischen Brechungsindex n und magnetischer Rotation α aufgestellt hatten, enthalten einen Versuchsfehler, der jetzt ausgemerzt wird. Es wurde die Gleichung: $B = \frac{\alpha}{\alpha_o} \cdot \frac{1}{n^2(n^2 - 1)}$, wo α_o die magnetische Rotation des reinen W. ist, an Mischungen von *Lithiumchlorid mit W.*, *Ammoniumnitrat mit W.* und von *Anilin mit absol. A.* geprüft. Eine Konstanz war nicht zu beobachten, vielmehr steigt B beim LiCl u. beim Anilin mit der Konzentration der Lsgg. nimmt aber beim Ammoniumnitrat ab.

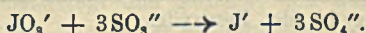
Beim LiCl und $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ ist der magnetische Rotationswinkel praktisch eine lineare Funktion des Brechungsindex. Beim Anilin-Alkohol hat man jedoch eine konvexe Kurve.

Man darf allerdings eine Beziehung zwischen n u. α nicht in Abrede stellen, wie es VERDET tut; aber einen allgemeinen Ausdruck zwischen diesen beiden Größen zu finden, dürfte schwierig sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 774 bis 777. [21/10.].) MEYER.

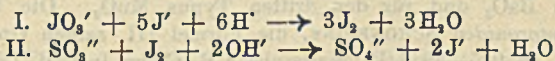
William C. Bray, *Zusatzbemerkung*. (Vgl. S. 998.) SACKUR (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 650; C. 1910. II. 953) hat die thermodynamischen Schlüsse von STORTEN-BEEKER, LEWIN und GOODWIN und KALMUS nicht widerlegt. (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 378—80. 23/7. [5/6.].) LEIMBACH.

O. Sackur, *Antwort*. Vf. bleibt gegenüber BRAY (s. voranst. Ref.) auf seinen bisherigen Anschauungen stehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 380. 23/7. [5/6.].) LEIMBACH.

A. Thiel, *Die Landolt'sche Reaktion als Beispiel zur Demonstration der Grundlagen der chemischen Kinetik*. Es wird an der LANDOLT'schen Rk.: der Oxydation der schwefligen Säure durch Jodsäure als Zeitrk. demonstriert, in welchem Sinne sich die Konzentration der Reagenzien, die Temp. und die Ggw. von Katalysatoren beim Reaktionsverlauf geltend machen. Das Oxydationsmittel wurde stets in die schweflige S. gegossen. Wird die Konzentration der Jodsäure verfünffacht, so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit auf das Neunzehnfache. Wird die Konzentration der beiden Agenzien unter Variation des Gesamtvolumens auf das Fünffache erhöht, so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit auf den 53-fachen Wert. Erniedrigung der Temp. von 16 auf 0° bewirkt Verlängerung der Reaktionszeit; Steigerung der Temp. über 30° ist zu vermeiden. Die Rk. wird beschleunigt durch die Ggw. von SS.; mit der Konzentration des Katalysators wächst auch die Beschleunigung. Von den SS. wirkt am stärksten beschleunigend die Jodwasserstoffsäure. Auch neutrale Jodide beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit auffallend. Die katalytische Wrkg. kommt im wesentlichen dem Wasserstoffion zu, darum stellt der Vf. die Reaktionsgleichung in Ionenschreibweise dar:



Es wird versucht, für den Mechanismus der Rk. eine Form zu finden, welche auch der Säure- und Jodidkatalyse Rechnung trägt, und dazu die Theorie der Stufen-, bezw. Folgerkk. herangezogen. Als Hauptrk. findet nach dieser Erklärung die — wahrscheinlich selbst wieder in Reaktionsstufen zerfallende — Rk. I., als



Folgerk. die Rk. II. statt. Rk. I. verläuft relativ langsam, II. unvergleichlich viel schneller. Die schweflige S. schafft nur das freigemachte Jod fortwährend weg u. läßt dieses erst dann in Erscheinung treten, wenn sie selbst verbraucht ist. — Die beschleunigende Wirkung der starken Mineralsäuren ordnet sich nicht streng nach der Stärke; die Reihenfolge ist: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr}$. Die Erklärung nach obigem Reaktionsschema erhält eine Stütze dadurch, daß analoge Rkk. mit nichtsauerstoffabgebenden Oxydationsmitteln gegen Säurezusatz unempfindlich sind, z. B. die Oxydation von Jodion durch Persulfation bei Ggw. von schwefliger S.; die Oxydation der schwefligen S. durch Ferrisalze wird durch Jodidzusatz außerordentlich beschleunigt; die Säureempfindlichkeit dieser Rk. ist mit der der LANDOLT'schen Rk. nicht zu vergleichen. Die Reaktionsbeschleunigung ist hier

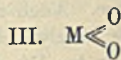
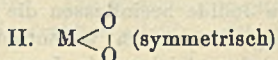
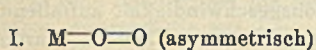
auch vom Anion abhängig, was wahrscheinlich zum erheblichen Teil auf Komplexbildung zurückzuführen ist. Durch Zusatz von HNO_3 wird die Rk. erheblich verlangsamt. Das ist eine dritte Art von Säurewrkg., auf einer Zurückdrängung der Ionisation der schwefligen S. und der Verminderung der Konzentration des Hydroxylions beruhend; die Geschwindigkeit der Folgerk. ist hier nicht mehr so unvergleichlich viel größer als die der Vorreaktion. Verss. mit Ferrinitrat, KJ und schwefliger S. ergaben eine ausgesprochene Beschleunigung durch HBr, was auf eine vierte Möglichkeit, die Entstehung auch anderer Halogene als Jod u. den dadurch geschaffenen Einfluß auf den Reaktionsverlauf, hinweist.

Der nur scheinbar katalytische *Einfluß von Jodiden auf die Geschwindigkeit von Oxydationsreaktionen* läßt sich auch in folgenden Fällen beobachten: Die Rk. zwischen Ferrisalz und Stannosalz wird durch KJ außerordentlich beschleunigt. Wichtiger ist für die *analytische Chemie von Arsen* die Beschleunigung, welche die *Reduktion von Arsensäure in saurer Lsg. mittels H_2S* durch einen Zusatz von KJ zur HCl vor Beimischung der arsenhaltigen Lsg. erfährt. (Sitzungsber. Ges. zur Förderung der gesamten Naturwissenschaften Marburg 1912. Nr. 2. 11—35. [14/2.*] Sep. vom Vf.)

BLOCH.

Anorganische Chemie.

Carl Engler, *Molekülverbindungen als Primärstufen chemischer Reaktionen*. Der Vf. hat bekanntlich in früheren zahlreichen Arbeiten den Standpunkt vertreten, daß die Oxydation meist unter Anlagerung einer ganzen Sauerstoffmolekel zur B. von Peroxyden führt. Diese Theorie ist in neuerer Zeit durch eine Reihe von Interess. gestützt worden, die im Karlsruher Laboratorium über die Oxydation organischer Stoffe, z. B. der Fulvene und der Ketene ausgeführt worden sind. Zusammenfassend kann man den Reaktionsverlauf bei der *Bildung von Peroxyden* durch folgende drei Stufen darstellen.



 Moloxyde oder Peroxyde.

Dioxyde.

Das erste asymmetrische Moloxyd geht in der Regel von selbst in das zweite symmetrische über, welches sich allerdings nur selten in die stabile dritte Modifikation umlagert. Als Beispiel für die erste Form dient H_2O_2 und O_3 (JUL. MEYER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 278; C. 1905. II. 1217), als Beispiel für den zweiten Typus BaO_2 und für den dritten Typus MnO_2 . Die Formel II. entspricht den *Autoxiden* SCHÖNBEINS, die Formel III. seinen *Ozoniden*. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 945—49. 1/11. Karlsruhe i. B. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule Friedericiana.)

SACKUR.

A. Goldmann und S. Kalandyk, *Zur Frage der Leitfähigkeit des Schwefels*. Bemerkungen zu der Untersuchung von M. FIGULEWSKI, S. 178. Bezüglich der Frage nach der Einw. der ultravioletten Bestrahlung auf das elektrische Leitvermögen des Schwefels verweisen die Vff. auf ihre Unterss. (Ann. der Physik. [4] 36. 589; C. 1912. I. 198). Das negative Resultat der Verss. von FIGULEWSKI, einen Effekt am kristallisierten Schwefel festzustellen, wird auf die geringe Stromempfindlichkeit ($1,3 \cdot 10^{-9}$ Amp.) seiner Anordnung zurückgeführt. Seine Bemerkung, daß die Zunahme der Leitfähigkeit des Schwefels bei der Bestrahlung vom Hallwachseffekt unabhängig sei, muß berichtigt werden, da FIGULEWSKI nur den Hall-

wachseffekt an den Metallelektroden u. nicht den am Schwefel selbst berücksichtigte. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. physik. Teil. 285—86.) BLOCH.

M. Pigulewski, *Zur Frage über die Leitfähigkeit des Schwefels*. Bemerkung zur Notiz der Herren GOLDMANN u. KALANDYK (vgl. vorstehendes Referat). Es wird die Priorität der Entdeckung, daß Schwefel die Eigenschaft hat, seinen Widerstand unter der Wrkg. von Licht zu verändern, diskutiert. Der Vf. war bestrebt, eine möglichst vollständige Analogie in dem Verhalten von Schwefel u. Selen darzutun. Er unterschied (vgl. S. 178) streng zwischen dem Verhalten des amorphen und dem Verhalten des kristallisierten Schwefels, während über die Modifikation des Schwefels von GOLDMANN u. KALANDYK nichts bekannt ist, weshalb sich ein direkter Vergleich nicht durchführen läßt. Die Existenz des Hallwachseffektes hat der Vf. durchaus zugegeben und war nur bestrebt, seinen Einfluß zu eliminieren oder den Betrag seiner Wrkg. auf die Stromstärke in der Leitung anzugeben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. Phys. Teil. 287—92. Physik. Inst. v. BORGMAN Univ. St. Petersburg.) BLOCH.

M. Raffo und G. Rossi, *Einfluß des kolloidalen Schwefels auf die elektrische Leitfähigkeit einiger Elektrolyte*. Eine kolloidale Schwefellsg. enthält stets kleine Mengen von H_2SO_4 und Na_2SO_4 . Um zu sehen, ob die Leitfähigkeit dieser Elektrolyte durch die Ggw. von S. verändert wird, konnte nicht etwa eine Lsg. gleicher Konzentration ohne S. hergestellt werden, weil Analysenfehler eine zu große Rolle spielen. Vielmehr wurde davon Gebrauch gemacht, daß sich der kolloidale S im Lichte ausscheidet. Als das Leitvermögen unbelichteter und nach dem Belichten filtrierter S-Lsgg. miteinander verglichen wurde, stieg es auf fast das Doppelte. Eine etwaige B. von SS. aus dem S durch Belichtung wurde ausgeschlossen, so daß nach den Vf. Na_2SO_4 und H_2SO_4 selbst es sind, welche durch irgendeine Art von Koppelung mit dem Kolloid in S-Lsg. ihr n. Leitvermögen zum großen Teile verlieren. Dagegen addiert sich das Leitvermögen von weiteren Mengen Na_2SO_4 und H_2SO_4 , die nicht von der Bereitung her dem S anhaften, einfach zu dem des S und seiner festhaftenden Elektrolyte. Es wurde noch eine Reihe anderer Elektrolytlsgg. zu dem S hinzugefügt und gesehen, wie weit sich das resultierende Leitvermögen gegenüber der Summe der Leitvermögen vermehrte oder verminderte. Vermehrung trat auf bei LiCl , NaNO_3 , KCl , NaCl , Verminderung bei Li_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 . Doch handelt es sich hier nur um Differenzen von meist wesentlich weniger als 10%. (Gaz. chim. ital. 42. II. 326—31. 9/10. [15/7.]; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 121—24. Bologna. Pharmaz.-chem. Inst. d. Univ.) BYK.

William B. Flint, *Untersuchungen über die Komplexität des Tellurs*. Vf. hat seine früheren Verss. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 209; C. 1910. II. 1861) weiter fortgesetzt und den dort näher beschriebenen orangegelben, kristallinischen Nd. näher untersucht. Beim Erhitzen tritt trotz Anwendung von Rotglut keine Zers. ein; ein geringer Gewichtsverlust von 1,5164 g auf 1,5140 g ist wohl durch die Anwesenheit geringer Mengen von Ammoniumsalzen zu erklären. Läge das Trioxyd vor, so träte eine Zers. in das Dioxyd + O ein unter Umwandlung der Farbe in eine rein weiße. Die nicht erhitze orangegelbe Substanz löst sich in konz. HCl unter kaum merklicher Cl-Entw. Vf. hat für weitere Verss. $1\frac{1}{2}$ kg rohes Tellurdioxyd verarbeitet und 12 Hydrolysationen vorgenommen. 114 g reines Tellur vom At.-Gew. 127,4 sind erhalten worden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1325—28. Oktober. [1/8.] Chem. Lab. of Throop. Polytechn. Inst.) STEINHORST.

J. B. Menke, *Über das ternäre System: Tellurtetrajodid, Jodwasserstoff und Jod, und über die quantitative Bestimmung des Tellurs mittels Hydrazinhydrat.* (Vgl. JAEGER und MENKE, S. 319.) Vf. schüttelte TeJ_4 u. J in wechselndem Verhältnis mit 64%ig. HJ bei 25° und analysierte die überstehende Fl. Das Gleichgewicht stellte sich stets innerhalb 10 Tagen ein. Als Bodenkörper trat (abgesehen von Jod) nur $\text{TeJ}_4 \cdot \text{HJ} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (hygroskopisch, im Aussehen dem Jod sehr ähnlich, sehr leicht schm.) auf. Diese Verb. scheidet sich auch beim Eindunsten einer Aufslg. von Tellursäure in konz. HJ aus. Tellursäure verflüchtigt sich nicht bei 103°, dagegen beim Überleiten von Wasserdampf.

Bestimmung des Tellurs. Die Methode von GUTBIER und FLURY (Ztschr. f. anorg. Ch. 32. 113; C. 1902. II. 880) ist für Gemische, die eine von TeJ_4 sehr verschiedene Zus. haben, nicht anwendbar, und auch bei TeJ_4 nur unter Verwendung konz. KOH. Tellursäure reagiert mit KJ und HCl nur in der Wärme unter Abscheidung von Jod; gleichzeitig bildet sich amorphes Te. Aus der Menge des entstehenden Jods kann das Te nicht in einfacher Weise berechnet werden. — Bei der Reduktion mit SO_2 wird amorphes Te, welches sich beim Abfiltrieren leicht oxydiert u. durch das Filter geht, gebildet. Die Tellursäure wird mit Hydrazin nur in konz. saurer (H_2SO_4 oder HCl) nach mehrstündigem Kochen vollständig reduziert. Die saure Rk. muß unmittelbar nach der Reduktion, bevor man filtriert, wieder aufgehoben werden. Man wäscht erst mit reinem, luftenthaltendem W., dann mit A. aus. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 282—88. 3/10. [17/6.] Groningen. Anorg. chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

F. M. Jaeger und J. B. Menke, *Nachtrag zur Abhandlung: Über die binären Systeme aus Tellur und Schwefel und aus Tellur und Jod.* (S. 319.) Die FF. der Tellur-Jodgemische lassen sich in offenen Gefäßen infolge Entweichens von Jod nicht genau bestimmen. D.¹⁴ von Tellurjodid 8,403. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 320. 3/10. [17/6.] Groningen. Anorg. chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

Luigi Rolla und Angelo Repetto, *Einwirkung von Jod auf Selenwasserstoffsäure.* Im Verfolg der Arbeiten ROLLAS über die Bildungswärme der Selenwasserstoffsäure (S. 1607) beschreiben Vff. den zu ihren Bestst. benutzten App. (Fig. 57).

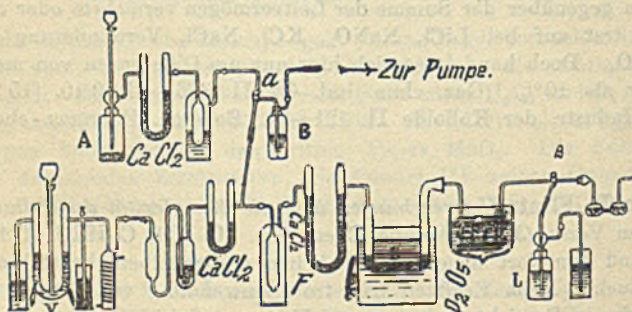


Fig. 57.

Der Selenwasserstoff wurde hergestellt durch Einw. von W. auf Aluminiumselenid. A dient zur Entw. des H_2Se , das Gas streicht durch CaCl_2 -Lsg. und tritt dann in Paraffinöl als inertes Medium. B ist mit einem Dreiweghahn α versehen. Vor Beginn des Vers. wird die Luft aus dem System durch eine Saugpumpe entfernt, nach Beendigung wird durch Umstellen des Hahnes der überschüssige H_2Se aus

B und *A* abgesaugt. *V* ist ein Voltameter, der zur Entw. von *H* durch Elektrolyse 30%ig. KOH dient. Zur Entfernung etwa mitgerissener Spuren *O* gleitet das Gas über auf 300° erhitzten Palladiumasbest, streicht dann durch Kalilauge oder Bleiacetatlsg., mischt sich mit dem H_2Se in *F*. Das Gemisch wird weitergeführt durch ein U-Rohr, dessen einer Schenkel mit $CaCl_2$, der andere mit P_2O_5 gefüllt ist, und gelangt dann in das Reaktionsgefäß *D*. Letzteres ist ebenfalls U-förmig geformt, hat einen Durchmesser von ca. 15 mm u. ist beschickt mit einer trockenen Mischung von 5 Tln. Jod, 1 Tl. Selen und zur Verhinderung von Verstopfungen mit einer inerten Substanz (Glasstückchen, gewaschener Asbest oder ausgeglühter Bimsstein). Jod und Selen müssen mit größter Vorsicht gereinigt sein. Das erstere durch öftere Sublimation, letzteres wie folgt: Selen wird durch Lsg. in HNO_3 in SeO_2 übergeführt, Trocknen und Sublimieren, Auflösen in *W*, und vorsichtiges Zugeben von $Ba(OH)_2$, bis der Nd. eben bestehen bleibt. Filtrat mit SO_2 sättigen, *Se* abfiltrieren, mit destilliertem *W*. auswaschen und über P_2O_5 trocknen. *D* wird durch einen Thermostaten mit Regulator auf konstante Temp. gehalten. Aus *D* tritt das aus Joddampf, H_2Se , *HJ* und *H* bestehende Gasgemisch zunächst in eine 4–5 m lange Schlange, die in einem DEWARSCHEN Gefäß mit CO_2 + *A*. auf eine Temp. unter 30° gekühlt wird. Hier wird alles Jod kondensiert. Das jodfreie Gasgemisch gelangt von hier durch einen Dreiweghahn β in eine Absorptionsbatterie, die mit 50%ig. KOH beschickt ist, von dort in ein System mit $CaCl_2$, welches mit einem Wassergefäß zur Regelung des Gasdruckes in Verb. steht. Vor Einleitung der Rk. wird durch Drehung von β der App. mit der Waschflasche *L* in Verb. gesetzt und ca. 3 Stunden lang *H* entwickelt, so daß garantiert alle Luft aus dem System entfernt ist, dann wird unter Entfernung obengenannter Absorptionsgefäße H_2Se einige Stunden durchgeleitet, bis in *L* ein gleichmäßiger Gasstrom austritt. Man verbindet mit den Absorptionsgefäßen und mißt unter Einschaltung eines Kupfervoltameters den Gesamtwasserstoff, der von Beginn bis Ende der Rk. entwickelt wird. Der Strom wird auf 110 Volt und 0,5 Amp. reguliert. Soll der Vers. abgebrochen werden, so dreht man β um, stellt den Gaszufluß ab und saugt trockene Luft durch den App. Durch Wägung des Kaliapp. erhält man die Summe $HJ + H_2Se$. Zu ihrer Trennung u. Best. versetzt man die Lsg. mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lsg. u. versetzt vorsichtig mit überschüssiger HNO_3 u. kocht schließlich kurze Zeit. Silberselenid geht in Lsg., AgJ bleibt ungelöst. Die überschüssige $AgNO_3$ -Lsg. wird nach VOLLHARD zurücktitriert. Die zur Absorption benutzte Kalilauge ist vorher mit $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lsg. zu titrieren und der ermittelte Cl-Gehalt in Abzug zu bringen. Vff. geben zahlreiche Beispiele zum Beweis der Genauigkeit ihrer Methode. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 463–68. 13/10. [9.9.] Genua. Allg. chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

H. C. P. Weber, *Das Atomgewicht des Broms*. Vff. hat das At.-Gew. des Broms aus dem Verhältnis Wasserstoff : Brom ermittelt. Auf die Reinigung der nötigen Chemikalien, die Verwendung finden, ist außerordentliche Sorgfalt zu verwenden und muß Näheres im Original eingesehen werden. Die verwendete Apparatur ist die gleiche wie die von NOYES und WEBER (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 13; C. 1908. I. 924) zur Best. des Verhältnisses Wasserstoff : Chlor verwendete.

Der Wert für das At.-Gew. des Broms, der sich aus den Verss. des Vffs. ergibt, ist 79,924, auf die Sauerstoffbasis berechnet, wenn $H = 1,00779$ ist. Der Wert für Brom der Intern. Atomgewichtskommission ist 79,920. In 10 Verss. werden 9,00369 g *H* mit 714,05722 g *Br* zu 723,05828 g *HBr* vereinigt. Der Gewichtsverlust beträgt 2,63 mg. Das Verhältnis *H* : *Br* ist $79,3066 \pm 0,0014$. Das Verhältnis Brom : Chlor beträgt 0,44368, woraus sich das Verhältnis *H* : *Cl* =

35,186 berechnet, NOYES und WEBER (l. c.) ermittelten auf experimentellem Wege 35,184. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1294—1310. Oktober. [5/9.] Washington, D. C. Chem. Lab. of the U. S. Bureau of Standards.) STEINHORST.

Walter Peters, *Die Gültigkeit der Wernerschen Theorie der Nebenvalenzen für das Gebiet der Ammoniakate*. Vf. untersuchte die *Addition von Ammoniak an Metallsalze des Cyanwasserstoffs und anorganischer Säuren* mit dem Eudiometer von LEY u. WIEGNER (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 590; C. 1905. II. 1012; vgl. auch KORCZYNSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4379; 43. 1820; C. 1909. I. 443; 1910. II. 452). Vf. ermittelte zunächst die „Grenzmolekülzahl“ NH_3 , dann die im Vakuum noch zurückbehaltene „Vakuummolekülzahl“ und wiederholte zuletzt die Best. der Grenzmolekülzahl noch einmal. Bei einigen Salzen (Cu_2HgJ_4 , CdHgJ_4 , MgPtCy_4 , MnPtCy_4) wurde beobachtet, daß bei der zweiten Best. der Grenzmolekülzahl die Addition schneller als das erste Mal verlief, ähnlich wie LEY u. WIEGNER bei Glykokollkupfer fanden. Vielleicht liegt eine Umlagerung einer Anlagerungs- in eine Einlagerungsverb. vor.

Ungesättigte Verb., wie UOCl_4 , addieren mehr NH_3 als gesättigte (UOCl_4), andererseits aber auch Oxydsalze (Na_2PtCl_6) mehr als Oxydulsalze (Na_2PtCl_4). Salze elektropositiverer Metalle (Hg, Cu) nehmen weniger NH_3 als die der edleren Metalle (Au, Pt) auf. Die Ammoniakate der Salze elektronegativerer Anionen (Cl, S) sind beständiger als die der weniger elektronegativen (J, Se). Die Tensionen der Co-Ammoniakate sind größer als die der entsprechenden Ni-Verb. Die Neigung der Cd-Salze zu gebrochenen Molekülzahlen findet sich bei $\text{CdPtCy}_4 \cdot 2\frac{1}{2}\text{NH}_3$ wieder. In der Reihe der Leichtmetallplatinchloride nimmt mit der NH_3 -Additionstendenz auch die Lösungstendenz in W. ab. — Die häufigsten Molekülzahlen sind bei den untersuchten Salzen 6 oder deren Multipla. Im Maximum wurde 18 beobachtet. Für die Anlagerung sind mehrere Zentra anzunehmen, da man sonst zu Widersprüchen oder zu räumlich unhaltbaren Vorstellungen kommt. Die Verteilung des NH_3 auf die verschiedenen Ionen läßt sich außer auf elektrochemischem Wege nach Analogieschlüssen u. nach der Farbgleichheit der trockenen Salze oder auch äquimolekularer ammoniakalischer Lsgg. vornehmen.

Folgende Ammoniakate wurden erhalten von Kupferchlorür mit 3NH_3 bei Zimmertemp. u. einer NH_3 -Tension von Atmosphärendruck (im folgenden Z. u. A. abgekürzt), 1NH_3 im Vakuum (Va. abgekürzt). Beide dunkeloliv. — Kupferbromür mit 3NH_3 bei Z. u. A., 1NH_3 im Va. Beide grau. — Kupferjodür mit 3NH_3 bei Z. u. A.; graugrün, verliert im Va. alles NH_3 . — Kupfercyanür mit $\frac{1}{2}\text{NH}_3$ bei Z. u. A., sowie im Va. — Kupfernitrat mit 5NH_3 (kornblumenblau; hergestellt durch Umsetzung mit dem Chinolinadditionsprod. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$). — Silberchlorid mit $1\frac{1}{2}\text{NH}_3$ bei Z. u. A., mit 3NH_3 bei -10° (beide weiß). $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ verliert bei 3° $1\frac{1}{2}\text{NH}_3$ und den Rest im Va. — Silberbromid mit $1\frac{1}{2}\text{NH}_3$ bei Z. u. A., mit $2\frac{1}{2}\text{NH}_3$ unterhalb 2° ; verlieren im Va. alles NH_3 . — Silberjodid mit $\frac{1}{2}\text{NH}_3$ bei Z. u. A.; weiß, verliert im Va. alles NH_3 . — Silbercyanat mit 1NH_3 bei Z. u. A.; verliert im Va. alles NH_3 . — Silberrhodanid mit 2NH_3 bei Z. und A. Bei tiefer Temperatur wird von neuem NH_3 absorbiert, doch gelang es nicht, eine konstante Molekülzahl zu erhalten. Im Va. wird alles NH_3 abgegeben. — Silbernitrat mit 3NH_3 bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va.

Kaliumgoldchlorid mit 3NH_3 (orange) bei Z. u. A.; verliert im Va. alles NH_3 . — Kaliumgoldrhodanür mit 5NH_3 (braun) bei Z. und A., mit 2NH_3 im Va. — Kaliumgoldrhodanid mit 4NH_3 im Va. Bei Atmosphärendruck des NH_3 konnte keine konstante Molekülzahl erhalten werden; sie nahm mit sinkender Temp. zu. — Zinksulfatmonohydrat nahm zunächst bei Z. u. A. 6NH_3 auf, behielt im Va. 2NH_3 ,

und nahm danach bei Z. und A. statt 4 nur 2NH_3 wieder auf. Diese Unregelmäßigkeit ist wahrscheinlich durch eine Zers.:



zu erklären. — *Kaliummercurijodid* mit 2NH_3 (weiß) bei Z. u. A.; verliert im Va. alles NH_3 u. wird dabei rot. — *Bariummercurijodid* mit 8NH_3 (weiß) bei Z. und A.; verliert im Va. alles NH_3 . — *Cupromercurijodid* mit 8NH_3 (braun) bei Z. u. A., mit 2NH_3 (kupferrot) im Va. Das Cu_2HgJ_4 absorbiert zunächst sehr langsam NH_3 (ca. 3–4 Mol.) und wird dabei dunkelgrün. Die Verb. mit 8NH_3 bildet sich erst nach dem Auflockern der Substanz durch Evakuieren. — *Cadmiummercurijodid* mit ca. 6 resp. 8NH_3 (8NH_3 werden erst nach dem Evakuieren aufgenommen) bei Z. und A., mit 2NH_3 im Va. Die Verb. mit 6NH_3 (weiß) wird im Va. mit fortschreitendem NH_3 -Verlust grüngelb, gelb, zuletzt orange gelb u. dann bei NH_3 -Zufuhr wieder weiß. — *Mercurirhodanid* mit 4NH_3 (weiß mit gelbem Stich) bei Z. u. A., mit 1NH_3 im Va. — *Mercuriacetat* mit 4NH_3 (weiß mit blauem Stich) bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. — *Mercuriipropionat* mit 4NH_3 bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va.

Chromchlorür mit 6NH_3 (grünblau) bei Z. u. A., mit 3NH_3 (tiefblau) im Va. — *Urantetrachlorid* mit 3NH_3 bei Z. u. A. (schwarz), im Va. beständig. — *Uranylchlorid* mit 2NH_3 (orange) bei Z. u. A., mit 1NH_3 im Va. — *Manganchlorür* mit 6NH_3 (weiß, voluminös) bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. — *Manganjodür* mit 6NH_3 (weiß) bei Z. u. A.; wird im Va. unter Verlust von 1NH_3 hellbraun, anscheinend unter Zers., da das NH_3 nicht wieder absorbiert wird. — *Manganosulfat* mit 6NH_3 bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. — *Manganosulfatmonohydrat* mit 5NH_3 bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. — *Ferrosulfatmonohydrat* mit 4NH_3 (rotbraun) bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. Nach dem Stehen im Va. wird NH_3 nicht vollständig wieder aufgenommen (1–1,5 statt 2NH_3). — *Ferrocyanzink* mit 7NH_3 (weiß) bei Z. u. A., mit 1NH_3 im Va. Nach dem Stehen im Va. wird kein NH_3 wieder aufgenommen. — *Ferrocyanmangan* mit 2NH_3 bei Z. u. A. — *Ferrocyancadmium* mit 7NH_3 (rein weiß) bei Z. u. A., mit 1NH_3 im Va. — *Ferrocyankobalt* mit 3NH_3 (schokoladebraun) bei Z. u. A., mit 1NH_3 im Va. — *Ferrocyannickel* mit 7NH_3 (schwachblau) bei Z. u. A.; gibt im Va. alles NH_3 ab. — *Ferrocyanzink* mit 12NH_3 (hellgrau) bei Z. u. A. — *Ferricyanmangan* mit 6NH_3 (oliv) bei Z. u. A.; verliert im Va. alles NH_3 . — *Ferricyankupfer* mit 16NH_3 (laubgrün) bei Z. u. A.; wird im Va. unter NH_3 -Verlust (und anscheinend Zers.) rotbraun. — *Ferricyancadmium* mit 12NH_3 (tiefgelb). — *Ferricyankobalt* mit 8NH_3 (schokoladebraun) bei Z. u. A., mit 5NH_3 im Va. — *Nitroprussidnatrium* mit 2NH_3 (ockerbraun) bei Z. u. A., mit 1NH_3 im Va.

Nickelrhodanür mit 6NH_3 (hellblau) bei Z. u. A., mit 3NH_3 im Va. — *Nickeldithionat* mit 6NH_3 bei Z. u. A. oder durch Einleiten von NH_3 in die wss. Lsg. von NiS_2O_8 , mit 4NH_3 im Va. oder durch Erhitzen auf 100° . — *Kobaltcyanür* mit 2NH_3 (graugrün) unterhalb 10° ; verliert oberhalb 10° und im Va. NH_3 . — *Kobaltrhodanür* mit 6NH_3 (hellviolett, wird im Va. erst graublau, dann dunkelblau) bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. — *Rutheniumchlorid* mit 3NH_3 (schwarz) bei Z. u. A.; verliert im Va. nur Spuren NH_3 . — *Rutheniumbromid* mit 3NH_3 (schwarz) bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. — *Rhodiumchlorid* mit 4NH_3 (hellrot) bei Z. u. A., mit 3NH_3 im Va. — *Palladiumchlorür* mit 5NH_3 (weiß) bei Z. u. A., mit 4NH_3 im Va. — *Palladiumjodür* mit 6NH_3 (rein weiß, wird im Va. erst gelb, dann orange) bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. — *Natriumpalladiumchlorür* mit 5NH_3 (weiß) bei Z. u. A., mit 4NH_3 im Va. — *Ammoniumpalladiumchlorür* mit 5NH_3 (weiß) bei Z. u. A., mit 4NH_3 im Va.

Platinchlorür mit 5NH_3 (weiß) bei Z. u. A., mit 4NH_3 im Va. — *Platinjodür*

mit 6NH_3 (orange) bei Z. u. A., mit 4NH_3 (dunkelbraun) im Va. — *Natriumplatinchlorid* mit 4NH_3 (graugrün) bei Z. u. A., mit 3NH_3 im Va. — *Silberplatinchlorid* mit 6NH_3 (weiß) bei Z. und A., mit $7\frac{1}{2}\text{NH}_3$ bei -10° , mit 3NH_3 im Va. — *Kaliumplatincyanür* mit 1NH_3 (weiß) bei Z. u. A.; verlieren im Va. alles NH_3 . — *Kaliumnatriumplatincyanür* mit 2NH_3 (schwefelgelb) bei Z. u. A.; wird im Va. unter Verlust des ganzen NH_3 tiefgelb. — *Kupferplatincyanür* mit 4NH_3 (tiefviolett) bei Z. u. A.; im Va. beständig. — *Silberplatincyanür* mit 4NH_3 bei Z. u. A., mit 5NH_3 bei 0° , mit 2NH_3 im Va. — *Magnesiumplatincyanür* mit 3 (weiß), resp. 4NH_3 bei Z. u. A. (das Salz mit 4NH_3 bildet sich erst nach der Auflockerung im Va.), mit 2NH_3 im Va. — *Bariumplatincyanür* mit 4NH_3 (weiß) bei Z. u. A., mit 6NH_3 bei 0° , mit 1NH_3 im Va. — *Zinkplatincyanür* mit 4NH_3 (weiß) bei Z. u. A., mit 1NH_3 im Va. — *Cadmiumplatincyanür* mit 6NH_3 (rein weiß) bei Z. u. A., mit $2\frac{1}{2}\text{NH}_3$ im Va. — *Manganplatincyanür* mit ca. $3-4,5\text{NH}_3$ (weiß), resp. 6NH_3 (weiß) bei Z. und A. (das Salz mit 6NH_3 bildet sich erst nach der Auflockerung im Va.), mit 2NH_3 (weiß mit braunem Stich) im Va. — *Ferroplatincyanür* mit 4NH_3 (schwachbraun) bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. — *Nickelplatincyanür* mit 6NH_3 (violett) bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. — *Kobaltplatincyanür* mit 6NH_3 (hellrosa) bei Z. u. A., mit 2NH_3 (hellblau) im Va. — *Calciumplatincyanür* mit 3NH_3 (weiß) bei Z. u. A., mit 1NH_3 im Va. — *Kaliumplatinrhodanür* mit 2NH_3 (hellgelb) (bei Z. u. A.; behält im Va. 2NH_3 , bildet bei -10° ein schwachgrünes fl. Ammoniakat. — *Kupferplatinrhodanür* mit 8NH_3 (blau) bei Z. u. A., mit 6NH_3 (grünblau) im Va. — *Silberplatinrhodanür* mit 6NH_3 (hellgelb) bei Z. u. A., mit 4NH_3 im Va. Bei -20° bildete sich ein fl. Ammoniakat.

Platinchlorid mit 6NH_3 (hellgelb) bei Z. u. A., mit 5NH_3 im Va. — *Platinbromid* mit 6NH_3 (tiefgelb) bei Z. u. A., mit 5NH_3 (graugelb) im Va. — *Natriumplatinchlorid* mit 6NH_3 (hellgelb) bei Z. u. A., mit 5NH_3 im Va. — *Silberplatinchlorid* mit 8NH_3 bei Z. u. A., mit 10NH_3 bei -10° , mit 4NH_3 im Va. — *Kupferplatinchlorid* mit 18NH_3 (kornblumenblau) bei Z. u. A., mit 6NH_3 (grünblau) im Va. — *Calciumplatinchlorid* mit 12NH_3 (weiß) bei Z. u. A., mit 6NH_3 im Va. — *Bariumplatinchlorid* mit 6NH_3 (grüngelb) bei Z. u. A., mit 5NH_3 im Va. Das wasserhaltige *Bariumplatinchlorid* hat die Zus. $\text{BaPtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. — *Zinkplatinchlorid* mit 11NH_3 (schwach gelb) bei Z. u. A., mit 7NH_3 im Va. — *Cadmiumplatinchlorid* mit 18NH_3 (dunkelgrau) bei Z. u. A., mit 6NH_3 im Va. Das wasserhaltige *Cadmiumplatinchlorid* hat die Zus. $\text{CdPtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (schwach gelb). — *Manganplatinchlorid* mit 11NH_3 (grünbraun) bei Z. und A., mit 7NH_3 im Va. *Wasserfröies Manganplatinchlorid* hat braune Farbe. — *Nickelplatinchlorid* mit 11NH_3 (schmutzigweiß) bei Z. u. A., mit 10NH_3 im Va. — *Kobaltplatinchlorid* mit 12NH_3 (rosa) bei Z. u. A., mit 18NH_3 bei -20° , mit 10NH_3 im Va. — *Natriumplatinbromid* mit 6NH_3 (hellgelb) bei Z. u. A., mit 5NH_3 (braungelb) im Va. — *Kaliumplatinrhodanid* mit 12NH_3 (hellgelb) bei Z. u. A., mit 6NH_3 im Va. — *Ammoniumplatinrhodanid* mit 15NH_3 (dunkelbraun) bei Z. u. A., mit 6NH_3 im Va. — *Kupferplatinrhodanid* mit 15NH_3 (oliv) bei Z. u. A., mit 8NH_3 im Va. — *Silberplatinrhodanid* mit 14NH_3 (dunkelgrün, fast fl.) bei Z. u. A., mit 6NH_3 im Va. — *Goldplatinrhodanid* mit 30NH_3 (tiefgrün, an der Oberfläche fl.) bei Z. u. A., mit 12NH_3 im Va. — *Bariumplatinrhodanid* mit 12NH_3 (braungelb) bei Z. u. A., mit 6NH_3 im Va. — *Zinkplatinrhodanid* mit 15NH_3 (rotbraun) bei Z. u. A., mit 8NH_3 im Va. — *Cadmiumplatinrhodanid* mit 18NH_3 (dunkelbraun) bei Z. u. A., mit 9NH_3 im Va. — *Thaloplatinrhodanid* mit 9NH_3 (hellbraun) bei Z. u. A., mit 6NH_3 im Va. — *Manganplatinrhodanid* mit 18NH_3 (dunkelbraun) bei Z. u. A., mit 9NH_3 (hellbraun) im Va. — *Nickelplatinrhodanid* mit 18NH_3 (dunkelbraun) bei Z. u. A., mit 10NH_3 im Va. — *Kobaltplatinrhodanid* mit 14NH_3 (dunkelrot) bei Z. u. A., mit 10NH_3 im Va. — *Kaliumplatin-selenocyanat* mit 6NH_3 (violett) bei Z. u. A.; behält im Va. 6NH_3 .

Keine NH_3 -Addition (auch bei tiefer Temp. nicht) zeigten CaF_2 , BaSO_4 , Kaliumquecksilbercyanid, Thalliumsulfat, Kaliumgoldcyanid, K_2CrO_4 , KClO_3 , KMnO_4 , Ferrocyanium und -natrium, Ferricyanid, Kaliumplatinchlorür, Kalium- und Rubidiumplatinchlorid, Kaliumiridiumchlorid. *Chromchlorid* addiert NH_3 nur in Spuren. *Platincyranür* wird bei Einw. von NH_3 schwarz u. zers. sich wahrscheinlich. *Natriumperchlorat* bildet bei Z. u. A. ein fl. Ammoniakat, dessen Zus. mit der Temp. schwankt.

Ferner wurden folgende bereits bekannte Ammoniakate durch trockene NH_3 -Addition dargestellt: *Lithiumchlorid* mit 3NH_3 (weiß) bei Z. u. A., mit 4NH_3 in der Kälte; verlieren im Va. alles NH_3 . — *Kupferchlorid* mit 6NH_3 (kornblumenblau) bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. — *Kupfersulfat* mit 5NH_3 (kornblumenblau) bei Z. u. A., mit 4NH_3 im Va. — *Kupferrhodanür* mit 1NH_3 (blau) bei Z. u. A.; im Va. beständig. — *Silbercyanid* mit 1NH_3 (weiß) bei Z. u. A.; verliert im Va. NH_3 . — *Silberacetat* mit 4NH_3 (weiß) bei Z. u. A.; verliert im Va. NH_3 . — *Calciumchlorid* mit 8NH_3 (weiß) bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. — *Strontiumchlorid* mit 8NH_3 (weiß) bei Z. u. A.; verliert im Va. alles NH_3 . — *Bariumchlorid* mit 8NH_3 (weiß) unterhalb 0° ; verliert im Va. alles NH_3 . — *Zinkchlorid* mit 6NH_3 (weiß) bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. — *Cadmiumchlorid* mit 6NH_3 (weiß) bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. — *Cadmiumsulfat* mit 6NH_3 (weiß) bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. — *Quecksilberchlorid* mit 2NH_3 (weiß); verliert im Va. alles NH_3 . — *Quecksilberbromid* mit 2NH_3 (weiß) bei Z. u. A.; verliert im Va. alles NH_3 . — *Quecksilberjodid* mit 2NH_3 (weiß) bei Z. u. A.; verliert im Va. alles NH_3 . — *Quecksilbercyanid* mit 2NH_3 (weiß) bei Z. u. A., verliert im Va. alles NH_3 . — *Silberchromat* mit 4NH_3 (gelb) bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. — *Silbermolybdat* mit 4NH_3 (weiß) bei Z. u. A.; verliert im Va. alles NH_3 . — *Silberwolframat* mit 4NH_3 (weiß) bei Z. u. A.; im Va. beständig. — *Ferrochlorid* mit 6NH_3 (hellgrau) bei Z. u. A. — *Ferrocyanokupfer* mit 8NH_3 (smatelblau) bei Z. u. A., mit 4NH_3 im Va. — *Nickelchlorür* mit 6NH_3 (dunkelblau) bei Z. u. A.; im Va. beständig. — *Kobaltchlorür* mit 6NH_3 (rosa) bei Z. u. A., mit 2NH_3 im Va. — *Nickeljodür* mit 6NH_3 (aus konz. wss. NH_3 -Lsg.) ist im Va. beständig.

I. Anhang: Vf. teilt zum Vergleich *spektrographische Untersuchungen der Ammoniakate* $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ und $\text{CuPtCl}_6 \cdot 18\text{NH}_3$ mit. Die Absorption ihrer Lsgg. in wss. NH_3 ist kontinuierlich, erfolgt am langwelligen Ende des sichtbaren Spektrums und im Ultraviolett und läßt das dazwischenliegende Gebiet für den Lichtdurchgang frei. Dieser Durchgangstreifen ist bei $\text{CuPtCl}_6 \cdot 18\text{NH}_3$ infolge des Einflusses des rotbraunen Ions PtCl_6 beiderseits schmaler.

II. Anhang: Es werden *Tensionsmessungen* mittels des Tensimeters von VAN'T HOFF (Sperrflüssigkeit Hg; Trockenmittel $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) an $\text{CuCl} \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{CuJ} \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{HgCy}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{K}_2\text{HgJ}_4 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CoJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ mitgeteilt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 137—90. 10/9. [21/5.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ. Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Giuseppe Oddo und Anna Mannesier, *Phosphoroxchlorid als kryoskopisches Lösungsmittel und seine Verwendung*. VIII. Mitteilung. (VII. Mitteilung: vgl. Gazz. chim. ital. 41. II. 212—23; Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 259—69; C. 1912. I. 550.) Gegenüber E. WALDEN (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 310—14; C. 1912. I. 1968) halten Vff. ihre in der vorhergehenden Mitteilung gemachten Angaben vollkommen aufrecht. Die Behauptung, sie hätten zu ihren Verss. ein vollständig reines (absolutes) Phosphoroxchlorid angewandt, habe ihnen vollständig ferngelegen. Ihre Absicht wäre nur gewesen, ein vollkommen entwässertes Prod. anzuwenden. Durch weitgetriebene, mühevollere Reinigung, durch wiederholte partielle

Krystallisation und Abdekantieren lasse sich der E. auf $+1,25^\circ$ hinauftreiben. Aber die Anwendung eines derartig reinen Prod. habe keinen Zweck, da dieser E. nicht konstant bleibe, ja sich sogar während des Vers. ändern könne. Außerdem besitze ein derartiges Prod. eine erhöhte chlorierende Einw. auf die gelösten Stoffe, die Vff. bei dem von ihnen hergestellten POCl_3 vom E. $0,4-0,9^\circ$ gar nicht oder doch nur in sehr geringem Umfange beobachtet hätten. Aus diesen Gründen sei die WALDENSEHE Konstante $76,8$ zu verwerfen. Mit der von den Vff. gefundenen *kryoskopischen Konstante für das Phosphoroxychlorid* (E. $0,4-0,9^\circ$) = ca. 72 wurden bei einer Reihe weiterer Verss. ebenfalls gute Resultate erhalten. Die schon von WALDEN angeführten Höchstwerte vom E. $+1,37^\circ$ und $+1,38^\circ$ haben Vff. ebenfalls beobachtet, doch entstanden derartige Prodd. immer zufällig und ließen sich nie mit absoluter Sicherheit erzielen. Wahrscheinlich liege hier ein Fall von Dimorphismus vor, u. die hochschmelzende (F. $1,37-1,38^\circ$) sei die unter den gewöhnlichen Bedingungen unbeständige Form; hieraus erkläre sich auch die Inkonzanz des F.

Verhalten der Säuren. Untersucht wurden *Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, Benzoesäure, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, o-Nitrobenzoesäure, absolute Schwefelsäure, Salpetersäure und phosphorige Säure*. Alle diese SS. sind in Phosphoroxychlorid l. und werden, wenn man sie nur in vollständig wasserfreiem Zustande anwendet, von dem Lösungsmittel nicht angegriffen. Nur Phosphorsäure reagiert während der Best., *Jodwasserstoffsäure* und *Oxalsäure* sind zu wenig l. in POCl_3 . Die Ergebnisse sind abhängig von der Dissoziationskonstante der angewendeten SS., und zwar lassen sich die SS. in zwei Gruppen einteilen. Solche mit kleiner Dissoziationskonstante, wie *Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Benzoesäure* (die Grenze liegt bei ca. $1,55 \cdot 10^{-3}$ dem Dissoziationswert für die Monochloressigsäure), sind in POCl_3 kaum dissoziiert; die Werte für das Mol.-Gew. auch in verd. Lsgg. sind höher als die normalen u. wachsen mit steigender Konzentration. *Monochloressigsäure* gibt bei geringer Verdünnung normale Werte, die mit steigender Konzentration nur noch wenig zunehmen. Von den Säuren mit größerer Dissoziationskonstante ergibt *Dichloressigsäure*, unabhängig von der Konzentration, geringere Werte als die normalen, und ist zu ca. 10% in der Lsg. dissoziiert. *Trichloressigsäure* ergibt noch kleinere Werte u. ist bei einer Konzentration von 3% noch stärker (zu ca. 12%) ionisiert; die Ionisation wächst mit steigender Konzentration. Ebenso beträgt bei der *o-Nitrobenzoesäure* die Ionisation ca. 12% in etwa $\frac{1}{2}\%$ ig. Lsg. und wächst ebenfalls mit zunehmender Konzentration. Auch die 3 anorganischen SS. sind in POCl_3 stark ionisiert. Die Ionisation der *Schwefelsäure* z. B. beträgt über 50% und wächst, aber nur wenig, mit zunehmender Konzentration. Die *Salpetersäure* ließ sich nur in starker Verdünnung anwenden, da sie sonst mit POCl_3 reagiert.

Zur Erklärung nehmen Vff. an, daß das Phosphoroxychlorid imstande ist, mit den SS. Salze vom Oxoniumtypus (I.) — R = Säureradikal — zu bilden, die durch das überschüssige POCl_3 zum Teil dissoziiert werden (vgl. nebenst. Formulierung).



Diese Möglichkeit der Salzbildung beginnt aber erst bei SS., deren Dissoziationskonstante gleich oder größer ist als $1,55 \cdot 10^{-3}$.

Bei diesen SS. nimmt mit steigender Konzentration die Salzbildung und infolgedessen auch die Ionisation zu. Dagegen findet bei Säuren mit kleinerer Dissoziationskonstante die B. komplexer Moleküle unter Aufnahme des Lösungsmittels statt. Bei der Dichloressigsäure kompensieren sich diese beiden entgegengesetzten Prozesse, so daß die Ionisation unabhängig von der Konzentration erscheint. In allen anderen Fällen gibt das Vorherrschen des einen oder des anderen Prozesses den Ausschlag für die Größe des Mol.-Gew.

bei den verschiedenen Konzentrationen. Die erhaltenen Werte werden in Tabellen aufgeführt. (Gazz. chim. ital. 42. II. 194—204. 31/8. [August.] Pavia. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

Alfred Stock und Kurt Friederici, *Über das in der deutschen Patentschrift Nr. 239162 als „P₄S₁₀“ beschriebene Präparat.* Das vermeintliche Phosphorsulfid P₄S₁₀ der genannten Patentschrift (vgl. STAHL und NÖLKE, C. 1911. II. 1503*) erwies sich nach dem Verhalten beim Schmelzen, bei der fraktionierten Krystallisation, nach der Mol.-Gewichtsbest., sowie nach dem chemischen Verhalten nicht als einheitliche Substanz P₄S₁₀, sondern ist im wesentlichen ein Gemisch des Phosphorsulfids P₄S₈ mit Schwefel, welches sich — als Eutektikum — beim Schmelzen annähernd wie eine einheitliche Substanz verhält u. wegen der gleichartigen Löslichkeitsverhältnisse seiner Bestandteile schwierig zu zerlegen ist. — Während reines, trockenes P₄S₈ sich auch nach monatelangem Liegen an freier Luft nicht verändert, trüben sich seine Lsgg., sobald sie mit Sauerstoff oder Luft in Berührung kommen, und scheiden eine in den Lösungsmitteln des P₄S₈ unl. weißliche Substanz (Bruttoformel: etwa P₄S₈O₄) ab. Die vollständige Oxydation des P₄S₈ erfordert sehr lange Zeit. Das unl. Oxydationsprod. bildet sich auch beim Eindampfen von P₄S₈-Lsgg. an der Luft. Bei Herst. von vollständig reinem P₄S₈ muß der Sauerstoff vollständig ausgeschlossen werden, bis das Präparat trocken ist. Mit Schwefel versetzte Lsgg. von P₄S₈ oxydieren sich schwerer als die reinen Lsgg. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2201—3. 25/10. [18/6.] Anorgan.-chem. Inst. Techn. Hochschule Breslau.)

BLOCH.

H. Freundlich und H. Schucht, *Über das Ausfällen von Arsentrisulfidsol durch Salze der seltenen Erden.* (Vgl. FREUNDLICH, Ztschr. f. physik. Ch. 44. 129; 73. 385; C. 1903. II. 232; 1910. II. 1112.) Es wird die Flockung des Arsentrisulfidsols durch Salze der seltenen Erden [Yttriumchlorid, YCl₃, Cernitrat, Ce(NO₃)₃, Neodymmammoniumnitrat, Praseodymmammoniumnitrat, Samariumchlorid, SmCl₃, Europiumchlorid, EuCl₃, Gadoliniumchlorid, GdCl₃, Dysprosiumchlorid, DyCl₃, Erbiumchlorid, ErCl₃] sowie durch *Indiumnitrat*, In(NO₃)₃, und durch Salze einiger *Kobaltiakbasen* (Xanthokobaltsulfat, Purpureo-, Luteo- u. Roseokobaltchlorid) untersucht. Die Fällungskonzentration ist (in Millimolen gerechnet) bei den seltenen Erden, dem Indium und den dreiwertigen Kobaltiaksalzen der des Aluminiums gleich; es beweist dies die Dreiwertigkeit der untersuchten Erden einerseits und bestätigt ferner die Regel, daß *gleichwertige* Kationen anderer Metalle in äquimolekularer Konzentration gleich stark *flockend* wirken. — Die Umwandlung des Purpureokobaltchlorids (zweiwertiges Kation) in Roseokobaltchlorid (dreiwertiges Kation) läßt sich an der zeitlichen Änderung des Fällungswortes verfolgen. Mit Xanthokobaltsulfat und Purpureokobaltchlorid gefällte As₂S₃-Flocken färben sich mit der Zeit schwarz (wahrscheinlich infolge B. von CoS); die Rk. ist lichtempfindlich.

Es wird darauf hingewiesen, daß die mit sehr kleinen Stoffmengen ausführbare Methode der Kolloidfällung sich kaum so verteilen läßt, daß man mit ihr die *Wertigkeit radioaktiver Zerfallsprodd.* messen kann; wohl aber dürfte dieses möglich sein, wenn man unter geeigneten Bedingungen den Einfluß der radioaktiven Elemente auf die Elektroosmose verfolgt. (Ztschr. f. physik. Ch. 80. 564—72. 24/9. [27/6.] Physik-chem. Inst. Techn. Hochschule Braunschweig.)

BLOCH.

G. B. Bernardis, *Feste Lösungen zwischen Halogeniden der gleichen Elemente.* Antimontrichlorid bildet Mischkrystalle in allen Verhältnissen mit Antimontrijodid wie auch mit Antimontribromid; die Zersetzungskurven entsprechen in beiden

Fällen dem dritten Typus nach ROOZEBOOM. SbCl_3 u. SbJ_3 bilden Mischkristalle nur in beschränktem Maße miteinander, und zwar von reinem SbJ_3 ausgehend bis zu einer Konzentration von 45%, SbCl_3 . Somit nimmt die *Affinität* der Halogenide zueinander in dem Maße ab, als sich das Atomgewicht der Halogene voneinander entfernt. Das Gleiche gilt nach MÖNKEMEYER (Neues Jahrb. f. Mineralogie, Beilage-Band 22. 1. [1906]) für die Halogenide des Silbers, Thalliums und Kupfers. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. II. 438—41. 13/10. [23/8.] Neapel. Pharmazeut. u. toxiolog.-chem. Inst. d. Univ.)

ВУК.

H. Peeling, *Die Verteilung und Qualität der sekundären Röntgenstrahlung aus Kohlenstoff*. Für die Verteilung der *Sekundärstrahlung* aus *Kohle* gilt (unter der Voraussetzung, daß die Strahlen aus elektromagnetischen Impulsen bestehen, die sich mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen) das Gesetz: $I_\alpha = I_{90} (1 + \cos^2 \alpha)$, worin I_α die Intensität der gestreuten Strahlung in der Horizontalebene in einer Richtung bedeutet, die mit dem Primärstrahl den Winkel α einschließt. Außer der gestreuten Sekundärstrahlung wird aus Kohle durch X-Strahlen von großem Durchdringungsvermögen die Emission einer „Fluoreszenzstrahlung“ bewirkt, die ganz andere Eigenschaften wie die gestreute Sekundärstrahlung zeigt, und für welche der Wert I_α/I_{90} für alle Richtungen derselbe ist. Die Fluoreszenzstrahlung wird nur durch solche Primärstrahlungen erregt, die härter sind als sie selbst. Der Vf. fand, daß die Werte I_{150}/I_{90} u. I_{40}/I_{90} beide zunehmen, wenn die harten Teile eines harten Primärbündels zur Anwendung kommen, daß beide aber bei sehr harten Primärbündeln abnehmen. Für die harten Teile des Sekundärbündels war I_{150}/I_{90} niedrig u. I_{40}/I_{90} hoch. Der Betrag der Strahlung in der Vorwärtsrichtung war stets bedeutend größer, als der in der entgegengesetzten Richtung. Diese sich anscheinend widersprechenden Resultate lassen sich folgendermaßen erklären: Wenn der Primärstrahl weich ist, besteht der Sekundärstrahl aus gestreuter Strahlung u. aus einer „Extra“-Strahlung, die weicher als die primäre ist. Der Teil der Extrastrahlung in der Vorwärtsrichtung ist sehr viel größer als der in der anderen Richtung. Wenn der Primärstrahl hart ist, besteht das Sekundärbündel aus gestreuter Strahlung, aus einem größeren Teile von Extrastrahlung als bei weichen Primärstrahlen, und aus einer harten Fluoreszenzstrahlung. Eine Bestätigung dieser Anschauungen konnte durch die Unters. der relativen Absorptionsvermögen der primären und sekundären Strahlenbündel erhalten werden. (Philos. Magazine [6] 24. 765—83. Nov. [31/7.] GEORGE HÖLT. Phys. Lab.)

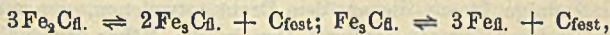
BUGGE.

Otto Ruff, *Über die Zustandsdiagramme des Kohlenstoffs mit Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan*. In den *elektrischen Vakuumöfen* lassen sich Temp. bis zu etwa 2700° erreichen und konstant halten; man kann in diesen Öfen bei solchen Temp. selbst quantitative Arbeiten ausführen. Ein Nachteil ist es, daß die Öfen oberhalb 2400—2600° selbst bei bestem Vakuum mit Dämpfen derjenigen Stoffe in merkbarer Konzentration erfüllt sind, die in ihnen als Heizwiderstände Verwendung finden. Kohledämpfe finden sich von etwa 2600°, Wolframdämpfe von 2400° ab. Ist das Vakuum weniger gut, so bilden sich im Kohlerohröfen, der Luft und Feuchtigkeit enthält, CO, Cyan und KW-stoffe in um so größerer Konzentration, je schlechter das Vakuum, und je höher die Temp. ist; im Wolframrohröfen entsteht unter gleichen Bedingungen nur flüchtiges Wolframoxyd. Bei mäßig gutem Vakuum, besonders in einer H_2 -Atmosphäre und bis etwa 2400° scheint deshalb das Arbeiten im Wolframrohröfen günstiger zu sein. Die Temp. wurden auf optischem Wege gemessen und sind daher von den im App. event. vorhandenen, lichtabsorbierenden Dämpfen abhängig. Direkt vergleichbar sind daher nur die während des einzelnen Vers. gemachten Beobachtungen. Für ca. 2400° sind bei verschiedenen Diagrammen

Abweichungen bis zu 50° möglich, während unterhalb 2000° die Abweichungen ca. 25° kaum überschreiten. — Öfen mit Widerstandsrohren aus dem für Nernststifte verwendeten Material können nicht bis zu so hohen Temp. verwendet werden. Zirkonoxyd schm. bei ca. 2550°, Gemische mit anderen Oxyden noch niedriger; die in diesen Öfen erreichbare Maximaltemp. dürfte 2250° kaum überschreiten.

Mit Rücksicht auf die kohlende Wrkg. der Atmosphäre der verwendeten Kohle-rohrkurzschlußöfen hat Vf. vor allem solche Stoffsysteme bearbeitet, bei denen der Kohlenstoff selbst eine der Komponenten ist. Es wurde die Löslichkeit des C in möglichst weitem Temperaturbereich bestimmt für folgende Metalle: Fe (mit O. GOECKE), Ni (mit W. MARTIN), Co (mit F. KEILIG), Mn (mit E. GERSTEN), V (mit W. MARTIN), Nb, Ta, Cr, Mo, W (mit R. WUNSCH), U, Ti und Zr. Zweck der Unterss. ist, zu den Grenzlinien der Temperatur-Konzentrationsdiagramme des C mit diesen Metallen zu gelangen und ferner, das Temperaturgebiet der Existenz der hierbei auftretenden *Carbide* nach Möglichkeit festzustellen. — Im Vanadin-C-Systeme wurden die ungefähren Punkte beginnenden Schmelzens bis etwa 2750° ermittelt. Die Grenzlinien der Systeme Fe, Ni, Co, Mn mit C konnten bis zu den Temp. verfolgt werden, bei denen die an C gesättigten Schmelzen unter 10—20 mm Druck verdampften. Es hat sich gezeigt, daß die B. von Carbidformen, die nur bei höherer Temp. beständig sind, bei niederer Temp. unter Abscheidung von Graphit wieder zerfallen, eine ziemlich häufige Erscheinung ist. Nicht nur beim Fe, sondern auch beim Ni, Co, W, Mo und anscheinend bei noch manchen anderen Metallen bilden sich solche Carbide. — An Hand der Temperatur-Konzentrationsdiagramme berichtet Vf. über den Stand unserer Kenntnisse von den Systemen Fe, Ni, Co und Mn mit Kohlenstoff; bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen.

Aus den Unterss. geht hervor, daß es noch bis zu etwa 2500° hinauf fast ausschließlich die Carbidgeleichgewichte sind, welche die Lsg. des C in den Metallen bedingen. Diese Gleichgewichte verschieben sich je nach der Richtung der Temperaturänderung im einen oder anderen Sinn. Der C-Gehalt nimmt mit steigender Temp. zu oder ab. Beim Fe sind es die beiden Rkk.:



welche unterhalb 2220° mit sinkender Temp. von links nach rechts sich verschiebend die Lage des Gleichgewichts bestimmen. Über 2220° dürfte die Verschiebung des Gleichgewichts in umgekehrter Richtung erfolgen. — Beim Ni verschiebt sich von 2080° abwärts das Reaktionsgleichgewicht: $\text{Ni}_3\text{C}_d \rightleftharpoons 3\text{Ni}_d + \text{C}_{\text{fest}}$ von links nach rechts; beim Co ist es ebenso. — Beim Mn dagegen beobachten wir möglicherweise die umgekehrte Folge: $3\text{Mn}_d + \text{C}_{\text{fest}} \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{C}_d$. — Der Änderung des Reaktionsverlaufs entsprechen nach Vorzeichen und Größenordnung ungefähr auch die vom Vf. gemeinschaftlich mit GERSTEN bestimmten Wärmetönungen des Triferro-, Trinickelo- und Trimanganocarbids, nämlich Fe_3C : -15,6 Cal., Ni_3C : -394 Cal., Mn_3C : +12,9 Cal. Da der Bildungswärme fester Stoffe die Affinität der in ihnen verbundenen Elemente ungefähr parallel geht, so findet in diesen Wärmetönungen auch die außerordentlich geringe Beständigkeit des Trinickelocarbids, die etwas größere des Triferrocarbids und die relativ sehr große des Manganocarbids ihre Erklärung. — Von Interesse sind die beim Sieden der Carbidschmelzen beobachteten Verhältnisse. Die abziehenden Dämpfe von den an C gesättigten Schmelzen des Mn; Ni und Co enthielten nur äußerst wenig Carbid; ihr Gehalt an C lag innerhalb der Versuchsfehler, und im Rückstand hinterblieb etwa diejenige Menge Graphit, die der vorher in der Schmelze gelösten C-Menge entsprach. Beim Fe konnten diese Bestst. wegen der erforderlichen hohen Temp. nicht ausgeführt werden. Doch überzeugte man sich auch hier durch Dest. im

Lichtbogen davon, daß beim Verdampfen seiner an C gesättigten Lsg. unter vermindertem Druck der größere Teil des gelöst gewesenen C als Graphit hinterbleibt. — Hierdurch wird die Tatsache verständlich, daß die Kohlung des im Elektrostaßofen befindlichen Eisens immer nur minimal ist, obwohl der Lichtbogen an C-Elektroden gebildet wird; denn der Dampf, der den Lichtbogen leitet, besteht aus fast reinem Fe. Die Beobachtungen sind auch ein Beleg dafür, daß die Kohlung der untersuchten Metalle selbst noch bei Temp. bis zu etwa 2500° im wesentlichen nur durch die Vermittlung von CO oder durch direkte Berührung von Metall und C, nicht aber durch C-Dampf herbeigeführt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3139—48. 9/11. [15/10.*] Danzig. Anorg. u. Elektroch. Lab. d. Techn. Hochschule.)

JOST.

Irving Langmuir, *Eine chemisch aktive Modifikation von Wasserstoff* (vgl. S. 1000). Wenn Draht aus wolframsaurem Kalk bei Temp. zwischen 1300 und 2500° in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt wird bei niederem Druck von 0,001 bis 0,020 mm, so verschwindet der H₂ allmählich. Unter 2200° K tritt eine Absorption von N₂ oder CO nicht ein, es scheint dies ein elektrischer Effekt zu sein, während bei Wasserstoff ein rein thermischer Effekt vorzuliegen scheint. Ein Nachlassen der Absorption tritt allmählich ein, und kann die Aktivität durch Einführung eines neuen Drahtes nicht wiederhergestellt werden. Der H₂ wird nicht durch den Draht absorbiert, sondern an den Glaswänden niedergeschlagen, besonders bei der Abkühlung mit fl. Luft. Wird die fl. Luft nach dem Abkühlen des Drahtes entfernt, so wird gewöhnlicher H₂ frei, der sich nicht wieder beim Eintauchen der Röhre in fl. Luft kondensiert. Wird das Gas ausgepumpt und durch O ersetzt, so verschwindet derselbe, und geringe Mengen von H werden bemerkbar. Platin- und besonders Palladiumdrähte zeigen diese Eigenschaften besonders charakteristisch. Die Wrkgg. werden nicht durch feinverteilte Metallteilchen auf der Oberfläche der Glasröhre verursacht.

Bei Ggw. von Phosphor in der Glasröhre tritt B. von *Phosphorwasserstoff*, PH₃, ein beim Erhitzen des Metalldrahtes. Das Verhalten von H₂ wird durch die Theorie erklärt, daß sich H₂ in dem Material des Drahtes in den Atomzustand zerlegt, und daß einige Atome, die aus dem Draht entweichen, wegen des niedrigen Druckes keine anderen Atome treffen. Die in die Röhre diffundierten Atome werden beim Abkühlen mit fl. Luft auf dem Glas niedergeschlagen und verbleiben in dem Atomzustande, wobei dieselben die gesamte chemische Aktivität behalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1310—25. Oktober. [27/7.] Washington. General Electric Company, Research Lab.)

STEINHORST.

H. Houben, *Über die Löslichkeit von Metalloxyden und Metallsulfiden in geschmolzenem Natriumchlorid*. Das zu den Verss. benutzte Steinsalz hatte die Zus. NaCl 98,142%, H₂O 0,240%, MgCl₂ 0,233%, MgSO₄ 0,241%, K₂SO₄ 0,187%, Unlösliches (Anhydrit) 0,243%. Es ist imstande, geringe Mengen von Zinnoxyd, Zinkoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd, Zinksulfid, Bleisulfid u. Kupfersulfür zu lösen. Diese Löslichkeit hängt von der B. wasserlöslicher Verbh. ab, welche sich nur sehr langsam und in relativ größerem Maße erst bei hohen Temp. vollzieht. Da die Löslichkeit aber selbst bei hohen Temp. so gering ist, daß sie in keinem Falle 1%, auf die ursprünglich vorhandene Steinsalzmenge bezogen, betrug, so kann geschmolzenes Steinsalz als Lösungsmittel für die wichtigeren Metalloxyde und -sulfide für elektrometallurgische Zwecke nicht in Frage kommen. (Metallurgie 9. 592—600. 18/9. Metallhüttenmänn. Inst. Techn. Hochschule Aachen.)

BLOCH.

William Arthur Reginald Wilks, *Die Adsorption der Halogene durch trockenen, gelöschten Kalk*. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 12—17. — C. 1912. I. 1653.)

GROSCHUFF.

T. Nanty, *Untersuchung einiger Gleichgewichte zwischen Kaliumbicarbonat und Magnesium-, Nickel- und Kobaltsalzen*. Die vorliegende Arbeit ist eine ausführliche Wiedergabe bereits früher referierter Veröffentlichungen; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 1352; C. 1911. I. 536 und C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 605; C. 1911. I. 1576. (Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 5–89. Sept.) BUGGE.

Marcel Guichard und Pierre Roger-Jourdain, *Über die Gase des Aluminiums*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 921–28. 20/10.—5/11. — C. 1912. II. 1095.) DÜSTERBEHN.

Roland Edgar Slade, *Die Konstanten der Säuredissoziation von Aluminium- und Zinkhydroxyd*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 17. 261; 18. 1; C. 1911. I. 1346; 1912. I. 552.) Vf. zeigt, daß $\text{Al}(\text{OH})_3$, das sich als einbasische S. verhält, eine Dissoziationskonstante besitzt, die sicher mindestens den Wert 10^{-10} hat, wahrscheinlich aber noch viel größer ist. — Bei der stabilsten Form des Zinkhydroxyds, welches nach KLEIN (Ztschr. f. anorg. Ch. 74. 157; C. 1912. I. 1180) sich als zwei-basische S. verhält, ist die erste Dissoziationskonstante sicher mindestens $0,5 \cdot 10^{-12}$, wahrscheinlich aber sehr viel größer. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 457–60. 3/10. [6/7.] Liverpool. MUSPRATT'S Lab. of Physical and Electro-Chem.-Univ.) GROSCHUFF.

F. W. Dafert und B. Miklauz, *Über die Verbindungen des Cers mit Stickstoff und Wasserstoff*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 33. 63; C. 1912. I. 1178.) Das Cer bildet zum Unterschied von anderen Metallen auf dem von den Vf. sonst mit Erfolg betretenen Weg weder ein Imid noch andere Stickstoff-Wasserstoffverb. Eine *Synthese von Ammoniak* aus seinen Elementen mit Hilfe von Cerhydrid oder Cernitrid als Kontaksubstanz konnte nicht beobachtet werden; die gegenteiligen Ergebnisse von LIPSKI (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 189; C. 1909. I. 1462) rühren vermutlich von Mängeln in der Versuchsanordnung her. — Die Absorption von H durch Ce wird von 310° lebhaft; die Temp. wurde langsam bis ca. 450° gesteigert. Das so erhaltene *Cerhydrid*, CeH_3 (2,16% H) bildet spröde, leicht zerreibliche, dunkelblaue bis schwarze, stellenweise auch bräunliche (Anlauffarben) Stücke, die sich an der Luft von selbst entzünden. An der Luft riecht es schon bei gewöhnlicher Temp. nach NH_3 , vermutlich weil das zu Spänen verarbeitete Metall bereits Spuren von N enthält und andererseits der H auch bei sorgfältigster Reinigung nicht völlig stickstofffrei zu erhalten ist; der Gehalt des Hydrids an N wurde zu 0,01–0,02% gefunden. Bei der langsamen Zers. des Cerhydrids an feuchter Luft entsteht kein NH_3 . Erhitzt sich indes Cerhydrid an der Luft bis zur Selbstzers. oder erwärmt man es bis zu diesem Punkt, so verbindet sich das freiwerdende Ce mit dem N u. O der Luft zu einem Gemenge von Cernitrid u. Ceroyd, während der H größtenteils zu H_2O verbrennt, das seinerseits wieder mit dem Cernitrid unter B. von NH_3 reagiert. Der Verbrennungsrückstand von Cerhydrid enthielt ca. 1,5% N in Form von Nitrid, der von reinem Ce 1–3%.

Die Rk. zwischen Ce u. N beginnt bei 620° , ihr Optimum, bei dem die Absorption unter Feuererscheinung verläuft, liegt bei ca. 780° ; das so entstehende Nitrid enthält jedoch noch nicht die berechnete Menge N, offenbar weil das oberflächlich gebildete Nitrid das darunter liegende Metall als Schutzhülle umgibt. Die Reindarst. des *Cernitrids* gelingt auf dem Umweg über das Hydrid, indem man über dieses bei 800 – 900° solange N leitet, bis das austretende Gas keinen H mehr enthält. Das so erhaltene Nitrid ist fast schwarz mit Anlauffarben, im Innern etwas heller, sehr spröde, leicht zerreiblich; zerfällt an feuchter Luft langsam unter B. von NH_3 und Ceroyd. — Auch bei gewöhnlicher Temp. liefert Cerhydrid mit N kein NH_3 , sondern geht glatt in Nitrid über. Andererseits wird Nitrid im

Wasserstoffstrom bei 900° matt messinggelb, oberflächlich blaugrau, und geht in Hydrid über. Die Ammoniakausbeute beim Überleiten von H über Cernitrid bei 200—300° ist so gering, daß die B. von NH₃ vermutlich auf zufällig in den App. gelangte Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen ist. — Wirkt ein Gemenge von N u. H auf *Cer* ein, so entsteht bei relativ niedriger Temp. neben Cernitrid hauptsächlich Cerhydrid, das bei höherer Temp. in reines Nitrid übergeht; eine nennenswerte B. von NH₃ ist hierbei nicht wahrzunehmen. (Monatshefte f. Chemie 33. 911—18. 16/8. [20/6.*])

HÖHN.

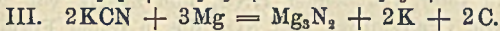
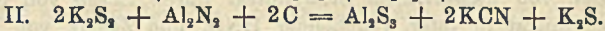
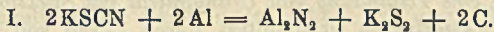
Minnie A. Graham, *Eine Untersuchung des Wechsels von Violett nach Grün in Lösungen von Chromsulfat*. Es zeigt sich, daß die Ausbeute an violetter Chromsulfat aus Chromsäure größer wird, wenn man die Reduktion bei niedriger Temp. vornimmt, wenn man dem Salz eine beträchtliche Zeit zum Absetzen gibt, u. wenn man alle Lsgg. während des Reinigungsprozesses so kalt wie möglich hält. Lsgg. des violetten Salzes sind bei Zimmertemp. nicht beständig. D., Viscosität u. elektrische Leitfähigkeit ändern sich in dem Maße, als die Lsg. mit steigender Temp. violett wird, bei sinkender Temp. in umgekehrtem Sinne. Das gilt auch für die Änderungen in der Konzentration. Unter der Annahme, daß der Farbenumschlag eine Folge der Hydrolyse ist, kann man aus den Änderungen der D., der Viscosität und der Leitfähigkeit schließen, daß für jede Temp. und jede Konzentration eine bestimmte Gleichgewichtsbedingung zwischen der violetten und der grünen Modifikation besteht. Die Hydrolyse wächst in beiden Lsgg. mit der Verdünnung. Leitfähigkeitsmessungen an der violetten Lsg. bei 0° weisen auf eine geringe Hydrolyse hin, welche mit wachsender Verdünnung zunimmt, u. auf eine Neigung der grünen Lsg. bei niedriger Temp. hydrolysefrei zu werden. Aus gewissen katalytischen Messungen, die in Vergleich gesetzt werden zu den katalytischen Wrkgg. der H₂SO₄, ergibt sich, daß der Wechsel vom Violett zum Grün rascher erfolgt als der vom Grün zum Violett. Beobachtungen an der absorbierenden Wrkg. der Lsgg. zeigen, daß der Farbenumschlag nicht nur von Hydrolyse herrührt, sondern auch von einer Strukturänderung. Die Annahme von Zwischenprodd. erscheint unbegründet. (Amer. Chem. Journ. 48. 145—90. August. [Juni.] BRYN MAWR College. Chem. Lab.)

LEIMBACH.

Frederick H. Getman und Vernetta L. Gibbons, *Zinkpotentiale in alkoholischen Lösungen von Zinkchlorid*. Es zeigt sich, daß die elektrischen Leitfähigkeiten der Lsgg. von Zinkchlorid in W. normal sind, während die in alkoh. Lsgg. auf die Assoziation des gel. Stoffes und auf die Möglichkeit einer Komplexbildung zwischen gel. Stoff und Lösungsmittel hinweisen. Die konzentrierteren Lsgg. in Methylalkohol haben negative Temperaturkoeffizienten. Molekulargewichtsbest. durch die Siedepunktmethode haben gezeigt, daß das Zinkchlorid in beiden Alkoholen assoziiert, daß aber die Assoziation in Methylalkohol größer ist als in Äthylalkohol. Die Zinkpotentiale in wss. u. alkoh. Lsgg. von Zinkchlorid sind dadurch bestimmt worden, daß man die EMK. des Systems Zn-festes ZnCl₂-Kalomelektrode gemessen hat u. als Potential der Kalomelektrode 0,56 + 0,0006 *t* ableitete. Das Potential der Zinkelektrode folgt in konzentrierteren wss. Lsgg. dem NERNSTschen Gesetz, in den verd. Lsgg. aber sind die experimentell bestimmten Potentiale viel kleiner als die berechneten. Die Potentiale in Methylalkohollsgg. schwanken in einem Spielraum von mehr als 10 Millivolt, in Äthylalkohol nimmt das Potential umgekehrt wie in wss. Lsgg. mit abnehmender Konzentration gleichmäßig ab. (Amer. Chem. Journ. 48. 124—38. August. Bryn Mawr. Pa., BRYN MAWR College.)

LEIMBACH.

A. C. Vournasos, *Die Bildung von Metallnitriden aus Sulfoeyaniden und Cyaniden*. Wie die Cyanide (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 506; C. 1911. II. 68) sind auch *Sulfoeyanide (Rhodanide)* durch eine Reihe von freien Elementen reduzierbar. So wirkt *Aluminium* in Form eines unfühlbaren Pulvers reduzierend auf C-N- und S-C-N-Bindungen, z. B. auf Kaliumrhodanid (27 Tle. Al auf 100 Tle. KSCN) nach I.; die Temp. der mit einer Zündpille aus Mg und BaO₂ oder mit



glühendem Eisen hervorgerufenen Rk. beträgt 900°. Die Ausbeute an Nitrid wurde durch Best. des mit NaOH in Freiheit gesetzten NH₃ bestimmt. Bei erhöhter Temp. kann die Nebenrk. II. stattfinden, das ist B. von Al₂S₃, weshalb beim Verzetzen der Reaktionsmasse mit W. H₂S-Entw. erfolgt. In derselben Weise verläuft die Reduktion von Ammoniumsulfocyanid; nur verhindert hier die Verflüchtigung des entstehenden (NH₄)₂S₂ die B. merklicher Mengen Al₂S₃. — Bei Einw. von *Bor* auf Sulfoeyanide bilden sich Borstickstoff und Borsulfid, welch letzteres sich verflüchtigt. Mit *Magnesium* verläuft die Rk. nach III.; bei Temp. oberhalb 1000° kann sich etwas *Kaliumcarbid*, K₂C₂, bilden, welches mit W. Acetylen liefert. — Mit *Beryllium* ist eine Rk. sowohl mit 5 Tln. KCN, als auch mit 9,5 Tln. Quecksilbercyanid bei 650–700° quantitativ realisierbar. Das *Berylliumnitrid*, Be₃N₂, ist ein weißes, amorphes Pulver, welches von W. besonders bei Siedetemp. und noch leichter von Alkalien unter B. von NH₃ und Be(OH)₂ zers. wird. — *Calcium* bildet mit Cyaniden und Rhodaniden Calciumnitrid; bei erhöhter Temp. liefert die Rk. mit Rhodaniden auch Calciumsulfid. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 191–96. 10/9. [4/6.] Chem. Inst. Techn. Hochschule Athen.) BLOCH.

B. Loebe und E. Becker, *Das System Eisen-Schwefeleisen*. Zum größten Teil S. 1806 nach BECKER, Stahl u. Eisen 32. 1017 referiert. Nachzutragen ist: Das Zustandsdiagramm nähert sich in seinem oberen Teil dem Typus V^a nach ROOZEBOOM. — Die bei der Abkühlung mit Kontraktion verbundene *Umwandlung des Schwefeleisens* wurde bei 298° thermisch und dilatometrisch nachgewiesen. Die Umwandlung bei 138° wurde in der von RINNE und BOEKE (Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 338; C. 1907. II. 20) angegebenen Form bestätigt gefunden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 301–19. 3/10. [5/6.] Metallograph. Lab. Bergakademie Berlin.) BLOCH.

Otto Ruff, *Über das System Eisen-Kohlenstoff*. Vf. polemisiert gegen SMITS (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 362; C. 1912. II. 179). Danach sind die thermodynamischen Überlegungen desselben unvollständig und auf Voraussetzungen gegründet, die den Verss. des Vf. widersprechen, soweit sie die Deutung der vom Vf. gezeichneten Kurve B D H Y des Systems Eisen-Kohlenstoff betreffen. Im Hinblick auf die Arbeit von WITTORF (Journ. Russ Phys.-Chem. Ges. 43. 1613; C. 1912. I. 1091) hat Vf. die Verss. bei 1700–2300° wiederholt, ohne die B. neuer Phasen bei langsamer Abkühlung beobachten zu können. Die Beobachtungen WITTORFS sind auf das starke Temperaturgefälle vom Lichtbogen zu den Rändern der Schmelze zurückzuführen, wie auch Vf. ein partielles Festwerden (bisher vom Vf. freilich als Graphit gedeutet) bei rascher Abkühlung beobachtete. Die WITTORF'sche Deutung dieser Ausscheidungen als Carbide scheint dem Vf. recht wahrscheinlich. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 761–64. 1/9. [7/6.]) GROSCHUFF.

A. Smits, *Über das System Eisen-Kohlenstoff*. Die Arbeit von WITTORF (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1613; C. 1912. I. 1091) zeigt zwar, daß das System

Fe-C noch komplizierter ist, als Vf. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 362; 1912. II. 179) bisher annahm, enthält nach Ansicht des Vf. aber in den meisten wesentlichen Punkten eine experimentelle Bestätigung der theoretischen Betrachtungen des Vfs. (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 816—17. 15/9. [15/7.] Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

Ernst Späth, *Über eine Verbindung von Uranylнитrat mit Stickstoffdioxyd*. Bei Verss. zur Darst. von wasserfreiem Uranylнитrat durch Lösen von teilweise entwässertem Uranylнитrat in roter, rauchender HNO_3 und Zusatz von N_2O_5 erhielt Vf. eine Additionsverb. von Uranylнитrat und NO_2 , die in reiner Form bei Zusatz von fl. NO_2 entsteht und mit W. NO_2 entwickelt. *Uranonitrat* (aus Uranochlorid u. AgNO_3), das dieselbe empirische Zus. hat, ist grün l. und die Lsg. entwickelt kein Stickstoffoxyd; beim Eindampfen wird die Lsg. gelb unter B. von Uranylнитrat. — Der bei 2-stdg. Erhitzen von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ auf 90—100° im Vakuum eintretende Gewichtsverlust entspricht ungefähr der B. von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; löst man das so entwässerte Salz in roter, rauchender HNO_3 (D. 1,52) durch schwaches Erwärmen, kühlt rasch ab und versetzt mit einer Mischung von 20 g N_2O_5 und 12 ccm fl. NO_2 , so fällt die *Additionsverb.* $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_2$ als hellgelbes Krystallpulver aus. Die Verb. wird durch W. unter Aufbrausen in Uranylнитrat und NO_2 gespalten, zers. sich schon an feuchter Luft allmählich und ist nach mehrtägigem Liegen an der Luft in W. ohne Gasentw. l.; an trockener Luft ziemlich beständig. Durch 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen im Vakuum auf 163—165° erhält man *wasserfreies Uranylнитrat*, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; bei 185—190° entsteht ein basisches Salz, aus dem sich durch absol. Ä. wasserfreies Uranylнитrat in Lsg. bringen läßt. — Wismutnitrat addiert kein NO_2 . (Monatshefte f. Chemie 33. 853—57. 16/8. [7/6.] Wien. I. Chem. Lab. der Univ.) HÖHN.

Maurice Philipson, *Über die Fällung des kolloiden Silbers durch Metallplatten*. Kolloides Silber wird durch Platten von metallischem Kupfer oder Zink gefällt, nicht durch solche von Gold oder Platin. Die Fällung findet an der Metalloberfläche, nicht durch Einw. etwaiger gelöster Stoffe statt. Die Fällung wird wahrscheinlich durch die Entladung der Kolloidteilchen bei der Berührung mit den metallischen Oberflächen bewirkt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 49—51. August. [27/7.] Brüssel.) GROSCHUFF.

H. H. Paine, *Die Koagulationsgeschwindigkeit von kolloidem Kupfer*. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 115—20; Kolloidchem. Beihefte 4. 24—64. — C. 1912. I. 1609.) GROSCHUFF.

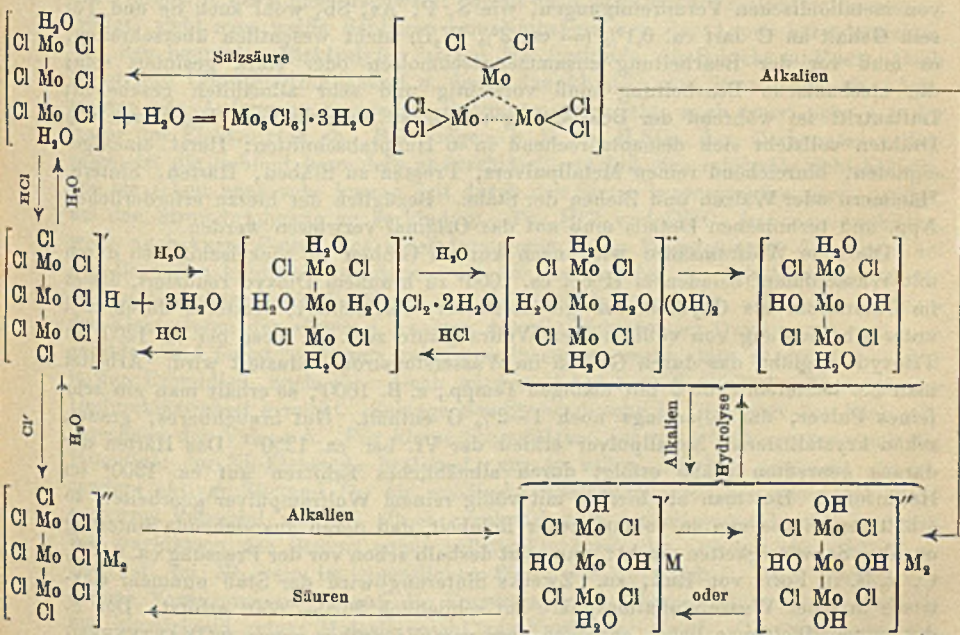
Frederick H. Getman und Helen T. Gilroy, *Eine Untersuchung der Brechungsindices von Lösungen der Cadmiumhalide*. Als Mittel aus einer Reihe von Best. ergibt sich das Prod. des Molekulargewichtes und der spezifischen Brechung:

$$r = \frac{1}{p} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{100}{d} - \frac{n_w^2 - 1}{n_w^2 + 2} \cdot \frac{100 - p}{d_w} \right),$$

worin p = Prozent Salz, n = Brechungsindex der Lsg. bei 25°, n_w = Brechungsindex des Lösungsmittels, also des W. bei 25°, für *Cadmiumchlorid* 20,30, *Cadmiumbromid* 27,62, *Cadmiumjodid* 40,41. (Amer. Chem. Journ. 48. 138—45. August. Bryn Mawr, Pa., BRYN MAWR College.) LEIMBACH.

I. Koppel, *Die Konstitution der Halogenverbindungen des zweiwertigen Molybdäns*. Die Verbb. der empirischen Zus. MoCl_2 und MoBr_2 verhalten sich ganz anders,

als nach Analogiefällen, z. B. Cr^{III} , zu erwarten wäre. BLOMSTRAND nahm in ihnen wie in den verschiedenen wasserhaltigen Abkömmlingen die Radikale $[\text{Mo}_3\text{Cl}_4]^{\text{II}}$ u. $[\text{Mo}_3\text{Br}_4]^{\text{II}}$, welche Auffassung sich in der Folge als recht zutreffend erwies. Außer der Existenz u. Stabilität dieser Radikale sind noch besonders auffällig: Auftreten eines krystallisierten Hydroxyds; geringe Oxydierbarkeit; Löslichkeitsunterschiede von Anhydrid und Hydraten (beim Chlorid); amphoterer Charakter von $[\text{Mo}_3\text{R}_4]^{\text{II}}$. Zweifellos handelt es sich um Komplexverb., und zwar liegt den verschiedenen Derivaten nicht ein und derselbe Komplex zugrunde, sondern die Besonderheiten des Verhaltens sind durch Konstitutionsverschiedenheiten bedingt. — Die Wertigkeit des Wo in diesen Verb. ist unzweifelhaft = 2, die Molekulargröße des MoCl_2 entspricht in sd. A. der Formel Mo_3Cl_8 ; von den 6 Halogenatomen sind stets 4 nicht direkt austauschbar, also nicht dissoziierbar. Alle aus Lsgg. entstehenden Stoffe dieser Gruppe enthalten W., dessen Menge bei analog dargestellten Verb. nicht gleich ist. Die Hydroxyde $(\text{Mo}_3\text{R}_4)(\text{OH})_2$ zeigen nach ihrer Salzbildung mit SS. einerseits, ihrer Löslichkeit in Alkalien andererseits einen entschieden amphoterer Charakter und dieser findet auch seinen Ausdruck in dem Übergang der einfachen Salze $(\text{Mo}_3\text{R}_4)\text{R}_2$ in die Doppelsalze $(\text{Mo}_3\text{R}_4)\text{Me}_2$. Hauptsächlich auf Grund dieser Tatsachen hat Vf. folgende Konstitutionsformeln für die Chlorverb. des 2-wertigen Wo aufgestellt, wobei dessen Koordinationszahl zu 4 angenommen wurde:



Hypothetische Bestandteile der alk. Lsgg.

Die Verteilung von Haupt- und Nebervalenzen ist noch willkürlich, ebenso die Anordnung der Wasser- u. Hydroxylgruppen im Kern. — Mit gewissen, durch das Tatsachenmaterial bedingten Einschränkungen lassen sich die Formeln auch auf die 4-Bromomolybdänverb. anwenden. — Schließlich geht Vf. darauf ein, wie die durch die aufgestellten Formeln dargestellten Eigenschaftskomplexe zu den tatsächlich gefundenen Verhältnissen stimmen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 289—300. 3/10. [1/7.] Berlin N. Wissenschaftlich-chem. Inst.)

HÖHN.

Otto Ruff, *Über die Darstellung streckbaren Wolframs (Herstellung von reinem Wolfram, Schmelzpunkt und anderes)*. Das kompakte reine Wolfram ist geschmolzen oder gesintert überaus spröde und mehr oder minder grobkristallinisch, läßt sich aber bei Glühhitze durch Hämmern, Walzen oder Ziehen bearbeiten, wird dadurch allmählich streckbar und kann dann auch bei gewöhnlicher Temp. gebogen, gewalzt etc. werden. In der TAMMANNschen Ausdrucksweise erklärt sich dies dadurch, daß sich die einzelnen Krystallite des dichten Metalles durch vorsichtige einseitige Behandlung bei Rotglut allmählich zerteilen und unter B. einer entsprechenden Zahl von Gleitflächen umorientieren lassen, ohne ihren Zusammenhalt zu verlieren; der Zusammenhalt der verschiedenen Krystallite untereinander bleibt gegenüber dem der einzelnen Krystallite in sich während der Bearbeitung immer verhältnismäßig klein, so daß die eigentümlich große Elastizität und Bruchfestigkeit des streckbaren Wo erst bei verhältnismäßig dünnen Drähten bemerkbar wird. Nur diejenigen Krystallite behalten während der Bearbeitung einen wirklich befriedigenden Zusammenhalt, deren tadellose Verbindung schon vor der Bearbeitung durch starke Sinterung gesichert war. Da die technischen Schwierigkeiten der Verarbeitung von geschmolzenem Metall auf Draht noch zu groß sind, ging der Vf. zur Herst. von Draht von gesinterten Stäben aus Metallpulver aus.

Die wichtigsten Voraussetzungen für die Umwandlung spröden Wolframs in streckbares sind folgende: Das Metall muß frei sein von Oxyd, Eisen u. Ni, ferner von metalloideisen Verunreinigungen, wie S, P, As, Sb, wohl auch Se und Te; sein Gehalt an C darf ca. 0,1% (= ca. 3% W₂C) nicht wesentlich überschreiten; es muß vor der Bearbeitung zusammengeschmolzen oder stark gesintert sein; die mechanische Bearbeitung muß vorsichtig und sehr allmählich geschehen; Luftzutritt ist während der Bearbeitung möglichst fernzuhalten. Die Herst. von Drähten vollzieht sich dementsprechend in 6 Hauptabschnitten: Herst. eines geeigneten, hinreichend reinen Metallpulvers, Pressen zu Stäben, Härten, Sintern, Hämmern oder Walzen und Ziehen der Stäbe. Bezüglich der hierzu erforderlichen App. und technischen Details muß auf das Original verwiesen werden.

Die rohe Wolframsäure wird nach kurzem Glühen in Nickelschiffchen durch mit Wasserdampf beladenem H bei ca. 1000° zu braunem Dioxyd reduziert, dieses im Chlorstrom als Oxydichlorid (gelbes Pulver) verflüchtigt, letzteres durch HCl unter Abscheidung von völlig reiner Wolframsäure zers. u. diese bei ca. 1200° zu Trioxyd verglüht, das durch Glühen im Wasserstoffstrom reduziert wird. Arbeitet man bei letzterem Prozeß mit mäßigen Temp., z. B. 1000°, so erhält man ein sehr feines Pulver, das allerdings noch 1—2% O enthält. Gut brauchbares, graues, schön krystallisiertes Metallpulver erhielt der Vf. bei ca. 1250°. Das Härten der daraus gepreßten Stäbe erfolgt durch allmähliches Erhitzen auf ca. 1300° im Heräusofen. Hat man bis hierher mit völlig reinem Wolframpulver gearbeitet, so erhält man Stäbe von so vollkommener Reinheit, daß deren ausreichende Sinterung nachher Schwierigkeiten macht; man setzt deshalb schon vor der Pressung ca. 0,05% C, z. B. in Form von Ruß, zu. Zwecks Sinterung wird der Stab nunmehr elektrisch in einer Wasserstoffatmosphäre auf schließlich 2620—2650° erhitzt. Der F. des reinen Wolframs liegt, entgegen der vom Vf. früher gegen v. WARTENBERG vertretenen Ansicht, sicher über 2940°. — Der fertig gezogene Wolframdraht ist silberweiß, von außerordentlich hoher Zugfestigkeit, geschmeidig, zähe, sehr elastisch und nicht magnetisch. An der Luft hält er sich bei Zimmertemp. sehr gut, eine stärkere oberflächliche Oxydation beobachtet man erst bei Rotglut. In reiner HCl, HNO₃ u. HF ist er fast völlig unl., wohl infolge B. eines Oxydelages, dagegen wird er von Mischungen aus HCl und HNO₃ langsam, von solchen aus starker HF und HNO₃ sehr schnell gelöst; auch reine H₂SO₄ greift ihn erst bei höherer Temp. an. Von wss. KOH wird er nicht angegriffen, wohl aber von ge-

schmolzenen Alkalien, geschmolzenem KNO_3 , KNO_2 und KClO_3 , welche letztere ihn schnell zu W_2O_5 oxydieren. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 1889—97. 13/9. [17/6.] Danzig. Anorg. u. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

W. G. Mixter, *Bildungswärmen der Oxyde von Vanadium und Uran.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 221—38. — C. 1912. II. 906.) JUNG.

U. Sborgi, *Über das anodische Verhalten der Niobs.* (Vgl. S. 1526.) Nach MUTHMANN und FRAUENBERGER (Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1904. 201; C. 1904. II. 973) ist das Potential des Niobs sehr stark veränderlich, und nach W. BOLTON (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 145; C. 1907. I. 1487) wirkt eine Niobelektrode als elektrisches Ventil, das nur als Kathode die Phase des Wechselstroms hindurchläßt. - Zu untersuchen, wie weit diesen Tatsachen eine *Passivität* des Metalls entspricht, ist Zweck der Arbeit. Das Niob, in Gestalt eines kompakten oder eines weniger kompakten Metallstücks, beide als rein von MERCK bezogen, befand sich in einem mit Mastix oder Paraffin verschlossenen Glasgefäß als Anode, während in dasselbe ein die Pt-Kathode enthaltendes poröses Tongefäß eintauchte. Die Niobanode bedeckt sich bei Stromdurchgang stets sofort mit einer Schicht, die den Durchtritt der Ionen erschwert; soweit doch noch längere Zeit Stromdurchgang erfolgt, sieht man weiße Schlieren von Niobsäure von der Anode herunterziehen. Von den benutzten Elektrolyten ist nur HF imstande, die Schicht zu lösen. Doch hängt ihre Undurchdringlichkeit u. damit das Abfallen des Stroms, der einer konstanten von Anfang an angelegten Spannung entspricht, auch sonst sehr von der Natur des Elektrolyten ab. Bei einigen, z. B. bei H_2SO_4 , den Carbonaten u. Boraten, ist die Schicht besonders undurchlässig, so daß eine minimale Schichtdicke, wie sie schon nach sehr kurzer Zeit durch den Strom hervorgerufen wird, genügt, um den Stromdurchgang zu verhindern. Für HCl und HNO_3 hat man merkliche, wenn auch kurze Zeiten des Stromdurchgangs. Am längsten geht der Strom bei den Bromiden hindurch, bei denen, wie bei den Jodiden, an der Anode außer der B. von Niobsäure auch die Entw. von Br_2 , bzw. J_2 , stattfindet. Hat sich in einem der Elektrolyten der ersten u. zweiten Art die Schicht des Oxyds auch voll ausgebildet, und findet in diesem kein Stromdurchgang mehr statt, so tritt ein solcher in der Bromidlsg. noch ein. Doch wird auch hier schließlich der Zustand der Undurchlässigkeit erreicht. Solange der Strom durchgeht, löst sich das Niob entsprechend der Valenz 5. Für kleine Stromstärken bis zu 3 Volt wurden auch die Potentiale der Nb-Elektrode bestimmt, um zu sehen, ob hier vielleicht ein besonders aktiver Zustand für die anodische Auflösung, also ein besonders hohes negatives Potential, vorliegt. Doch ergab sich kein Anhaltspunkt hierfür. Da sich das Nachlassen des Stroms somit vollständig durch die Oxydschicht erklärt, so sieht Vf. im Nb kein im eigentlichen Sinne passives Metall. Den Einfluß von kleinen Verunreinigungen auf die Vorgänge kann SBORGI nicht beurteilen, da ihm hinreichend reines Material nicht zur Verfügung stand. Die bisherigen Angaben beziehen sich wesentlich auf die minder kompakte Modifikation. Der kompakte Nb-Block wird schneller undurchlässig für den Strom. Doch sieht Vf. hierin keinen wesentlichen Unterschied, hält ihn vielmehr durch die Verschiedenheit der Oberflächenbeschaffenheit für bedingt. Bei dem minder kompakten Block tritt nämlich während der Elektrolyse eine Zerstäubung des Nb ein, das als Pulver mit dem Oxyd vermischt zu Boden sinkt. So erneuert sich die Oberfläche, was den Stromdurchgang erleichtert. Ein derartiger Vorgang tritt bei dem kompakteren Block nicht oder doch wenigstens lange nicht in demselben Maße ein. (Gaz. chim. ital. 42. II. 331—45. 9/10. Pisa. Univ. Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

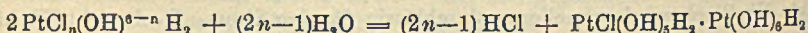
A. Galecki, *Über die Reduktion von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch ätherische Phosphorlösung.* (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 10. 149 u. 169; C. 1912. I. 1657.) Das Auftreten der purpurroten Farbe bei Zimmertemperatur ist noch kein Zeichen dafür, daß die Reduktion von HAuCl_4 vollständig ist. Erhöht man die Temp., so geht die Reduktion weiter (bei genügend vorhandenem P); zugleich wächst auch die Leitfähigkeit bis zu einem Maximum, welches am größten ist, wenn die Rk. ohne K_2CO_3 ausgeführt wird (bei Zimmertemp. bleibt hier die Rk. am unvollständigsten). Das Maximum wird durch Zusatz von K_2CO_3 allmählich herabgesetzt, weil einerseits durch die Neutralisation schlechter leitende Stoffe entstehen, andererseits das K_2CO_3 die Reduktion bei Zimmertemp. begünstigt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 105—10. Sept. [25/7.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie.)

GROSCHUFF.

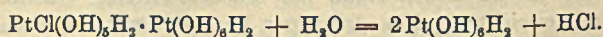
Marcel Boll und **Paul Job**, *Photochemische Kinetik der Chlorplatinsäuren in sehr verdünnten Lösungen.* Es ist schon lange bekannt, daß sich Lsgg. der *Platinchlorwasserstoffsäuren* unter dem Einflusse des Lichtes verändern. KOHLRAUSCH hat die Änderungen der Leitfähigkeit der Lösungen der Säuren $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$ und $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{H}_2$ untersucht. Die Vf. führen diese Versuche in verbesserter Weise weiter, indem die Leitfähigkeit der Lsg., die sich in einer Küvette zwischen feststehenden Elektroden befand, nach der von BOLL schon früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 349; C. 1912. I. 965) angegebenen Elektrometernmethode gemessen wurde. Die sehr verd. Lsgg. wurden von einer Quecksilberlampe mittels Quarzlinse bestrahlt. Ist die Leitfähigkeit der noch nicht veränderten Lsg. gleich μ_A , die der vollständig veränderten Lsg. gleich μ_B , und beträgt die Leitfähigkeit zu irgendeiner Zeit $t \mu$, so hat sich zu dieser Zeit die Menge $x = \frac{\mu - \mu_A}{\mu_B - \mu_A}$ umgesetzt.

Eine kinetische Unters. der Geschwindigkeit der Umsetzung in den Lsgg. von $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_5\text{OH}]$, $\text{H}_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$ u. $\text{H}_2[\text{PtCl}_3(\text{OH})_3]$ ergab, daß die Umsetzung bimolekular verläuft. Über die Art und Weise der Umwandlung ist bisher nichts bekannt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 881—83. [1/4.*]) MEYER.

Paul Job und **Marcel Boll**, *Photochemische Hydrolyse sehr verdünnter Lösungen der Chlorplatinsäuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Um die *Zersetzungsprodukte bei der photochemischen Hydrolyse der Platinchlorwasserstoffsäuren*, die nach den kinetischen Leitfähigkeitsmessungen bimolekular verläuft, kennen zu lernen, werden die beiden Annahmen erwogen, daß aus den beiden reagierenden Molekülen Platinchlorwasserstoffsäure wiederum zwei Moleküle mit je einem Atom Pt entstehen, oder aber ein einziges Molekül mit zwei Atomen Pt. Die erste Annahme ist unwahrscheinlich, da alle SS. mit einem Atom Pt im Lichte unbeständig sind. Über den Chlorgehalt dieser Verbindung sagen die Endleitfähigkeiten aus, daß aus den beiden reagierenden Molekülen sämtliches Chlor bis auf ein Atom in Form von Chlorwasserstoff abgespalten wird. Man kann demnach die photochemische Hydrolyse der Platinchlorwasserstoffsäure durch die allgemeine Gleichung:



darstellen, wo $n = 6, 5, 4, 2$ oder 1 ist. Die Leitfähigkeit dieser Verbindung ist sehr gering. Ihre Lsgg. halten sich einige Zeit, um dann einen rotbraunen, flockigen Niederschlag abzusecheiden:



(C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 826—28. [28/10.*])

MEYER.

N. Stepanow, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Metallegierungen.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 1—32. — C. 1912. II. 1004.) FISCHER.

K. Bornemann, *Die binären Metallegierungen.* (Forts. von Metallurgie 8. 358; C. 1911. II. 1851.) Vf. behandelt in seiner Zusammenstellung fortfahrend weiter: 15. Legierungen des Vanadins, 16. Antimons, 17. Wismuts, 18. Chroms, 19. Molybdän und Wolframs, 20. Mangans. (Metallurgie 8. 676—90. 8/11. [1/11.] 1911; 9. 345—53. 8/6. [1/1.] 384—92. 22/6. [1/1.] Aachen. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektromet. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

N. Parravano, *Die ternären Legierungen Eisen-Nickel-Mangan* (vgl. S. 1191). Als Beispiel eines quaternären Systems mit Mischkrystallen will Vf. dasjenige von Fe-Ni-Mn-Cu behandeln. Als Vorarbeit sind 4 ternäre Teilsysteme zu studieren, von denen bisher nur Fe-Ni-Cu untersucht ist. Bei dieser Arbeit handelt es sich um das Teilsystem Fe-Ni-Mn, das auch technisches Interesse infolge des Vorkommens von *Ni-Mn-Stählen* bietet. Die binären Teilsysteme des ternären Systems Fe-Ni, Fe-Mn, Ni-Mn sind bereits erledigt; die hier auftretenden Umwandlungspunkte, die im ternären System nur schwach angedeutet sind, beachtet Vf. nicht, weil sie mit seiner eigentlichen Aufgabe, dem Einflusse der Mischkrystalle auf das Gleichgewicht, nichts zu tun haben. Für die binären Systeme hält sich Vf. im allgemeinen an die Literatur und nimmt nur gelegentlich einmal Abkühlungskurven von solchen als Grenzfällen des ternären Systems auf. Das geschmolzene Mn sprengt beim Abkühlen leicht die Porzellantiegel, u. diese wurden daher mit einem gegen das Porzellan noch mit Hilfe von Asbest isolierten Überzug von MgO versehen. In gleicher Weise wird die Porzellanschutzhöhre des Thermoelements behandelt. Doch wird hierdurch der Wärmeaustausch verschlechtert. Um diesem Übelstand abzuhelpen, dienen Verss. mit wechselnder Abkühlungsgeschwindigkeit. Eine andere Schwierigkeit bestand in der Oxydierbarkeit der Metalle. Es wurde in N_2 -Strom gearbeitet, trotzdem Mn Nitride bildet; doch ist diese Rk. zu langsam, um ernsthaft zu stören. Die von TAMMANN beobachtete Vorsichtsmaßregel der gleichzeitigen Best. des Ganges der Abkühlung u. Erwärmung hat Vf. nicht angewandt. Er schätzt die dadurch entstehenden Unsicherheiten auf 10—15°, was bei der hohen Temp. nicht viel ausmacht. Die Verunreinigungen des Fe u. des 99,2% Ni werden quantitativ angegeben. Die Tabellen enthalten die Temp. des Beginns und des Endes der Krystallisation für 36 ternäre Legierungen. Man erhält Mischbarkeit im festen Zustand in allen Verhältnissen. In das Konzentrationsdreieck wurden einmal die Temp. der beginnenden, das andere Mal der endigenden Krystallisation eingetragen, und die Kurven gleicher Temp. ausgezogen. Die Übereinanderlagerung der beiden Zeichnungen, von denen die eine auf durchsichtigem Papier ausgeführt ist, zeigt durch die Abweichung der beiden Kurvenscharen voneinander die Größe des Krystallisationsintervalls. Diese Kurvenscharen können als Projektion der beiden Flächen des Krystallisationsbeginns und -Endes angesehen werden, von denen außerdem noch einige Schnitte gezeichnet wurden. Die übliche mikrographische Ergänzung der Unters. zeigt eine verschiedene Zus. der festen Lsg. in der Mitte u. am Rande der einzelnen Körnchen, die sich in verschiedener Empfindlichkeit gegen das Ätzmittel, verdünnte HNO_3 und alk. Pikrins., geltend macht. Der Unterschied zwischen den gegen Anfang u. gegen Schluß ausgedehnten Krystallen ist um so größer, je größer das Krystallisationsintervall ist. Schnitte durch das Raumdiagramm parallel der Fläche Fe-Ni mit 20% Mn zeigen die Polygonstruktur, die für die Spezialstähle mit hohem Ni-Mn-Gehalt charakteristisch ist. (Gazz. chim. ital. 42. II. 367—80. 9/10. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Fr. Heusler, *Zur Geschichte der Heuslerschen ferromagnetischen Manganlegierungen*. Vf. gibt einen Teil des von TAKE u. HEUSLER der FARADAY-Soc. (S. 572 u. 1340) erstatteten Berichtes wieder. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2253—54. 1/11. [26/7.]) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Marston T. Bogert, *Über die Klassifikation der Kohlenstoffverbindungen*. Nach der Schilderung der Entw., welche in Lehrbüchern zur Teilung des Gesamtgebietes der Chemie in einen anorganischen und in einen organischen Teil, sowie zur Klassifikation des letzteren nach aliphatischen, carbocyclischen u. heterocyclischen Verbb. geführt hat, bespricht der Vf. die Einteilung, welche er im Unterricht seit 10 Jahren befolgt hat. Er beginnt mit den KW-stoffen als den einfachsten Kohlenstoffverbb., bespricht die verschiedenen Reihen derselben, gesättigte u. ungesättigte, acyclische und cyclische, hierauf die anderen Klassen in ähnlicher Weise, alle einfachen Halogen-, Nitroverbb., Alkohole usw. zusammen, sämtliche betrachtet als Derivate von KW-stoffen. Das Studium der Derivate löst sich dann von selbst auf in folgende Fragen: Welches sind die charakteristischen Eigenschaften der betreffenden Gruppe? In welcher Weise werden die Eigenschaften durch den KW-stoffkern, an welchem sie sitzen, u. durch die anderen vorhandenen Gruppen beeinflußt? Wie dürften die Eigenschaften eines solchen Moleküls durch Einführung eines Elementes oder einer Gruppe beeinflußt werden? (Amer. Journ. Pharm. 84. 405—13. September. 455—62. Oktober. [15/4.] Organ. Lab. Columbia Univ. New York.) BLOCH.

S. F. Acree, *Über den Mechanismus organischer Reaktionen*. (Vgl. Amer. Chem. Journ. 43. 505; 44. 219; C. 1910. II. 472 und andere Arbeiten.) Vf. bringt neue Beiträge zu der von ihm und seinen Mitarbeitern aufgestellten Theorie, daß bei allen Rkk. die Möglichkeit der direkten Umformung sowohl der Ionen, als auch der nichtionisierten Substanzen in Betracht gezogen werden müsse. Von ihm selbst experimentell untersucht wurden bei 25° die Rkk.: *Natriumäthylat-Methyljodid*, *Kaliumäthylat-Methyljodid*, *Natriumäthylat-Äthyljodid*, *Natriumäthylat-Äthylbromid*, *Natriumphenolat-Methyljodid*, *Kaliumphenolat-Methyljodid*, *Lithiumphenolat-Methyljodid*, *Natriumphenylthiourazol-Äthyljodid*, *Natriumäthylat-Acetiminoäthylester*, *Natriumäthylat-Benziminoäthylester*, *Acetylchloraminobenzol-HBr*, die letzte Rk. bei 3°. In jedem dieser Fälle, aber auch in einer Reihe anderer, welche der Literatur entnommen und zum Teil eingehend besprochen sind, gibt die Gleichung:

$$K_v = [K_1\alpha + K_m(1 - \alpha)] = \frac{B}{t(A - B)} \log n \frac{B(A - x)}{A(B - x)}$$

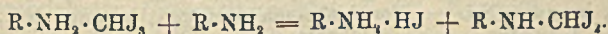
befriedigende Konstanten. (Amer. Chem. Journ. 48. 352—80. Oktober. 1/9. JOHNS HOPKINS Univ.) LEIMBACH.

Arthur Michael und Fritz Zeidler, *Zum Verlauf der intramolekularen Umlagerungen bei den Alkylbromiden*. (Zweite Abhandlung.) (Forts. v. LIEBIGs Ann. 379. 263; C. 11. I. 1194.) Da die Resultate verschiedener Chemiker bezüglich der Umlagerung des primären Isobutylbromids in das tertiäre Derivat, sowie des Verlaufs derartiger Erscheinungen bei verwandten Körpern zum Teil in Widerspruch zueinander stehen, haben die Vff. zunächst die Frage untersucht, inwieweit der Verlauf der Umlagerung durch den Grad der Reinheit des Alkylhalogenids eine Beeinflussung erfährt. Es zeigten sich, daß diese Beeinflussung sehr groß ist, und daß, je reiner das dargestellte *Isobutylbromid* ist, um so schneller auch die Um-

lagerung bei mäßiger Temperatur erfolgt. Die Vers. ergaben, daß die meisten Methoden zur Alkylbromid darst. nicht ausreichend sind, ein völlig reines, von Spuren von Beimengungen freies Isobutylbromid zu gewinnen. Ein solches wurde aus dem Alkohol mit ganz reinem Bromwasserstoff bei 75–80° erhalten und hatte im Xyloldampf schon nach einer Stunde nahezu den Grenzzustand erreicht. Es zeigte sich ferner, daß das Isobutylbromid in gewissem, allerdings nicht festgestelltem Zustande bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke u. sogar beim Stehen bei Zimmertemperatur teilweise in tertiäres Bromid umgewandelt wird. Zusatz von geringen Mengen Diisobutylen, Isobutylalkohol oder tert. Butylalkohol bewirkten ein großes Zurückgehen der Umwandlungsgeschwindigkeit, u. ein Zusatz von 3,7% tert. Butylalkohol verbanderte sogar jegliche Umlagerung im Xyloldampf. Bei hohen Temperaturen werden die antikatalytischen Hinderungen leicht überwunden. Die Umlagerung beträgt bei reinen Prodd. nach einstündigem Erhitzen im Wasserdampf ca. 8%; der bei höheren Temperaturen bald erreichte Grenzzustand entspricht ca. 76% an tertiärem Derivat. Die Isomerisation des tert. Butylbromids erfolgt im Xyloldampf nur unmerklich, bei 184° sehr langsam, während bei 262° nach einer Stunde derselbe Grenzzustand erreicht wird. Vf. sind der Ansicht, daß in den Resultaten BRUNELS (LIEBIGs Ann. 384. 251; C. 1911. II. 1720) kein strenger Beweis für das Auftreten katalytischer Wirkung vorliegt. Sie halten an der Auffassung fest, daß die allgemein angenommene, dynamische Erklärung der reversiblen Umlagerung des Iso- und tert. Butylbromids unhaltbar ist. Die vorliegenden Resultate bestätigen die Annahme, daß die Geschwindigkeitswerte bei dieser Umlagerung in keinem Verhältnis zu den im Gleichgewicht vorhandenen Mengenverhältnissen stehen.

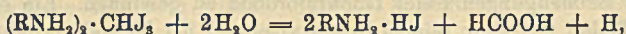
Experimenteller Teil. Reinsten Isobutylalkohol zeigt den $Kp_{761,4}$ 107,7 bis 107,8°. Aus diesem Alkohol wurde mit völlig reinem Bromwasserstoff bei 75 bis 80° Isobutylbromid in reinstem Zustande erhalten, $Kp_{762,2}$ 91,85–91,95°. Dasselbe war nach einstündigem Erhitzen auf 141° bis zu 73,28%, u. bei gleichlangem Erhitzen auf 262° bis zu 75,89% (Grenzzustand) in tert. Butylbromid umgelagert. Die Umlagerungsgeschwindigkeit wird schon durch geringe Mengen von Verunreinigungen stark herabgedrückt.—Tert. Butylbromid. Aus reinstem tert. Butylalkohol mit Bromwasserstoff, $Kp_{762,85}$ 73,0°, ist nach einstündigem Erhitzen auf 262° zu 23,18% in primäres Isobutylbromid umgelagert, Isobutylchlorid. Aus Isobutylalkohol und HCl bei 120°, $Kp_{762,3}$ 68,8–69,2°, ist nach sechsstündigem Erhitzen auf 306° zu 7,94% in tert. Chlorid umgelagert. (LIEBIGs Ann. 393. 81–111. 10/10. [15/7.] Newton Center. Mass. U. S. A.) POSNER.

William M. Dehn und Ray B. Conner, Die Einwirkung von Jodoform auf organische Basen. (Vgl. DEHN, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 286. 290; C. 1912. I. 1540 und 1541.) Jodoform bildet mit den Basen molekulare Verb. der Form $RNH_2 \cdot CHJ_3$; $(RNH_2)_2 \cdot CHJ_3$; $(RNH_2)_3 \cdot CHJ_3$. Diese molekularen Verb. zerfallen leicht durch einen Überschuß der Base, durch W., Hitze und heiße organische Lösungsmittel. Durch einen Überschuß der Base entsteht das zugehörige Hydrojodid u. das Dijodmethylderivat der Base. Die letzteren Prodd. sind hypothetisch, und wird ihre B. nur durch das Auftreten dunkelgefärbter Lsgg. wahrscheinlich gemacht. Die Rk. verläuft folgendermaßen:

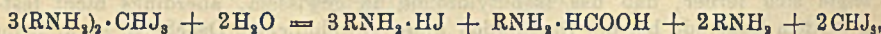


Durch W. werden die molekularen Verb. in die Base u. CHJ_3 zerlegt. Die Rk. verläuft nicht in allen Fällen so einfach, es können, je nachdem die Lsgg. sauer, neutral oder alkal. sind, auch viel kompliziertere Vorgänge sich abspielen

unter B. der Hydrojodide der Basen, Ameisensäure oder Additionsprodd. von Basen + Ameisensäure. In saurer Lsg. kann die Rk. z. B. verlaufen:



in alkal. Lösung:



in neutraler Lsg. ist u. a. die Möglichkeit zu folgendem Verlauf gegeben:



Wegen der außerordentlich großen Zahl von Einwirkungsmöglichkeiten des W. auf die gebildeten molekularen Verb. ist der Ausschluß jeder Feuchtigkeit notwendig. Beim Schmelzen der erhaltenen Verb. im zugeschmolzenen Rohr tritt stets ca. 10° unterhalb des F. ein Erweichen ein.

Beim Umkrystallisieren der Verb. $(C_5H_5N)_3 \cdot CHJ_3$ aus Jodoform u. Pyridin in h. Chlf. wurde die Verb. $(C_5H_5N) \cdot CHJ_3$ erhalten. Diese Zers. ist ähnlich dem dehydratisierenden Einfluß von A. auf Krystallwasser enthaltende Salze.

Experimenteller Teil. *Äthylamin*. Äquimolekulare Mengen der Base und Jodoform in wasserfreiem Ä. ergeben im direkten Sonnenlicht eine Ausscheidung gelber Nadeln. Aus Chlf. weiße Nadeln der Verb. $[C_2H_5NH_2]_3 \cdot CHJ_3$, F. 102°. L. in absol. A. Mit W. tritt Zers. ein unter B. von CHJ_3 u. einer alkal. Lsg. von Äthylaminhydrojodid und Formiat. — *Diäthylamin* ergibt $(C_2H_5)_2NH \cdot CHJ_3$. Aus Chlf. Krystalle vom F. 124°, die mit W. CHJ_3 u. das zugehörige Hydrojodid ergeben. — *Triäthylamin* ergibt $(C_2H_5)_3N \cdot CHJ_3$. — Mit *Dipropylamin* erhält man $(C_3H_7)_2NH \cdot CHJ_3$. Flocken aus Chlf. vom F. 144°. Mit W. tritt Zers. in CHJ_3 u. das Hydrojodid ein. — Aus *Diamylamin* u. CHJ_3 resultiert $(C_5H_{11})_2NH \cdot CHJ_3$. Prismatische Nadeln vom F. 221°. — *Isopropylamin*, *Isobutylamin*, *Isoamylamin* und *Allylamin* ergeben mit CHJ_3 keine krystallinischen Doppelverb., sondern entweder dunkle Öle oder zum Teil das Hydrojodid.

Benzylamin ergibt mit CHJ_3 $(C_6H_5CH_2NH_2)_3 \cdot CHJ_3$. Aus A. mit Ä. ausfällbare Nadeln vom F. 158°. Mit W. tritt Zers. ein in das Hydrojodid und CHJ_3 . — *Dibenzylamin* ergibt das Hydrojodid vom F. 224°, anscheinend war W. vorhanden. — *Phenylthydrazin* läßt ebenfalls das Hydrojodid resultieren. Nebenbei entsteht Phenyljodid u. Phenylisocyanid — *Piperidin* ergibt $C_5H_{11}N \cdot CHJ_3$. Lange, weiße oder hellgelbe aus A. mit Ä. ausfällbare Nadeln vom F. 107°. Bei der Dest. mit Wasserdampf bilden sich Ameisensäure und Dijodacetylen (Spuren) neben dem Hydrojodid und freiem CHJ_3 . — *Pyridin* ergibt $(C_5H_5N)_3 \cdot CHJ_3$. Aus absol. A. weiße Nadel vom F. 183°. An der Luft wird die Verb. gelb und ergibt dann aus Chlf. eine Verb. $C_5H_5N \cdot CHJ_3$. Mit W. resultiert eine saure Lsg. von CHJ_3 , HJ und Pyridinhydrojodid. — *α-Picotin* ergibt eine hellrote, gummiartige M. der Zus. $(CH_3C_5H_4N)_2 \cdot CHJ_3$. Mit W. tritt Zers. in J, CHJ_3 und das Hydrojodid ein. — *Lutidin* u. *Collidin* ergeben dunkelbraune, nicht näher untersuchte Öle. — *Chinolin* ergibt kleine, rotbraune Nadeln aus A. u. Ä. vom F. 132° und der Zus. $(C_8H_7N)_2 \cdot CHJ_3$. — *Kaffein* ergibt $(C_8H_{10}N_4O_2)_2 \cdot CHJ_3$. Dunkelbraune, flockige M. vom F. 154° (unscharf). Mit W. erhält man CHJ_3 . — *Triphenylphosphin* ergibt $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot CHJ_3$. Amorphe, gelbe M., F. 129°, mit W. resultiert CHJ_3 . — *Strychnin* ergibt einen voluminösen, braunen Nd. — *Morphin* einen flockigen, braunen Nd., der bei 215° erweicht und bei 248° schmilzt. — *Nicotin* ergibt eine braunschwarze, gummiartige M. Andere Basen, wie Anilin, Acetamid etc., ergeben dunkle Ndd., über deren Zus. später berichtet wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1409—14. Okt. [24/7.] Seattle, Washington. Chem. Lab. of the Univ.)

STEINHORST.

R. Lespiau, *Untersuchungen über verschiedene Acetylenverbindungen*. Über die Ergebnisse dieser vom Vf. in Gemeinschaft mit seinen Schülern CHAVANNE, DUPONT, PARISELLE, VAVON und VIGUIER ausgeführten Unterss. ist z. T. bereits a. a. O. berichtet worden (vgl. C. 1905. I. 1459; 1907. II. 385; 1908. I. 1379; II. 32. 151; 1909. I. 1154; II. 114. 181; 1910. I. 1001; II. 636; 1911. I. 1418. 1578; II. 364. 550; 1912. I. 20.). Nachzutragen ist folgendes. Hexeninbromid, $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr} : \text{CH}_2$. Von L. HENRY unter den Prodd. der Einw. von KOH auf Diallyltetrabromid aufgefunden worden. Ein *bequemes Verf. zur Darst. von Diallyl* besteht darin, 720 g Allylbromid möglichst rasch in ein Gemisch von 90 g Mg u. 19–20 g Ä. eintropfen, die M. sodann 12 Stdn. stehen zu lassen und darauf das Diallyl im Wasserbade abzudestillieren. Durch Einw. von Na-Äthylat in alkoh. Lsg. auf Diallyltetrabromid unter Vermeidung einer größeren Temperatursteigerung erhält man *Hexeninbromid*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}$. Fl., Kp. 147–149°. Trijodderivat, $\text{CJ}_2 : \text{CJ} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr} : \text{CH}_2$, Krystalle aus PAe., F. 88–89°. *Bromheptensäure*, $\text{COOH} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr} : \text{CH}_2$, durch Einw. von CO_2 auf das Mg-Derivat des Hexeninbromids, Krystalle aus PAe., F. 91–92°; das K-Salz ist wasserfrei. — Das *Dipropargyl* stellt man am besten durch Einwirkung von alkoh. KOH auf Hexeninbromid dar.

Äther, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$, D^{20} 0,817, $n_D^{30} = 1,5158$. — *Tribrombutan-1,2,4*, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, D^{20} 2,276. — Trijodderivat, $\text{CJ}_2 : \text{CJ} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$, Krystalle aus PAe., F. 87–88°. — *Darst. von Acrolein*: In einen gußeisernen Topf von 5 l Rauminhalt bringt man 1000 g Glycerin, 200 g fein pulverisiertes K_2SO_4 und 110 g konz. H_2SO_4 , verschließt den Topf unter Zuhilfenahme von Lehm mit einem um eine Nummer kleineren Deckel, welcher in der Mitte ein Loch besitzt. Das Loch verschließt man mit einem Kork, welcher ein 3 cm weites, 60 cm hohes Glasrohr trägt. Man verbindet dieses Rohr mit einem weiten, kupfernen Kühler, welcher in einen Kolben einmündet, in dem sich die Hauptmenge des W. kondensiert. Von hier aus gelangen die Dämpfe in einen mit PbO und CaCl_2 beschickten, auf dem Wasserbade befindlichen Kolben und sodann in das mit Eis u. Kochsalz gekühlte Sammelgefäß. Man erhitzt den Topf ca. $1\frac{3}{4}$ Stdn. auf einem WIESNEGGschen Ofen.

Acetylenglykole. *Glykol*, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, aus Trioxymethylen und Acetylenmagnesiumbromid nach JOZITSCH, wobei das Glykol ständig aus der Reaktionsmasse durch Essigester zu entfernen ist. *Glykol*, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, aus dem vorhergehenden Glykol und Brom in Chloroformlsg., Nadeln aus Bzl., F. 116,5–117,5°. *Dimethyläther*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$, aus Chlormethyläther u. Acetylenmagnesiumbromid, farblose Fl. von hervorstechendem Geruch, Kp_{760} 157°, F. –39°. *Äther*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$, aus dem vorhergehenden Äther und Brom in Chloroformlsg., Kp_{14} 114°, F. 32,5–33,5°. — *Glykol*, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, dargestellt nur in Form des *Dimethyläthers*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$, durch Einw. von Chlormethyläther auf das Mg-Derivat des Äthers $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$, Fl., Kp_{760} 176–177°, D^{16} 0,9385, $n_D^{16} = 1,442$, Mol.-Refr. 36,05, ber. 35,80. Fixiert 2 Atome Brom unter B. des *Dibrom-2,3-pentendiol-1,5-dimethyläthers*, Fl., Kp_{15} 132–133°. Liefert bei der Hydrierung in methylalkoh. Lsg. durch Platinschwarz u. H *Pentamethylenglykoldimethyläther*, Kp_{760} 156–158°, u. den *Äther*, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{OCH}_3$, Kp 99–100°. — Durch Reduktion des *Glykols* $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ mittels Platinschwarz gelangt man zu dem bereits von HAMONET beschriebenen *Hexamethylenglykol*, F. 42°, Kp 250°. — *Glykol*, $\text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2$, durch Oxydation der Kupferverb. des *Alkohols*, $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2$, mittels Ferricyankalium, Krystalle aus CS_2 , F. 67,5–68°. — *Äther*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{OCH}_3$, aus Chlormethyläther u. dem Mg-Derivat des Dipropargyls, Kp_{16} 131–132°, F. –4 bis –3°. *Äther*, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot$

$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$, aus dem vorhergehenden Äther u. Brom in Chloroformlsg., Krystalle aus A., F. 62°.

γ -Oxytetrolsäureäthylester, $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Kp., 126—127°. — Säure, $\text{COOH} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, durch Einw. von CO_2 auf ein Gemisch von 2 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ u. 1 Mol. des Alkohols $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ in äth. Lsg., Krystalle aus Bzl., F. 68—69°. Säure, $\text{COOH} \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, aus der vorhergehenden S. u. Brom in äth. Lsg., Krystalle aus Bzl. + Ä., F. 144—145°. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}_3\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Krystalle. — Theoretische Betrachtungen über die Lactonbildung bei den γ -Oxy-säuren bilden den Schluß der Abhandlung. (Ann. Chim. et Phys. [8] 27. 137—89. Oktober.) DÜSTERBEHN.

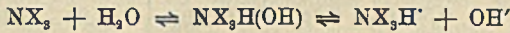
Massol und Faneon, *Absorption der ultravioletten Strahlen durch die gesättigten Alkohole der Fettreihe*. (Vgl. MASSOL, S. 494.) Von den normalen primären Alkoholen waren Methyl- und Äthylalkohol in Schichten bis zu 10 cm für die ultravioletten Strahlen sehr durchlässig. Beim Propylalkohol nahm die Durchlässigkeit mit der Schichthöhe langsam in geringem Maße ab. Bei dem Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Cetyl- u. Melissylalkohol wuchs die Absorption der ultravioletten Strahlen in den Schichthöhen von 1—10 mm sehr rasch, in den größeren Schichthöhen aber weit langsamer. Die Durchlässigkeit für die ultravioletten Strahlen nimmt mit ategendem Mol.-Gew. der Alkohole ab; eine Ausnahme bildet der Heptylalkohol, welcher durchlässiger ist als der Hexylalkohol u. sich etwa wie der Amylalkohol verhält. — Die normalen sekundären Alkohole zeigen in geringer Schichthöhe eine etwas stärkere Durchlässigkeit als die primären Alkohole. — Die tertiären Alkohole sind bei gleicher Schichthöhe bedeutend durchlässiger für die ultravioletten Strahlen, als die korrespondierenden primären Alkohole. Die untersuchten beiden tertiären Alkohole, der Butyl- und Amylalkohol, zeigten Eigenschaften, die zwischen denen des Methyl- und Äthylalkohols lagen. — Von nicht normalen primären Alkoholen wurden Methylpropanol, Methylbutanol-1,2 u. Methylbutanol-1,3 studiert; diese drei Alkohole waren weniger durchlässig, als die entsprechenden normalen Alkohole. In einer Schichthöhe unter 10 mm zeigten sie zwei Absorptionsbänder im Ultraviolett bei $\lambda = 2500$ —2600 u. bei $\lambda = \text{ca. } 3100$. In einer Schichthöhe über 10 mm verschwanden diese Absorptionsbänder. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 931—35. 20/10.—5/11.) DÜSTERBEHN.

H. D. Gibbs, *Die Einwirkung von Sonnenlicht auf Methylalkohol*. Wurde eine Lsg. von p-Chinon in Methylalkohol dem Sonnenlicht ausgesetzt, so erfolgte partielle Oxydation des Methylalkohols zu Formaldehyd unter gleichzeitiger Reduktion des Chinons zu Hydrochinon. Auch bei Einw. von Sonnenlicht auf CH_3OH in Ggw. von H_2O und Luft wurde ein Teil des CH_3OH zu CH_2O oxydiert. H_2O_2 wirkte auf CH_3OH , besonders bei erhöhter Temp., auch im Dunkeln oxydierend ein. Da bei Einw. von Sonnenlicht auf H_2O und O die B. von H_2O_2 in geringen Mengen nachzuweisen war, so kann man annehmen, daß die oxydierende Wrkg. des Sonnenlichts auf CH_3OH in Ggw. von H_2O und O auf intermediärer B. von H_2O_2 beruht. (The Philippine Journ. of Science 7. Section A. 57—75. April. Manila.) HENLE.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte des Alkohols und seines Namens*. Es wird die Geschichte des Alkohols, soweit sie die ersten Anfänge betrifft, in ihren Umrissen vorgeführt und in einigen belangreichen Punkten berichtigt. Man darf es wohl, entgegen sämtlichen bisherigen Annahmen, für feststehend erachten, daß der arabischen Wissenschaft der Weingeist nicht bekannt war, und daß der A. als „arabische Erfindung“ zu streichen ist. Die Entdeckung des Weingeistes geschah aller Wahrscheinlichkeit nach in Italien durch Alchemisten. — Auch auf

die Abstammung des Ausdruckes *Arrak* wird vom Vf. eingegangen. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2061—65. 4/10. [7/9.])
BLOCH.

Tom Sidney Moore und Thomas Field Winmill, *Der Zustand der Amine in wässriger Lösung*. Für die Berechnung der Konstanten des Gleichgewichts:



nach MOORE (Journ. Chem. Soc. London 91. 1373; C. 1907. II. 1490) ist die Kenntnis der scheinbaren Dissoziationskonstanten und des Verteilungskoeffizienten bei drei verschiedenen Temp. erforderlich. Diese hat WINMILL für zehn Amine bei 18, 25 und 32,35° bestimmt, wobei wegen der komplizierten Beziehungen zwischen den zu berechnenden u. den gemessenen Größen eine möglichst hohe Genauigkeit der Daten angestrebt wurde. — Aus den molekularen *Leitfähigkeiten der Aminhydrochloride* wurden durch graphische Extrapolation die Werte für μ_∞ abgeleitet, welche keinen Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Mol.-Gew. oder Struktur erkennen lassen. Ihre Abhängigkeit von der Temp. läßt sich durch die Formel: $\mu_T = \alpha T(1 - \beta T)$ ausdrücken, in welcher α und β Konstanten sind. Der Ionisationsgrad der Hydrochloride ändert sich zwischen 18 und 32,35° nur sehr wenig, doch scheint in diesem Intervall ein Maximum der Ionisation zu liegen. Zur Berechnung der *Leitfähigkeit der Ammoniumionen* (I.) kann der KOHLRAUSCHsche Wert der *CV-Beweglichkeit* bei 18°, 65,44, benutzt werden; wie aber schon die geringe Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Leitfähigkeit des KCl bei anderen Temp. lehrt, kann der *Temperaturkoeffizient* von KOHLRAUSCH (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 26. 572; C. 1902. II. 177) nicht ohne weiteres angewendet werden, und dies um so weniger, als oben gezeigt wurde, daß die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temp. durch eine parabolische Formel ausgedrückt wird. Differenziert man aber diese Gleichung und eliminiert dann α , so erhält man eine Gleichung, welche neben der Zahl von KOHLRAUSCH und T nur β enthält, das hieraus bestimmt werden kann. So erhält man für Cl': $\alpha = -0,9638$, $\beta = 4,238 \times 10^{-3}$; für K': $\alpha = -0,9589$, $\beta = 4,233 \times 10^{-3}$; und für die Geschwindigkeit von Cl' bei 25°: 75,5; bei 32,35°: 86,6.

Die *scheinbaren Dissoziationskonstanten* (II.) der Amine in W. wurden aus den mit Rücksicht auf Viscosität der Lsg. und CO₂-Gehalt des W. korrigierten Leitfähigkeiten nach der OSTWALDSchen Formel berechnet. In allen Fällen ist die sekundäre Base die stärkste. Die Änderung der Konstanten mit der Temp. muß unregelmäßig sein, da sie gleichzeitig von der Änderung der wahren Dissoziationskonstanten und der Hydratation der Amine abhängt. Die *Verteilungskoeffizienten*

I. Ion	Ionenleitfähigkeit			Temp.-Koeff.		Temp.-Koeff. der Leitf. des Chlorids	
	18	25	32, 35°	— α	$\beta \times 10^3$	— α	$\beta \times 10^3$
NH ₃	63,7	74,4	84,9	—	—	—	—
CH ₃ ·NH ₂	51,5	60,6	69,9	0,8700	4,1381	1,8334	4,1905
(CH ₃) ₂ NH ₂	45,7	53,5	62,7	0,8365	4,0793	1,8004	4,1639
(CH ₃) ₃ NH	41,4	49,5	57,7	0,8052	4,0420	1,7422	4,1607
C ₂ H ₅ ·NH ₂	39,3	47,7	56,6	0,8923	3,9571	1,8561	4,1036
(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂	32,1	38,4	46,3	0,7257	3,9553	1,6895	4,1165
(C ₂ H ₅) ₃ NH	29,1	34,7	41,2	0,6162	3,9904	1,5800	4,1415
C ₃ H ₇ ·NH ₂	35,1	42,3	50,4	0,7811	3,9690	1,7449	4,1166
(C ₃ H ₇) ₂ NH ₂	26,5	32,7	38,6	0,6169	3,9484	1,5807	4,1264
(C ₃ H ₇) ₃ NH	23,4	27,6	32,0	0,4155	4,1045	1,3792	4,1976

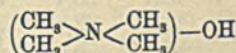
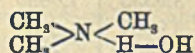
	II. Scheinbare Dissoziationskonstante $\times 10^7$.			III. Verteilungskoeffizient.		
	18	25	32, 35°	18	25	32, 35°
Ammoniak	0,1720	0,1805	0,1887	27,42	24,23	21,20
Methylamin	0,589	4,743	4,788	8,496	7,965	5,99
Dimethylamin	6,089	6,354	7,811	3,297	2,291	1,815
Trimethylamin	0,5414	0,6457	0,7997	23,28	19,013	13,38
Äthylamin	5,230	5,198	5,147	26,14	19,11	14,76
Diäthylamin	10,59	11,36	11,45	2,143	1,596	1,093
Triäthylamin	5,143	5,898	6,661	0,130 63	0,099 34	0,069 4
Propylamin	4,356	4,354	4,304	5,434	4,470	3,311
Dipropylamin	9,157	9,488	9,659	0,118 5	0,076 9	0,058 02
Tripropylamin	—	4,43	—	ca. 0,003	—	—

(III.) wurden für W. und Toluol bestimmt, nur für NH_3 und $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ mußte für Toluol Chlf. verwendet werden. Der Verteilungskoeffizient ist unabhängig von der Konzentration. Es wurden obige Resultate erhalten.

Aus diesen Resultaten hat MOORE nach dem früher beschriebenen Verf. (l. c.) mit der Abweichung, daß nicht alle Reaktionswärmen sondern nur der wahre Verteilungskoeffizient des Amins als konstant angenommen werden konnte, die wahre Ionisationskonstante k_1 und die Hydrationskonstante k_2 nebst den entsprechenden Wärmetönungen berechnet:

	$k_1 \times 10^7$			k_2			Ioni- sations- wärme (18–25°)	Hydra- tions- wärme (18–25°)
	18	25	32, 35°	18	25	32, 35°		
Ammoniak	0,294	0,341	0,411	1,41	1,13	0,85	—3650	5 450
Methylamin	4,87	5,04	5,21	16,2	15,3	11,3	— 820	1 270
Dimethylamin	14,21	20,32	(120,2)	0,75	0,46	(0,007)	—8790	12 290
Trimethylamin	0,720	1,01	1,45	3,03	1,80	1,23	—8220	12 820
Äthylamin	6,73	7,44	8,40	3,50	2,31	1,58	—2500	10 160
Diäthylamin	10,59	11,36	11,46	groß	groß	groß	—1730	—
Triäthylamin	7,87	11,26	21,53	1,89	1,10	0,45	—8830	13 340
Propylamin	4,68	4,77	4,87	13,5	10,5	7,7	— 480	6 120
Dipropylamin	9,16	9,49	9,66	groß	groß	groß	— 870	—

Diese Resultate zeigen keinen Zusammenhang zwischen der Größe der Konstanten und der chemischen Konstitution. Zieht man zum Vergleich die quartären Ammoniumverbb. heran, so kommt man zu einer befriedigenden Erklärung des großen Unterschiedes zwischen den letzteren und den untereinander relativ wenig verschiedenen primären, sekundären und tertiären Basen nur dadurch, daß man für diese die WERNERSche (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 152; C. 1903. I. 444), für jene die MEISENHEIMERSche (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3966; C. 1909. I. 275) Formulierung annimmt und beide durch die Lehre von der Affinitätsverteilung in der Molekel (FLÜRSCHHEIM, Journ. Chem. Soc. London 95. 718; C. 1909. II. 1) verknüpft. Der Unterschied zwischen Trimethylammoniumhydroxyd und Tetramethylammoniumhydroxyd kann durch die beiden Formeln:



ausgedrückt werden, in denen dicke Striche feste, dünne Striche schwache Bindungen bedeuten. Trimethylammoniumhydroxyd ist ein schwacher Elektrolyt, weil

das mit N nur lose verbundene H die Ionisation des OH durch eine kräftige Restvalenz erschwert. Nach dieser Anschauung müßten sich aber k_1 und k_2 stets im selben Sinne ändern, was jedoch nicht zutrifft. Diese Abweichung kann einmal in der Ungenauigkeit der Werte von k_2 , dann auch in einem besonderen Einfluß der Alkyle auf die Ionisation ihren Grund haben. Die Annahme FLÜRSCHHEIMS, daß die Ammoniumhydroxyde nicht als Zwischenstufen existieren, würde $k_2 = 0$ verlangen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1635—76. August. Oxford. Magdalen College. DAUBENY Lab.)

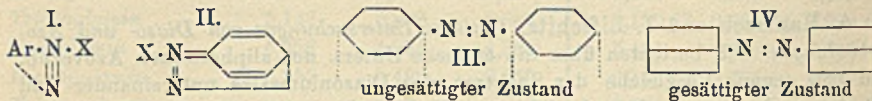
FRANZ.

A. Hantzsch und J. Lifschitz, *Optische Untersuchungen von Diazo- und Azoverbindungen*. Vff berichten über die optische Unters. der aliphatischen Azoverbb. und über genaue Vergleiche der Spektren der Diazoniumsalze untereinander und mit denen der verwandten Azokörper. Die Arbeit enthält die Grundlagen der Spektroskopie aller bekannten Typen dieser Körperklassen u. zieht daraus Schlüsse für die noch unsichere Konstitution gewisser hierhergehöriger Verbb. Die Ergebnisse der Unters. werden im Original durch zahlreiche Kurventafeln erläutert. — Wie zu erwarten, unterscheiden sich die *Diazoniumsalze* optisch scharf von allen Azokörpern, während sie untereinander sehr große Analogie im Bau des Spektrums zeigen. Ihre Absorption ist unabhängig von der Natur der Säure und fast unabhängig von der des Lösungsmittels; sie ist charakterisiert durch ein typisches Diazoniumband; und wenn auch dessen Lage durch Substitution im Benzolring stark beeinflußt wird, so bleibt doch der Charakter des Spektrums erhalten, sofern die Substituenten nicht selbst Chromophore sind. — Das Spektrum der einkernigen Diazoniumsalze zeigt ein einziges steiles, charakteristisches Band im Ultraviolett. Wird ein neues Chromophor am Benzolkern substituiert, so kombinieren sich Diazoniumspektrum und Eigenspektrum des Substituenten, wie sich besonders anschaulich bei den Nitrodiazoniumsalzen zeigt.

Auch schon bei Substitution von Methyl- und Methoxygruppen, sowie von Halogen verschiebt sich das Band unter gleichzeitiger Vertiefung nach Rot (Spektren von *Benzoldiazoniumchlorid*, *p-Brombenzoldiazoniumsulfat*, *Pseudocumoldiazoniumsulfat*, *p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid*, ferner der Tribrombenzol-, Anisol-, *p-Oxybenzol-* und *Toluoldiazoniumsalze* und der *Diazosulfanilsäure*). — Bei den gelben *Naphthodiazoniumsalzen* (ein weißes Sulfat, KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2052, konnte nicht erhalten werden) erscheint ein neues flaches Bändchen bei gleicher Konzentration im äußersten Ultraviolett, das aber bei den gleichfalls gelben *Fluorendiazoniumsalzen* schon kaum mehr mit Sicherheit zu verfolgen ist, und z. B. beim 1,4-Benzoylaminonaphthodiazoniumchlorid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot Cl$ (Privatmitteilung von C. H. DESCH), zu einem Wendepunkt der Absorptionskurve abgeflacht, oder in unzugängliche Spektralbereiche hinausgehoben ist. Aus den Schwingungskurven ersieht man, daß die mehrkernigen Diazoniumsalze meist mehr oder weniger stark im sichtbaren Teile des Spektrums absorbieren. Die Farbe mancher Diazoniumsalze kommt nur durch eine Verschiebung des charakteristischen Diazoniumbandes zustande; die der Azokörper dagegen durch Auftreten eines neuen Bandes im sichtbaren Spektralgebiet bei höherer Konzentration. Durch die spektroskopische Analogie farbloser u. farbiger Diazoniumsalze wird bewiesen, daß beiden die gleiche Konstitution zukommt.

Das Diazoniumband der Aryldiazoniumsalze, ArN_2X , wird durch ein Zusammenwirken ihrer beiden ungesättigten Gruppen, also des dreiwertigen N und der Phenylgruppe, bedingt. Der Ammonium-N verändert das Absorptionsspektrum nicht wesentlich, wohl aber verstärkt der dreiwertige N mit dem gleichfalls ungesättigten Benzolrest die Absorption. In ähnlicher Weise wird die große Verstärkung der Absorption beim Übergang der Anilinsalze in Diazoniumsalze durch

den Eintritt des dreiwertigen N hervorgerufen. Jedoch ist das Diazoniumband weder diesem Atom, noch dem Benzolrest allein zuzuschreiben, sondern einer Affinitätswrkg. zwischen dreiwertigem N und Benzolkern, welche am einfachsten durch die von HANTZSCH früher bereits vorgeschlagene Nebervalenzformel (I.) dargestellt werden kann. Diese Formel drückt zugleich den richtigen Grundgedanken von CAINS Diazoniumformel (II.) aus, die aber als Strukturformel mit fixierter Hauptvalenzbindung unhaltbar ist. Abgesehen von chemischen Gründen, spricht auch der optische Befund gegen Annahme von N-Brücken.



Absorptionsspektren der Azokörper. Zur Deutung des Absorptionsspektrums des Azobenzols haben BALY, TUCK eine auf Annahme von *Isorrhopsis* basierende Theorie des Azospektrums entwickelt, die jedoch nicht aufrecht erhalten werden kann. Das Spektrum des *Azobenzols* besteht aus zwei Bändern, je einem im Sichtbaren u. im Ultraviolett. BALY, TUCK beschäftigen sich jedoch nur mit dem ersteren. Es soll herrühren von einer *Isorrhopsis* zwischen den Zuständen III. und IV. unter gleichzeitiger Deformation der C_6 -Ringe, also lediglich den Benzolkernen zuzuschreiben sein. Bei deren Ersatz durch andere, z. B. aliphatische, Gruppen müßte danach dieses Band völlig verschwinden, während bei der Elimination eines Benzolkernes eine Abschwächung der Intensität und Persistenz des Bandes zu erwarten wäre. — Abgesehen von anderen Gründen gegen diese Theorie ergibt schon ein näheres Studium der Azospektren selbst schwere Bedenken gegen BALYS Auffassung. Denn bei Ersatz eines Benzolrestes durch Methyl verschwindet das erste Band nicht, wie Messungen am *Methan-* u. *Äthanazobenzol* (von H. STOBBE und R. NOWAK mitgeteilt) zeigen. Durch die für die beiden homologen Azokörper nachgewiesene optische Identität wird zugleich die Reinheit beider Präparate garantiert und die Abweichung der Kurve von BALY, TUCK auf nicht genügende Reinheit des verwendeten Methanazobenzols zurückgeführt. Ferner gibt es sowohl echte Azokörper, die zwar einen Benzolkern, aber kein Band im Sichtbaren besitzen, als auch rein aliphatische Azokörper, die ähnlich wie Azobenzol absorbieren. Endlich besitzt das Stilben, obgleich es dem Azobenzol analog gebaut ist und fast gleiche Molgröße hat, kein Band im Sichtbaren, während es doch nach BALY, TUCK eine *Isorrhopsis* der Benzolkerne zeigen sollte. Von einem typischen Spektrum der Azogruppe kann überhaupt nicht die Rede sein; dieses ist vielmehr außerordentlich veränderlich, wird also durch die Natur der einzelnen Atomgruppen sehr stark beeinflußt.

Allgemein gilt von den Spektren echter Azokörper folgendes. Einfache aliphatische oder aromatische Azokörper zeigen höchstens zwei Absorptionsbänder, eines im Sichtbaren und eines im Ultraviolett. Eine Häufung von Azogruppen scheint an sich keinen neuen optischen Effekt hervorzubringen, da (nach C. H. DESCH) Diphenyl-bis-azocyanid, $\text{CN}\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{CN}$, den einfachen Azocyaniden, $\text{Ar}\cdot\text{N}_2\cdot\text{CN}$, optisch ganz ähnlich ist. Dagegen kann jedes der beiden Azobenzolbänder im Spektrum gewisser Azokörper fehlen und unter Umständen sogar nur allgemeine Absorption vorhanden sein. — Das erste oder Farbband des Azobenzols liegt im sichtbaren Spektralgebiet, und zwar bei etwa 100-fach stärkerer Konzentration als das zweite oder Ultraviolettband. Da es bei den analogen C-Verbb. nicht auftritt, verdankt es offenbar seine Entstehung dem Zusammenwirken der doppelt gebundenen N-Atome mit den Nachbargruppen u. verschwindet deshalb sowohl wenn die Doppelbindung gelöst wird, also beim Übergang in Hydr-

azokörper, als auch beim Ersatz von N durch C wie bei Stilben, Styrol, Zimtsäure etc. Dieses Farbband wird aber von den mit dem Azochromophor verbundenen Atomgruppen in seiner Lage und Persistenz so stark beeinflusst, daß es z. B. beim Diazoaminobenzol auf einen Sprung reduziert ist und beim Toluolazodimethylamin, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N:N(CH}_3)_2$, ganz fehlt. Da nun aber gerade dieses veränderliche Band die Farbe erzeugt, so kann es auch echte farblose Azokörper geben. — *Azomethan* u. *Azo-i-butyronitril* weisen, allerdings erst bei viel größerer Konzentration, ein sehr starkes Band auf, das trotz seiner Lage im Ultraviolett doch sicher dem Farbband des Azobenzols u. Methanazobenzols entspricht. Alkyle oder gesättigte aliphatische Reste wirken auf den Azochromophor zwar quantitativ sehr viel schwächer, aber qualitativ ganz analog wie Benzolreste, was mit BALYS Theorie des Azospektrums unvereinbar ist. — Das Ultraviolettband des Azobenzols ist dem des Stilbens, der Zimtsäure etc. überaus ähnlich. Es zeigt sich fast immer, wenn eine Doppelbindung von zwei Benzolkernen oder überhaupt von ungesättigten negativen Gruppen flankiert wird, und bleibt auch, obgleich abgeschwächt erhalten, wenn der eine Benzolrest, wie im Styrol, verschwindet, und tritt sogar beim *Tetramethyltetrazon*, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, noch auf, obwohl hier keine negativen, sondern nur noch ungesättigte Gruppen anwesend sind. — Dieses Ultraviolettband findet sich auch bei den stereoisomeren syn- u. anti-Azocyaniden und Azosulfonaten, ist jedoch bei den syn-Cyaniden u. syn-Sulfonaten schon ziemlich stark reduziert und bei den syn-Azotaten völlig verschwunden.

Vff. besprechen an Hand der Schwingungskurven, ausgehend vom Azobenzol, die Veränderlichkeit des Azospektrums bei schrittweisem Ersatz der Benzolreste durch Alkyle u. analoge gesättigte aliphatische Reste. *Methan-* u. *Äthanazobenzol* besitzen (entgegen BALY und TUCK) noch das Azobenzol-farbband, noch stärker verschoben findet es sich auch noch bei den rein aliphatischen Azokohlenwasserstoffen und ihren Verwandten. Das fast farblose *Azomethan* verdankt seinen schwach gelbgrünlichen Schimmer einer schwachen Absorption im äußersten Violett. Ähnlich absorbiert auch das völlig farblose *Azo-i-butyronitril*; sein Band überschreitet die Grenze des sichtbaren Spektralgebietes nicht mehr. — In den Azocarbonylverb. (*Azodicarbonamid*, *azodicarbonsaures K*, *Diazoester aus Urethan*) ist die Azobenzolabsorption zwar geschwächt, aber viel weniger verändert als im *Azomethan*. Stets bleibt hier im sichtbaren Spektralgebiet das Farbband des Azobenzols und im Ultraviolett wenigstens aus der allgemeine Typus der Absorption erhalten. Daß auch aliphatische Azokörper mit nur einer Carbonylgruppe das Farbband besitzen, zeigt sich an der Verb. $\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{OCH}_2$. — Durchaus ähnlich den Spektren der offenen aliphatischen Azokörper sind die der Diazomethanderivate, z. B. des *Diazoessigesters* und des *diazomethandisulfosauren K*. Diese optische Analogie spricht sehr zugunsten der chemisch analogen Konstitution aller dieser Körper als echter Azoverbb. u. damit sehr zugunsten der alten ringförmigen

Formel des *Diazomethans*, $\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} > \text{CH}_2$. — Die analoge Struktur der Azogruppe im

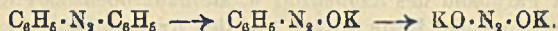
Diazoessigester und im sog. *p-Diazophenol*, dem p-Chinonazid, $\text{O:C}_6\text{H}_4\text{:N}_2$, kommt, trotz der sonst großen Verschiedenheit beider Verb., optisch klar zum Ausdruck.

Verb. des Azochromophors mit Ammoniak- und Wasserresten sind von Azokohlenstoffverb. optisch sehr verschieden. Durch schrittweisen Ersatz der Benzolreste durch Aminogruppen wird die Absorption des Azobenzols viel mehr als durch Alkyle geschwächt, wie sich dies bei dem Übergang von Azobenzol in *Diazoaminobenzol* und *Benzolazodimethylamin* zeigt:



das Farbband des Azobenzols wird erst zu einem Sprung abgeschwächt, dann ver-

nichtet. An Stelle des öligen Benzolazodimethylamins wurde das leichter zu reinigende *p*-Toluolazodimethylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, untersucht; gelbe Kryställchen; F. 51°. Beim Endglied, dem rein aliphatischen *Tetramethyltétrazon*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, ist auch die Selektivabsorption im Ultraviolett auf ein winziges Bändchen zusammengeschrumpft. — Noch stärkere Wrkg. üben die sauerstoffhaltigen Gruppen OH und OK auf den Azochromophor beim Übergang vom Azobenzol über die viel schwächer selektiv absorbierenden *Diazotate* zu den nur noch allgemein absorbierenden *Hyponitriten*:

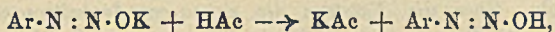


Die enorme Schwächung des Ultraviolettbandes durch die mit der Azogruppe direkt verbundenen Amino- und Hydroxylgruppen ist ein Spezialfall einer weitverbreiteten Regel von der Wechselwrkg. zwischen Chromophoren u. Auxochromen. Während die direkte Verb. von Chromophoren farbverstärkend wirkt, wird durch direkte Verb. von Chromophoren mit sog. auxochromen Amino- u. Hydroxylgruppen die Absorption außerordentlich geschwächt u. die Selektivabsorption im besonderen häufig ganz vernichtet. Für die Chromophore CO und NO, sowie für den Azochromophor N_2 in ihren Verbb. mit Methyl einerseits und Amid oder Hydroxyl andererseits sind diese Verhältnisse im Original aus einer Tabelle zu ersehen. Gerade die gesättigten, an sich optisch indifferenten Alkyle wirken in direkter Verb. mit Chromophoren als Auxochrome, während die sog. Auxochrome hier einen ihrem Namen entgegengesetzten Effekt hervorbringen.

Absorptionsspektren der stereoisomeren Azokörper. Die isomeren Azosulfonate und Azocyanide besitzen echte Azospektren mit 2 Banden, analog dem Azobenzol. Besonders ähnlich sind dem Azobenzol die Azosulfonate. Es wurden untersucht das *o*-Chlor-*syn*-diazosulfonat und das *syn*- und *anti*-Dibromazocyanid; ganz ähnlich verhalten sich (Privatmitteilung von C. H. DESCH) die stereoisomeren *p*-Bromderivate und *p*-Benzoylaminonaphthylazocyanide. Zum Vergleiche der Azocyanide mit den Diazoniumcyaniden wurde das *Anisoldiazoniumcyanid* gewählt; es ist auch optisch ein echtes Diazoniumsalz (wie Diazoniumsulfat), seine Absorption ist aber ganz verschieden von derjenigen des *Tribrombenzol-syn* (und *anti*-azocyanids. — Obwohl die isomeren Diazotate optisch nicht so ähnlich sind, wie an den *syn*- u. *anti*-Salzen aus Diazosulfanilsäure, $\text{SO}_3\text{Me} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OMe}$, bestätigt wurde (dem *syn*-Salze fehlt das Ultraviolettband des *anti*-Salzes), darf doch nicht geschlossen werden, daß die *syn*-Salze keine echten Azotate seien, dem auch azodicarbonsaures K, wie auch Kaliumhyponitrit zeigen im Ultraviolett kontinuierliche Absorption. Die Identität der Spektren von *K-anti*-diazotat u. Phenylmethylnitrosamin (DOBBIE, TINKLER) ist eine auf diese Körper beschränkte, rein zufällige Erscheinung, denn andere *anti*-Diazotate und *anti*-Diazooester sind optisch von den zugehörigen Nitrosaminen wesentlich verschieden, was im Original an mehreren Verbb. demonstriert wird. Es liegt kein Grund vor, wegen der Absorptionsverhältnisse die Stereoisomerie der Diazotate zu bezweifeln. Die optischen Differenzen zwischen *syn*- und *anti*-Diazotaten sind nur eine neue Bestätigung dafür, daß die Absorption der Azogruppe, die von der Natur der Substituenten sehr stark verändert wird, sogar von deren räumlicher Stellung bisweilen erheblich beeinflußt wird.

Absorption und Konstitution der tautomeren Diazo-, Azo- und Nitrosaminverbindungen $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$. Die Existenz der den Diazohydraten $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ isomeren Diazoniumhydrate läßt sich optisch sehr einfach bestätigen; die sehr verd. Lsgg. gleichmolekularer Mengen von Diazoniumchloriden und NaOH absorbieren wie die ursprünglichen Diazoniumsalze, enthalten also

praktisch nur die Diazoniumhydrate $\begin{matrix} \text{Ar} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix} \cdot \text{OH}$. Das von HANTZSCH durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesene Gleichgewicht zwischen Diazoniumhydraten u. *syn*-Diazohydrat läßt sich optisch nicht verfolgen wegen der Zersetzlichkeit der Lsgg. Ebenso ist das Gleichgewicht zwischen Diazoniumcyaniden u. Azocyaniden optisch schlecht zu verfolgen. — Freie *anti*-Diazohydrate absorbieren wie die zugehörigen *anti*-Diazotate; denn die mit Essigsäure angesäuerten Lsgg.:



in denen die *anti*-Diazotate völlig in freie *anti*-Diazohydrate übergeführt worden sind, absorbieren wie die alkal. Lsgg. (*Diazohydrat aus Sulfanilsäure*, $\text{NaOSO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$). — Auch die Diazoester sind optisch fast identisch mit den freien *anti*-Diazohydraten. Da in der Sulfosäurereihe S. und Salz, sowie in der *p*-Nitroreihe S. und Ester optisch (fast) identisch sind, so ist auch für die *anti*-Diazohydrate nachgewiesen, daß sich die Absorption bei der Salzbildung und Esterifikation einer S. nicht ändert, wenn sich die Konstitution hierbei nicht

ändert. Alle diese Verbb. sind Verbb. von der einfachen Form: $\begin{matrix} \text{Ar} \cdot \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \cdot \text{OR}' \end{matrix}$ und

die Diazoester speziell als *anti*-Verbb. bestätigt worden, wie dies HANTZSCH von jeher behauptet hatte. Wenn das Nitro-*anti*-diazotat erheblich anders, und zwar stärker absorbiert, so bedeutet dies, daß sich hier die Nitrogruppe an der Salzbildung beteiligt, etwa im Sinne der Formel: $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{ONa}$. — Die den

anti-Diazohydraten $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$ strukturisomeren Pseudosäuren, die primären Arylnitrosamine, $\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, lassen sich optisch jenen gegenüber als gesonderte Individuen nachweisen. Genau entsprechend dem Befund von HANTZSCH, POHLS, wonach $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ in A. als Diazohydrat, aber in der gelben Chloroformlsg. als das chemisch indifferente Nitrosamin vorhanden ist, sind auch diese beiden Lsgg. optisch wesentlich verschieden. Die Lsg. in A. zeigt das Ultraviolettband aller *anti*-Diazokörper, die in Chlf. absorbiert nur allgemein. Auch das auf Anregung von E. BAMBERGER untersuchte *Nitrosoacetanilid*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NO}$, absorbiert nur allgemein, und zwar bedeutend schwächer als Nitrophenylnitrosamin. Mit der BAMBERGERSchen Auffassung des Nitrosoacetanilids als *Diazoacetat*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, stimmt demnach auch das optische Verhalten nicht überein. — Für das Vorhandensein von Lösungsgleichgewichten: $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH} \rightleftharpoons \text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, liegen keine Anzeichen vor. — Bei *Nitrosourethan*, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$, liegt die Absorption zwischen der ihrer isomeren Alkylderivate, also zwischen der des *Diazoesters*, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$, und des *Nitrosomethylurethans*, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}$; außerdem folgt sie in W. nicht dem BEERSchen Gesetz. Danach besteht ein von der Konzentration abhängiges Isomeriegleichgewicht, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO} \rightleftharpoons \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$, das sich mit steigender Verdünnung nach der Seite der stärker sauren (Hydroxyl-) Form verschiebt. Das Salz absorbiert zwar im Ultraviolett viel stärker, aber im Sichtbaren viel schwächer als die übrigen Derivate; vielleicht liegt eine dritte Strukturform vor, die mit der n. im Gleichgewicht steht: $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NaO} \end{matrix} > \text{C} = \text{N} \cdot \text{NO} \rightleftharpoons \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{ONa}$. Das kleine Ultraviolettband deutet darauf hin, daß der aliphatische Diazoester und das Diazotat aus Urethan der *anti*-Reihe zugehören. — Durch die Allgemeinabsorption des Nitrosomethylurethans wird optisch bestätigt, daß die ebenfalls allgemein absorbierenden Lsgg. der Verbb. $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ wirklich primäre Arylnitrosamine $\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ enthalten. Wegen seiner allgemeinen Absorption dürfte das *azodicarbonsäure*

N·COOK
 Kalium ein *syn*-Salz sein: $\begin{matrix} \text{N} \cdot \text{COOK} \\ | \\ \text{N} \cdot \text{COOK} \end{matrix}$, worauf auch seine hochgradige Empfindlichkeit hinweist. — Aus den Unterss. ist ersichtlich, daß auch die Konstitution von tautomeren Diazokörpern und die Konfiguration mancher nicht in zwei Stereoisomeren bekannten Diazokörper bisweilen mit Hilfe der Absorptionsmethode bestimmt werden kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3011—36. 26/10. [2/10.] JOST.)

A. Hantzsch, *Über die Existenz der primären Arylnitrosamine neben den strukturisomeren anti-Diazohydraten* Nach BAMBERGER (S. 912) soll eine den *anti*-Diazohydraten isomere Körperklasse zurzeit nicht mit Sicherheit bekannt und dementsprechend die Arylnitrosamine zu streichen sein. Vf. hat daraufhin seine in Gemeinschaft mit POHL erhaltenen Resultate (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2964; C. 1902. II. 1102) nachgeprüft und ergänzt; das Ergebnis ist, daß an der Existenz der primären Arylnitrosamine als Pseudosäuren der strukturisomeren *anti*-Diazohydrate nicht zu zweifeln ist. Vf. macht eingehende Mitteilung über die von ihm gemachten experimentellen Beobachtungen; bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Der quantitative Beweis des früher ausgesprochenen Satzes, daß die primären Nitrosamine durch Alkalien glatt in *anti*-Diazotate zurückverwandelt werden, wird am *Nitrosamin des p-Aminobenzophenons*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, geliefert. — Daß die primären Nitrosamine neben den isomeren Diazohydraten als gesonderte Individuen bestehen, geht auch aus der optischen Unters. hervor (vgl. vorstehendes Referat), welche zeigt, daß die Verb. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ in äth. Lsg. als Diazohydrat, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OH}$, selektiv, aber in Chloroformlsg. als Nitrosamin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, nur allgemein absorbiert. Die primären Nitrosamine existieren also in der Tat; sie bilden das erste Beispiel von Strukturisomerie innerhalb eines rein anorganischen Komplexes. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3036—40. 26/10. [2/10.]) JOST.

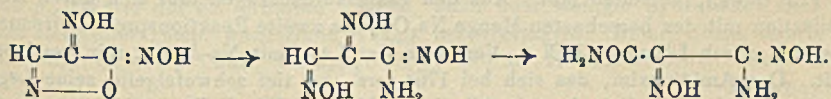
Prafulla Chandra Rây, Nilratan Dhar und Tincowry De, *Nitrite der Mercurialkyl- und Mercurialkylarylammoniumreihe*. Teil II. Von den in Teil I (S. 103) beschriebenen Verbb. und den neu dargestellten: *Mercurihexamethylentetraammoniumnitrit*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_2)_2$, aus wss. Mercurinitrit und Hexamethylentetramin, Krystallpulver, zl. in W.; *Mercuriäthylendiammoniumnitrit*, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_2)_2$, bräunlichgelblicher krystallinischer Nd., haben das Äthylendiamin- u. das Piperazinderivat eine molekulare Leitfähigkeit von ca. 250, die übrigen von ca. 100 in 1000 l. Demnach bilden jene drei, diese zwei Ionen in der wss. Lsg. Da aber aus der Zers. der Salze durch SS. die Anwesenheit des Nitritions folgt, so muß das Hg in einem komplexen Kation stehen, was damit übereinstimmt, daß das Hg aus den Lsgg. nicht als HgO gefällt werden kann. Für das Mercuribenzylammoniumnitrit ergibt sich somit die Formel $[\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{HgNO}_2]\text{NO}_2$, für das Mercuriäthylendiammoniumnitrit die Formel $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{Hg}](\text{NO}_2)_2$; analog sind die anderen Salze zu formulieren. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1552—57. August. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.) FRANZ.

Herbert Drake Law, *Elektrolytische Reduktion*. Teil VII. *Die katalytische Wirkung des Kupfers*. (Teil VI, S. 1100.) Bei der elektrolytischen Reduktion des *Citrals* in alkoh. H_2SO_4 ist die Ausbeute an leicht flüchtigen Prodd. und gleichzeitig die H-Absorption an Cu-Kathoden besonders groß. Hierbei ist die Form des Cu von großem Einfluß; die besten Resultate wurden erhalten, als während der Reduktion Cu auf einer Elektrode aus Cu-Folie elektrolytisch niedergeschlagen wurde. Ebenso verhalten sich alle aliphatischen u. alicyclischen Verbb. mit einer

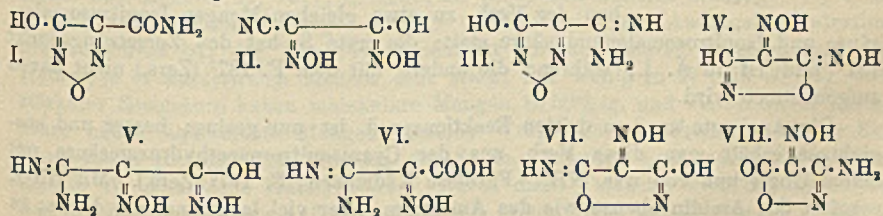
Äthylen- und Carbonylgruppe in konjugierter Stellung. Diese Verb. bilden bei der Reduktion an Pb-Kathoden erhebliche Mengen öligere Pb-Verb. Alle anderen gesättigten und ungesättigten Carbonylverb. verhalten sich wie Benzaldehyd; sie werden durch H hoher Supertension leicht reduziert und lassen die Pb-Kathode praktisch unangegriffen. Die Form des Pb hat keinen nachweisbaren Einfluß. *Mesityloxyd* wird in wss.-alkol. H_2SO_4 in Ggw. von $CuSO_4$ an einer Cu-Kathode wahrscheinlich zu *Isohexylen*, $(CH_2)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$, zum *KW-stoff*, $(CH_3)_2C:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH:C(CH_3)_2$, der schon durch die H_2SO_4 des Bades zum Teil zum *Hexan*, $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3)_2$ und *Aceton* hydrolysiert wird, zu *Methylisobutylketon* und wenig *Desoxymesityloxyd* reduziert. *Pulegon* wird hauptsächlich zu *Menthon*, *Carvon* fast völlig zu *Dihydrocarvon* reduziert. An einer Pb-Kathode liefert Pulegon größere Mengen einer Pb-Verb., deren B. dadurch verhindert werden kann, daß man die Pb-Kathode zuvor nicht mit HNO_3 reinigt. Nach dem Verhalten des *p-Benzochinons* bei der elektrolytischen Reduktion erscheint es als ein α, β -ungesättigtes Keton, das ein aromatisches Reduktionsprod. liefert. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1544–52. August.)

FRANZ.

Heinrich Wieland und Artur Baumann, *Zur Kenntnis der polymeren Knallsäuren*. (VI. Mittlg. über die Knallsäure; V. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3362; C. 1911. I. 11.) Vff. haben gefunden, daß *Isofulminursäure* (I.) nicht als direktes Prod. der Einw. von NH_3 auf Formylchloridoxim entsteht, auch nicht aus der *Cyanisonitrosoacetylhydroxamsäure* (II.) von NEF, sondern über zwei Verb. basischer Natur, die primär auftreten. Formylchloridoxim verliert wie durch alle schwachen Basen in wss. Lsg. HCl und geht dabei in freie Knallsäure über, die sich sofort oder sehr rasch polymerisiert. Die dabei entstehende Metafulminursäure kann nun mit NH_3 weiter reagieren, wobei unter Ringöffnung und gleichzeitigem Übergang der Aldoxim- in die Amidgruppe (über das Nitril) das *Amidoxim* des *Isonitrosomalonamids* entsteht:

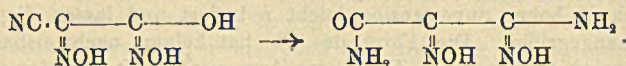


Daneben wird durch Alkaliwrkg. die Säure von NEF gebildet, die aber bei der Entstehung zwischen den beiden Isonitrosogruppen W. abspaltet u. gleichzeitig NH_3 an die Nitrilgruppe addiert, so daß die schon von EHRENBURG beschriebene Verb. $C_8H_4O_2N_4$ entsteht, die Vff. aber als *Oxyfuruzancarboxamidin* (III.) ansehen. Diese beiden Körper entstehen hauptsächlich bei der Einw. von NH_3 auf Formylchloridoxim, d. h. auf *Metafulminursäure* (IV.); sie sind die Vorläufer der Isofulminursäure und gehen beim Erwärmen mit NH_3 in diese über. Neben diesen



beiden Verb. entsteht bei der Umsetzung zwischen Formylchloridoxim und NH_3 noch eine dritte, ebenfalls basische Verb., nämlich das Amidin der NERSCHEN Säure (V.), das sich aus dieser auch direkt mit NH_3 gewinnen läßt. Durch HNO_3 läßt sich die Hydroxamsäuregruppe langsam verseifen und man gelangt so zum

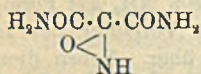
Isonitrosomalonsäureamidin (VI). Neben dem Amidin erhält man auch aus der Nef'schen Säure das schon erwähnte Amidoxim, indem das OH der Hydroxamsäure gegen NH_2 ausgetauscht und die Nitrilgruppe partiell verseift wird:



Das Amidoxim verliert unter der Einw. von HNO_2 ein Atom N, dabei wird NOH durch Sauerstoff ersetzt; der entstehende Körper hätte nach der für das Amidoxim angenommenen Struktur *Isonitrosomalonsäureamid*, $\text{H}_2\text{NOC} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CONH}_2$, sein müssen, er ist jedoch nicht damit identisch, sondern isomer. Sein Abbau führt zur Isonitrosomalonamid-, resp. zur Isonitrosomalonsäure. Der Unterschied zwischen beiden Isomeren liegt vielleicht in einer geänderten Bindung der Isonitrosogruppe.

Hinsichtlich der B. der Isofulminursäure ist noch zu erwähnen, daß sie auch aus der Metafulminursäure direkt durch Einw. von Na_2CO_3 erhalten werden kann; daneben entsteht ein neues Isomeres, $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_3$, Zersetzungspunkt 143° , für das die angenommene Konstitution eines *1-Oxy-2-isonitrosoisoxazonimids* (VII.) dadurch bewiesen wird, daß bei Einw. von NH_3 Isonitrosomalonamidinhydroxamsäure entsteht, während verd. HCl NH_3 abspaltet unter B. von Isonitrosomalonhydroxamsäure. Schließlich ist auch noch unter den Prodd. der Einw. von NH_3 auf Formylchloridoxim das zweite mögliche Isoxazon (VIII.) angetroffen worden.

Das bei der Einw. von NH_3 auf eine äth. Lsg. von Formylchloridoxim erhaltene Reaktionsprod. ist ein Gemisch von Oxyfurazancarbonamidin, Isonitrosomalonamidamidoxim und Isonitrosomalonhydroxamsäureamidin, das mittels 25%ig. Essigsäure getrennt wird; zurück bleibt dabei zunächst das erste der Reaktionsprod., das sich nach zweckmäßiger Reinigung durch Kochen mit Barytwasser zur *Oxyfurazancarbonsäure*, schneeweiße, eisblumenartige Krystalle (aus absol. A.), F. 175° (Zers.), verseifen läßt. Aus den Essigsäureauszügen läßt sich durch Neutralisation mit der berechneten Menge Na_2CO_3 das zweite Reaktionsprod. abtrennen, das sich durch Lösen in HCl u. Versetzen der Lsg. mit Na-Acetat rein gewinnen läßt. Das Amidinoxim, das sich bei 170° zers., ist tief schwefelgelb, seine Lsgg. in SS. sind farblos, diejenigen in Alkalien goldgelb. Mit FeCl_3 tritt braunrote, an der Einfallstelle kirschrote Färbung auf, die gegen HCl beständig ist; mit AgNO_3 entsteht ein in NH_3 ll. gelbes Ag-Salz, das beim Erwärmen auf dem Wasserbade metallisches Ag abscheidet. Durch Einw. von HNO_2 entsteht aus ihm das Isomere des Isonitrosomalonamids, farblose Nadeln (aus h. W.), F. 215° (Zers.), die im



Vakuum verwittern. Vff. nehmen für diese Verb. nebenstehende Formel an. Beim Kochen mit kaltgesättigtem Barytwasser bis zum Aufhören der NH_3 -Entw. findet Abbau der Verb. zu etwa gleichen Mengen Isonitrosomalonsäure und Isonitrosomalonamidsäure statt; die erste S. hat den Zersetzungspunkt 131° und ist in Ä. l., während die andere mit dem F. 137° (Zers.) nicht davon aufgenommen wird.

Die Ausbeute an dem dritten Reaktionsprod. ist nur gering; besser und ausgiebiger erhält man diese Verb. aus der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure mit einem Überschuß von wss. NH_3 . Farblose Nadelchen, F. 177° (Zers.). Mit HNO_2 reagiert das Amidin ebenso wie das Amidoxim, aber viel langsamer als dieses; es entsteht dabei das *Isonitrosomalonsäureamidin*, Zersetzungspunkt 283° (nach vorheriger Schwärzung).

Bei der präparativen Darst. der *Isofulminursäure* (Oxyfurazancarbonamid) geht man am besten vom Gemisch der fetten Einwirkungsprodd. von NH_3 auf Formyl-

chloridoxim aus, erhitzt dieses 3 Stdn. lang mit der 10-fachen Menge NH_3 am Rückflußkühler auf dem sd. Wasserbade und engt dann die rotbraune Lsg. ein, wobei das NH_4 -Salz auskristallisiert. Man kann die Isofulminursäure auch direkt aus Metafulminursäure und NH_3 oder, auch ohne NH_3 , mit Na_2CO_3 (1 Mol.) erhalten, wenn man mit geringem Überschuß einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt; weiter entsteht sie bei der Selbstzers. der Metafulminursäure im geschlossenen Gefäß. F. 202° (unter Zers.); l. in A., Aceton und ziemlich beträchtlich auch in Ä. Beim Kochen mit Barytwasser bis zur Beendigung der NH_3 -Entw. entsteht aus Isofulminursäure Oxyfurazancarbonsäure, Zersetzungspunkt 174°. (LIEBIGS Ann. 392. 196—213. 24/9. [6/7.] München. Chem. Lab. der Akad. d. Wiss.)

HELLE.

E. P. Wightman und Harry C. Jones, *Eine Untersuchung der Leitfähigkeit und Dissoziation gewisser organischer Säuren bei 35, 50 und 65°*. (Vgl. Amer. Chem. Journ. 46. 56; C. 1911. II. 850.) Es wird die Leitfähigkeit u. die prozentuale Dissoziation im Temperaturbereich 35—65° bei folgenden Stoffen bestimmt: Trichloressigsäure, Cyanessigsäure, Propionsäure, Lävulinsäure, Hydroxyisobuttersäure, Isovaleriansäure, Caprylsäure, Weinsäure, Thiodiglykolsäure, Tricarallylsäure, Benzilsäure, Meconsäure, o-Chlorbenzoesäure, o-Nitrobenzoesäure, m-Nitrobenzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, 1,2,4-Dinitrobenzoesäure, 1,3,5-Dinitrobenzoesäure, m-Hydroxybenzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure, 1,2,4-Dihydroxybenzoesäure, m-Aminobenzoessäure, p-Sulfaminobenzoessäure, Benzolsulfosäure, m-Nitrobenzolsulfosäure, p-Toluolsulfosäure, 1,4,2-Nitrotoluolsulfosäure, Dichlorphthalsäure, Tetrachlorphthalsäure, Camphersäure. Für die Unregelmäßigkeiten in den prozentualen Temperaturkoeffizienten kommt man zu keinem anderen Schluß, als daß sie das Ergebnis einer großen Anzahl wechselnder, eng miteinander verknüpfter Faktoren sind. Höhere Temp. verursacht eine Abnahme in der Dissoziation. Die Werte von μ_∞ für die organischen SS. geben, bezogen auf die Anzahl Atome im Anion, keine sehr gerade Kurve. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich darin, daß die Na-Salze, aus deren μ_∞ -Wert die μ_∞ -Werte der SS. erhalten wurden, mehr oder weniger hydratisiert sind und mit steigender Temp. wechselnde Wrkgg. hervorbringen. (Amer. Chem. Journ. 48. 320—52. Oktober. [Mai.] Baltimore Md., JOHNS HOPKINS Univ. Chem. Lab.)

LEIMBACH.

Kennedy Joseph Previté Orton und Marian Jones, *Hydrolyse des Essigsäureanhydrids*. Die Hydrolyse des reinen *Essigsäureanhydrids* (vgl. das folg. Ref.) in Eg. ist eine langsame Rk. zweiter Ordnung mit $k^{16} = 0,00042$; ist die Essigsäure verdünnt, so nimmt die Geschwindigkeit annähernd proportional der Menge des W. zu. In wss. Aceton ist die Hydrolyse langsamer als in Essigsäure von entsprechender Konzentration; in Lsgg. von W. in Essigsäureanhydrid ist $k^{16} = 0,000071$. In wss. Lsgg. wurden die Resultate von RIVETT und SIDGWICK (Journ. Chem. Soc. London 97. 1677; C. 1910. II. 1035) und anderer bestätigt; $\log k$ ist eine lineare Funktion von $\log c$ für $c > 0,115$, wenn c die Anfangskonzentration des Anhydrids ist; der Temp.-Koeffizient ist normal. Säuren beschleunigen die Hydrolyse in wasserfreien Medien sehr stark, nur wenig in W.; in 90% ig. und stärkerer Essigsäure haben molekulare Mengen, in 50% ig. und verdünnterer Essigsäure haben äquivalente Mengen dieselbe Wrkg. Die Geschwindigkeit der Rk. hängt linear von der Konzentration der S. ab. Alkalien und hydrolysierte Salze sind in W. energische Katalysatoren. Durch diese Tatsache wird die Hydrolyse des Essigsäureanhydrids auf eine Stufe mit seinen Rkk. mit Oxyverb. u. Basen sowie mit den Hydrolysen von Estern und Amiden gestellt. Eine besondere Stellung nimmt die *Salpetersäure* ein, die in 50% ig. Essigsäure wie andere SS. wirkt, aber mit zunehmender Konzentration der Essigsäure an Wrkg. verliert und in Eg. praktisch wirkungslos ist. Diese Abweichung beruht wahrscheinlich auf

der B. einer Verb., womit auch erklärt werden könnte, daß HNO_3 in Ggw. von Eg. und Essigsäureanhydrid nitriert, während andere SS. Katalysatoren für die Acetylierung sind. Die Best. des Essigsäureanhydrids wurde nach EDWARDS und ORTON (Journ. Chem. Soc. London 99. 1181; C. 1911. II. 528) ausgeführt. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1708—20. August. Bangor. Univ. College of North Wales.)

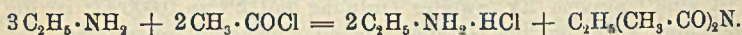
FRANZ.

Kennedy Joseph Previté Orton und Marian Jones, *Essigsäureanhydrid*. Das reine Material, seine physikalischen Eigenschaften und seine Reaktion mit Brom. Durch fraktionierte Dest. von KAHLBAUMS „Essigsäureanhydrid frei von Homologen“ wurde 50—60% reines *Essigsäureanhydrid*, K_p -760 139,55°, D_4^{15} 1,0876, D_4^{20} 1,0820; $n_{\text{HC}}^{9,5} = 1,39311$, D_4^{20} 1,0935; $n_{\text{HC}}^{15} = 1,39069$, D_4^{15} 1,0873 (H. O. JONES), erhalten. 100 g Anhydrid lösen bei 15° ca. 2,7 g Wasser; Essigsäure erhöht die Löslichkeit des W. erheblich. Lsgg. von Cl u. Br in Acetanhydrid sind im Dunkeln völlig beständig; im Licht tritt eine Rk. ein; H_2SO_4 , HClO_4 , J sind sehr kräftige Katalysatoren der Rk.; AlCl_3 , Eisenalaun und Zinnsalze sind ohne Wrkg. Das Verschwinden des Br erfolgt proportional der Zeit u. der Konzentration des Katalysators; kleine Mengen W. hemmen die katalysierte Rk., indem nun die Abnahme des Br einer logarithmischen Kurve folgt; bei Jod beschleunigt W. die Rk. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1720—23. August. Bangor. Univ. College of North Wales.)

FRANZ.

William M. Dehn, *Acetylierungen in ätherischer Lösung*. Vf. hat die Einw. von Acetylchlorid auf eine Reihe von Basen in Lsg. von wasserfreiem Ä. studiert. Acylderivate. *Ammoniak* (wasserfrei) gibt beim Einleiten in eine äth. Lsg. von Acetylchlorid ein Gemisch von NH_4Cl und *Acetamid*. Durch Extraktion mit Ä. wird eine Trennung des Acetamids vom NH_4Cl erreicht. — Das *Hydrochlorid des Acetamids* gibt bei der Behandlung mit NH_3 in Ä. NH_4Cl und freies Acetamid. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$. — *Acetamid* und Acetylchlorid ergeben das Hydrochlorid des Acetamids und Diacetamid. — *Benzamid* ergibt bei gleicher Behandlung das Hydrochlorid des Acetylbenzamids.

Primäre Basen. *Äthylamin* ergibt mit Acetylchlorid in Ä. ein Gemisch von Äthylaminhydrochlorid, mit Acetyl- und Diacetyläthylaminhydrochlorid. Die B. der letzten Base geht folgendermaßen vor sich:



Isoamylamin ergibt auf gleiche Weise das Acetylamylamin und das Hydrochlorid des Isoamylamins. — *Anilin* ergibt mit äquimolekularen Mengen von Acetylchlorid in Ä. nach kurzem Erwärmen eine Ausscheidung von dem Hydrochlorid des Anilins und Acetanilid. Aus letzterem bildet sich bei längerem Stehen der äth. Lsg. im Sonnenlichte das Hydrochlorid neben Diacetanilid. — *p-Toluidin* ergibt das Hydrochlorid, *Acet-p-toluidid* und Diacet-p-toluidinhydrochlorid, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{HCl}$. — α -*Naphthylamin* ergibt das Hydrochlorid, *Acet- α -naphthalid* sowie das Hydrochlorid des letzteren. — Die Einwirkung von Acetylchlorid auf β -*Naphthylamin* verläuft analog. — *Acet- β -naphthalid* wird hergestellt durch Einw. äquimolekularer Mengen β -Naphthylamins und Acetylchlorids in wasserfreiem Ä. Durch Dest. vom Wasserbade wird der Ä. und das überschüssige Acetylchlorid entfernt. Durch Behandlung des Rückstandes mit wenig W. wird das gebildete Hydrochlorid des β -Naphthylamins entfernt. Das Naphthalid resultiert in 80%lg. Ausbeute. — *Benzylamin* ergibt das Hydrochlorid des Acetylbenzylamins, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot(\text{CH}_3\cdot\text{CO})\text{NH}\cdot\text{HCl}$.

Sekundäre Basen. *Diäthylamin* ergibt mit Acetylchlorid das Hydrochlorid

und wahrscheinlich Acetyldiäthylaminhydrochlorid. — *Diamylamin* ergibt das Hydrochlorid mit dem des Acetyldiamylamins. — *Methylanilin* ergibt das Hydrochlorid und Acetylmethylanilin. — *Äthylanilin* zeigt einen gleichen Reaktionsverlauf. — *Piperidin* ergibt das Hydrochlorid und Acetylpiiperidin.

Tertiäre Basen. *Triäthylamin* ergibt mit Acetylchlorid in Ggw. von W. nur das Hydrochlorid. — *Tripopylamin* ergibt das Hydrochlorid und Tripropylaminacetylchlorid. — *Dimethylanilin* und *Diäthylanilin* ergeben neben den Hydrochloriden Dimethyl- und Diäthylanilinacetylchlorid. — *Diäthyl-p-toluidin* ergibt das Hydrochlorid u. Diäthyl-p-toluidinacetylchlorid. — *Pyridin* ergibt das Hydrochlorid und Pyridinacetylchlorid. — Auf gleiche Weise resultiert aus *Chinolin* das Hydrochlorid u. Chinolinacetylchlorid. — *Chinaldin* ergibt das Hydrochlorid u. Chinaldinacetylchlorid $C_{10}H_9N \cdot CO_2 \cdot COCl$ vom F. 179° (bei 125° beginnt die Substanz zu erweichen). — *Acridin* ergibt das *Acridinacetylchlorid*, $C_{13}H_7N \cdot CH_2 \cdot COCl$, vom F. 236°. Die Verb. stellt gelbe rhombische Platten und prismatische Nadeln dar, die stark zum Niesen reizen.

Gemischte Basen. *Chinin* ergibt *Chinindiacetylchlorid*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 2CH_2 \cdot COCl$, F. 200°. — *α, α -Lutidin* ergibt *Lutidinacetylchlorid*, $C_7H_9N \cdot CH_2 \cdot COCl$. — *m-Nitroanilin* ergibt das Hydrochlorid und Acet-m-nitroanilinhydrochlorid. — Aus *Kaffein* resultiert wenig Hydrochlorid. — Aus *Harnstoff* erhält der Vf. eine halb-feste, zähe Masse. — *Dimethylarsin* tritt mit Acetylchlorid in keine Rk. Bei allen Verss. ist der völlige Ausschluß von W. zu vermeiden. Die Acetylierung in Ä. hat den Vorteil vor dem Arbeiten ohne Lösungsmittel, daß die gebildeten Hydrochloride infolge ihrer Unlöslichkeit in Ä. sich ausscheiden, während die gebildeten Acetylderivate in dem verwendeten Ä. sich lösen und nach der Entfernung des Acetylchlorids in Form der Hydrochloride leicht nachweisbar sind. Verss. mit Benzoylchlorid werden vom Vf. ebenfalls ausgeführt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1399—1409. Oktober. [15/7.] Seattle. Washington. Chem. Lab. of the Univ.)

STEINHORST.

Wilhelm Steinkopf, *Über das Anhydrid der Bromessigsäure*. Das *Bromessigsäureanhydrid*, $C_2H_3O_2Br_2$, wird erhalten bei der Dest. eines Gemisches von bromessigsäurem Na und Bromacetyl bromid im Vakuum oder in geringer Ausbeute bei der Dest. eines Gemisches von entwässertem Na-Acetat und Bromacetyl bromid oder von Bromessigsäure und P_2O_5 im Vakuum. Weiße Krystallmasse; F. 41—42°; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., CS_2 , zwl. in h. Lg., Kp._{12.5} 133—135°, zers. sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck; zerfließt an der Luft; gibt mit NH_3 das Bromacetamid. — GAL (C. r. d. l'Acad. des sciences 71. 272), der das Bromessigsäureanhydrid als eine unter Atmosphärendruck unzers. sd. Fl. beschreibt, kann kein reines Prod. in Händen gehabt haben. — *Bromessigsäureäthylester*, $(-CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Br)_2$. (VORLÄNDER, LIEBIGS Ann. 280. 198; C. 94. II. 657.) Aus dem Anhydrid und Äthylenglykol bei 80—85°. Kp.₁₄ 176,5—177,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3136—39. 9/11. [24/10.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Lizzie Petterson, *Über einige Metallsalze und komplexe Metallerivate der Cyancarbonsäuren und deren Ester*. (Erste Mitteilung.) Da nach den Unters. verschiedener Forscher gewisse Salze der Amino-, Hydrazin- und Sulfid-Carbonsäuren als „innere Komplexsalze“ aufzufassen sind, hat Vf. auf Veranlassung u. unter Leitung von Ramberg einige Salze von Cyancarbonsäuren auf diese Frage hin untersucht. Es hat sich ergeben, daß die *Cyanessigsäure* (bezw. *α -Cyanpropionsäure*) keine Neigung zur B. von inneren Komplexsalzen zeigt, daß sie aber mit einwertigem Kupfer und dreiwertigem Eisen, sowie mit zweiwertigem Quecksilber gut charakterisierte komplexe Verbh. anderer Art gibt. Vielleicht wird sich das Cuprisalz der Cyanessigsäure bei näherem Studium als ein inneres Komplexsalz er-

kennen lassen. Die Quecksilberverb. gehören zu der Gruppe organischer Verb., in welchen eine gewöhnlich sehr feste Quecksilberkohlenstoffbindung vorhanden ist. Den Quecksilberverb. der SS. und Salze schließen sich die der Ester an.

Experimentelles. *Cyanessigsäure*. Cuproverb. $\text{Cu}(\text{OCO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN})_2\cdot 3\text{HOCO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Aus Kupferoxydul mit h., wss. Lsg. von Cyanessigsäure. Weiße Nadeln. Oxydiert sich in feuchtem Zustande leicht. F. im zugeschmolzenen Röhrchen bei raschem Erhitzen $119-120^\circ$. — Ferriverb. $\text{Fe}_3(\text{OCO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN})_7(\text{OH})_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Aus dem Ba-Salz mit Ferrisulfat und überschüssiger Cyanessigsäure. Granatrote, prismatische Krystalle. Pulverförmig, braun- bis rotgelb; l. in h. A. Die Lsg. zers. sich leicht. Wird durch verd. Mineralsäuren leicht zerstört. — *Oxyquecksilbercyanessigsäure*, $\text{CN}\cdot\text{CH}(\text{HgOH})\cdot\text{COOH}$, Aus Quecksilberoxyd und Cyanessigsäure bei längerem Schütteln. Weißer, krystallinischer Nd. — $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2\cdot\text{NH}_4$. Weiße Fällung aus cyanessigsauerm Natrium und Quecksilberoxyd. — $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\cdot\text{NH}_4)_2$. Weißer Nd. — $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2\cdot\text{NH}_4$. Weißer, krystallinischer Nd. aus Quecksilbercyanid und Kaliumcyanacetat bei Ggw. von Alkali. — *Äthylester*, $\text{CN}\cdot\text{CH}(\text{HgOH})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Aus Quecksilberacetat u. Cyanessigsäureäthylester. Weiße, krystallinische Fällung. — *Methylester*, $\text{CN}\cdot\text{CH}(\text{HgOH})\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$. Analog dargestellt. Weißes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver. Der von MEVES (LIEBIGS Ann. 143. 204) als basisch *cyanessigsäures Quecksilberoxyd*, $[\text{Hg}(\text{OCO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN})_2\cdot 2\text{HgO}]$ beschriebene Nd. aus Quecksilbernitrat und Ammoniumcyanacetat hat sich als eine Verb. $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_2\text{Hg}_3$ erwiesen und hat wahrscheinlich nebenst. Konstitution. — *α-Oxyquecksilber-α-cyanpropionsäure*, $\text{CN}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{HgOH})\cdot\text{COOH}$. Aus α-Cyanpropionsäure und eine Lsg. von Quecksilberoxyd in Essigsäure. Gelblichweißer, krystallinischer Nd. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 453—71. 12/10. [Sept.] Lund. Lab. d. Univ.)

POSNER.

8. Fokin, *Neue Isomere der Oleinsäure*, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ und $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$, und der Einfluß einer Versetzung der Doppelbindung in der Molekel. Sorgfältig gereinigte Ricinolsäure wurde in alkoh. Lsg. einer Reduktion mit Wasserstoff in Ggw. von $\text{Pt}(\text{OH})_2$ unterzogen; hierbei entsteht *Oxystearinsäure*, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, die nach Extraktion der Nebenprod. mit PAe. und darauffolgender Krystallisation aus A. genügend rein ist. *Bromstearinsäure* entsteht durch 20-stünd. Erhitzen auf dem Wasserbade von Oxystearinsäure mit HBr in essigsaurer Lsg.; die S. wird ausgeäthert und nach der Isolierung mit der doppeltheoretischen Menge alkoh. KOH gekocht, worauf das Rohprod. in einen festen und flüssigen Anteil zerlegt wird. — Der feste Anteil ist nach vielfacher Reinigung (auch über das Bleisalz, das in k. Ä. wenig löslich ist) reine *Oleinsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, F. $33-34^\circ$; bei der Reduktion mit Wasserstoff in Ggw. von $\text{Pt}(\text{OH})_2$ entsteht glatt *Stearinsäure*, F. 71° ; bei der Oxydation von 20 g dieser Oleinsäure mit 2500 cem Kaliumpermanganatlsg. (7 KOH, 20 g KMnO_4 und 2500 cem W.) wurden folgende Verb. erhalten: 1. Flüchtige SS.: *Hexylsäure*, 2. *Dekamethylendicarbonsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$, F. 104 bis $105,5^\circ$, 3. *Dioxystearinsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}(\text{OH})_2\text{COOH}$, F. $85-88^\circ$, 4. *Ketooxysäure* (?)

Der flüssige Anteil (siehe oben) *Oleinsäure*, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$, mit einer Jodzahl = 38,8 und F. $6-8^\circ$, gab nach der Reduktion mit Wasserstoff in Ggw. von $\text{Pt}(\text{OH})_2$ *Stearinsäure*; bei der Oxydation mit KMnO_4 wie oben wurden folgende Verb. isoliert: 1. Flüchtige SS.: *Heptylsäure*, 2. *Nonomethylendicarbonsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$, F. $100-101^\circ$, 3. *Dioxystearinsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$, F. $106-108^\circ$, 4. *Unbekannte SS.* — Beim Vergleich mit anderen isomeren SS. fällt es auf, daß SS. mit der Doppelbindung bei 8—9, 10—11 und 12—13 alle krystallinisch sind; die SS. aber mit Doppelbindung 9—10 und 11—12 flüssig sind. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 653—61. 16/5. [29/1.] Nowotscherkask.)

FRÖHLICH.

Henry John Horstman Fenton und William Arthur Reginald Wilks, *Studien über einige aliphatische Oxyssäuren*. Säuert man eine mit 1 Mol. Brom versetzte alkal. Lsg. von *Oxalessigsäure*, F. 180—184°, die nach WOHL und OESTERLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1139; C. 1901. I. 1272) Oxyfumarsäure ist, an, so erhält man *Dioxymaleinsäure* (Journ. Chem. Soc. London 87. 804; C. 1905. II. 456). Hieraus könnte folgen, daß letztere eine fumaroide Konstitution hat; da aber nach WOHL die Salze der Oxalessigsäure sich von der Ketoform ableiten, ist es sehr wohl möglich, daß beim Ansäuern zuerst die weniger stabile, maleinoide Form entsteht. — Bei der Einw. von Brom auf Oxalessigsäure in Ä. scheint *Bromoxyfumarsäure*, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:CBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, zu entstehen, die beim Eindampfen unter vermindertem Druck als ein unbeständiger Sirup erhalten wird; im Vakuumexsiccator verwandelt sie sich in HBr, Oxalessigsäure und *Dioxyweinsäure*, die als Anhydrid entstehen und so das für den Verlauf der Rk. nötige W. liefern dürfte. — Das Prod. der Einw. von Br auf Oxalessigsäure in Eg. liefert beim Kochen mit Acetylchlorid *Bromoxalessigsäureanhydrid*, $\text{C}_4\text{HO}_4\text{Br}$, Krystalle aus Ä., F. 114—116°, ll. in W. — Beim Kochen von Oxalessigsäure mit Essigsäure und Acetylchlorid entsteht *Acetoxymaleinsäureanhydrid*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$, Krystalle aus Ä., F. 88—89°. — Die beiden *Dioxymaleinsäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$, die mittels Ä. leicht getrennt werden können, sind wahrscheinlich Ketoenolisomere, doch ist Stereoisomerie nicht ausgeschlossen. Der in Ä. l. Ester gibt mit FeCl_3 eine unbeständige Grünfärbung und mit Alkali eine gelbe Färbung; mit Phenylhydrazin gibt er viel schneller als der unl. Ester ein Pyrazolon; ersterer liefert beim Kochen mit Acetylchlorid *Diacetoxymaleinsäureäthylester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$, Nadeln aus W., F. 68°; er wird durch Sauerstoff im Exsiccator zu *Dioxobernsteinsäureäthylester* oxydiert und durch wss. KMnO_4 viel leichter angegriffen als der unl. Ester, der aber durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in den l. verwandelt wird.

Das Prod. der Oxydation der Glycerinsäure (Journ. Chem. Soc. London 77. 73; C. 1900. I. 326) konnte durch Vermittlung des Pb-Salzes, $\text{Pb}\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\frac{1}{2}\cdot\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, krystallisiert erhalten werden; $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ bildet sehr hygroskopische Krystalle aus Ä. + PAe.; $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aus W. durch A. gefällt. Es wird durch Einw. von KCN und Hydrolyse des Prod. in Glycerinsäure (vgl. NEUBERG, SILBERMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 134; C. 1905. I. 1088) übergeführt und wäre demnach *Oxybrenztraubensäure*, bezw. *Dioxyacrylsäure*. Mit Semicarbazidhydrochlorid liefert es das Salz $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_6 = \text{CH}_3(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}, \text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, Krystalle aus Eg., F. 221°, das auch aus Dioxymaleinsäure entsteht, bei deren Zerfall also Dioxyacrylsäure auftritt.

Aus Dioxymaleinsäure und Harnstoff entsteht neben Isoimidazon (Journ. Chem. Soc. London 95. 1329; C. 1909. II. 987) ein Stoff, der sehr große Ähnlichkeit mit dem Xanthin hat, der aber nicht rein erhalten werden konnte. Beim 1-stdg. Einleiten von HCl in eine Schmelze von 1 Mol. Dioxymaleinsäureäthylester und 2 Mol. Harnstoff bei 140° entsteht ein gelbes, festes Prod.; beim Auskochen desselben mit wss. NaOH hinterbleibt *Glyoxalon-4,5-dicarbonensäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2$, farblose Nadeln aus HCl; läßt man HCl auf Dioxymaleinsäure in A. und Harnstoff einwirken, so entsteht *Glyoxalon-4,5-dicarbonensäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$, Krystalle, F. 258—259°. Unter gleichen Bedingungen erhält man aus Dioxyweinsäure *Glykolurildicarbonensäureäthylester*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4$, Krystalle, F. 245° (vgl. ANSCHÜTZ, GELDERMANN, LIEBIGS Ann. 261. 129), der bei der Hydrolyse die *Säure* $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_4$, Krystalle, F. 195—200°, liefert. Aus einer alkoh. Lsg. von Dioxyweinsäure und Harnstoff krystallisiert das Salz $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8\cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, das beim Erhitzen in *Hydantoin*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$, F. 218°, Harnstoff, CO_2 und W. zerfällt. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1570—82. August. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Spencer Umfreville Pickering, *Alkalische Kupferverbindungen*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 174; C. 1912. I. 1369.) Aus Kupferracemat oder -tartarat und Alkalien, event. in Ggw. von weinsauren Alkalien, wurden 22 Salze erhalten, die sich zu 10 Gruppen zusammenfassen und als Verbb. von Alkalikupfersalzen mit CuO , Me_2O oder MeOH , wo Me ein Alkalimetall bedeutet, formulieren lassen. Der Konstitution nach können sie als *kupferweinsäure Salze* mit den Gruppen $-\text{C}(\text{OMe})_2 \cdot \text{CuO} \cdot \text{CO}_2$ oder $-\text{C}(\text{OMe})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OMe})_2 \cdot \text{CO}_2$, wobei Me Wasserstoff, ein Alkalimetall oder $\frac{1}{2}$ Cu sein kann, angesehen werden. Die Löslichkeiten sind in g Cu in 100 cem bei 10° angegeben. $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuK}_2]_3 \cdot 5\text{CuO}$, aus Kupferracemat beim Auflösen in 2–10%ig. wss. KOH, bläuliche Tetraeder mit 3–7 H_2O bei 100°; Löslichkeit 2,2. — $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuNa}_2]_3 \cdot 5\text{CuO} + 7\text{H}_2\text{O}$, Löslichkeit 1,5. — $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuLi}_2]_3 \cdot 5\text{CuO} + 7\text{H}_2\text{O}$, mkr. Krystalle, durch A. gefällt, Löslichkeit ca. 15,0. — $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuK}_2]_3 \cdot 5\text{CuO}$, aus Weinsäure erhalten, große, blaue Krystalle aus verd. A., Löslichkeit 18,0. — $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuNa}_2]_3 \cdot 5\text{CuO}$, unregelmäßige Quadrate mit 3–9 H_2O durch A. gefällt, Löslichkeit 14,0. — $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuK}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Cu} \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{KOH}$, aus Kupferracemat und verd. Alkali, hellblaues Pulver durch A. als Emulsion gefällt; zers. sich in W. zu $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuK}_2]_3 \cdot 5\text{CuO}$. — $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuNa}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Cu} \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{NaOH}$, aus d.l.-Weinsäure. — $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuNa}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Cu} \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{NaOH}$, aus Weinsäure. — $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuLi}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Cu} \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{LiOH}$, aus Weinsäure. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Cu} \cdot \text{K}_2\text{O}$, aus Kupferracemat und 3 Mol. KOH in 5%ig. wss. Lsg., lavendelblaue Prismen mit 5 H_2O , durch A. zur Krystallisation gebracht, enthält bei 100° $\frac{1}{2}$ H_2O , ist stark alkal., Löslichkeit 13,4. — $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Cu} \cdot \text{Na}_2\text{O}$, hexagonale Krystalle mit 5 H_2O , bei 100° $\frac{1}{2}$ H_2O , Löslichkeit 1,79. — $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuNa}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CuO} \cdot \text{NaOH}$, Prismen, alkal., Löslichkeit 1,36. — $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{Cu}_2\text{K}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{KOH}$, blaue Krystalle mit 3,5 H_2O bei 100°, stark alkal., Löslichkeit 2,82. — $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Cu} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{NaOH}$, violettblaue Quadrate, stark alkal., Löslichkeit 1,20. — $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuK}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$, aus 1 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 2 Mol. d.l.-Säure und 6 Mol. KOH in W., blaue, rechtwinklige Krystalle, durch A. zur Krystallisation gebracht, Löslichkeit 1,81. — $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Cu} \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$, Löslichkeit 0,85. — $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuK}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{KOH}$, dunkelblaue Prismen. — $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuNa}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{NaOH}$, Oktaeder, Löslichkeit 0,88. — $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuK}_2 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$, aus 1 Mol. $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 1 Mol. d.l.-Säure und 12 Mol. KOH beim Erwärmen mit wenig W., tiefviolettblaue, hygroscopische Würfel, Löslichkeit 6,0. — $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuNa}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$, hexagonale, violettblaue Krystalle, Löslichkeit 1,19. — $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuK}_2 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$, aus Weinsäure. — $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2\text{CuNa}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$, aus Weinsäure, hexagonale Krystalle mit 12 H_2O , Löslichkeit 6,5. — *Kupferracemat* wird beim Füllen von konz. wss. Natriumracemat mit CuSO_4 als amorpher Nd. erhalten, der sich in der Mutterlauge in die krystallisierte Form, die 3 H_2O enthält, unwandelt; die amorphe Form löst sich 40 mal leichter als die krystallisierte. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1614 bis 1625. August. Harpenden.)

FRANZ.

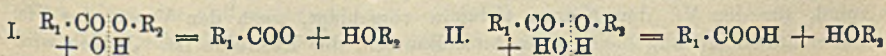
Spencer Umfreville Pickering, *Die Farbenintensität von Kupfersalzen*. Die Farbenintensität wss. Lsgg. von *Kupfersalzen* wurde durch Vergleich mit CuSO_4 gemessen, indem so weit wie möglich die Konzentrationen aufgesucht wurden, welche bei gleicher Schichtdicke dieselbe Farbe geben; Fehlerquellen ergeben sich bei abweichender Tönung und bei sehr starken Färbungen; im letzteren Falle mußten verschiedene Schichtdicken (vgl. SIDGWICK, TIZARD, Journ. Chem. Soc. London 93. 187; C. 1908. I. 1256) angewendet werden, was zu einer scheinbaren Änderung der Farbe mit der Konzentration führt. Die gemessenen Intensitäten sind bei den Salzen der Pyroweinsäure, Aconitsäure, Glycerinsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Toluylsäure und Benzoesäure ungefähr ebenso groß wie bei den fett-sauren Salzen. während die Salze der Äpfelsäure, Maleinsäure, Weinsäure, Citronensäure und Phtalsäure erheblich stärker gefärbt sind. Bei einigen dieser Salze

scheint mit zunehmender Verdünnung eine Annäherung an die Einheit stattzufinden, bei anderen ist aber eine solche nicht zu erkennen. Ein Zusammenhang zwischen Färbung und Konstitution scheint nicht zu bestehen. Dagegen haben die durch Einw. von Alkalien erhaltenen tiefgefärbten, komplexen Cu-Verbb. (vgl. vorst. Ref.), deren Cu sich wenigstens zum Teil in vierwertiger Form in negativen Ionen befindet, die hohe Intensität von 19, wenigstens so weit sie in W. beständig zu sein scheinen. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1625—34. August. Harpenden.)

FRANZ.

Bror Holmberg, *Verseifung von l-Acetyläpfelsäure*. Vf. hat früher (S. 328) die Hypothese aufgestellt, daß die Brombernsteinsäure bei ihrem Übergang in Äpfelsäure in neutraler oder alkal. Lsg. zuerst Bromion abspaltet und ein leicht verseifbares Propiolactoncarbonsäureanion bildet. Um diese Anschauung für stereochemische Zwecke weiter entwickeln zu können, muß man eine genaue Kenntnis des Mechanismus der Verseifung von Lactonen haben. Es ist wichtig, zu wissen, ob bei der Verseifung nur das Säureradikal, $R_1 \cdot CO \cdot O \cdot R_2$, oder ob vielleicht auch das den Anschluß an das C-Atom des Alkoholradikals vermittelnde Sauerstoffatom, $R_1 \cdot CO \cdot O \cdot R_2$, losgelöst wird. Ob der eine oder der andere Reaktionsmechanismus obwaltet, dürfte von Reagenzien und Versuchsbedingungen abhängen; zunächst ist festzustellen, wie sich eine Verseifung in saurer oder alkal. Wasserlsg. abspielt. — Da es bisher nicht gelungen ist, die Propiolactoncarbonsäure oder ein einfaches Derivat derselben zu isolieren, hat Vf. einige Verss. mit der l-Acetyläpfelsäure angestellt. Acetyläpfelsäure wird aus Acetylchlorid und Äpfelsäure dargestellt. Bei dieser Rk. wird das H-Atom des Alkoholhydroxyls substituiert; man braucht also bei der Darst. keine WALDENsche Umkehrung oder von der Rk. verursachte Racemisierung zu befürchten.

Auch bei der Verseifung der Acetyläpfelsäure wird keine Racemisierung stattfinden, wenn die Verseifung unter Abspaltung des Acetylradikals vor sich geht. Wird aber der ganze Rest $CH_3 \cdot CO \cdot O$ durch Hydroxyl substituiert, so kann man ähnliche Verhältnisse erwarten, wie bei der Überführung einer aktiven Halogenbernsteinsäure in Äpfelsäure, also z. B. entgegengesetzt drehende Äpfelsäuren, je nachdem die S. in alkal. oder in eigener Lsg. zers. wird. Falls keine WALDENsche Umkehrung eintritt, müßte doch der letzte Vorgang unter nachweisbarer Racemisierung vor sich gehen. — Indessen haben die Verss. ergeben, daß die bei der Verseifung von l-Acetyläpfelsäure in alkal. sowohl als in wss. Lsg. zurückgebildete Äpfelsäure praktisch dieselbe Drehung wie reine gewöhnliche Äpfelsäure zeigt. Kleine Unterschiede sind bedeutungslos, da die regenerierte S. direkt kaum ganz rein zu erhalten ist, und da durch mehrfaches Umkrystallisieren die stereochemische Zus. der S. geändert werden kann. Demnach ist als experimentell festgestellt anzusehen, daß bei Acetylierung von Äpfelsäure und Zurückgewinnung dieser S. durch alkal. oder saure Verseifung keine Umkehrung oder Racemisierung stattfindet; dies bedeutet, daß das Acetylradikal bei der Verseifung losgelöst wird. Also geht die alkal. Verseifung eines Carbonsäureesters vor sich gemäß dem Schema I.; für die saure Verseifung könnte man Schema II. annehmen. Die alkal.



Verseifung muß bimolekular sein; in der Tat haben die Messungen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung ergeben. Beim Arbeiten mit verschiedenen Basen oder verschiedenen Anfangskonzentrationen sind aber ganz verschiedene Geschwindigkeiten erhalten worden, ein Phänomen, das hier zum ersten Mal bei der alkal. Zers. eines Carbonsäureesters konstatiert worden ist. — Wenn die l-Acetyläpfelsäure und ihre Reaktionsprodd. bei Ggw. einer starken S. als undissoziiert ange-

sehen werden dürfen, muß die saure Verseifung monomolekular sein; die Messungen gaben auch für die Verseifung bei Ggw. von HCl ziemlich gute Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung. Diese Geschwindigkeitskonstanten sollten der Wasserstoffionkonzentration, also annähernd auch der Konzentration des zugesetzten HCl, proportional sein, zeigen jedoch in Wirklichkeit ziemlich beträchtliche Abweichungen, und zwar steigen die Geschwindigkeitskonstanten langsamer als die Wasserstoffionkonzentrationen; die Mitwrkg. von undissoziierten HCl-Molekülen oder von aus der Acetyläpfelsäure u. ihren Verseifungsprodd. stammenden Wasserstoffionen reicht bei weitem nicht aus, um dieses Verhältnis zu erklären. Eine Möglichkeit wäre noch, daß die in kleiner Menge anwesenden Acetyläpfelsäureanionen bedeutend schneller verseift werden, als die undissoziierten Moleküle dieser Säure. Vf. stellt hierfür Gleichungen auf.

l-Acetyläpfelsäure; aus Acetylenchlorid u. getrockneter, schwefelsäurefreier Äpfelsäure wurde das *l*-Acetyläpfelsäureanhydrid dargestellt und dieses mit etwas mehr als der berechneten Menge W. zers. Zur Leitfähigkeitsmessung u. den kinetischen Verss. wurde durch Fällen mit Bzl. aus Essigester gereinigt; weißes, grobkristallinisches Pulver; F. 134—135°; $k = 0,00237$. Da die primäre Affinitätskonstante der Äpfelsäure 0,000395 ist, hat die Einführung der Acetylgruppe statt des Hydroxylwasserstoffs eine beträchtliche Erhöhung des Säurecharakters verursacht. — Zur Verseifung wurde die *l*-Acetyläpfelsäure mit Kali neutralisiert, mit noch einem Äquivalent Kali versetzt und 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt oder mit W. 24 Stdn. erhitzt. — Die Bestst. der Zersetzungsgeschwindigkeit der *l*-Acetyläpfelsäure in alkal. Lsgg. wurden genau wie die früher mit Dibrombernsteinsäure vorgenommenen Bestst. ausgeführt. Bei allen kinetischen Verss. war die Temp. 25°. Die Versuchsergebnisse sind im Original in Tabellen zusammengestellt. — Von einer 0,0508-molaren Lsg. von neutralem acetyläpfelsäurem Na oder Ba waren nach 260 Stdn. 1,4, nach 500 Stdn. ca. 2,3% zers. Die Verseifung verläuft also außerordentlich langsam; die Verseifungsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Art der anwesenden Metallionen. Da die alkal. Lsg. streng bimolekular ist, hat man keine Ursache, eine Laktonbildung als Zwischenphase anzunehmen, was auch experimentell bestätigt wurde. — In einer Nachschrift erklärt Vf. mit Rücksicht auf G. SENTER (S. 1726), daß er zu der Annahme von Lactonen als Zwischenprodd. bei der Hydrolyse halogensubstituierter SS. völlig unabhängig von SENTER gekommen ist. Die Existenz eines Äpfelsäurelactons ist sehr wahrscheinlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2997—3008. 26/10. [30/9.] Lund.) JOST.

Georg Trier, *Über die Umwandlung von Aminoäthylalkohol in Cholin*. Nach dem gebräuchlichen Verf. der Methylierung nach PETER GRIESS erfolgt unter Benutzung von Jodmethyl und methylalkoh. Kalilauge schon bei Zimmertemp. eine glatte Umwandlung des Aminoäthylalkohols in Cholin. Zwischenprodukte, wie Monomethyl- oder Dimethylaminoäthylalkohol waren nicht nachzuweisen. Die zerfließliche Krystallmasse gab mit Goldlsg. einen voluminösen, in W. wl. Nd. vom F. 268—270°. Dieser Rk. kommt biochemisches Interesse zu, da der Aminoäthylalkohol, für den Vf. den Namen Colamin vorschlägt, nach den Verss. des Vfs. wahrscheinlich ein allgemein verbreiteter Baustein der Lecithine ist. Jedoch wird angenommen, daß das Cholin sich erst beim Abbau des methylierten Lecithins bildet, was in späteren Abhandlungen begründet werden soll. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 409—11. 2/10. [31/7.] Agrikultur-chem. Lab. d. eidgen. techn. Hochschule Zürich.) FÖRSTER.

Em. Bourquelot und H. Hérissey, *Synthese von Alkylgalaktosiden mit Hilfe von Emulsin*. β -Äthylgalaktosid. (Vgl. S. 606.) Zur Darst. des β -Äthyl-d-galak-

tosids unterwirft man 950 ccm einer 1%ig. Lsg. von Galaktose in 79–80%ig. A. der Einw. von 4,75 g Mandelemulsin während 83 Tagen bei gewöhnlicher Temp. und sodann während 16 Stdn. bei 40°, filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab, dampft im Vakuum zur Trockne und krystallisiert den Rückstand aus Essigester um. Farblose, geruchlose, nur ganz schwach süßschmeckende, mkr., hygroskopische Nadeln, F. 123–125°, ll. in W. u. A., $[\alpha]_D = -4^{\circ}0$ (0,686 g gel. in 15 ccm W.), reduziert FEHLINGSche Lsg. nur spurenweise. Wird durch 2%ig. H_2SO_4 in 3 Stdn. vollständig hydrolysiert, desgl., freilich wesentlich langsamer, durch Emulsin und Kephir in wss. Lsg. Durch alkoh. HCl wird das β -Galaktosid in das α -Isomere, $[\alpha]_D = +5^{\circ}14$, verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 731–33. [14/10.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] 6. 385–90. 1/11.) DÜSTERBEHN.

W. Kopaczewski, *Einfluß einiger Antiseptica auf die Wirkung der Maltase.* Bei der Auswahl des Antisepticums ist darauf zu achten, daß es keinen begünstigenden oder schädigenden Einfluß auf den Ablauf des Fermentprozesses hat. Andererseits, wenn die Best. der gebildeten Substanz durch Messung des Drehungsvermögens oder der Reduktionskraft vorgenommen wird, muß festgestellt werden, ob das betreffende Antisepticum allein die FEHLINGSche Lösung reduziert oder das Drehungsvermögen beeinflusst. Die durch Maltase bewirkte Maltosespaltung wurde in derselben Weise durchgeführt, wie sie in einer früheren Arbeit (S. 1962) beschrieben ist. Untersucht wurden folgende Antiseptica: *Toluol, Formaldehyd, Chlf., Sublimat, Silbernitrat, Natriumfluorid und Natriumchlorid.* Ohne jeden Einfluß auf die Hydrolyse zeigten sich Toluol und Chlf. Senföl gibt mit FEHLINGScher Lsg. einen schwarzgrünen Nd., der in saurem schwefelsauren Eisen sich nicht auflöst. Beim Vergleich des Einflusses von NaCl u. $AgNO_3$ mit dem der entsprechenden SS. findet man, daß der schädigende Einfluß, den die H-Ionen besitzen, durch Ersatz des Wasserstoffs durch Metall bedeutend vermindert wird. (Biochem. Ztschr. 44. 349–52. Inst. PASTEUR.) FÖRSTER.

Walther Løb, *Über das Verhalten der Stärke unter dem Einfluß der stillen Entladung.* Unter dem Einfluß der stillen Entladung lassen sich Rkk. ausführen, die enzymatischen Vorgängen entsprechen. Die vorliegenden Verss. zeigen die Hydrolyse von Stärke unter diesen Bedingungen. Die Substanz wurde im Vakuum der Entladung zwischen Kochsalzlsgg. ausgesetzt. Abbildung und Beschreibung des App. ist im Original einzusehen. Verd. *Stärkelsgg.* sind schon nach wenigen Stunden vollständig hydrolysiert. Die Ergebnisse stehen in nahem Zusammenhang zu der von ROSENTHAL (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 20–26; C. 1908. I. 593) beobachteten Hydrolyse der Stärke durch elektromagnetische Schwingungen, sowie zu der von mehreren Autoren, speziell von AGULHON (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 398; C. 1911. I. 1070) geschilderten Beeinflussung von Enzymwrkkg. durch verschiedenartige Strahlen. Mit derselben Apparatur hat Vf. aus alkohol. Ammoniak ein Gemisch von *Hexamethylentetramin* u. *ameisensaurem* NH_3 erhalten. W. u. CO_2 , bei einem Überdruck des Gases von ca. 50 mm Hg, gehen schon nach 3 stünd. Einw. der stillen Entladung *Formaldehyd* in deutlich nachweisbarer Menge (vgl. LOEB, Ztschr. f. Elektrochem. 12. 282; C. 1906. I. 1556; Biochem. Ztschr. 20. 136; C. 1909. II. 971). (Biochem. Ztschr. 46. 121–24. 23/10. [19/8.] Berlin. Biochem. Abt. des RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.) RIESSER.

Hans Pringsheim, *Über den fermentativen Abbau der Hemicellulosen. I. Mitteilung. Ein Trisaccharid als Zwischenprodukt der Hydrolyse eines Mannans.* Bei Anwendung der Methode, die Vf. für den fermentativen Abbau der Cellulose (vgl. S. 538) auf das in den Steinnußspänen erhaltene Mannan wurde außer dem

$\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH}_2$; aus Erysolin beim Kochen mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl; aus salzsaurem δ -Aminobutylmethylsulfid und KMnO_4 ; hygroskopische Krystallmasse; Kp. 165° ; F. 42° ; ll. in W. und A., unl. in Ä. — $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NS} \cdot \text{HCl}$; Blättchen; F. 160° ; sl. in W., l. in 10 Thn. h. A. — $(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NS})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$; hellgelbe, algenartig verästelte Büschelchen; zers. sich bei 205 — 207° . — Chloraurat; goldgelbe Tafeln (aus Methylalkohol); F. 187 — 189° ; ll. in W. und A. — Pikrat; hellgelbe Härchen (aus A.); zers. sich bei 216° . — Pikrolonat; goldgelbe Nadeln (aus A.); F. 144° ; zers. sich bei 205° . — Jodmethylat, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NJS} = \text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$; federartig angeordnete, gezackte Nadeln (aus A.); F. 138° ; ll. in W. und Methylalkohol. — *sym. Di-(δ -methylsulfonyl)sulfoharnstoff*, $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_3 = (\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{NH}_2)_2\text{CS}$; aus δ -Aminobutylmethylsulfon und CS_2 ; Krystalle (aus A.); F. 147° . — γ -Methylsulfinylbutyronitril, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NS}$; aus Chlorbutyronitril in absol. A. und Na-Mercaptid; Kp. 218° ; gibt mit A. und Na δ -Aminobutylmethylsulfid, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NS}$; stark basische, piperidinähnlich riechende, hygroskopische Fl.; Kp. 188 — 190° ; die verd. wss. Lsg. verbreitet einen an Krebse oder Hummer erinnernden Geruch; in jedem Verhältnis mit W., A. oder Ä. mischbar. — $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NS} \cdot \text{HCl}$; Blättchen (aus wasserfreiem Aceton); F. 153 — 154° . — Neutrales Oxalat; Rhomboeder (aus W. + A.); zers. sich bei 202° . — Pikrat; goldgelbe Nadeln (aus A.); F. 116 — 118° . — Pikrolonat; kanariengelbe Tafeln (aus A.); zers. sich bei 172 — 174° . — Die Base liefert mit CS_2 den *Di-(δ -methylsulfinylbuthyl)sulfoharnstoff*, $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_3 = (\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{NH}_2)_2\text{CS}$; F. 42 bis 45° . — *N,S-Dijodmethylat des δ -Dimethylaminobutylmethylsulfids*, $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_2\text{S}_3$; krautartig gruppierte Nadelchen; hygroskopisch; F. 142° ; ll. in Methylalkohol; swl. in h. A. — δ -Aminobutylmethylsulfoxyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{SO} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{NH}_2$; aus δ -Aminobutylmethylsulfid in Aceton und konz. H_2O_2 ; basisch riechendes, nicht unzers. destillierendes Öl. — Chlorhydrat; hygroskopisch. — Neutrales Oxalat, $(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ONS})_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$; hygroskopische, rhombische Tafeln (aus A.); schm. unscharf bei 174 — 179° . — Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}$; braune, derbkörnige Krystalle (aus A.); F. 149° . — Pikrolonat, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}_6\text{S}$; gelbe, prismatische Nadelchen; F. 195° unter Zers. (LIEBIGS Ann. 392. 1—15. 17/9. [23/6.] I. Chem. Inst. Univ. Jena.) BLOCH.

Wilhelm Schneider und Wilhelm Lohmann, Untersuchungen über Senföle; das Cheirolinglucosid. (Vgl. SCHNEIDER, LIEBIGS Ann. 375. 207; C. 1910. II. 1300 und vorstehendes Referat.) Durch Extraktion des entfetteten Goldlacksamens mit möglichst wasserfreiem A. gelingt es, eine Substanz mit Glucosidcharakter zu gewinnen, welche das Cheirolin in gebundenem Zustande enthält. Als wesentliche Bestandteile des *Cheirolinglucosids* sind neben Cheirolin und Glucose die Elemente Schwefel, Stickstoff und Kalium anzusehen und diese Elemente sind in der nach Möglichkeit gereinigten Substanz stets annähernd im Verhältnis $\text{S}_3 : \text{N}_2 : \text{K}$ gefunden worden. — Der Schwefel des Glucosids liegt in drei verschiedenen Formen vor, und zwar 1. als Schwefelsäurerest, 2. als Senfölschwefel und 3. als Sulfonschwefel. Die Schwefelsäure ist im Cheirolinglucosid anscheinend ganz analog gebunden wie im Sinigrin u. im Sinalbin. Die wss. Lsg. des Glucosids, mit BaCl_2 versetzt, liefert keinen Nd. Erst wenn man nach Zusatz von HCl längere Zeit kocht, scheidet sich unter Entweichen von H_2S ein Drittel des Gesamt-S als BaSO_4 aus. Der bei der Verseifung entweichende H_2S entstammt offenbar dem Thiocarbimid-S des Cheirolins. Er wird auch beim Kochen des Glucosids mit alkal. Bleislsg. als PbS abgeschieden. Nach Behandlung des Glucosids mit roter, rauchender HNO_3 ließ sich ein weiteres Drittel des Gesamtschwefels als methylsulfoanres Ba zur Wägung bringen. Danach konnte man den Gehalt des Rohglucosids an Cheirolin zu etwa 19% berechnen.

Die Isolierung des Cheirolins selbst gelang durch enzymatische Spaltung des Glucosids mit Hilfe des Myrosins aus weißem Senf. Im *Goldlacksamen* wurde

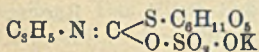
nämlich das Vorhandensein eines *Enzyms* festgestellt, welches das Sinigrin des schwarzen Senfes unter Senfölbildung zu spalten vermag, dem *Myrosin* also gleichwertig, wenn nicht mit ihm identisch ist. — Die Spaltung des Cheirolinglucosids durch *Myrosin* ist ein weiterer Beweis für die Analogie, welche zwischen ihm und den Senfölglicosiden Sinigrin und Sinalbin besteht. Auch bietet sich hier ein neues Beispiel dafür, daß botanisch verwandte Pflanzen (wie Goldlack und die Senfarten) auch in chemischer Beziehung diese Verwandtschaft aufweisen.

Der Zuckergehalt des Cheirolinglucosids wurde auf zwei Wegen nachgewiesen. Nach Hydrolyse des Glucosids durch verd. SS. ließ sich aus der Reaktionslsg. in geringer Menge Glucosazon gewinnen. Beim Versetzen einer wss. Lsg. des Cheirolinglucosids mit Silbernitrat tritt allmählich Abscheidung eines Silbersalzes ein, während die Lauge saure Rk. annimmt; aus ihr konnte Glucosazon in besserer Ausbeute gewonnen werden. Die Silberverbindung hat eine dem Senfölsilbersulfat analoge Zus. $C_6H_9O_2NS, Ag_2SO_4$, enthält also die Komponenten Cheirolin u. Silbersulfat und wird deshalb als *Cheirolinsilbersulfat* bezeichnet; sie ist lichtempfindlich und in W. unlöslich.

Im *Blumenkohlsamen* wurde die Anwesenheit von *Allylsenföl* u. von *Myrosin* festgestellt. — Bezüglich des experimentellen Teiles der Abhandlung sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2954—61. 26/10. [1/10.] I. Chem. Inst. d. Univ. Jena.)

BLOCH.

Wilhelm Schneider, *Untersuchungen über Senföle; Allyliminothiolkohlensäurediäthylester*. Nach GADAMER (Arch. der Pharm. 235. 47; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2322. 2328; C. 97. I. 501; II. 1074), kommt dem Sinigrin (auch myronsaures Kalium genannt) die Konstitution einer Allyliminothiolkohlensäure zu, deren Hydroxyl mit einem Säurerest — Kaliumbisulfat — verestert, und deren Sulfhydryl mit einem Zucker — Glucose — ätherartig verknüpft erscheinen (vgl. nebenstehende



Formel). Es sollte nun versucht werden, Verb. vom Typus dieser Formel zu synthetisieren. Derivate Aryliminothiolkohlensäuren sind bekannt (LIEBERMANN, LIEBIGS Ann. 207. 142). Aromatische Sulfurethane, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS(OC_2H_5)_2$, vermögen über die Ag-Salze ihrer tautomeren Formen in Verb. $C_6H_5N : C(SCH_2)(OC_2H_5)_2$ übergeführt zu werden. Den analogen Weg suchten die Vf. bei den am N aliphatisch substituierten Sulfurethanen einzuschlagen. — *Allylsulfurethan* liefert gleichfalls eine Silberverb., in welcher das Silber an Schwefel gebunden ist und das Allylsulfurethansilber läßt sich in den *Allyliminothiolkohlensäurediäthylester*, $C_6H_5N : C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$, verwandeln. Da diese Verb. beim Kochen mit alkal. Bleislg. unverändert bleibt, im Gegensatz zum Sulfurethan, da sie ferner beim Erhitzen mit Schwefelsäure Mercaptan abspaltet, so haftet das neu eingeführte Äthyl sicher am Schwefel und nicht am Stickstoff.

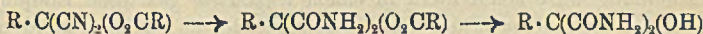
Experimenteller Teil. Mitbearbeitet von **Gustav Hüllweck**. *Allylsulfurethan*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS(OC_2H_5)_2$; schwach lauchartig riechende, kaum gefärbte Fl.; Kp.₁₄ 115—118°; geht in alkoh. Lsg. mit Na-Äthylat und Silbernitrat oder mit ammoniakal. Silberlsg. in *Allylsulfurethansilber*, $Ag \cdot C_6H_5ONS = C_6H_5N : C(SAg)(OC_2H_5)_2$, über; fast weißes, bald gelblich werdendes, voluminöses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver; schm. unscharf bei 112—118°; ist bei Abschluß von Licht völlig beständig; färbt sich am Licht schwarz; unl. in W., wl. in h. A.; wird von NH_3 und NaOH nicht verändert; geht mit Äthyljodid und Ä. bei 100° in *Allyliminothiolkohlensäurediäthylester*, C_6H_5ONS , über; farbloses, leicht flüchtiges, mit Wasserdämpfen destillierendes Öl von nicht unangenehmem, an Orthoameisensäureester erinnerndem Geruch; Kp.₁₄ 88—92°; färbt sich an der Luft gelblich und verharzt;

ist gegen verseifende Agenzien sehr beständig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2961 bis 2965. 26/10. [1/10.] I. Chem. Inst. Univ. Jena.)

BLOCH.

Wilhelm Bardoff, *Zur Konstitution der bimolekularen Fettsäurecyanide.*

Während die Konstitution der dimolekularen Fettsäurecyanide nach BRUNNER der Formel $R \cdot C(CN)_2(O_2C \cdot R)$ entspricht, haben DIELS und PILLOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1893; C. 1908. II. 160) für das Bisbenzoylcyanid die Struktur $C_6H_5 \cdot (CN)C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix} C(CN) \cdot C_6H_5$ nachgewiesen; dieser Widerspruch läßt sich vorläufig nur dadurch erklären, daß das aromatische Phenylradikal die Ursache der andersartigen Bindung ist. Das der Reaktionsfolge:



entsprechende Verhalten des dimolekularen Acetylcyanids bei der vorsichtigen Verseifung läßt sich nur mit der BRUNNERSchen Formulierung in Einklang bringen. — Man trägt 5 g fein verteiltes *dimolekulares Acetylcyanid* in 15 g auf -20° abgekühlte verd. H_2SO_4 (D. 1,57) unter sorgfältiger Vermeidung jeder Temperaturerhöhung ein, läßt die weiße, perlmutterglänzende, sehr zähfl. M. 20 Stdn. in der Kältemischung stehen und gibt dann rasch 15 g Schnee zu, wobei sich das *dimolekulare Amid* $(C_3H_5O_2N)_2 = CH_3 \cdot C(CONH_2)_2(O_2C \cdot CH_3)$ ausscheidet; stark lichtbrechende Säulen (aus A.), F. 192° (unkorr.), Reinausbeute 35%. Vom Dicyanid werden ca. 50% zurückgewonnen, was auf einen Gleichgewichtszustand der Rk. schließen läßt. Das dimolekulare Amid ist praktisch unl. in Ä., swl. in sd. Bzl., am besten l. in h. A., W. oder deren Gemischen. Bei anhaltendem Kochen mit wes. A. entsteht ein Ammoniumsalz, das sich in der Kälte in perlmutterglänzende Schüppchen abscheidet; das Amid liefert bei der Verseifung 1 Mol. Essigsäure u. 2 Mol. NH_3 .

Durch weitere vorsichtige Verseifung läßt sich ein zweites Amid isolieren. Man läßt 5 g des obigen Amids mit 35 ccm 5%ig. KOH bei 0° 2—3 Tage stehen, wobei man das *Amid* $C_4H_9O_2N_2 = CH_3 \cdot C(CONH_2)_2(OH)$ in achtseitigen, kurzen, harten, spröden Säulen erhält; wl., F. $203,5^\circ$, zers. sich bei $230-240^\circ$, enthält noch etwas K. — Ganz ähnlich wie das erste Amid aus dimolekularem Acetylcyanid erhält man das *Amid* $C_3H_7O_2N_2 = C_2H_5 \cdot C(CONH_2)_2(O_2C \cdot C_2H_5)$ durch vorsichtige Verseifung des *dimolekularen Propionylcyanids*; Rohausbeute 50%. Tafeln mit fast quadratischer Basis, F. 168° (unkorr.), unl. in Ä., wl. in A. und W., schmeckt schwach bitter. Verss., durch Verseifung die Abspaltung von Propionsäure herbeizuführen und dadurch zu einem Homologen des zweiten Amids aus dimolekularem Acetylcyanid zu gelangen, führten noch zu keinem positiven Resultat; es entstanden nur Ammoniumsalze, die sich von 260° an zersetzten. (Monatshefte f. Chemie 33. 859—71. 16/8. [17/5.*] Innsbruck. Chem. Lab. d. Univ.)

HÖHN.

K. v. Auwers, *Über Cyclopentadien.* Veranlaßt durch die kürzlich erschienene Arbeit von STOBBE und REUSS (S. 1435) veröffentlicht Vf. schon jetzt folgende Beobachtungen. Er hat das *Cyclopentadien* von neuem optisch untersucht, um zu entscheiden, ob die von sämtlichen Beobachtern festgestellten spektrochemischen Depressionen dieses Körpers in der Tat lediglich durch leichte Polymerisation der Substanz bedingt seien, wie Vf. selbst zusammen mit EISENLOHR angenommen hatte. Das Untersuchungsmaterial wurde im Vakuum (16 mm) bei der Temp. einer Kältemischung destilliert u. in einer durch feste Kohlensäure gekühlten Vorlage verdichtet. Das sofort untersuchte Prod. ergab folgende Werte. D_D^{20} 0,8228, n_D^{41} = 1,45418, E_Σ für α $-0,45$, für β $-0,47$, für γ $-\alpha + 4\%$. Der Vergleich dieser Werte mit den von STOBBE und REUSS erhaltenen zeigt, daß auch die unter ge-

wöhnlichem Druck destillierten Präparate nicht in dem Maße polymerisiert sind, wie man früher angenommen hat; sondern daß man auf diesem Wege annähernd reines Cyclopentadien gewinnen kann. Die an dem hier untersuchten Präparat festgestellte Depression des molekularen und spezifischen Brechungsvermögens ist also nicht, wie früher vermutet wurde, eine Folge vorgeschrittener Polymerisation, sondern ist dem monomeren Körper eigen. Das Cyclopentadien ähnelt demnach spektrochemisch den analog gebauten heterocyclischen Verbb. Es scheint danach, als ob

isocyclische und heterocyclische Ringsysteme $\begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH} \text{---} \text{X} \text{---} \text{CH} \end{array}$ regelmäßig durch eine

Depression des molekularen Brechungsvermögens ausgezeichnet sind. Die Ursache dieser Erscheinung wäre somit nicht in einem irgendwie gearteten Einfluß supplementärer oder Nebenvalenzen des fünften Ringgliedes zu suchen, sondern in der Gruppe $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}$, die in den fünfgliedrigen Ringen in einer bestimmten Lage festgehalten wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3077—80. 26/10. [12/10.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Willebrord Tombrock, *Das Problem der Benzolstruktur, vom thermochemischen Standpunkt betrachtet*. Die bei der Umwandlung von Bzl. in Hexan durch schrittweise Anlagerung von 2H für jede Reaktionsstufe freiwerdenden Wärmemengen sind untereinander sehr verschieden (STOHMANN, LANGBEIN, Journ. f. prakt. Ch. 48. 453), aber stets kleiner als die Additionswärme von 2H an aliphatische Verbb. Nimmt man an, daß für alle Fälle eine wahre Additionswärme existiert, und die Differenz mit der beobachteten Wärmemenge in der Molekel aufgespeichert wird, so findet man unter Benutzung der THOMSENSchen thermochemischen Daten, daß nur die KEKULÉsche Benzolformel den thermochemischen Verhältnissen gerecht wird. (Chem. News 106. 155—56. 27/9. [April-Juli.] Utrecht. Univ.) FRANZ.

H. Stanley Redgrove, *Die Thermochemie des Benzols*. Zu vorstehender Arbeit ist zu bemerken, daß das Resultat nur dadurch zustande kommt, daß bei den Ableitungen die KEKULÉsche Formel tatsächlich die Voraussetzung bildet. Es ist bereits früher (Chem. News 98. 80; C. 1908. II. 1765) gezeigt worden, daß die geringe Verbrennungswärme des Bzls. die KEKULÉsche Formel ausschließt. (Chem. News 106. 173. 4/10. London. Polytechnic. Regent Street.) FRANZ.

Franz Kunckell und **Georg Ulex**, *Rationelle Darstellung der Benzolhomologen*. Der eine der Vf. hatte gefunden, daß die FRIEDEL-CRAFTSsche Synthese mit höher sd. Säurehalogeniden leichter auszuführen ist als mit niedriger siedenden. Die Vf. haben nun gefunden, daß die Ester der Chlorkohlensäure, die, wie bekannt, bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Synthese wie Halogenalkyle reagieren, aber höher siedend als diese, mit gutem Erfolg zur Gewinnung der Benzolhomologen benutzt werden können. Sie haben so aus Bzl. und chlorkohlensaurem Methyl Toluol und Xylol und aus Toluol Trimethylbenzole, aus Bzl. mit chlorkohlensaurem Methyl Diäthylbenzole und aus Toluol Diäthyltoluol vom Kp. 200—203° erhalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 518—20. 12/10. [August.] Rostock.) POSNER.

Richard H. Jesse jr., *Die Verbrennungswärme des Äthylbenzols*. Das zu den Verss. verwendete Äthylbenzol ist nach FITTIG hergestellt und zeigt den Kp. 135,5—136,4°. Eine Zerlegung in zwei Fraktionen der Kpp. 135,5—135,8 u. 135,9 bis 136,1, ergibt zwei praktisch gleiche Fraktionen. Die verwendete Apparatur ist in den Berichten des VIII. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie (New York) beschrieben. Es findet eine Bombe von PARR aus einer Nickel-, Kupfer-

und Chromlogierung Verwendung. 0,2 mg Cu und 0,8 mg Ni lösen sich aus 8 Versuchen. Die Verbrennung wird in analoger Weise wie früher beschrieben (RICHARDS, JESSE, Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 268; C. 1910. II. 1587) ausgeführt. Für das Verhältnis Äthylbenzol:Rohrzucker ergibt sich eine Erhöhung der Temp. um 2,577. Die Verhältnisse für die Xylole sind für ortho und meta 2,605 und für para 2,596. Die Verbrennungswärme des Äthylbenzols liegt um 1,05% niedriger als die des ortho- und meta-Xylols und um 0,7% niedriger als die des p-Xylols. Unter Zugrundelegung des Wertes von E. FISCHER u. WREDE (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 129; C. 1908. I. 932) für die Verbrennungswärme des Rohrzuckers (1 g = 16,545 Kilojoules) ergibt sich die Verbrennungswärme für 1 g Äthylbenzol (im Vakuum gewogen) zu 42,63 Kilojoules. Für 106,023 g (1 g-Mol.) = 4520 Kilojoules. Eine große Calorie ist gleich 4,179 Kilojoules, demnach hat 1 g-Mol. Äthylbenzol eine Verbrennungswärme von 1081,5 großen Calorien. Wird der Wert des Bureau of Standards [1 g Rohrzucker (im Vakuum gewogen) = 3943 Calorien] zugrunde gelegt, so ergibt sich für die Verbrennungswärme des Äthylbenzols die Menge von 1077,3 großen Calorien. (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 1337—41. Oktober. [24/7.] Urbana. Illinois. Univ. of Illinois.)

STEINHORST.

Herbert Henry Hodgson, *Über die Wirkung von Schwefel auf Amine. I. Teil. o-Toluidin*. Wird o-Toluidin mit Schwefel allein 3—4 Stunden auf 180—190° erhitzt, so erfolgt praktisch keine Rk. Sind aber andere Substanzen zugegen, wie PbO, HCl etc., so erfolgt die Einw. leicht. Zur Rk. in Gegenwart von HCl werden am besten 100 g o-Toluidin, 50 g o-Toluidinchlorhydrat (oder die entsprechende Menge o-Toluidin und konz. HCl) und 50 g S 2—3 Stdn. auf 180 bis 190° erhitzt. Die dabei gebildete Substanz ist ein *Trithio-o-toluidin*. Durch reduzierende Mittel wird dieses in ein Dithio-o-toluidin übergeführt. Das Hydrochlorid der Trithioverb. ist die einzige krystallinisch erhaltene Verb.; alle anderen Derivate konnten nur amorph erhalten werden. Die Trithioverb. schmelzen niedriger als die entsprechenden Dithioverb. — Salpetersäure beeinflusst die Rk. in der gleichen Weise wie HCl. — Durch Diazotieren und Kuppeln der Bisdiazoverbb. mit Komponenten wie α -Naphthol-4-sulfosäure erhält man Farbstoffe, welche keine Affinität zur Baumwollfaser haben, aber leicht auf Wolle ziehen und von außerordentlicher Echtheit sind.

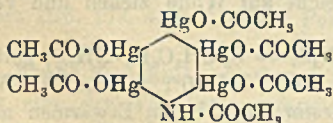
Experimentelles. *Trithio-o-toluidin*, $C_{14}H_{16}N_2S_3 = S_3(CH_2C_6H_3 \cdot NH_2)_2$; gelbe amorphe M. (aus Bzl. + PAe.); sintert bei 74°; schm. bei 90°; fast unl. in W., ll. in A., Ä., Aceton, Chlf. und CCl_4 , l. in Essigester; wird beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 hellgrün, dann olivgrün, beim Verd. rot; gibt mit alkoh. PbO_2 eine grünlichbraune, rötlich werdende Färbung. — $C_{14}H_{16}N_2S_3 \cdot 2HCl$; hellbraune, beim Stehen dunkler werdende Krystalle (aus h. verd. HCl); F. 226—227°; zll. in h. W., am leichtesten l. bei Ggw. einer bestimmten Menge HCl; unl. in mäßig konz. HCl; unl. in Ä.; wl. in h. A. H_2S wirkt reduziert unter Abscheidung von Schwefel. — $C_{14}H_{16}N_2S_3 \cdot H_2SO_4$; amorph; unl. in b. W., swl. in A., ll. in h. verd. HCl. — $C_{14}H_{16}N_2S_3 \cdot C_6H_5O_4$; weißer, amorpher Nd.; F. 156—157°; l. in h. W. oder h. A., swl. in Ä., unl. in Bzl. — Acetylverb., $C_{18}H_{20}O_2N_2S_3 = S_3(CH_2C_6H_3 \cdot NHAc)$; entsteht bei kurzem, gelindem Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad; schm. bei 120—130°; ll. in Eg. und A., unl. in h. W., Ä. etc. — Benzoylverb.; entsteht in Benzollsg. der Base mit Benzoylchlorid und wenig Dimethylanilin; Krystalle (aus Bzl. oder A.); F. 187°. — *m-Nitrobenzaltrithiotoluidin*, $C_8H_2O_4N_4S_3 = S_3(CH_2C_6H_3N : CHC_6H_4NO_2)_2$; grünlichgelbes Pulver (aus Bzl. + PAe.); F. 136°; ll. in h. Aceton, Toluol, Chlf. und Eg., l. in CCl_4 ; l. in konz. H_2SO_4 zu einer leuchtend gelben Lsg., welche beim Erhitzen olivgrün wird. — *Trithio-o-toluidin* β -naphthol, $C_8H_8O_2N_4S_3 = S_3(CH_2C_6H_3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_7OH)_2$; rote,

amorphe Verb. (aus CCl_4); F. 118° , wahrscheinlich unter Zers.; ll. in h. Chlf., l. in Bzl. und Eg., zwl. in A., Aceton und Ä.; konz. H_2SO_4 wird violett, auf Zusatz von W. scharlachrot gefärbt.

Dithio-o-toluidin, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2 = \text{S}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2)_2$; aus Trithio-o-toluidinhydrochlorid in h. verd. HCl u. Zinkstaub; Krystalle (aus verd. A.); F. 112° ; ll. in Ä., Essigester, Aceton, Bzl., Toluol, Chlf., CCl_4 und Eg., unl. in W. und PAe.; k. konz. H_2SO_4 ruft zuerst Violettfärbung hervor, welche beim Erwärmen in Blau u. dann in Grün übergeht und beim Verd. rot wird. H_2S wirkt reduzierend zum Mercaptan. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot \text{HCl}$, Nadeln oder Büschel; F. $256-257^\circ$; ll. in h. W., unl. in k. A., Ä. u. Bzl. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; krystallinisch; unl. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$; Krystalle (aus oxalsäurehaltigem W.); F. 165° ; unl. in A. — Acetylverb., $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$; Krystalle (aus h. Eg.); F. $224-225^\circ$; l. in A., unl. in Ä., W. und Bzl. — *m-Nitrobenzaldithio-o-toluidin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2$; grünlichgelbe Krystallbüschel (aus Toluol); F. 173° ; ll. in Bzl. u. Chlf., wl. in Aceton, h. Eg.; l. in konz. H_2SO_4 mit leuchtend gelber Farbe, welche beim Erwärmen olivgrün wird. — *Dithio-o-toluidisazo- β -naphthol*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2$; leuchtendrot und amorph; F. 248° ; ll. in h. Bzl., Toluol und Chlf., l. in h. CCl_4 und Eg.; gibt mit konz. H_2SO_4 eine bläulich-violette Färbung, die beim Verd. scharlachrot, beim Erwärmen violettrot, dann beim Verd. braunrot wird. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1693—1701. August. Unters.-Lab. Bradford. Techn. College.)

BLOCH.

M. Raffo und G. Rossi, *Das kolloide Acetat des Pentamercuriacetanilids*. (Vgl. PESCI, Chem.-Ztg. 23. 58; C. 99. I. 527.) Die Vf. wollten im Benzolkern des Acetanilids die 5 H-Atome durch Hg-Acetat substituieren. Ein Gemisch von 16 g *Mercuriacetat* u. 1 g *Acetanilid*, innig gemischt, wurde auf $115-145^\circ$ erhitzt bis zum völligen Verschwinden des Quecksilberions. Die M. blieb beim Behandeln mit heißem W. fast vollständig ungelöst, während sie sich mit kaltem W. nach etwa 12 Stdn. vollständig gelöst hatte; die Lsg. war farblos, viscos, ähnlich dem Eiklar, enthielt Essigsäure, schäumte, wenn sie geschlagen wurde, koagulierte beim Erhitzen auf 80° , und der Nd. löste sich wieder bei Abkühlung. Die Lsg. in NH_3 setzte auf Zusatz von Essigsäure nach 24 Stdn. einen aus Nadeln bestehenden Nd. ab. Die Nadeln hatten die Zus. des *Pentamercuriacetanilidacetats* (Formel nebenstehend).

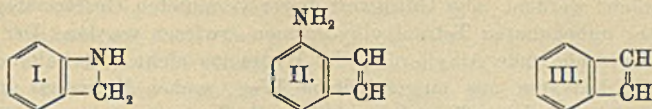


U. Mk. ließen sich nicht sehr deutliche BROWNSCHE Bewegungen wahrnehmen. Doch handelt es sich um eine wirkliche kolloidale Lsg. Die Essigsäure ist eine für das Bestehen des kolloiden Zustandes notwendige Bedingung, wirkt aber in größeren Mengen als Koagulator. — Die Fähigkeit des *Pentamercuriacetanilidacetats*, kolloide Lsgg. zu bilden, beruht vielleicht auf der Größe seines Moleküls. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 120—21. Sept. [19/7.] Inst. f. pharmazeut. Chemie. Univ. Bologna.)

BLOCH.

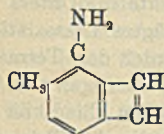
A. Nastjukow und W. Malkaln, *Über die Kondensation des Formalins mit Anilin*. *Verbindung*: zu 100 cem Formalin gießt man unter Kühlung ein Gemisch von 200 cem konz. H_2SO_4 u. 600 cem Eisessig, fügt nach Abkühlung unter Rühren 100 cem Anilin hinzu, verdünnt nach 24 Stdn. mit 9 l W., filtriert den ausgefallenen Nd. (35 g, unbekannte Struktur) ab, fällt die Base aus dem Filtrat mit Alkalien, wäscht mit warmem W. (nicht über 70°) und trocknet an der Luft; Ausbeute 85 g; ll. in Salzsäure, Eg., Epichlorhydrin, o-Toluidin, Pyridin, Anilin; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; sintert bei 62° und schm. zwischen 98 u. 122° ; verändert sich beim Liegen an der Luft. — Analysen und Titrations auf Amino-

stickstoff weisen darauf hin, daß die Verb. aus gleichen Mengen zweier Verbb. (I. und II.) zusammengesetzt ist. Für die neue Verb. II. schlägt Vf. den Namen



Benzaminocyclobutadien vor; in reinem Zustande konnte sie bisher nicht erhalten werden. Nach der Diazotierung der Verb. und Kochen der Lösung entsteht ein KW-stoff (III.): *Benzolylobutadin* (?). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1196 bis 1200. 2/10. Moskau. Techn. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

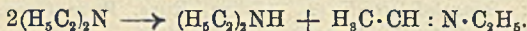
A. Nastjukow und P. Kronenberg, *Über die Kondensation des Formalins mit o-Toluidin* (vgl. vorsteh. Referat). Zu einem Gemisch von 40 ccm konz. H_2SO_4 , 120 ccm Eisessig und 20 ccm Formalin gießt man unter Kühlung 23 g o-Toluidin langsam hinzu, verdünnt nach 24 Stunden mit 800 ccm W. und fällt mit Alkali die Base aus. Ausbeute 21,5 g. Ll. in Säuren, Pyridin, Anilin, o-Toluidin, Epichlorhydrid; wird an der Luft gelb. Die Verb. ist *Methylbenzaminocyclobutadien*, C_9H_9N (s. nebenstehende Formel). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1200—2. 2/10. Moskau. Techn. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.



Frédéric Reverdin, *Über die beiden isomeren Trinitro-p-anisidine und in Trinitro-p-phenetidin*. Der Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. seiner zum Teil mit DE LUC ausgeführten Vers. über das 2,3,6- und 2,3,5-Trinitro-p-anisidin (vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 27. 383; 29. 476; 32. 124; 33. 216; C. 1909. I. 1809; 1910. II. 303; 1911. II. 1127; 1912. I. 1992; MELDOLA, REVERDIN, Journ. Chem. Soc. London 97. 1204; C. 1910. II. 453). Es werden einige den früher beschriebenen p-Anisidinderivaten analoge p-Phenetidinverbb. kurz beschrieben. Toluolaufonyl-p-phenetidin läßt sich in ein 2,3-Dinitroderivat überführen, das bei weiterer Nitrierung ein bei 215—218° schm. Trinitroprod. liefert. Letzteres gibt bei der Verseifung ein *Trinitro-p-phenetidin*, das dem 2,3,6-Trinitro-p-anisidin sehr ähnlich ist; rote Nadeln, F. 124—125°. — *Acetat*. Weiße Nadeln, F. 241—245°. — *3-Methylamino-2,6-dinitro-p-phenetidin*. Rote Nadeln, F. 169—170°. — *3-Phenylamino-2,6-dinitro-p-phenetidin*. F. 151°. — *3-Oxy-2,6-dinitro-p-phenetidin*. Braune Nadeln oder metallisch grün glänzende Krystalle, F. 167°. — *3-Amino-2,6-dinitro-p-phenetidin*. Rote Krystalle, F. 243—246°. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 330—38. 15/10.) SCHMIDT.

Heinrich Wieland, *Weitere Untersuchungen über tertiäre Hydrazine und über den zweiwertigen Stickstoff*. (11.—14. Abhandlung.) Nachdem festgestellt worden war, daß das Tetraphenylhydrazin und seine Homologen gleich dem Hexaphenyläthan in Lsg. in Halbmoleküle des Diphenylstickstoffs dissoziieren (LIEBIGS Ann. 381. 200; C. 1911. II. 275), sollte auch an anderen Typen die Abhängigkeit der Dissoziation vom Charakter der Substituenten am Stickstoff untersucht werden, besonders auch in der Absicht, die Analogie zwischen Stickstoff und Kohlenstoff hinsichtlich der Existenzfähigkeit freier Radikale möglichst weit zu führen. Nun ergibt sich beim Vergleich des Verhaltens von Tetrabiphenylhydrazin (LIEBIGS Ann. 381. 217; C. 1911. II. 277), Mononitro- und p-Dinitrotetraphenylhydrazin (s. später), daß Substitution des Hydrazins durch negative Gruppen (Biphenyl, Nitrophenyl) die Bindungsfestigkeit am Stickstoff erhöht; da aber im p-Tetraphenyl-

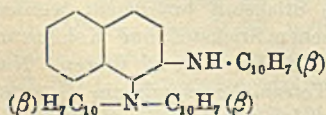
hydrazin die Dissoziation gegenüber dem Tetraphenylhydrazin merkbar gehoben ist, so sollte mit zunehmender Basizität der Gruppen der Zusammenhalt am Stickstoff geschwächt werden. Die Gültigkeit dieser vermuteten Gesetzmäßigkeit sollte an den bisher unbekanntem Tetraalkylhydrazinen erwiesen werden. Der zur Darst. dieser durch erschöpfende Alkylierung des Hydrazins nicht zu erhaltenden Verb. von Ammoniakderivaten aus eingeschlagene Weg, wobei die zuerst auftretenden Radikale des Dialkylstickstoffs sich zum Tetraalkylhydrazin polymerisieren sollten, erwies sich jedoch nicht als gangbar, denn es bildeten sich dabei stets das sekundäre Amin und die SCHIFFSche Base, z. B.:



Trotz dieses Ergebnisses glaubt Vf., daß die Tetraalkylhydrazine, vom Hydrazin aus gewonnen, stabile Basen sein können. Die Dissoziation der ditertiären Hydrazine blieb somit, ebenso wie beim Kohlenstoff, auf die aromatische Reihe beschränkt. Einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit dafür brachte die Unters. der symm. Dialkyldiphenylhydrazine, die zwar noch stark ausgeprägtes Dissoziationsvermögen besitzen, aber im Grad der Dissoziation merklich hinter den Tetraarylhydrazinen zurückstehen; die Dimethyl- u. Diäthylverb. lassen sich sogar zum Teil unzers. im Vakuum destillieren. Die vermutete Beziehung zwischen Charakter der Substituenten und Dissoziationsgrad gilt demnach nur innerhalb der Tetraarylhydrazine. Auch der ausgesprochen basische Anisyl-(p-Methoxyphenyl-)rest wurde in die Unters. einbezogen und, da sich das p-Tetraanisylhydrazin nicht darstellen ließ, vorerst am symm. Dianisyl-diphenylhydrazin konstatiert, daß es leichter als Tetraphenyl- und -tolylhydrazin am Stickstoff auseinandergeht. Der Übergang in die o-Reihe hat ergeben, daß die Bindung zwischen den beiden N-Atomen durch einen o-Substituenten stärker gelockert wird, als durch einen p-Substituenten; o-Tetra-tolylhydrazin dissoziiert in w. Bzl. so stark, daß sich die Erscheinung am Rückgang der Farbe beim Abkühlen deutlich beobachten läßt. Damit ist der Weg gewiesen, auf dem man zu Tetraarylhydrazinen, die in ihrem Zerfall dem Hexaphenyläthan auch quantitativ gleichen, gelangen kann.

Früher schon hat Vf. auch die Dissoziation von Diarylnitrosaminen in Stickoxyd u. Diarylstickstoff behandelt; festgestellt war, daß der Diphenylstickstoff zur Hälfte zu Diphenylamin wird, während im Rest nicht ganz sicher das zu erwartende Diphenyldihydrophenazin aufgefunden wurde, es fehlte also noch der exakte Nachweis, daß das aus der Dissoziation der Nitrosamine hervorgehende Radikal sich in gleicher Weise verändert, wie das dissoziierte Tetraarylhydrazin. Dieser Beweis ist nun erbracht worden; bei der Dissoziation des p-Dianisylnitrosamins entstehen nämlich neben der berechneten Menge NO als Veränderungsprodd. des Dianisylstickstoffs Dianisylamin u. das bereits beschriebene Anisoperazin (Dianisyl-dihydro-anisazin). Auch bei der Dissoziation des Tetraanisyltetrazens ließ sich der Nachweis für das primäre Auftreten des Dianisylstickstoffs durch die B. von Dianisylamin und Anisazin erbringen.

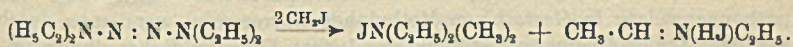
Eine neue Form der Veränderung eines freien Stickstoffradikals haben Vers. in der Naphthalinreihe ergeben; bei der Oxydation von β -Dinaphthylamin wurde statt des erwarteten Tetranaphthylhydrazins ein basisches Isomeres erhalten, dem



nebenstehende (Semidin-) Konstitution zukommen muß. Der gleiche Körper geht aus der Dissoziation des Dinaphthylnitrosamins und aus der Spaltung des Tetranaphthyltetrazens hervor, er ist also ein Polymerisationsprodukt primär auftretenden Dinaphthylstickstoffs u. sicher nicht, wie seine B. durch Oxydation von Dinaphthylamin beweist, durch Semidinumlagerung aus dem Hydrazin entstanden.

Die untersuchten Dissoziationserscheinungen bei ditertiären Hydrazinen und Tetrazenen und bei Nitrosaminen, deren Ergebnisse in den folgenden Mitteilungen wiedergegeben sind, zeigen deutlich, daß die scheinbar verwandten Vorgänge intramolekularer Veränderung, wie die Benzidinumlagerung und die Umlagerung der Nitrosamine in *p*-Nitrosodiarylamine, mit der Dissoziation in die freien Radikale nichts zu tun haben; die angeführten Umlagerungen sind vielmehr als intramolekulare Stabilisierungsrkk. aufzufassen, durch die ein metastabiles Gebilde — meist katalytisch beschleunigt — seinen gesättigten Endzustand erreicht. Auch die Disproportionierung des Hydrazobenzols bei höherer Temp. in Azobenzol und Anilin erfolgt nicht auf Grund einer Spaltung in die freien Radikale $2C_6H_5 \cdot NH$, sondern sie wird durch den hohen Wasserstoffdruck des Hydrazobenzols veranlaßt, der zur intermolekularen Reduktion führt. (LIEBIGS Ann. 392. 127—33. 24/9. [6/7.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) HELLE.

H. Wieland und H. Fressel, *Die Dissoziation der Tetrazene. Zur Kenntnis der gemischt-aromatischen ditertiären Hydrazine* (XI). Nach FRANZEN u. ZIMMERMANN soll man durch Herausspaltung des Azostickstoffs aus einem gemischt-aliphatischen Tetrazen zu dem dazugehörigen Hydrazin gelangen können (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2566; C. 1906. II. 870); obwohl die Angaben über das symm. Diphenyldibenzylhydrazin, das dabei entstehen soll, irrtümlich sind, ist die Methode dennoch brauchbar, und sie hat sich z. B. zur Überführung von Tetratolyltetrazen in Tetratolyhydrazin benutzen lassen. Bei den aliphatischen Tetrazenen versagt die Methode jedoch; nur wenn man die Dissoziation der Tetrazene in einer Stickoxydatmosphäre vor sich gehen läßt, dann gelingt es auch in der aliphatischen Reihe, die freien Radikale direkt festzuhalten. Von den gemischt-aromatischen Tetrazenen aus ist dagegen die Darst. der symm. ditertiären Hydrazine geglückt. Diese zeigen große Ähnlichkeit mit ihren Verwandten aus der rein aromatischen Reihe; sie sind in sd. Xylollsg. teilweise dissoziiert, und weiter teilen sie mit jenen die große Empfindlichkeit gegen SS., wobei sie an der Stickstoffbindung in die Teile sekundäres Amin, Aldehyd und primäres Amin gespalten werden. Bei der Spaltung der Tetrazene durch SS. hat E. FISCHER die gleichen Reaktionsprodd. erhalten, Tetrazene u. Hydrazine reagieren daher gleichartig; jedoch nur salzbildende Tetrazene werden durch S. zerlegt, die aromatischen, direkt nicht mehr Salze bildenden Tetrazene werden durch starke SS. (HCl) zuerst in tieffarbige, jedenfalls chinoide Salze umgelagert, die dann zerfallen. Verwandt mit dieser Säurerk. ist die Rk. der Tetrazene mit Jodmethyl, die schon bei tiefen Temp. (unter 0°) verläuft, aber kein Prod. mit gepaartem Stickstoff, sondern das quartäre Ammoniumsalz neben SCHIFFScher Base liefert:



Diese Rk. wurde am Tetrabenzyl- und am Dipiperyltetrazen ausführlich studiert.

Tetraäthyltetrazen, $(C_2H_5)_2 \cdot N \cdot N : N \cdot N \cdot (C_2H_5)_2$. B. aus asym. Diäthylhydrazin durch Oxydation mittels HgO unter starker Kühlung nach E. FISCHER; farbloses Öl, Kp_{12} 79°. Die so gewonnene Verb. hat lauchartigen Geruch, der wohl von einer flüchtigen Hg-Verb. herrührt; einen angenehmen, kaum basischen, minzenartigen Geruch hat das Präp., wenn man es durch Reduktion des Diäthylnitrosamins darstellt. Es löst sich in der Kälte in verd. SS. unverändert, beim Erwärmen zerfällt das gelöste Salz mit 7%ig. HCl bei etwa 70° in Stickstoff, Diäthylamin, Acetaldehyd und Äthylamin. Jodmethyl reagiert selbst bei Eiskühlung sehr lebhaft mit der Chlflsg. des Tetrazens unter N-Entw. Die Zers. des Tetraäthyltetrazens beim Erhitzen geht nur langsam vor sich; wenn man für Entfernung der niedrig sd. Zersetzungsprodd. sorgt, so kann man schließlich 80% von der Menge

des angewandten Tetrazens in dieser Weise zersetzen. Als Zersetzungsprod. treten auf *Äthylidenäthylamin*, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, und *Diäthylamin*, die sich durch Anlagerung von HCN an die erste Verb. u. nachfolgende Dest. trennen lassen. Nimmt man die Zers. unter Durchtreten eines schwachen Stromes reinen Stickoxyds vor, so läßt sich der zuerst auftretende Diäthylstickstoff durch entstandenes Diäthylnitrosamin nachweisen. — *N-Azopiperidin (Dipiperyltetrazen)*. Dargestellt nach KNORR (LIEBIGS Ann. 221. 299). Ist ebenso beständig wie die Äthylverb.; gibt in der Kälte beständige Salze, die bei 60° unter N-Entw. zerfallen (dabei entstehen Piperidin und wahrscheinlich Tetrahydropyridin). Die Zers. beim Kochen wurde in ähnlicher Weise wie beim Tetraäthyltetrazen vorgenommen; als Zersetzungsprod. treten auch hierbei Piperidin und Tetrahydropyridin auf. 1 Mol. Tetrazen gibt mit 3 Mol. Jodmethyl in äther. Lsg. *Dimethylpiperidiniumjodid*, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NJ}$, farblose breite Platten (aus A.), F. 323° , neben wahrscheinlich dem Jodhydrat eines polymeren Tetrahydropyridins (Piperideins). — *Tetrabenzyltetrazen*. Die Oxydation des aus Benzylchlorid und überschüssigem Hydrazinhydrat dargestellten asymm. Dibenzylhydrazins mittels HgO liefert nur geringe Mengen des Tetrazens; gute Ausbeute erhält man dagegen bei Anwendung von Chinon als Oxydationsmittel. Fast farblose Nadeln (aus h. A.), F. $98-99^\circ$. Ist gegen Wärme ähnlich beständig, wie die schon beschriebenen Tetrazene; in der Schmelze beginnt N-Entw. bei 128° , bei längerem Kochen entstehen als Spaltstücke Dibenzylamin und Benzylidenbenzylamin. Entsprechend seiner geringeren Basizität reagiert Tetrabenzyltetrazen mit Jodmethyl noch nicht bei gewöhnlicher Temp.; bei 8stünd. Erhitzen in Benzollsg. (1 Mol. Tetrazen, 3-4 Mol. CH_3J) wird *Dimethyldibenzylammoniumjodid*, Krystalle (aus W.), F. 191° , erhalten. Neben einer lose gebundenes Jod enthaltenden Verb., wohl dem Perjodid einer polymeren Base, ließ sich auch die SCHIFFSche Base durch ihre Spaltungsprod. nachweisen. — *Dimethyl- und Diäthylidiphenylhydrazin*. Die Darstellung dieser Verb. aus den entsprechenden Tetrazenen, die man nach E. FISCHERS Vorschrift, aber unter Verwendung von KMnO_4 statt HgO bei ebenso guter Ausbeute, erhalten kann, erfolgt in der Weise, daß man je 20 g der Tetrazene in 120 cem. absol. Xylol 1-1½ Std. in CO_2 -Atmosphäre im Sieden erhält; man dest. danach Xylol und größtenteils das gebildete Alkylanilin im Vakuum ab und fraktioniert alsdann, wobei zuerst SCHIFFSche Base und Alkylanilin, schließlich die Hydrazine übergehen. Kp. des *Dimethyldiphenylhydrazins* 138° , derjenige des *Diäthylidiphenylhydrazins* 141° . Beide Verb. sind schwer fließende Öle mit wenig ausgeprägtem Geruch, die jedoch nie farblos gewonnen wurden. Unterwirft man Dimethyldiphenylhydrazin einer abermaligen Dest. im Vakuum, so geht erst Methylanilin, dann unverändertes Hydrazin über, u. im Rückstande bleibt polymerisiertes Methylenanilin; der als Spaltungsprod. zunächst auftretende Methylphenylstickstoff läßt sich nachweisen in Gestalt von Methylphenylnitrosamin, wenn man durch die sd. Xylollsg. des Hydrazins reines Stickoxyd leitet. Dimethyldiphenylhydrazin gibt mit SS. die gleichen Färbungen wie das Tetrazen, jedoch ohne begleitende N-Entw.; besonders charakteristisch ist die Rk. mit Eg., der schon mit Spuren des Hydrazins eine bei schwachem Erwärmen rasch auftretende Violett färbung gibt, die über sattes Blau in Grün übergeht, aber bald mißfarbig wird. Das von FRANZEN und ZIMMERMANN bei der Spaltung des Tetrazens beobachtete Phenylisonitril, neben dem als zweites Spaltungsprod. NH_3 entstehen soll, konnten Vf. nicht nachweisen (ebenso wenig wie NH_3). Das *Diäthylidiphenylhydrazin* ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig, jedoch nicht so, daß man es dadurch rein gewinnen könnte; sonst verhält es sich wie das niedere Homologe.

Vf. haben die B. der Nitrosamine aus dem Tetrazen und Stickoxyd dazu benutzt, um aus den relativen Ausbeuten an Nitrosamin ein ungefähres Maß für die Lebensdauer der einzelnen Radikale herleiten zu können; die Spaltung wurde, wie

bei der Hydrazindarst. in einer sich langsam erneuernden Atmosphäre von reinem Stickoxyd vorgenommen. Die Nitrosamine wurden mit verd. HCl und Ä. von den Basen getrennt, gewogen und zum qualitativen Nachweis durch Reduktion und Oxydation wieder in die Tetrazene verwandelt. Aus den vergleichenden Verss. ergibt sich, daß die Radikale der gemischten Reihe haltbarer sind als die Dialkylstickstoffe (vorausgesetzt daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Vereinigung mit Stickoxyd in allen Fällen die gleiche ist).

Dibenzylidphenyltetrazen läßt sich, wie die Nitrosaminbildung aus ihm zeigt, wie die beiden anderen Tetrazene zersetzen; nur gelingt es hier nicht, wegen des hohen Kp., das gebildete *Dibenzylidphenylhydrazin* durch Dest. zu isolieren; das übergehende Destillat ist vielmehr ein Gemenge von Benzylanilin und Benzylidenanilin. Dibenzylidphenyltetrazen gibt, mit verd. SS. vorsichtig behandelt, ebenfalls Färbungen, die aber weit schwächer sind als die der beiden anderen Tetrazene.

Sekundäre N-Chloramine und Metalle. Vergleichende Verss. mit Mg, Zn, Sn, Cu, Hg, Ag zeigten, daß zur Wegnahme von Chlor aus den Chloraminen am besten Silber und Kupfer geeignet sind; Kupfer hat, so groß seine Wirksamkeit auf die Chloramine ist, den Nachteil, daß die Reaktionsprodd. meist in Form komplexer Doppelverbb. seiner Chloride erhalten werden. Dieser Übelstand läßt sich bei Anwendung von Silber vermeiden. Schüttelt man eine äther. Lsg. von *Diäthylchloramin* längere Zeit mit überschüssigem Silberpulver durch, so wird zwar das Chloramin umgesetzt, jedoch ohne daß sich dabei Anzeichen für das Auftreten von Tetraäthylhydrazin ergeben hätten. Bei der Einw. von trockner Kupferbronze auf *Dibenzylchloramin* in benzol. Lsg. bildet sich eine Molekularverb., die etwas Kupfer und freies Cuprochlorid enthält und nach ihrer Zus. $C_{14}H_{14}N \cdot CuCl$ für den organischen Teil äquimolekularen Mengen Dibenzylamin, Benzylamin und Benzaldehyd entsprechen muß; sie gibt beim Erwärmen mit verd. HCl Benzaldehyd, mit NaOH wird gelbes Cuprohydroxyd freigemacht, und schüttelt man mit W. und Ä. durch, so erhält man Dibenzylamin und Benzylidenanilin. Die Zers. mit W. geht verhältnismäßig langsam vor sich, da die Verb. darin an sich unl. ist. Die B. von Tetra-benzylhydrazin ließ sich bei dieser Rk. jedoch nicht konstatieren. (LIEBIGS Ann. 392. 133—56. 24/9. [6/7.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. W.) HELLE.

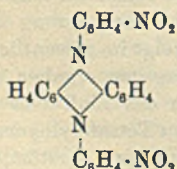
Heinrich Wieland und Hans Lecher, *Die Dissoziation der Tetraarylhidrazine und der Diarylnitrosamine (XII)*. Kocht man *Tetraphenylhydrazin* kurze Zeit in Xylol, so zers. es sich zu im wesentlichen gleichen Teilen Diphenylamin (2 Mol.) und Diphenyldihydrophenazin (1 Mol.). Aber auch bei gewöhnlicher Temp. zersetzen sich Lsgg. von Tetraphenylhydrazin in Chlf. und Bzl. selbst im Dunkeln bei dreimonatigem Stehen vollständig; durch Licht wird die Veränderung sehr beschleunigt. Das neu dargestellte *p-Ditolyldiphenylhydrazin* zeigt im wesentlichen die gleichen Erscheinungen in der Hitze wie in der Kälte; dagegen ergaben sich beim *p-Tetratolyldiphenylhydrazin* auffallende Unterschiede hinsichtlich des Einflusses von Temp. und Lösungsmittel auf die Art der Umsetzung. Zers. man Tetratolyldiphenylhydrazin in sd. Toluol, so ist schon nach etwa 15 Minuten die ganze Substanz zerstört, die Lsg. enthält aber keine Spur des leicht erkennbaren Tolazins, aber auch kein Ditolyllamin. In der Kälte dagegen sind die Bedingungen zur normalen Disproportionierung gegeben; eine Chlf.-Lsg. von Tetratolyldiphenylhydrazin enthält nach einigen Monaten kein Hydrazin mehr, sondern in beträchtlicher Menge das erwartete Tolazin neben Ditolyllamin. In Benzollsg., die gleich lange gestanden hatte, war das Hydrazin dagegen fast unverändert geblieben; vielleicht läßt sich die Verschiedenheit in der Wrkg. der Lösungsmittel auf den verschiedenen Dissoziationsgrad, den sie bewirken, zurückführen. Das *p-Tetraanisyltetrazene*, das in der Wärme

in Stickstoff und 2 Mol. Dianisylstickstoff zerfällt, liefert beim Kochen in Benzollsg. in CO₂-Atmosphäre neben Dianisylamin das gut charakterisierte Anisazin.

Bei der Dissoziation des Diphenylnitrosamins hat sich die B. von Diphenyl-dihydrophenazin neben Diphenylamin (und NO) wegen starker Harzbildung nicht scharf beweisen lassen, jedoch ließ sich beim *p*-Ditolylnitrosamin neben Ditolylamin in geringer Menge Tolazin isolieren, und aus Dianisylnitrosamin ließen sich ansehnliche Mengen Anisazin erhalten. Bei der Dissoziation des β -Dinaphthyl-nitrosamins polymerisiert sich der neben Stickoxyd auftretende Dinaphthylstickstoff zu einer beständigen Base mit Semidinstruktur, jedoch nicht zum Tetranaphthylhydrazin. Bezüglich der Abhängigkeit der Dissoziationsspannung vom Charakter der Substituenten bei den Nitrosaminen hat sich durch vergleichende Verss. ergeben, daß die Festigkeit der Bindung zwischen (RR)N und NO im großen und ganzen proportional der Basizität der zugrunde liegenden Base ist. Die den stark basischen sekundären Aminen entstammenden Nitrosamine sind unzers. flüchtig und ertragen auch geringe Überhitzung, während mit dem Eintritt aromatischer Reste sich eine Zers. bemerkbar macht, die sich bei den Diarylnitrosaminen in Abhängigkeit von den Substituenten noch weiter steigert.

Spaltungen von Hydrazinen. *s. p*-Ditolyl-diphenylhydrazin, C₆H₅(C₇H₇)N·N(C₇H₇)C₆H₅. B. durch Oxydation von Phenyl-*p*-toluidin in Acetonlsg. mittels KMnO₄ bei 10–20°; farblose Krystalle (aus Bzl. + A.), F. 123°. Liefert bei der Spaltung in sd. Toluol in CO₂-Atmosphäre wl. Dimethyl-diphenyldihydrophenazin, C₂₀H₂₂N₂, Krystalle (aus Xylol), die sich bei 267° dunkler zu färben beginnen und bei 315° noch nicht geschmolzen sind; unl. in k. Bzl. und Xylol, swl. in h. Xylol und Chlf., l. in h. Nitrobenzol mit rotbrauner Farbe. Die farblosen Lsgg. des Azins in Eg. oder H₂SO₄ färben sich auf Zusatz eines Oxydationsmittels blau; mit äth. HCl wird direkt kein farbiges Salz gebildet. Neben dem Azin ließ sich als zweites Spaltungsprod. Phenyl-*p*-toluidin isolieren. Auch bei Zimmertemp. erleiden Lsgg. des *s*-Ditolylphenylhydrazins in Bzl. oder Chlf. die gleiche Veränderung, wenn sie einige Monate in Dunkeln aufbewahrt werden.

Spaltungen von Nitrosaminen. Bei den Spaltungen der Nitrosamine wurden diese in Xylollsg. so lange gekocht, bis die Stickoxydentw. aufgehört hatte; während der Verkochung wurde ein CO₂-Strom durch den Kolben geschickt, durch den der atmosphärische Sauerstoff ferngehalten und das entwickelte Stickoxyd mitgeführt wurde. So lieferte *p*-Ditolylnitrosamin *p*-Ditolylamin, während eine Isolierung des Azins wegen der starken Schmierbildung nicht glückte; *p*-Dianisyl-nitrosamin gab bei quantitativer Abspaltung von NO Anisazin neben Dianisylamin; aus *p*-Nitrodiphenylnitrosamin, das sich schon beim Umkrystallisieren aus Chlf.



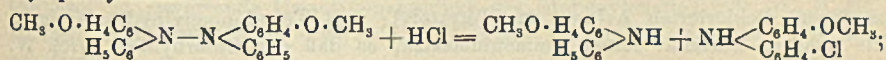
verändert, wurde ebenfalls das Azin, Dinitrodiphenyldihydrophenazin (Formel nebenstehend), rotbrauner, nicht krystallisierter Körper (aus Chlf. + absol. A.), der bei 154° zu sintern beginnt und bei 183° unscharf schm. und sich spielend in Chlf., zl. in Eg. und Bzl., schwer in A. und Ä. löst, neben *p*-Nitrodiphenylamin erhalten; das aus dem 4,4'-Dinitrodiphenylamin dargestellte, jedoch nicht ganz rein erhaltene *p*-Dinitrodiphenylnitrosamin ergab reichliche

Mengen von Dinitrodiphenylamin und neben Schmierem etwas 2,4,4'-Trinitrodiphenylamin, Krystalle (aus A.), F. 184°, das sich mit alkoh. KOH rot färbt, während Dinitrodiphenylamin damit Violettfärbung gibt; endlich *N*-Nitrosocarbazol (s. XIII) lieferte beim Verkochen mit Xylol hauptsächlich Carbazol und neben Schmierem wenig 3-Nitrosocarbazol, F. 210°, das sich in alkoh. KOH mit roter Farbe löst. (LIEBIGS Ann. 392. 156–69. 24/9. [6/7.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

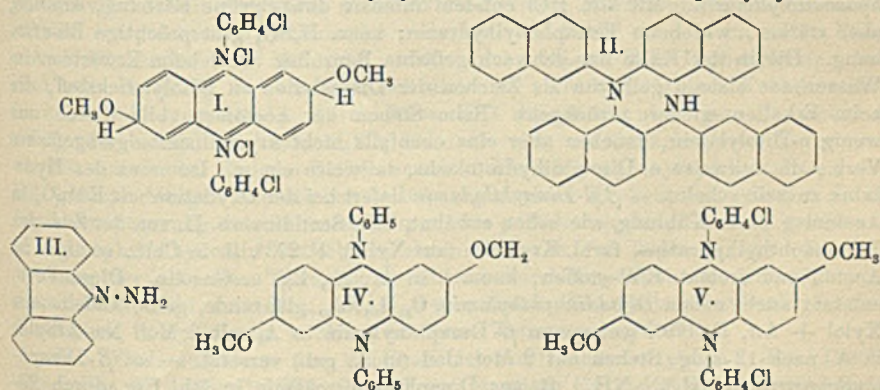
HELLE.

H. Wieland und A. Süßner, *Über einige neue ditertiäre Hydrazine und Tetrazene der aromatischen Reihe. (XIII.)* Das durch Oxydation von p-Methoxydiphenylamin in glatter Rk. entstehende symm. *Dianisylldiphenylhydrazin* wurde dargestellt, um den Einfluß der p-ständigen Methoxygruppen auf die Haftfestigkeit der Stickstoffbindung kennen zu lernen; wie zu erwarten, war dieser Einfluß ein auflockernder. Das Hydrazin dissoziiert schon in sd. Bzl. so stark, daß nach kurzem Kochen infolge weitergehender Zers. des Anisylphenylstickstoffs die ganze Substanz verändert wird. In dieser Unbeständigkeit übertrifft es Tetraphenyl- und p-Tetratolyldiazin. Das ebenfalls neu dargestellte *o-Tetratolyldiazin* ist sicher auch bei Zimmertemp. weitgehend gespalten, da seine Lsgg. schon nach einigen Stunden in der Kälte vollkommen zers. sind; diese große Zersetzlichkeit macht auch seine Überführung in den krystallisierten Zustand unmöglich.

Die Spaltung des schon erwähnten Dianisylldiphenylhydrazins durch HCl führt in der Hauptsache zu Methoxydiphenylamin und (wahrscheinlich p-) Chlor-p-methoxydiphenylamin:

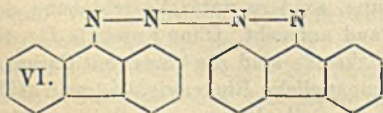


damit ist bewiesen, daß das erste Prod. der zweiten Hälfte das am Stickstoff gechlorte Amin ist, das sein Chlor gegen den p-ständigen Wasserstoff vertauscht. Trotzdem darf man in diesem Vorgange nicht einfach eine Spaltung sehen, da er über ein tief dunkelgrünes, salzartiges Additionsprod. führt, das erst in zweiter Linie zerfällt. Nebenbei liefert die HCl-Spaltung das prachtvoll violette Chlorhydrat eines dichlorierten Perazoniums (I.). Dieser Teil des Reaktionsverlaufs wiederholt sich auch beim Tetratolyldiazin, sowie beim Tetrabiphenylhydrazin.



In der Naphthalinreihe haben sich die ditertiären Hydrazine nach keiner der üblichen Methoden gewinnen lassen; α, α -Dinaphthylamin wird bei der Oxydation weitgehend zerstört, β, β -Dinaphthylamin gibt dabei einen Körper von der Zus. des Tetranaphthylhydrazins, aber von ganz anderen Eigenschaften, so daß wahrscheinlich ein Naphthylaminotrinaphthylamin (II.) vorliegt. Zweifellos entsteht wie bei den bisher durchgeführten Oxydationen auch hier als erstes Prod. Dinaphthylstickstoff, der nun aber nicht durch Stickstoffbindung, sondern unter Verschiebung der Sättigungsverhältnisse seinen stabilen Endzustand aufsucht. Ohne Ergebnis für die weitere Entw. der Chemie des zweiwertigen Stickstoffs sind die Verss. mit Carbazol geblieben; es ist wohl über das bisher nicht zugängliche Biphenylenhydrazin (III.) das Tetrazen des Carbazols erhalten worden, aber alle Verss., von ihm aus über den Biphenylenstickstoff zum Dibiphenylenhydrazin oder dessen Umwandlungsprodd. zu gelangen, scheiterten an der großen Beständigkeit des Tetrazens.

p-Diamisylidiphenylhydrazin, $H_3CO \cdot H_2C_6(C_6H_5)N-N(C_6H_5)C_6H_4 \cdot OCH_3$. B. aus *p*-Methoxydiphenylamin in Acetonlsg. durch Oxydation mittels fein gepulvertem $KMnO_4$; farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 130° (unter starker Bräunung), zwl. in konz. H_2SO_4 u. Aceton, wl. in Ä., A., Eg. u. Gasolin, ll. in Chlf. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit prächtig dunkelblauer Farbe; mit Eg. färbt sich das Hydrazin schon in der Kälte nach und nach rosenrot, beim Erwärmen wird die Lsg. tief violett u. dann braunrot, sie enthält alsdann neben *p*-Methoxydiphenylamin das Acetat des *Dimethoxyperazoniums* (IV.). Dieses geht mit Eg. und wasserfreien Mineralsäuren in Azoniumsalze über, die in Farbe u. Spektrum den Abkömmlingen des tetramethoxylierten Azins außerordentlich ähnlich sind. Bei der Spaltung des in Aceton gel. Hydrazins entstehen in der Hauptsache *p*-Methoxydiphenylamin und *Chlormethoxydiphenylamin*, $C_{13}H_{12}ONCl$, große, farblose, nadelförmige Aggregate (aus wenig A. oder PAe.), F. $48,5^\circ$, $Kp_{1,5} 154^\circ$; daneben aber bildet sich auch in geringer Menge das *Perazin* (V.), $C_{20}H_{20}O_2N_2Cl_2$, schöne, schwefelgelbe Nadeln (aus Bzl.), die sich von 244° ab dunkel färben und bei 281° zers. Dieses unterscheidet sich von den analogen dichlorierten Azinen aus Tetratolyl- und Tetrabiphenylhydrazin durch die größere Basizität seiner Ammoniumsalze, so daß das Chlorhydrat durch W. nur mäßig hydrolysiert wird. — *o*-Tetratolylhydrazin, $(H_3C \cdot H_4C_6)_2N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. B. aus *o*-Ditolylamin (nach I. GOLDBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4541 gewonnen) in Acetonlsg. durch Oxydation mittels $KMnO_4$ unter Kühlung dargestellt; farbloses, nicht krystallisiertes Pulver, F. unscharf 112° ; sl. in den organischen Lösungsmitteln, außer A., Gasolin und Eg. Ehe das Hydrazin aus Lsgg. auskrystallisieren kann, ist es zum großen Teil schon zers.; die bald auch im Filtrat bei der Darstellung zu beobachtende gelbliche Abscheidung ist zum Teil *o*-Dihydroditolyltolazin. Mit äth. HCl entsteht intensiv dunkelgrüne Färbung, ähnlich, aber stärker, wie beim Tetraphenylhydrazin; konz. H_2SO_4 gibt prächtige Blaufärbung. Die in der Kälte nur schwach gefärbte Benzollsg. wird beim Erwärmen im Wasserbade alsbald gelbgrün als Zeichen der Dissoziation zu Ditolylstickstoff, die beim Erkalten wieder zurückgeht. Beim Stehen der Acetonlsg. bildet sich nur wenig *o*-Ditolylamin, daneben aber eine ebenfalls nicht krystallisierte gelbgefärbte Verb., die teilweise *o*-Ditolylidihydrotolazin, teilweise ein wl. Isomeres des Hydrazins zu sein scheint. — β , β -Dinaphthylamin liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in Acetonlsg. unter Kühlung, wie schon erwähnt, eine Semidinverb. II. von der Zus. des Tetranaphthylhydrazins, farbl. Krystalle (aus Xylol), F. 273° , ll. in Chlf., weniger in Aceton und arom. KW-stoffen, kaum l. in Ä., A., Eg. u. Gasolin. Diese Verb. entsteht auch, neben *Dijoddinaphthylamin*, $C_{20}H_{12}NJ_2$, glänzende, gelbe Nadeln (aus Xylol + A.), F. 179° , wenn man β -Dinaphthylamin in Ä. mit 2 Mol. Na-Äthylat in A. nach 12-stdg. Stehen mit 2 Mol. Jod (in Ä. gel.) versetzt. — *as*. β -Dinaphthylhydrazin, $(C_{10}H_7)_2N \cdot NH_2$. B. aus Dinaphthylnitrosamin in äth. Lsg. durch Reduktion mit Zn-Staub u. Eg. Perlmutterglänzende Blättchen (aus A.), F. 141° ; zll. in den üblichen organ. Lösungsmitteln außer Gasolin. Durch Oxydation des in Aceton gel. Hydrazins mittels gesättigter $KMnO_4$ -Lsg. bei -15° entsteht β -Tetranaphthyltetrazen, $(C_{10}H_7)_2N \cdot N : N \cdot N(C_{10}H_7)_2$, dunkelgelbe, in den meisten Lösungsmitteln wl. Kryställchen, die sich schon beim Umkrystallisieren aus vorgewärmtem Toluol teilweise und im Schmelzröhrchen bei 147° zers.; beim Kochen mit Toluol wird der Azostickstoff rasch abgespalten; die Toluollsg. enthält neben harzigen Prodd. im wesentlichen das schon beschriebene Isomere des Tetranaphthylhydrazins. —



$N-N=N-N$
 VI.

Dibiphenyltetrazen (VI.). Es sollte zur Darst. von Dibiphenylhydrazin verwendet werden, jedoch verlief der Vers. wegen der unerwarteten Beständigkeit des Tetrazens ergebnislos. Das Nitrosamin des

Carbazols läßt sich in äth. Lsg. mit Zn-Staub und Eg. unter starker Kühlung in leidlicher Ausbeute zum *Biphenylenhydrazin*, $C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot NH_2$, reduzieren; farblose, breite Nadeln (aus A.), F. 147° (Zers.); zll. in den meisten organ. Lösungsmitteln. — *Benzalbiphenylenhydrazon*, $C_{10}H_{14}N_2$, entsteht beim Erwärmen der alkoh. Hydrazinlsg. mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd; seidenglänzende Nadeln, F. 137°. Zur Überführung des Hydrazins in Dibiphenylentetrazin löst man es in Ä., unterschichtet die Lsg. mit n-HCl, kühlt gut ab und setzt allmählich einen Überschuß einer Hypochloritlsg. zu; das Tetrazen scheidet sich ohne N-Entw. in der Zwischenschicht als grünes Pulver ab. Gelblichgrüne Tafeln (aus Xylol), Zersetzungspunkt 216°; swl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Das Tetrazen des Carbazols unterscheidet sich von allen bekannten Tetrazenen durch seine große Beständigkeit gegen SS. und dissoziierende Einfüße; bei anhaltendem Kochen in Xylol unter Zusatz von Kupferbronze wird der Azostickstoff quantitativ abgespalten, als Spaltstücke treten dabei auf Carbazol u. ein wl. blaues Pulver, wohl das neben Carbazol zu erwartende Umsetzungsprodukt des Biphenylenstickstoffs, $(C_{12}H_{17}N)_2$. (LIEBIGS Ann. 392. 169—85. 24/9. [6/7.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.)

HELLE.

H. Wieland und A. Roseau, *Die Nitrierung des Tetraphenylhydrazins*. Über *Arylcyanhydroxylamine* (XIV). Die Nitrierung des Tetraphenylhydrazins gelingt bei vorsichtiger Einw. von NO_2 auf eine Benzollsg. des Hydrazins u. zwar werden dabei mindestens zwei Nitrogruppen in p-Stellung dem Molekül symmetrisch eingefügt. Einführung einer Nitrogruppe gelingt durch direkte Umsetzung von Tetraphenylhydrazin mit Amylnitrit in der Wärme. Beide Nitroverb. lassen sich nicht zu den entsprechenden Amidoverbb. reduzieren, vielmehr entsteht im ersten Falle p-Amidodiphenylamin (2 Mol.), im anderen neben dieser Base Diphenylamin. Sie sind sehr beständig u. verändern sich nicht bei nicht allzu langem Kochen selbst in hochsd. Lösungsmitteln; durch äther. HCl werden sie nicht gespalten, ebenso wenig durch Eg. In konz. H_2SO_4 lösen sie sich mit dunkelvioletter Farbe und werden von ihr bei einigem Stehen zerstört; Dinitrotetraphenylhydrazin liefert dabei geringe Mengen Nitrodiphenylamin, sowie einen dunkelroten, offenbar durch Semidinumlagerung entstandenen Körper, das p-Dinitrodiphenylbenzidin, aus Mononitrotetraphenylhydrazin entsteht zu einem kleineren Teil Diphenylamin. Die Gewinnung der nitrierten Tetraphenylhydrazine durch Oxydation der Nitrodiphenylamine führt nicht zum Ziel, ebenso wenig liefert Hexanitrodiphenylamin bei der Elektrolyse in Pyridinlsg. zwölfmal nitriertes Tetraphenylhydrazin.

Die Wiederaufnahme des Studiums der Arylcyanhydroxylamine (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1540; C. 1904. I. 1410) hat für diese Gruppe sekundärer Hydroxylamine ein abschließendes Ergebnis gebracht. Phenyl- und p-Tolylcyanhydroxylamin zeigen in ihren Eigenschaften keine Zusammengehörigkeit mit den Diarylhydroxylaminen. Die so zersetzlichen Verb. gehen mit äther. HCl anscheinend in zweisäurige Salze über, doch scheint die Rk. hier offenbar ähnlich wie bei der Blausäure selbst zu verlaufen u. zu dem Chlorhydrat eines Imidchlorids zu führen: $C_6H_5 \cdot N(CN)OH \rightarrow C_6H_5N(CCl : NH, HCl)OH$. An sich sind die Phenylecyanhydroxylamine keine Basen; erwärmt man die wss. Lsg. ihrer Salze vorsichtig, so tritt bei 50° hydrolytische Spaltung ein, die in der Kälte nicht reversibel ist. Auffallend ist, daß Phenylecyanhydroxylamin selbst mit $FeCl_3$ keine blaue Farbenk. gibt, während sie den Salzen eigen ist. Um die Konstitution der Verb. ganz sicher zu stellen, ist Phenylecyanhydroxylamin durch vorsichtige Reduktion in *Phenylecyanamid*, $C_6H_5N(CN)H$ übergeführt worden.

p-Nitrotetraphenylhydrazin. B. durch Einw. von Amylnitrit auf feinst ge-

pulvertes Tetraphenylhydrazin unter Erwärmen; orangerote Tafeln (aus Bzl.), F. 145°. L. in konz. H_2SO_4 mit blauvioletter Farbe; mit alkob. KOH tritt auch in der Wärme keine Färbung auf. Bei länger dauernder Einw. von H_2SO_4 entsteht neben Diphenylamin und p-Nitrodiphenylamin *p-Nitrodiphenylbenzidin*, F. 165°. — *Symm. p-Dinitrotetraphenylhydrazin*. B. durch Einw. von salpetersäurefreiem NO_2 auf eine benzol. Lsg. von Tetraphenylhydrazin; rote rhombische Tafeln (aus Aceton) mit ausgeprägter Spaltbarkeit nach der kurzen Diagonale, die beim Liegen an der Luft oder im Vakuum zu einem orangegelben Pulver verwittern; F. 168—169°. Färbt sich mit konz. H_2SO_4 tief violett, mit alkob. KOH nicht. Länger dauernde Einw. von konz. H_2SO_4 führt zur B. von dem dem Dinitrotetraphenylhydrazin isomeren *p-Dinitrodiphenylbenzidin*, dunkelrote Krystalle mit bläulichem Oberflächenglanz (aus Aceton), F. 252°; nebenher entsteht wenig p-Nitrodiphenylamin.

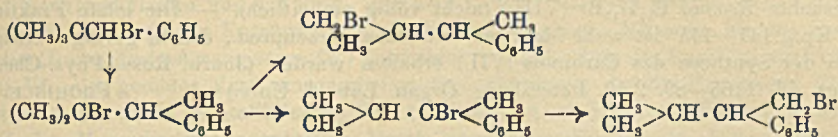
Das nach den früheren Angaben dargestellte *Phenylcyanhydroxylamin* hat auch diesmal seiner Zersetzlichkeit wegen nicht analysiert werden können; wie oben bereits angeführt, liefert es bei der Reduktion mit salzsaurer $SnCl_2$ -Lsg. unter Kühlung *Phenylcyanamid*, das beim Umkryst. aus W. in Phenylharnstoff überging. Das analog der Phenylverb. aus p-Tolylhydroxylamin und Bromoxan bei Ggw. von $NaHCO_3$ dargestellte *p-Tolylcyanhydroxylamin* gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen der Phenylverb.; es liefert ein schön weißes haltbares Bischlorhydrat $C_8H_8ON_2 \cdot 2HCl$, Zersetzungspunkt 155°. (LIEBIGS Ann. **392**. 186—95. 24/9. [67.] München. Chem. Lab. der Akad. d. Wiss.) HELLE.

Moritz Kohn und Friedrich Bum, *Die Einwirkung des Tribromphenols, sowie des p-Bromphenols auf Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. In der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. mit Halogenphenolen (vgl. KOHN, MÜLLER, Monatshefte f. Chemie **30**. 407; C. 1909. II. 907) handelt es sich insofern um eine prinzipiell neue Erscheinung, als Bromatome in aromatischer Bindung aus einem Kern in einen anderen übertragen werden und gleichzeitig die ursprüngliche Stellung der Bromatome durch H eingenommen wird. Die sehr energisch verlaufende Rk. zwischen Tribromphenol, Toluol und $AlCl_3$ führt zu guten Ausbeuten an Phenol und Bromtoluol, wenn während der Umsetzung die Wasserbadtemp. nicht überschritten wird; arbeitet man bei wenig höherer Temp., so entsteht neben harzigen Prodd. wohl Phenol, hingegen läßt sich kein Bromtoluol isolieren. Auch p-Bromphenol reagiert mit Toluol in Ggw. von $AlCl_3$ unter B. von Phenol und beträchtlichen Mengen Bromtoluol. — Das in beiden Fällen erhaltene Bromtoluol besteht entgegen der Erwartung aus fast reiner m-Verb., der vermutlich sehr geringe Mengen der o-Verb. beigemischt sind.

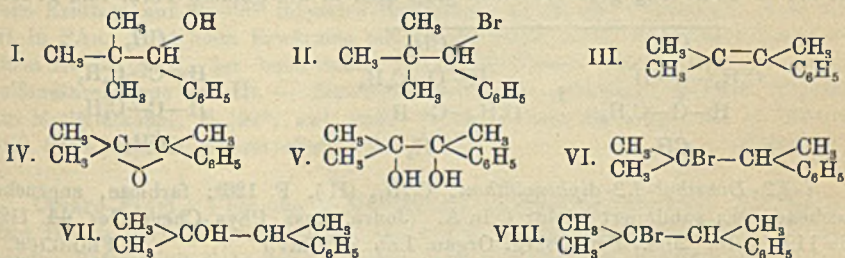
Aus 35 g Tribromphenol, 90 g Toluol und 35 g $AlCl_3$ auf dem Wasserbad (3 Stdn.) werden erhalten 40 g m-Bromtoluol und 8 g reines Phenol; bei 130—140° sind 7 g Phenol und nur ganz geringe Mengen Bromtoluol isolierbar. — Ausbeute aus 20 g p-Bromphenol, 80 g Toluol und 25 g $AlCl_3$ bei 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad: 14 g m-Bromtoluol, 9 g Phenol. (Monatshefte f. Chemie **33**. 923—28. 16/8. [17/5.*] Wien. Chem. Lab. der Handelsakademie.) HÖHN.

A. Lepin, *Über isomere Umwandlungen von Halogenhydrinen mit einem tertiären Radikal in der Molekel*. Auf Grund mehrfacher Verss. zieht Vf. den Schluß, daß Halogenverbb., in denen das Halogen an einem Kohlenstoffatom sich befindet, der einem tertiären Radikal benachbart ist, bei genügend hohen Temp. sich nach zwei Richtungen isomerisieren: 1. Das Halogen und eine Gruppe des tertiären Radikals tauschen ihre Plätze aus, wodurch eine Verb. mit einem neuen Kohlenstoffskelett entsteht. — 2. Die neu gebildeten Halogenverbb. isomerisieren sich

weiter durch Stellungswechsel des Halogenatoms mit dem benachbarten Wasserstoffatom ohne Änderung des Kohlenstoffskeletts. Z. B.:



Butylphenylcarbinol, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ (I.), aus 310 g tertiärem Butylehlorid, 80 g Mg u. Benzaldehyd nach GRIGNARD bei -21° ; Kp.₉ 98–105°; F. 45°; ist mit Wasserdampf flüchtig, sublimiert leicht, hat einen scharfen Geruch und ist ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Verbindung* $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Br}$ (II.), aus obigem Butylphenylcarbinol durch Sättigen mit HBr bei 0°; Kp.₁₀ 109°; farblose Fl. D.₄^o 1,2563; D.₂₀^o 1,2373; n_D²⁰ = 1,539 77. — Beim Erhitzen des Bromids (II.) im Rohr auf 180–220° 6 Stdn. lang u. darauffolgender fraktionierter Dest. wurden zwei Prodd. erhalten: 1. Kp.₉ 72–77° u. 2. Kp.₉ 116°. — Die erste Fraktion hatte nach mehrfacher Dest. über Natrium den Kp.₉ 70° und ist für *Trimethylphenyläthylen*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ (III.), anzusprechen; Kp.₇₆₀ 190°; Kp.₁₃ 83°; D.₄^o 0,9080; D.₂₀^o 0,8917; n_D²⁰ = 1,516 35. — *Trimethylphenyläthylen* wurde nach PRILESHAJEW (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1387; C. 1911. I. 1279) mit Benzoylhydroperoxyd in Chloroformslg. oxydiert: *Trimethylphenyläthylenoxyd*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ (IV.), Kp.₈ 89–94°; D.₄^o 0,9976; D.₂₀^o



0,9808; n_D²⁰ = 1,507 57; gibt mit W. ein Glykol. — *Verbindung* $\text{C}_{11}\text{H}_{14}(\text{OH})_2$ (V.), aus dem Oxyd des Trimethylphenyläthylenoxyds durch 36-stdg. Schütteln mit angesäuertem W.; Nadeln aus PAe.; F. 84°. — Das erhaltene Glykol wurde mit CrO₃ in wss. Lsg. bei Ggw. von KHSO₄ oxydiert, wobei *Acetophenon*, Kp. 200°, erhalten wurde. Die Entstehung obiger Verbb. ist nur durch eine Isomerisation im anfangs erwähnten Sinne aufzufassen.

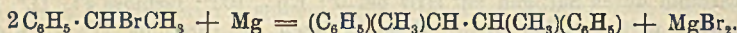
Die obige 2. Fraktion vom Kp.₉ 116° ist der Analyse nach für eine *isomere Verbindung* $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Br}$ (VI.), anzusprechen; D.₄^o 1,2495; D.₂₀^o 1,2304; n_D²⁰ = 1,540 52, die durch Umlagerung entstanden sein könnte. Zur Feststellung der Struktur derselben wurde versucht, dieselbe Verb. synthetisch darzustellen.

2-Oxy-2-methyl-3-phenylbutan, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ (VII.), aus 580 g Bromäthylbenzol, 75 g Mg und 180 g Aceton nach GRIGNARD bei -21° ; Kp.₁₃ 105–107°; D.₄^o 0,9954; D.₂₀^o 0,9794; n_D²⁰ = 1,519 32; farblose, dickflüssige, wohlriechende M.

2-Oxy-2-methyl-3-phenylbutan (VII.) wurde in der Kälte mit gasförmiger HBr gesättigt und am nächsten Tage im Einschmelzrohr einige Stunden auf 50–60° erwärmt. Nach schnellen Waschen des Prod. mit W. (die Verb. ist sehr zersetzlich) wurde es zuerst im völligen Vakuum (Quecksilberpumpe), darauf bei 9 mm destilliert und in folgende Fraktionen zerlegt: 1. 70–80°, 2. 80–90°, 3. 90–115°, 4. 115–118°, 5. 141–145°. — Die beiden ersten Fraktionen wurden gemeinsam mehrfach destilliert: *Trimethylphenyläthylen*, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ (III.), Kp.₉ 73°, identisch mit obigem Trimethylphenyläthylen; D.₄^o 0,9073; D.₂₀^o 0,8914; n_D²⁰ = 1,516 53; mit

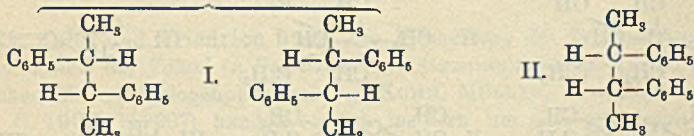
Benzoylhydroperoxyd wurde das oben beschriebene Oxyd (IV.) erhalten, das seinerseits das Glykol (V.) gab. — Die obige Fraktion 4. Kp.₁₀ 115—118° ist wohl das gesuchte *Bromid* C₁₁H₁₅Br (VIII.) (nicht völlig einheitlich). — Die letzte Fraktion 5. Kp.₁₀ 141—145° ist wohl identisch mit einem Nebenprod., das in geringer Menge bei der Synthese des Carbinols (VII.) erhalten wurde. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1165—89. 2/10. Petersburg. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

A. Lepin, Über stereoisomere 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyläthane. Bei der Synthese des 2-Oxy-2-methyl-3-phenylbutans nach GRIGNARD (vgl. vorstehendes Referat) aus Bromäthylbenzol, Mg und Aceton wurden zwei Nebenprod. erhalten: das eine flüssig (F. 8°), Kp.₁₀ 140°, und das andere fest, F. 126°. Die Entstehung dieser Verb. ist nach Ansicht des Vfs. auf eine Nebenrk. zurückzuführen:



Der Theorie nach ließen sich infolge Auftretens zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome in des Molekel zwei Isomere erwarten: eine inaktive Form und eine spaltbare racemische Form. — Beide Verb. geben bei der Oxydation mit CrO₃ und KHSO₄ in wss. Lsg. *Acetophenon*.

d,l-1,2-Dimethyl-1,2-diphenyläthan, C₁₆H₁₈ (I.), Kp.₁₀ 140°; Kp.₇₅₃ 283—284°; F. 8°; D.₄ 0,9906; D.₂₀ 0,9757; n_D²⁰ = 1,555 16. Beim Erhitzen im Rohr auf 235 bis 250° 8 Stdn. lang geht die Verb. glatt über in die isomere Verb. vom F. 126°.

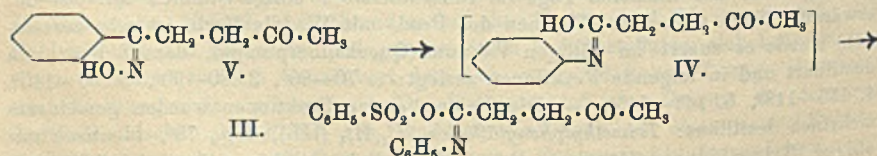


i-1,2-Dimethyl-1,2-diphenyläthan, C₁₆H₁₈ (II.), F. 126°; farblose, angenehm riechende M.; sublimiert leicht; l. in A. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1190 bis 1196. 2/10. [29/5.] Petersburg. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

Cesare Finzi, Über einige Derivate des Acetophenonacetons. Zur Feststellung der Konstitution des PAALSchen *Monoxims des Acetophenonacetons* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2867) hat Vf. die Spaltung dieser Verb. mit KOH versucht. Diese Rk., welche für ein Monoxim der Formel I, C₆H₅·C:(N·OH)·CH₂·CH₃ und KO·CO·CH₃ und für Verb. von Formel II, C₆H₅·CO·OK u. CH₃·CH₂·C:(N·OH)·CH₃ als Spaltstücke hätte ergeben müssen, lieferte keine eindeutigen Resultate, da die Einw. von KOH tiefgreifende Zers. zur Folge hatte.



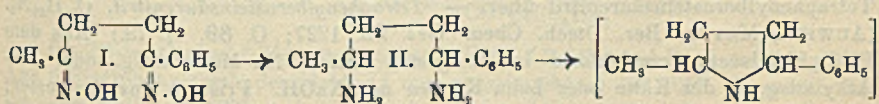
Auch die BECKMANNsche Umlagerung mittels Agenzien, wie H₂SO₄, HCl, CH₃·COCl, Essigsäure + Acetanhydrid u. dergl. führte nicht zum Ziele. Schließlich gelang es Vf., im *Benzolsulfonsäurechlorid* ein geeignetes Umlagerungsmittel zu finden. Bei der Rk. entstanden *Phenylcarbylamin* u. eine *sulfurierte Verb.* C₁₇H₁₇O₄NS (III.) nach folgender Beziehung:



Die Konstitution des sulfurierten Prod. (III.) als Benzolsulfosäureester des hypothetischen Umlagerungsprod. (IV.) wurde durch Zers. mit 10%ig. alkoh. KOH in Phenylcarbylamin und ein Prod., das beim Schm. mit KOH Phenol gab, sichergestellt. Nach diesen Ergebnissen muß also das PAALSche Monoxim als das *Syn-Oxim* (I) des *Acetophenonacetons* (V.) betrachtet werden. Für die Darst. dieser Verb. hat Vf. ein genaues Verf. ausgearbeitet (vgl. Original), da die PAALSchen Vorschriften selten zu krystallinischen Prodd. führen. Auch Einw. von Phenylhydrazin auf das Monoxim zur eventuellen Darst. eines Phenylhydrazons, bezw. Phenylhydrazon-Oxims lieferte keine Resultate — PAAL hatte bei direkter Einw. von Phenylhydrazin auf das Diketon ein Pyrrolderivat erhalten (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 914) — dagegen führte die Einw. von Semicarbazid auf das Diketon in glatter Rk. zum *Monosemicarbazon* aber nicht zum *Disemicarbazon*. Bei Verss. letztere Verb. darzustellen, erhielt Vf. als Nebenprod. einen Körper vom F. 210°, dessen N-Gehalt dem eines *Monosemicarbazons* entsprach und der vielleicht ein Stereoisomeres des zuerst erhaltenen *Monosemicarbazons* sein könnte.

Monoxim des Acetophenonacetons (V.). Krystalle aus verd. A.; F. 123°. — *Acetophenonacetondioxim*, $C_{11}H_{14}O_2N_2$. B. als Nebenprod. bei der Darst. des Monoxims. Krystalle aus verd. A.; F. 108°. — Einw. von Benzolsulfonsäurechlorid auf das Monoxim. *Sulfuriertes Prod.* $C_{17}H_{17}O_4NS$, *Benzolsulfonsäureester des hypothetischen Umlagerungsprod.* (III). B. aus *Acetophenonacetoxim* in 10%ig. NaOH und $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ neben Phenylcarbylamin. Nadelchen aus A.; F. 74°, nimmt beim Erhitzen auf 85–90° intensive Rotfärbung an (B. von Pyrrolrot?); l. in Bzl., wl. in PAe. Gibt beim Erwärmen mit 10%ig. alkoh. KOH Phenylcarbylamin und einen Rückstand, der beim Schm. mit Alkali Phenol liefert, also eine Benzolsulfonsäuregruppe enthält. — *Monosemicarbazon des Acetophenonacetons*. Krystalle aus Methylalkohol, F. 191°; swl. außer in Eg. (Gazz. chim. ital. 42. II. 356–63. 9/10. [30/8.] Parma. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) CZEŃSKY.

Cesare Finzi, *Über das 1-Methyl-4-phenyltetramethylendiamin*. Vf. hat aus dem *Dioxim des Acetophenonacetons* (I), das er bei der Darst. des Monoxims (siehe vorsteh. Referat) als Nebenprod. erhalten hatte, das *Methylphenyltetramethylendiamin* (II) dargestellt, welches unter Abspaltung von NH_3 ein α, α' -Methylphenylpyrrolidin



ergeben müßte. Das Dioxim wurde durch Einw. von $H_2N \cdot OH$ auf α, α' -Methylphenylpyrrol, bezw. auf *Acetophenonacetoxim* dargestellt. Die besten Ausbeuten ergab Einw. von überschüssigem $H_2N \cdot OH$ auf das Monoxim dieses Diketons (vgl. vorsteh. Ref.) in 10%ig. wss. NaOH. Die Reduktion dieser Verb. zu dem Diamin wurde nach der LADENBURG'schen Methode unter Verwendung von ca. 95%ig. A. ausgeführt, ergab aber nur geringe Ausbeuten. Das unangegriffene Dioxim wurde aus der alkal. Lsg. wiedergewonnen. Zur weiteren Charakterisierung des Diamins hat Vf. noch das Chloroplatinat u. das Dibenzoylderivat, $CH_3 \cdot CH \cdot (NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$, dargestellt. Die anderen dargestellten Salze, wie z. B. das Chlorhydrat, sind amorphe, bezw. ölige Massen, das Carbonat (Carbamat?) diente zur Reinigung der Base.

Dioxim des Acetophenonacetons, $C_{11}H_{14}O_2N_2$ (I). B. aus $H_2N \cdot OH$ und dem Monoxim in Alkali. Krystalle aus verd. A., F. 108°. — *Methylphenyltetramethylendiamin*, $C_{11}H_{18}N_2$. B. durch Reduktion des Dioxims des *Acetophenonacetons* mit Natrium in A. Zähes, gelbliches Öl von stark basischer Rk.; sl. in A., wl. in W.,

absorbiert an freier Luft stark CO_2 . Gibt mit den gewöhnlichen Alkaloidreagenzien Farbenrkk., z. B. mit ERDMANN'schem Reagens ebenso wie mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung, die dann in Gelb umschlägt, mit konz. HNO_3 Rotfärbung und mit dem FROEHDE'schen Reagens zuerst Rot-, dann Braungrünfärbung. Gibt mit Pikrinsäure, HgCl_2 , KJ, Phosphormolybdänsäure u. dergl. amorphe Ndd. — Das Carbonat (Carbamat?) scheidet sich ab beim Einleiten von CO_2 in die äth. Lsg. der Base. Weiße, sehr zerfißliche M.; zers. sich gegen $90\text{--}100^\circ$ unter CO_2 -Entw. — Chloroplatinat, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$, gelbe, büschelförmige Nadeln aus HCl ; beginnt bei 245° sich zu bräunen und schm. bei 249° unter Zers.; zl. in W., zwl. in A.; enthält kein Krystallwasser. — *Dibenzoylderivat des Methylphenyltetramethylendiamins*, $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$. B. nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode. Krystalle aus Essigester; F. 224° ; wl. in A. und Chlf. (Gazz. chim. ital. 42. II. 364—67. 9/10. [Aug.] Parma. Pharmaz.-chem. Inst. d. Univ.) CZESNSKY.

H. D. Gibbs, R. R. Williams und D. S. Pratt, *Salicylsäuremethylester. III. Die Färbung von Salicylsäuremethylester und einigen verwandten Verbindungen im Sonnenlicht.* (Forts. von The Philippine Journ. of Science 3. Section A. 357; C. 1909. I. 1094.) (The Philippine Journ. of Science 7. Section A. 79—96. April. — C. 1912. II. 1355.) HENLE.

B. Stollé und F. Schmidt, *Über die Einw. von Alkalien auf Bisdiphenylacethydrazidchlorid.* (Vgl. STOLLÉ, LAUX, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1127; C. 1911. I. 1629.) Bei der Abspaltung von HCl aus dem Bisdiphenylacethydrazidchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{CCl} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, mittels Alkalien entsteht an Stelle der zu erwartenden Verb. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{C} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ das *Tetraphenylbernsteinsäurenitril*. Die Atomgruppierung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{C} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ scheint nicht beständig zu sein; die Bindung zwischen den Stickstoffatomen wird gelöst, und die beiden Hälften treten zu dem Dinitril zusammen. Die Lsg. der Stickstoffbindung ist nicht auf eine besondere Wrkg. des Alkalis zurückzuführen. Das Bisdiphenylmethylen-dihydro-tetrazin (s. folgendes Ref.) geht nämlich beim Erhitzen für sich oder in Lsg. unter Abspaltung eines Moleküls Stickstoff, wobei wohl auch die Zwischenbildung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} : \text{C} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ anzunehmen ist, glatt in Tetraphenylbernsteinsäurenitril über. — *Tetraphenylbernsteinsäurenitril*, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4$. (AUWERS, MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1227; C. 89. II. 78.) Aus dem Bisdiphenylacethydrazidchlorid in Essigester mittels Na-Methylatlg. oder Na-Äthylatlg. in der Kälte oder beim Kochen mit NaOH . Prismen aus Essigester; schm., mit der Schnelligkeit des Erhitzens wechselnd, bei ca. 220° . — *Diphenyl-essigsäurenitril*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$. Aus dem Tetraphenylbernsteinsäurenitril mittels Zinkstaub in h. Eg. Prismen aus niedrigsiedendem PAe. F. 74° . — Das Diphenyl-essigsäurenitril entsteht auch bei der Einw. von Alkoholaten auf das Bisdiphenylacethydrazidchlorid, wenn nicht für gute Kühlung Sorge getragen wird. — *Verb.* $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_4$. Aus Tetraphenylbernsteinsäurenitril und Cl im Licht der Quecksilberlampe. Prismen aus Lg. F. 164° . — Diphenylacetanilidchlorid liefert mit Na-Alkoholaten die entsprechenden Iminoäther. — *Diphenylacetphenylimidomethyläther*, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ON}$. Nadeln, F. 150° ; ll. in Ä., Bzl., h. A., unl. in W. — *Diphenylacetphenylimidoäthyläther*, $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{ON}$. Prismen, F. 131° ; ll. in Ä., Bzl., h. A., wl. in k. A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3113—16. 9/11. [10/10.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

B. Stollé und Fr. Schmidt, *Über die Darstellung von Azoverbindungen durch Abspaltung von Halogen in 1,6-, bezw. 1,10-Stellung.* (Vgl. auch das vorübergehende Ref.) Das von STOLLÉ und LAUX beschriebene Verf. zur Darst. von Azokörpern

und Bisbenzhydrylaminopyrrodiazol in Bzl. in Ggw. von Pyridin. Prismen aus A., wl. in Bzl., Ä. und k. A. — *Bis-2,5-benzhydryl-1-bisdiphenylacetylaminopyrrodiazol-1,3,4* {Formel I.: $X = N[CO \cdot CH(C_6H_5)_2]_2$ }. Neben der vorigen Verb. erhalten. Prismen aus A., F. 186°; wl. in Ä.; ll. in h. A. — *Bis-3,6-benzhydryl-1-diphenylacetyl-1,2-dihydrotetrazin* (VIII.). Aus Bisbenzhydryldihydrotetrazin und Diphenylessigsäurechlorid in sd. Bzl. Blättchen aus Eg., F. 185°; ll. in h. Eg., l. in A., wl. in Ä. — *Bis-3,6-diphenylchloromethyltetrazin-1,2,4,5* (III.). Bei der Einw. von Cl auf Bisbenzhydryltetrazin in sd. CCl_4 im Quecksilberlicht. Violetrote Krystalle aus Essigester, F. 162° (Zers.); ll. in Bzl., Essigester, CCl_4 , wl. in A. u. Ä. Beim Kochen der Essigesterlsg. findet langsam Halogenabspaltung statt. Alkoh. $AgNO_3$ -Lsg. wirkt auf die Bzl.-Lsg. des Chlorids unter Abspaltung von $AgCl_2$, aber ohne Braunfärbung ein, was auf den Ersatz des Cl durch Hydroxyl oder Äthoxyl schließen läßt. — *Bis-3,6-diphenylmethylen-3,6-dihydrotetrazin-1,2,4,5* (IV.). Aus dem eben beschriebenen Chlorid in Bzl. mittels Hg. Schwarze, metallisch glänzende Prismen aus Essigester, verpufft bei schnellem Erhitzen bei ca. 170°; ll. in Bzl., unl. in A. und Ä. Gibt mit Zinkstaub und verd. Essigsäure das Bisbenzhydryldihydrotetrazin und mit Cl das obige Chlorid. Beim Erhitzen auf ca. 170° oder beim Kochen der Bzl.-Lsg. entsteht Tetraphenylbernsteinsäurenitril (vgl. vorstehendes Ref.). — *Bis-3,6-diphenylbrommethyltetrazin*, $C_{28}H_{20}N_4Br_2$. Aus dem Bisdiphenylmethylen-dihydrotetrazin und Br. Krystalle aus bromhaltigem Essigester, F. 162°; ll. in Bzl., wl. in Ä., kaum l. in A. — *Diphenylessigsäurehydrazid*, $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Aus Diphenylessigsäureester und Hydrazinhydrat bei 150°. Prismen aus A., F. 135°; wl. in Ä., l. in h. Bzl., A. und W., ll. in verd. Mineralsäuren. Gibt in verd. SS. mit Benzaldehyd ein weißes Kondensationsprod. — *Bis-N^β, N^{β'}-diphenylacetylloxalsäurehydrazid*, $[(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO]_2$. Aus Diphenylessigsäurehydrazid und Oxalester bei 140–170°. Nadeln aus Nitrobenzol; F. 315°; unl.; ll. in A. auf Zusatz von etwas NaOH. — *Bis-5,5'-benzhydrylbisfurodiazol-2,2'* (Formel V.: $X = H$). Aus Bisdiphenylacetylloxaldihydrazid und P_2O_5 bei 150–180°. Nadeln aus Bzl., F. 235°; fast unl. in Ä. und A., wl. in h. Bzl. — *Bis-5,5'-diphenylchloromethylbisfurodiazol-2,2'* (Formel V.: $X = Cl$). Bei der Einw. von Cl auf Bisbenzhydrylbisfurodiazol in sd. CCl_4 im Quecksilberlicht. Krystallpulver aus Bzl., F. 249°; kaum l. in h. A., wl. in sd. Bzl., etwas löslicher in h. Xylol. Die h. Lsg. in scharf getrocknetem Xylol wird beim Schütteln mit Hg in Kohlensäureatmosphäre beständig grün, wohl unter B. der Azoverb. von der Formel VI. — *Verb. $C_{20}H_{22}O_4N_4$* , vielleicht Bisdiphenyloxymethylbisfurodiazol (Formel VII.). Beim Durchleiten von feuchter Luft durch die grüne Lsg. der Azoverb. Gelbroter Nd. aus der Xylollsg. durch A., schm. unscharf zwischen 225° und 235°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3116–23. 9/11. [21/10.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. Herzig, *Über Methylotannin*. (Verss. von Renner und Schmidinger.) (Vgl. HERZIG, RENNER, Monatshefte f. Chemie 30. 543; C. 1909. II. 1553.) Da sich Methylotannin aus Tanninen verschiedener Herkunft stets in mehr oder weniger guter Ausbeute erhalten läßt, ist die Annahme berechtigt, daß das Normethylotannin der Hauptbestandteil des Tannins ist. Die weiteren Resultate des Vf. haben die Beweise für die chemische Individualität des Methylotannins noch verstärkt; sie stehen in Einklang mit dem von FISCHER und FREUDENBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 915; C. 1912. I. 1709) erbrachten Nachweis, daß Tannin auch nach der sorgfältigsten Reinigung bei der Hydrolyse 7–8% Glucose liefert. So lassen sich bei der Zus. des Methylotannins mittels Alkalien nur 92–94% an Äthersäuren der Gallussäure gewinnen. Die Hydrolyse mit verd. Mineralsäuren geht, wahrscheinlich wegen der Unlöslichkeit des Methylotannins, auch bei höherer

Temp. unter Druck nur sehr schwierig vorstatten; vollkommene Hydrolyse wird auch bei Vergrößerung der Löslichkeit durch Zusatz von Eg. nur durch Anwendung von hohen Temp. und Druck erzielt. Bei den Verss. mit Mineralsäuren erhält man nach dem Extrahieren der Methyläthersäuren immer eine Lsg., welche zwar optisch aktiv ist u. FEHLINGSche Lsg. stark reduziert, aber mit Phenylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin nur amorphe Ndd. gibt; anscheinend ist also der Zuckerrest anderweitig verändert. Möglicherweise wird bei der Einw. von Diazomethan z. T. auch der Glucoserest methyliert.

Das Gemisch von Tri- und Dimethyläthergallussäure ist gegen alkoh. u. wss. Alkali resistent u. die Lsg. verfärbt sich auch nach stundenlangem Kochen nahezu gar nicht; bei der Zers. des Methylotannins tritt aber namentlich in alkoh. Lsg. auch bei einer ungenügenden Menge Kali eine sehr intensive braune bis schwarzbraune Färbung auf, was die Gegw. einer gegen Alkali empfindlichen Gruppe neben den Äthersäureresten beweist. — Die esterartige Bindung der Gallussäure folgt direkt aus der B. von Trimethyläthergallussäure bei der Hydrolyse des Methylotannins; die entstehende Dimethyläthersäure ist auf Rechnung der Gallussäurereste zu setzen, welche auch mit Hilfe eines der Phenolhydroxyly gebunden sind. — Überschüssige alkoh. KOH verursacht bei Zusatz zur wss. Lsg. des Methylotannins sofort totale Hydrolyse; bei Verss. zur partiellen Hydrolyse mit einer ungenügenden Menge Kali (1stdg. Kochen von 4 g Methylotannin mit 10 ccm einer 7,4%ig. äthylalkoh. KOH) wurden erhalten Trimethyläthergallussäureäthylester, Tri- und Dimethyläthergallussäure; die von den Äthersäuren befreite wss. s. Lsg. reduzierte FEHLINGSche Lsg. deutlich, gab aber mit Phenylhydrazin nur einen amorphen Nd. — *Trimethyläthergallussäureäthylester*, $C_8H_9(OCH_3)_3CO_2C_2H_5$, entsteht auch durch Umesterung des Trimethyläthergallussäuremethylesters beim Erwärmen mit äthylalkoh. KOH in überschüss. A.; F. 53—55°.

Um den Einwand zu beheben, daß das Methylotannin noch unrein sein könne und die entspr. Menge Trimethyläthergallussäuremethylester präformiert enthielt, wurde eine Probe 6mal aus w. A. ausgeschieden, so daß sich schließlich ca. 71% der Substanz in den Mutterlaugen befanden; das ausgeschiedene Prod. zeigte unveränderten Methoxylgehalt u. lieferte bei der Behandlung mit einer ungenügenden Menge alkoh. KOH den obigen Äthylester in derselben Reinheit und Ausbeute. — Beim Erhitzen von Methylotannin im Kohlensäurestrom sublimiert von 280—300° Trimethyläthergallussäure in weißen Nadeln, F. 166—168°; der schwarze Rückstand gibt bis 350° noch minimale Mengen eines dunkelgelben, öligen, kresotartig riechenden Destillats ab. — Methylotanninpräparate, bei deren Darst. in einem gewissen Stadium w. Eg. verwendet worden war, zeigten bei konstanter Methoxylzahl auffallende Differenzen der spez. Drehung; die Drehung des Methylotannins steigt dann auch bei wiederholtem Kochen mit Eg. Ein Prod. vom $[\alpha]_D^{25} = +12,8^\circ$ zeigte nach 1-, 2- und 3maligem 6-stödn. Kochen mit Eg. $[\alpha]_D^{25} = +17,3^\circ$, bzw. $+21,2^\circ$ u. $+23,4^\circ$; der Grenzwert ließ sich nicht best., weil mit dem Ansteigen der Drehung auch eine fortschreitende Gelbfärbung der Lsg. in Bzl. verbunden ist. Durch 50%ig. Essigsäure im Rohr bei 130—140° wird Methylotannin vollkommen hydrolysiert, wobei wieder nur die Äthersäuren und eine stark reduzierende Substanz nachzuweisen sind. Die Geringfügigkeit der Substanzverluste bei den Verss. mit Eg. zeigt, daß die Änderung der Drehung nicht auf Rechnung einer in Lsg. gehenden Substanz zu setzen ist. Durch Verminderung der Anwendung von Eg. bei der Aufbereitung des Methylotannins wurden dann Präparate von relativ konstantem Drehungsvermögen erhalten: $[\alpha]_D^{21} = 9,8$, $[\alpha]_D^{18} = 10,5^\circ$, bzw. $10,7^\circ$. Die Grenzen für $[\alpha]_D$ sind vermutlich mit 9 u. 11° anzunehmen. (Monatshfte f. Chemie 33. 843—52. 16/8. [17/5.*] Wien, I. Chem. Lab. d. Univ.)

HÖHN.

Rud. Wegscheider und Noe L. Müller, *Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. XXVII. Abhandlung: Über die Nitrohemipinestersäuren.* Bei den Verss. über die Veresterung der Nitrohemipinsäure und die Nitrierung der Hemipinestersäuren (vgl. WEGSCHEIDER, v. RUSNOW, STRAUCH, Monatshefte f. Chemie 29. 541. 557; C. 1908. II. 1176. 1177) hatten sich 3 Stoffe von konstanten Eigenschaften ergeben (F. 147—149°, 115—117° u. 140 bis 142°), welche die Zus. von *Nitrohemipinmethylestersäuren* hatten und sich von derselben Nitrohemipinsäure ableiteten; da sich von der Nitrohemipinsäure nur zwei isomere Estersäuren ableiten lassen, wurde gefolgert, daß eine der 3 Estersäuren sich von einer tautomeren Form der Nitrohemipinsäure ableite. Die mikr. Unters. ergab indes, daß die Estersäure vom F. 115—117° nicht einheitlich ist und höchstwahrscheinlich ein eutektisches Gemisch der beiden Isomeren ist. Sie zeigt zwar beim Umkrystallisieren aus Bzl. u. konz. wss. Lsg. konstante Eigenschaften, doch läßt sich aus ihr beim Umkrystallisieren aus nicht zu konz. wss. Lsg. die Estersäure vom F. 140° abscheiden. Wenn auch wegen der leichten Verseifbarkeit der Estersäure vom F. 147° durch W. diese nicht aus der bei 115° schm. gewonnen werden konnte, so stehen doch die Beobachtungen mit der Annahme im Einklang, daß die Estersäure vom F. 115° das eutektische Gemisch der beiden anderen ist u. ungefähr zu $\frac{2}{3}$ aus der 2-(β -)Estersäure vom F. 140—142°, zu $\frac{1}{3}$ aus der 1-(α -)Estersäure vom F. 147—149° besteht. Die Estersäure vom F. 140° vermag vermutlich auch in einer labilen Form vom F. 128° aufzutreten. — Die beiden Estersäuren vom F. 147° und 140° krystallisieren aus W. ohne Krystallwasser.

An den Schlüssen, die l. c. aus den Veresterungsverhältnissen der Nitrohemipinsäure gezogen wurden, ändert sich durch die Erkenntnis, daß die S. vom F. 115° im Gemisch ist, nichts wesentliches. Die β -Estersäure bleibt das Hauptprod. bei der Veresterung der S. mit CH_3OH und Mineralsäuren; die bei der Einw. von CH_3J auf das Kaliumsalz allein entstehende α -Estersäure überwiegt nunmehr noch stärker bei der Einw. von CH_3OH auf das Anhydrid und auch entschieden bei der Verseifung des Neutralestere, wodurch völlige Übereinstimmung mit den von WEGSCHEIDER aufgestellten Regeln hergestellt wird. Auch bei der Einw. von CH_3OH allein auf die freie S. überwiegt nunmehr die α -Estersäure etwas, wodurch eine bessere Übereinstimmung mit dem Verh. der Hemipinsäure eintritt. Im ganzen tritt jetzt noch ausgeprägter als früher die Erscheinung zutage, daß infolge der durch die Nitrogruppen bewirkten Umkehrung der Stärke- und sterischen Verhältnisse der Carboxyle bei der gleichen Rk. aus Hemipinsäure und Nitrohemipinsäure die Estersäuren mit verschiedener Stellung des Methyls entstehen.

Die Leitfähigkeiten der Nitrohemipinsäure der 2 Methylestersäuren und ihrer eutektischen Mischung wurden in wss. Lsg. bei 25° best. Für *Nitrohemipinsäure* ergab sich $k = 0,01986$, für *Nitrohemipin-1-methylestersäure* (F. 147—149°) $K = 1,28$, für *Nitrohemipin-2-methylestersäure* (F. 140°) $K = 1,47$. Die Konstanten der 1-Estersäure steigen mit der Dauer der Auflsg. u. der Verd.; anscheinend wird die Estersäure schon bei Zimmertemp. durch W. langsam verseift. Die 2-Estersäure ist durch W. bei Zimmertemp. nicht merklich verseifbar. Die berechnete Affinitätskonstante ist bei der Nitrohemipinsäure u. der 2-Estersäure zu groß, bei der 1-Estersäure zu klein. (Monatshefte f. Chemie 33. 899—910. 16/8. [7/6.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Rud. Wegscheider, *Eine Fehlerquelle bei der Charakterisierung chemischer Individuen.* Ausgehend von den Krystallisationsverhältnissen der isomeren *Nitrohemipinmethylestersäuren* (vgl. vorstehendes Ref.), gelangt Vf. zu folgendem Schluß: Wenn 2 Isomere bei allen Temp. die Regel von CARNELLEY und THOMSEN über das konstante Löslichkeitsverhältnis genau befolgen, und wenn das Verhältnis der

Löslichkeiten gleich ist der Zus. des eutektischen Gemisches, so geben ihre Gemische beim Umkrystallisieren neben anderen Fraktionen, die bestenfalls den einen der beiden Stoffe rein liefern können, ein Gemisch von scharfem F., welches beim Umkrystallisieren höchstens mit Hilfe von Übersättigungserscheinungen oder mechanisch getrennt werden kann. (Ztschr. f. physik. Chem. 80. 509—12. 13/8. [29/6.] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

P. A. Kober und K. Sugiura, *Die Kupferkomplexe von Aminosäuren, Peptiden und Peptonen*. I. Mitteilung. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 10. 9; C. 1911. II. 1063.) Es wurde das Cu-Bindungsvermögen von 21 Aminosäuren, 26 Dipeptiden, 20 Tripeptiden, 4 Tetrapeptiden und 4 Peptonen in der Weise bestimmt, daß man abgewogene Mengen Substanz (ca. 0,1 g) in H₂O oder in 1/10-n. NH₃ löste, die Lsg. bei 0° auf frisch gefälltes überschüssiges Cu(OH)₂ einwirken ließ, das überschüssige Cu(OH)₂ abfiltrierte und den Cu-Gehalt des Filtrats jodometrisch ermittelte. War das resultierende Cu-Salz in W. unl., so daß es sich auf die angegebene Weise von dem überschüssigen Cu(OH)₂ nicht trennen ließ, so wurde der aus dem Cu-Salz u. Cu(OH)₂ bestehende Nd. mit 10—20%ig. KHCO₃-Lsg. behandelt, wodurch Cu(OH)₂ gelöst wurde, wogegen das Cu-Salz ungelöst blieb, und letzteres jodometrisch analysiert.

Die untersuchten einbasischen Aminosäuren sind die folgenden: *Glycin, Alanin, Aminobuttersäure, aktives Valin, Leucin, n-Aminocapronsäure, Isoleucin, aktives Prolin, Phenylalanin, Phenylglycin, Tyrosin, Tryptophan, Asparagin, Sarkosinchlorhydrat, Lysinpikrat, Arginindinitrat, Histidindichlorhydrat*. Sie verbinden sich alle mit je 1/2 Mol. Cu(OH)₂; ihre Cu-Salze entsprechen also durchweg der Formel CuA₂, wobei A 1 Mol. einbasischer Aminosäure bedeutet. — Die Cu-Salze des *Isooserins, Cystins*, der *Asparaginsäure* und der *Glutaminsäure* entsprechen der Formel CuA. — Die untersuchten Peptide sind die folgenden: *Glycylglycin, Glycylalanin, Glycyl-d-alanin, Glycylaminobuttersäure, Glycylvalin, Glycyl-d-valin, Glycylleucin, Glycyl-l-leucin, Glycylamino-n-capronsäure, Glycylasparagin, Glycylphenylglycin, Glycyl-d-phenylglycin, Glycyltyrosin, Glycyltryptophan, Alanylglycin, l-Alanylglycin, d-Alanyl-d-alanin, Aminobutyryllycylglycin, Valylglycylglycin, Leucylglycylglycin, Leucylleucin, l-Leucyl-d-leucin, d-Leucyl-l-leucin, d-Leucyl-d-leucin, Amino-n-caproyllycylglycin, Leucylasparagin; Glycylglycylglycylglycin, Glycylglycylalanin, Glycylglycylaminobuttersäure, Glycylglycylvalin, Glycylglycylleucin, Glycylglycyl-l-leucin, Glycyl-d-alanyl-d-alanin, Glycylleucylglycylglycin, Alanylglycylglycylglycin, d-Alanylglycylglycylglycin, Alanylleucylglycylglycin, Aminobutyryllycylglycylglycin, Valylglycylglycylglycin, Leucylglycylglycylglycin, l-Leucylglycylglycylglycin, l-Leucylglycyl-d-alanin, Leucylalanyllycylglycin, Leucylalanylalanin, l-Leucyl-d-alanyl-d-alanin, Amino-n-caproyl-glycylglycylglycin; Alanyldiglycylglycylglycin, Aminobutyryldiglycylglycylglycin, Leucyldiglycylglycylglycin, n-Aminocaproyldiglycylglycylglycin*. Alle diese Peptide, gleichgültig wieviel Aminosäuren sie enthielten, verbanden sich mit je 1 Mol. Cu(OH)₂; ihre Cu-Salze entsprechen der Formel CuPe. Es scheint demnach, daß man unter Zugrundelegung der Analyse des Cu-Salzes eines Polypeptids das Mol.-Gew. des letzteren berechnen kann; unter Verwertung dieser Tatsache ergab sich für *Rochesches Pepton* das Mol.-Gew. 186, für *Erepton* das Mol.-Gew. 406, für *Mercksches Pepton* das Mol.-Gew. 1765, für *Wittsches Pepton* das Mol.-Gew. 1985. — Die in der Literatur verzeichneten Angaben, daß das Cu-Salz des Leucylglycyls der Formel (CuPe)₂O und die Cu-Salze des *d-Alanyl-l-leucylisoleucins*, des *Glycyl-d-alanyl-l-leucylisoleucins* und des *Tri-glycylglycyls* der Formel CuPe₂ entsprechen, dürften unzutreffend sein. (Journ. of Biol. Chem. 13. 1—13. Oktbr. New York. ROOSEVELT Hospital.) HENLE.

R. Stoermer und P. Heymann, *Die Bestimmung der Konfiguration der stereoisomeren Zimtsäuren*. Bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht sind die un-

gesättigten SS. fast ausnahmslos in ihre labilen Formen umlagerbar (vgl. STOERMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 637; C. 1911. I. 1287). Dieses Verf. glückte auch bei der *o*-Nitrozimtsäure und führte zu der alle Kennzeichen einer Alloform tragenden neuen labilen *o*-Nitrosäure. Die beiden Stereoisomeren lassen sich durch Ferrisalz und Alkali leicht zu den entsprechenden *o*-Aminoverbb. reduzieren, von denen die bekannte *o*-Aminozimtsäure nur auf Umwegen, die neue Form dagegen schon beim Einleiten von CO₂ in die Lsg. ihres Ba-Salzes sofort in Carbostyryl übergeht und dadurch ihre Konfiguration, die *cis*-Stellung der reagierenden Gruppen, verrät. Carbostyryl bildet sich auch unmittelbar aus der gewöhnlichen *o*-Nitrozimtsäure bei deren Reduktion; jedoch liegt hier kein einfacher Vorgang vor, der die Konfiguration dieser S. beweisen könnte. — Bekanntlich liefert die gewöhnliche *o*-Aminozimtsäure beim Diazotieren und Verkochen der Lsg. recht glatt *o*-Cumarinsäure, die auch nicht mehr von selbst in das Anhydrid übergeht, sondern erst auf Umwegen in Cumarin verwandelt werden kann. Diazotiert man die neue *o*-Aminosäure vorsichtig und verkocht, so erhält man direkt reines Cumarin in reichlicher Menge.

Die Ersetzung der diazotierten Aminogruppen durch H begegnete erheblichen Schwierigkeiten. Alle üblichen Reduktionsmittel versagen. Nur bei der Einw. von unterphosphoriger S. auf die Diazoverbb. (MAI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 162) gelang der Ersatz, und zwar lieferte die BAEYERSche *o*-Aminosäure die gewöhnliche Zimtsäure vom F. 132°, die neue dagegen die *iso*-Zimtsäure vom F. 58°. Wenn auch die Ausbeuten zu wünschen übrig ließen, so wurde doch bei letzterer Rk. nur die Alloform, keine stabile Zimtsäure erhalten. Aus dem Befund folgt, daß die Zimtsäure die Konfiguration der nicht zur Ringbildung befähigten *o*-Cumarinsäure, die *allo*-Zimtsäure die der zugehörigen *cis*-Form, der Cumarinsäure, bezw.

der *cis*-*o*-Aminozimtsäure besitzt. — *allo*-*o*-Nitrozimtsäure, $\text{H}\cdot\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$; man löst

über das NH₄-Salz gereinigte *o*-Nitrozimtsäure in Uviolgläsern in Pyridin, füllt mit W. auf und belichtet 10 Tage an der SCHOTTSchen Quecksilberlampe; Umlagerung ca. 22%; derbe, gelblichweiße Krystalle aus h. Bzl. oder Chlf.; F. 143°; ll. in A.; wl. in k. Bzl. und Chlf.; ll. in h. Bzl. Löslichkeit in Bzl. von 18° 0,69%; die Verb. ist also 23 mal so l. wie die bekannte stabile S. Konz. H₂SO₄ löst beim Erwärmen dunkelblau. — Löst man die S. in w. Chlf., gibt eine Spur Brom hinzu und setzt die Lsg. dem Sonnenlicht aus, so scheiden sich nach wenigen Minuten die Nadeln der stabilen, bei 240° schm. S. aus.

Zur Reduktion löst man die *allo*-*o*-Nitrozimtsäure in stark verd. NH₃, erhitzt und trägt die Lsg. in eine stark alkal. reagierende, sd. h. Mischung von FeSO₄ und überschüssiger Barythydratlsg. ein, erhitzt wieder, filtriert und dampft ein; die Lsg. enthält das Ba-Salz der *cis*-*o*-Aminozimtsäure. Diese Lsg. versetzt man mit NaNO₂, trägt die gekühlte Lsg. im Verlauf einer Stunde in k., verd. H₂SO₄ ein und läßt eine Zeitlang unter Umrühren stehen; durch Verkochen entsteht Cumarin. Wird die eiskalte Diazolsg. mit Natriumhypophosphit und dann mit verd. H₂SO₄ im Überschuß versetzt und unter Vermeidung von Erwärmung stehen gelassen, so läßt sich neben geringen Mengen Carbostyryl *iso*-Zimtsäure isolieren, die durch ihr Anilinsalz (Krystalle aus h. Lg.; F. 82°) identifiziert wurde. — Gibt man zu einer in üblicher Weise hergestellten schwefelsauren Lsg. diazotierter *trans*-*o*-Aminozimtsäure überschüssiges Natriumhypophosphit und läßt ohne Kühlung über Nacht stehen, so krystallisiert Zimtsäure aus (F. 132° aus h. Lg.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3099—3104. 9/11. [17/10.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

N. Prileshajew, *Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Peroxyde*. 3. Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 609; C. 1911. II.

beide Analysen sprechen für ein fl. Gemisch der oben erhaltenen krystallinischen Verbindungen.

Linaloolmonoxyd (VI.), $C_{10}H_{18}O_2$, durch Oxydation von 50 g Linalool (V.) mit 6 g aktivem Sauerstoff in äth. Lsg. bei Zimmertemp; $Kp_{.753}$ 197—198°, $D.^{\circ}_0$ 0,9660, $D.^{16}_{16}$ 0,9520, $n_D^{16} = 1,45567$; farblose, bewegliche Fl. von terpenartigem Geruch; wl. in W. — Vers. zur D. von Hydraten verliefen nicht günstig, weil bei Zimmertemp. kein W. addiert wird; beim Erwärmen mit sehr verd. Salzsäure auf 150° erhält man ein Produkt vom $Kp_{.25}$ 120—122°, $D.^{\circ}_0$ 0,8706, $D.^{16}_{16}$ 0,8576, $n_D^{16} = 1,5038$; riecht nach Campher, oxydiert sich schnell an der Luft zu einer gummiartigen M., gibt ein *Semicarbazon*, F. 138,5°. — *Verb.* $C_{10}H_{17}O_2(COCH_3)$, aus Linaloolmonoxyd mit Essigsäureanhydrid bei 150°; $Kp_{.25}$ 118—119°, $D.^{\circ}_0$ 0,9901, $D.^{16}_{16}$ 0,9770, $n_D^{16} = 1,44972$; bewegliche Fl., riecht wie Bergamottöl. — *Linaloldioxyd* (VII.), $C_{10}H_{18}O_3$, aus 60 g Linalool mit 10 g aktivem Sauerstoff; $Kp_{.33}$ 131—133°, $D.^{\circ}_0$ 1,0552, $D.^{16}_{16}$ 1,0440, $n_D^{16} = 1,46170$, $[\alpha]_D = +5,3^{\circ}$; bewegliche Fl., riecht schwach terpenartig; ll. in W. — Mit W. entsteht eine *Verb.* (VIII.) (Glycerinoxyd), $C_{10}H_{17}O(OH)_3$, $Kp_{.28}$ 210—212°. — *Verb.* $C_{10}H_{17}(OH)(OCOCH_3)_4$, aus obigem Glycerinoxyd mit Essigsäureanhydrid; $Kp_{.20}$ 207—209°, $D.^{\circ}_0$ 1,1249, $D.^{16}_{16}$ 1,1114, $n_D^{16} = 1,4531$.

Oxyd des Linalylacetats (X.), $C_{10}H_{17}O_2 \cdot COCH_3$, durch Oxydation von 120 g Linalylacetat (IX.) mit 9 g aktivem Sauerstoff; $Kp_{.25}$ 138—139°, $D.^{\circ}_0$ 0,9879, $D.^{16}_{16}$ 0,9742, $n_D^{16.1} = 1,44847$, $[\alpha]_D = -2,58^{\circ}$; farblose, bewegliche Fl. von aromatischem Geruch; addiert energisch W. unter teilweiser Verseifung *Verb.* $C_{10}H_{17}(OH)_2(OCOCH_3)$, $Kp_{.20}$ 171—175°. — Nach vollständiger Verseifung dieses Esters entsteht die *Verb.* $C_{10}H_{17}(OH)_3$, $Kp_{.15}$ 177—180°, F. 54—55°.

Citralmonoxyd (XII.), $C_{10}H_{16}O_2$, durch Oxydation von 80 g Citral (XI.) mit 8 g aktivem Sauerstoff in Chloroformlg. bei 0°; $Kp_{.20}$ 144,5—145,5°, $D.^{16}_{16}$ 0,9679, $n_D^{16} = 1,47848$; farblose, an der Luft bald gelb werdende Fl. — *Verb.* (XIII.) $C_{10}H_{16}O(OH)_2$, aus obigem Monoxyd mit W.; $Kp_{.24}$ 141—142°; bewegliche Fl., ll. in W., $D.^{\circ}_0$ 1,0584, $D.^{16}_{16}$ 1,0335. — Bei der Oxydation obigen Glykols mit feuchtem Silberoxyd entsteht eine *Säure*, $C_9H_{14}(OH)COOH$, $Kp_{.10}$ 176—180°. — Beim Erhitzen des Glykols mit Essigsäureanhydrid entsteht die *Verb.* (XIV.) $C_{10}H_{16}O_2(COCH_3)_3$, $Kp_{.15}$ 205—207°, dickflüssige M. — Beim Vers. zur D. des Citraldioxyds (XV.) fand eine zersetzende Oxydation statt unter Abspaltung eines Kohlenstoffatoms. *Verb.* (XVI.) $C_9H_{16}O_2$, durch Oxydation von 70 g Citral mit 13 g aktivem Sauerstoff; $Kp_{.25}$ 114—115°, $D.^{\circ}_0$ 0,9724, $D.^{16}_{16}$ 0,9419, $n_D^{16} = 1,43728$; farblose, bewegliche Fl. von fruchtartigem Geruch; polymerisiert sich an der Luft; gibt mit W. leicht ein Hydrat: *Verb.* $C_9H_{16}O(OH)_2$, $Kp_{.25}$ 161—162°, $D.^{\circ}_0$ 1,0690, $D.^{16}_{16}$ 1,0573, $n_D^{16} = 1,4710$; dickflüssige M.; gibt bei der Oxydation mit feuchtem Silberoxyd eine S.

Bei der Oxydation von 40 g Benzylidenaceton mit 4,5 g aktivem Sauerstoff wurde kein ganz einheitliches Prod. erhalten. — *Oxyd des Benzylidenacetons* (XVII.) $C_{10}H_{10}O_2$, $Kp_{.11}$ 123—125°, $D.^{\circ}_0$ 1,0835, $D.^{16}_{16}$ 1,0694 (nicht rein); durch Einw. von verd. SS. zerfällt das Oxyd langsam in *Benzaldehyd* u. *Methylglyoxal* (?); nach der Oxydation des Oxyds mit feuchtem Silberoxyd wurden *Benzoessäure* und *Pyroweinsäure* nachgewiesen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 613—47. 16/5. Warschau. Organ.-Lab. d. Polytechnikums.)

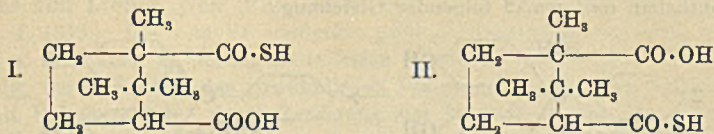
FRÖHLICH.

M. A. Facon, *Über das Drehungsvermögen des Camphers in Tetrachlorkohlenstofflösung.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 928—31. 20/10.—5/11. — C. 1912. I. 1378.)

DÜSTERBEHN.

M. M. Richter, *Über die Thiolcamphersäure.* Die von REISSERT und HOLLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3027; C. 1911. II. 1923) in Vorschlag gebrachte Methode, zwecks Darst. von Thioanhydriden das Säureanhydrid mit Schwefelnatrium

zusammenzureiben, führte bei Camphersäureanhydrid fast ausschließlich zu Camphersäure. Wendet man statt Na_2S Natriumdisulfid, Na_2S_2 (Na_2S , gelöst in W. und Schwefel), an und erwärmt mit Camphersäureanhydrid auf 70° , so erhält man nicht das Thioanhydrid, sondern die *Thiolcamphersäure* selbst, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (I. oder II.);



zähe Fl., welche fortwährend H_2S aushaucht und schwach lauchartig riecht; II. in kohlen-sauren Alkalien, A. und Chlf. Derartige geschwefelte Disäuren, welche eine CO_2H - und eine $\text{CO} \cdot \text{SH}$ -Gruppe enthalten, sind bisher in der Literatur nicht beschrieben gewesen. Es gelang bisher nicht, H_2O abzuspalten zum Thioanhydrid, $\text{C}_8\text{H}_4(\text{CO})_2\text{S}$, sondern es findet in jedem Fall, beim Erhitzen etc., Abspaltung von H_2S und Rückbildung von Camphersäureanhydrid statt; auch die Lsg. in Na_2CO_3 ergibt, wenn sie mit einer KJ-J-Lsg. oxydiert wird, Camphersäureanhydrid. Mit dem gleichen Mittel geht Thiophthalsäureanhydrid in Phthalsäureanhydrid über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3155—56. 9/11. [29/10.] Privatlab. Karlsruhe.) BLOCH.

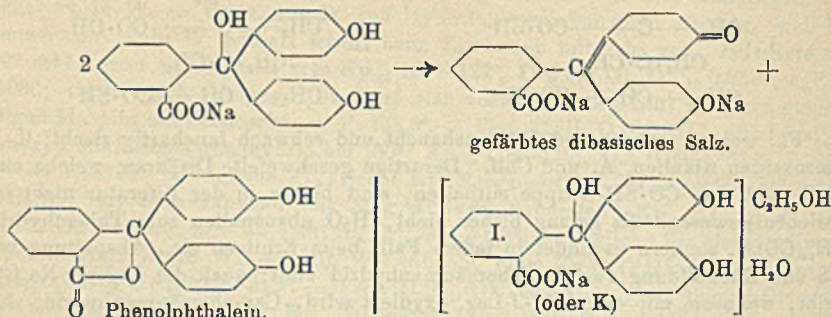
Ludwig Rosenstein, *Die Ionisationskonstante von Phenolphthalein und seine Wirkung auf Neutralsalze*. Es wurde in Lsgg. wechselnder Hydrogenionenkonzentration u. wechselnder Neutralsalz-konzentration der Anteil Phenolphthalein bestimmt, der aus der farblosen in die gefärbte Form umgewandelt worden ist. Als Neutralsalz kam NH_4Cl und KCl zur Anwendung. Der Wert der Ionisationskonstanten von Phenolphthalein, unter der Annahme berechnet, daß dieser Indicator eine einbasische S. ist, wächst mit der Alkalität der Lsg., selbst wenn der Betrag des Neutralsalzes konstant gehalten wird. Wenn die Hydrogenkonzentration von $10,9 \cdot 10^{-10}$ auf $1,10 \cdot 10^{-10}$ fällt, steigt die Konstante von $1,1 \cdot 10^{-10}$ auf $2,3 \cdot 10^{-10}$. Dieses Verhalten kann man auch erklären mit Betrachtung des Phenolphthaleins als zweibasische S. Man muß aber dann annehmen, daß die gefärbte Form des Indicators in bemerkbarer Menge nur hervorgebracht wird, wenn der zweite S.-Wasserstoff durch die Base ersetzt wird. Neutrale Salze haben auf den gefärbten Anteil des Indicators und dementsprechend auf die Ionisationskonstante großen Einfluß. Wenn die Salzkonzentration von 0,03- auf 0,40-n. wächst, verdoppelt sich der Wert der Konstanten. Unter der Annahme, daß Phenolphthalein eine einbasische S. ist, kann die Veränderung der Konstanten K_1 mit der Gesamtsalzkonzentration C_S in Übereinstimmung mit dem Ausdruck für die Abweichungen, welche starke Elektrolyte zeigen, durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$K_1 = 0,77 \cdot 10^{-10} [1 + 2,8 \cdot (C_S \gamma)^{0,5}].$$

(Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1117—28. Sept. [Juni.] Boston. Mass. Research Lab. of Physical Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology.) LEIMBACH.

P. A. Kober, J. Theodore Marshall und E. N. Rosenfeld, *Phenolphthalein und seine farblosen Salze*. Teil III. *Herstellung monobasischer Phenolphthalate*. (Teil II.; Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1779; C. 1912. I. 247.) Aus den früheren Arbeiten resultiert die Annahme, daß die Hydratation des Phenolphthaleins schon mit den geringsten Alkalimengen beginnt. THIELE ist zu der gleichen Ansicht gekommen. Aus dem Massenwirkungsgesetz kann man folgern, daß im gewöhnlichen Phenolphthalein primär das chinoide, zweibasische Salz und sekundär die Carbinolform gebildet wird. Vff. haben im Verlaufe ihrer Unterss. monobasische Phenolphthalate her-

gestellt, dieselben stellen schöne, krystallinische Prodd. dar, die wahrscheinlich dem monoklinen oder triklinen System angehören. Die Salze sind farblos u. lösen sich leicht in k. W. Beim Stehen der wss. Lsg. tritt nach einiger Zeit Färbung ein, infolge B. des gefärbten dibasischen Salzes gleichzeitig tritt Ausfällung von Phenolphthalein ein, gemäß folgender Gleichung:



Die Herst. des dreibasischen Natriumphthalats geschieht folgendermaßen: 150 g Phenolphthalein werden $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit 75 cem h. W. versetzt. Die Paste wird mit einer h. Lsg. von 200 g reinem NaOH in 160 cem W. übergossen. Im Vakuum wird das überschüssige W. abdestilliert. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in Portionen von je 10 g, mittels eines BÜCHNERSchen Trichters abgesaugt und dann ausgewaschen wie folgt: 1. mit absol. A. (—5 bis —10°); 2. absol. A. 2 Teile + absol. Ä. 1 Teil (—5 bis —10°); 3. absol. A. 1 Teil + absol. Ä. 1 Teil (—5 bis —10°); 4. absol. A. 1 Teil + absol. Ä. 2 Teile (—5 bis —10°); 5. absol. Ä. Bei der Herst. der monobasischen Phenolphthalate muß etwas S. verwendet werden, um die beiden Na-Atome der Phenolgruppen zu neutralisieren, doch darf das Na-Atom der Carboxylgruppe nicht angegriffen werden, es kann daher nur CO₂ oder Essigsäure Verwendung finden. Vff. haben CO₂ verwendet, da Na₂CO₃ in absol. A., Ä. und Aceton völlig unl. ist. Eine andere Methode zur Herst. der monobasischen Phenolphthalate besteht darin, daß man das dreibasische Salz in absol. A. löst, oder aber in Aceton. Für das Na-Salz kann Aceton mit Erfolg verwendet werden. Dagegen ist die Verwendung von A. für das K-Salz von Vorteil. Das K-Salz wird folgendermaßen hergestellt: 25 g Trikaliumphenolphthalat werden in 400 g absol. A. gelöst u. mit 10—15 g wasserfreiem Natriumsulfat versetzt, zur Entfernung des Krystallwassers des dreibasischen Salzes. Nachdem CO₂ 2 Stdn. durch das Gemisch geleitet ist, wird filtriert, im Vakuum konzentriert und mit absol. Ä. ausgefällt. Der krystallinische Nd. wird mit Ä. gewaschen, und mit trockener Luft getrocknet.

Die Analyse der Salze wird wie folgt ausgeführt: ca. $\frac{1}{2}$ g Substanz wird in einem Becherglase in 20—25 cem W. gelöst und bis zur völligen Entfernung der Färbung mit HCl versetzt. Es wird jetzt zur Trockne eingengt und das Gesamtgewicht des Phenolphthaleins und des Alkalichlorids bestimmt. Der Chlorgehalt wird nach VOLHARD oder gravimetrisch bestimmt. Die Menge des Phenolphthaleins wird durch Subtrahieren des Alkalichlorids von dem Gesamtgewicht ermittelt. Der Alkoholgehalt wird durch Destillation und Best. des spez. Gew. des Destillats ermittelt. Für das K- und Na-Salz gilt Formel I.

Die monobasischen Salze, durch Behandlung mit A. gewonnen, krystallisieren in langen, klaren, farblosen Prismen mit abgestumpften Enden. Die Krystalle lösen sich leicht in W., sind wl. in A. u. bilden farblose Lsgg. Bei Zimmertemp. hydrolysieren die Salze leicht unter Färbung u. Ausscheidung von Phenolphthalein.

Mit Aceton erhält man ebenfalls das monobasische Salz, welches mit 1 Mol. Aceton und 2 Mol. H_2O krystallisiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **34**. 1424—33. Oktober. [6/5.] New York. City. HARRIMAN Research Lab. [ROOSEVELT Hospital.]) STEINHORST.

Hans von Liebig, *Über Fluorescein*. (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **85**. 97; C. 1912. I. 1313.) Die vom Vf. entdeckte gelbe β -Fluoresceinform wird in ätherhaltigen u. nun auch in lösungsmittelfreien Krystallen auf dreierlei neue Weisen dargestellt, durch Kochen des gewöhnlichen Fluoresceins mit alkoh. Kalilauge oder mit alkoh. Salzsäure oder durch Zerlegung der Monoalkalisalze des Fluoresceins mit W. Durch die letzte Methode wurde auch ein krystallisiertes *Fluoresceinhydrat* erhalten. Von den Monoalkalisalzen des Fluoresceins ist das braunviolette alkoholfreie Mononatriumsalz weder in W., noch in A. l. und wird von k. verd. SS. nicht angegriffen, während die alkoholhaltigen gelben Monoalkalisalze durch k. W. zerlegt werden. Das braunviolette Salz gibt primär ein rotes schwefelsaures Salz, die gelben Salze geben sofort gelbe Oxoniumsalze. Die Alkalisalze der Monocarboxylester des Fluoresceins werden durch CO_2 nur teilweise zerlegt, die aller anderen Ester u. Äther völlig. Das von v. BAEYER erhaltene braune Kondensationsprod. des 2,4-Dioxytriphenylcarbinols (LIEBIGS Ann. **372**. 89; C. 1910. I. 1523) ist wahrscheinlich identisch mit dem vom Vf. erhaltenen *braunen Tritanonäther* oder *Anhydrotetradioxytritanoläther* (Journ. f. prakt. Ch. [2] **74**. 383; C. 1907. I. 893), der dort irrthümlich als *Anhydroacetoxytetradioxytritanolondiäther* beschrieben ist.

Über 3,3'- oder 4,5-Dinitrofluorescein. Die Erscheinungen beim Verdünnen oder Stehenlassen einer Lsg. des blauen 4,5-Dinitrofluoresceintetraliumsalzes werden erklärt durch die Annahme, die Tetrasalzlsgg. mit offener Sauerstoffbrücke seien blau; sie gehen beim Stehen über in Disalze mit offener, alkalifreier Brücke von roter Farbe und weiter in Salze mit geschlossener Brücke von gelber Farbe. Dinitrofluorescein in Salzform oder in freier Form gibt bei aufgespaltener Sauerstoffbrücke mit Soda oder Ammoniak blaue, bei geschlossener rote bis gelbe, mit starker Schwefelsäure violette, bezw. gelbe Lsgg. Eine o-chinoide Konstitution der blauen Salze hält Vf. für unwahrscheinlich. Das bis jetzt noch unbekannte 2,7-Dinitrofluorescein liefert nur gelbe und rote Alkalisalze. Bei allen Rkk. des Pyronbrückensauerstoffs handle es sich um Spannungsverhältnisse im Pyronring, die viel weniger von der Art der Substituenten als von deren Stellung abhängen.

Fluoresceinäther. Zu sämtlichen auf andere Weise dargestellten Äthern u. Estern des Fluoresceins gibt die Alkylierung mit Alkylsulfat Paralleläther. Die neuen Paralleläther zu den bekannten farblosen Dialkyläthern unterscheiden sich von diesen durch einen um 57, bezw. 53° höheren F., durch Nichtreduzierbarkeit und durch ihr Unvermögen zur Oxoniumsalzbildung. Ein neuer, mit Dimethylsulfat, aber auch mit alkoh. HCl erhaltener Monocarbylester schm. 30° höher als der schon bekannte, gleicht ihm aber in seinen übrigen Eigenschaften. Bei der Methylierung mit Methyljodid und KOH wird nicht nur der von O. FISCHER und HEPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 397; C. **95**. I. 777) beschriebene chinoide Monomethyläther vom F. 262° (nach Vf. 265°), sondern noch ein zweiter chinoider Monomethyläther vom F. 273° erhalten. Die Methylierung mit Dimethylsulfat liefert einen dritten chinoiden Monomethyläther vom F. 266°, der in Krystallform, Färbung u. a. von den vorher genannten beiden abweicht. Alle drei Monoäther unterscheiden sich hinsichtlich der Metallsalzbildung. Ein vierter lactoider Monomethyläther vom F. 257° gibt bei der Reduktion einen von den Reduktionsprodd. der chinoiden Äther verschiedenen Körper. Endlich erhielt Vf. noch einen Methyläther, der auf 4 Mol. Fluorescein nur ein Methyl enthält.

Alle Fluoresceinäther mit freiem Carboxyl krystallisieren schwierig aus A., leicht aus Bzl. mit erst über 100° entweichendem Krystallbenzol. Alle Äther und

Ester mit festgelegtem Carboxyl krystallisieren aus Bzl. ohne Bzl. oder mit unter 100° entweichendem Bzl. und lassen sich leicht aus A. krystallisieren. Das Reduktionsprod. der farbigen Dimethylverb. des Fluoresceins vom F. 208° liefert bei der Oxydation nicht mehr das Ausgangsprod. zurück, sondern einen neuen, von den Fluoresceinen abweichenden Farbstoff. Trimethylfluorescein liefert bei der Oxydation das farblose Dimethylfluorescein vom F. 197° . Letzteres entsteht auch in kleinen Mengen beim Erhitzen des Chlorids des Dimethylfluoresceins vom F. 208° , was mit den bis jetzt angenommenen Formeln beider Äther nicht in Einklang zu bringen ist. Vf. führt die verschiedenen Erscheinungen auf seine frühere Hypothese zurück, nach der das gewöhnliche rote Fluorescein polymolekular ist.

Experimenteller Teil. *Fluorescein*. Rotgelbes Mononatriumsalz. $(C_{20}H_{11}O_5Na, CH_3OH)_2 + H_2O$. Aus methylalkoh. Natronlauge. Rötlichgelbe Blättchen. Bläht sich beim Erhitzen auf. — Rotgelbes Monokaliumsalz. $C_{20}H_{11}O_5K, Cu_2OH$. Analog erhalten. Rötlichgelbe Blättchen. — Braunrotes Mononatriumsalz. $C_{20}H_{11}O_5Na$. Aus dem Dinatriumsalz bei $220-240^\circ$. Violettgänzende, rötlichbraune Blättchen. — δ -*Fluorescein*, $(C_{20}H_{11}O_5)_4 + C_2H_5OH$. Aus dem Dinatriumsalz bei $220-240^\circ$. — *Fluoresceinsulfat*, $(C_{20}H_{11}O_5)_2H_2SO_4$. Aus dem braunroten oder gelben Mononatriumsalz beim Erwärmen mit $20-25\%$ ig. H_2SO_4 . Braunrote, bezw. gelbe Blättchen. — *Fluoresceinhydrat*, $(C_{20}H_{11}O_5)_2 + H_2O$. Aus dem Mononatriumsalz beim Kochen mit W. Hell- bis violettrote Nadelchen, swl. in k., ll. in h. A. mit reingelber Farbe. Rötlichgelb bis hellrot l. in Alkali. — β -*Fluorescein*, $C_{20}H_{11}O_5 (+ C_2H_5OC_2H_5)$. Aus den gelben Monoalkalisalzen beim Schütteln mit W. und Ä. Hexagonale oder sargdeckelartige gelbe Platten mit Ä. aus Ä. Geht mit k. A. in rotes Fluorescein über, das beim Lösen in Lauge, Ansäuern u. Ausäthern wieder gelbe Krystalle liefert. Gelbe Blättchen ohne Krystalllösungsmittel mit Essigester. Wird bei $280-290^\circ$ rot. F. 347° .

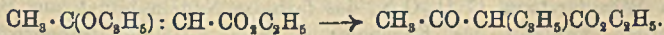
4,5-Dinitrofluorescein. Tetrakaliumsalz. $C_{20}H_8O_5(NO_2)_2K_4, H_2O, C_2H_5OH$. Aus alkoh. Kalilauge. Blauviolette Nadeln. Reinblau in W. l. — *4,5-Dinitrofluoresceinhydrat*, $C_{20}H_{10}O_5(NO_2)_2, H_2O$. Aus dem Tetrakaliumsalz beim Ansäuern. Rote Prismen aus A. F. $211-212^\circ$. — *4,5-Dinitrofluorescein*. Diammoniumsalz. $C_{20}H_8O_5(NO_2)_2(NH_3)_2 + H_2O + C_2H_5OH$. Aus methylalkoh. Ammoniak. Dunkelrote Prismen. F. gegen 234° unter Schäumen. — Dikaliumsalz. $C_{20}H_8O_5(NO_2)_2K_2$. Schwarzrote, grünlichglänzende M. Rote Kryställchen mit je 1 Mol. H_2O und C_2H_5OH aus alkoh. Kalilauge. — *Reverdinsche Verb.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 333; C. 97. I. 549.) Ammoniumsalz. $[C_{20}H_{10}O_4(NH)(NO_2)_2]_2(NH_3)_3 + 6H_2O$. Aus 4,5-Dinitrofluorescein und wss. NH_3 . Rote Nadeln. — *2,7-Dinitrofluorescein*, $C_{20}H_{10}O_5(NO_2)_2$. Das Nitrat entsteht aus Fluorescein und warmer $30-35\%$ iger HNO_3 und wird mit W. gekocht. Hellrotes, krystallinisches Pulver aus A. F. 173 bis 174° . — Nitrat. $C_{20}H_{10}O_5(NO_2)_2, HNO_3, H_2O$. Gelbe Nadeln.

Fluoresceindiäthyläther vom F. 234° , $C_{24}H_{20}O_5$. Aus dem Dinatriumsalz mit Diäthylsulfat. Farblose Nadelchen oder Prismen aus sd. A. oder Bzl. Unl. in Alkalien und W. — *Monomethyläther* vom F. 272° , $C_{21}H_{14}O_5$. Aus alkal. Fluoresceinlg. mit Jodmethyl. Gelblichweiße Krystalle aus Aceton. — *Tetramolekularer Methyläther* vom F. $330-333^\circ$, $(C_{20}H_{11}O_5)_3(C_{21}H_{14}O_5)$. Neben vorstehendem Äther. Rotes oder bräunlichgelbes Pulver aus $\frac{1}{3}$ A. + $\frac{2}{3}$ Bzl., oder klare Krystalle mit 4 Mol. C_2H_5OH . F. aller drei Formen $330-333^\circ$. — *Methylactonäther* vom F. 256 bis 257° , $C_{21}H_{14}O_5$. Aus dem Dimethylester vom F. 208° durch Verseifung. Farblose, fedrige Krystalle aus Essigester. — *Monomethylester* vom F. 282° , $C_{21}H_{14}O_5$. Aus Fluoresceindinatriumsalz mit Dimethylsulfat. Violettgänzende, dunkelrote Prismen mit aufgesetzten Pyramiden oder rhombische oder hexagonale Blättchen, swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ll. in Alkalien. — *Hydrat des Monomethylesters* vom F. 282° , $C_{21}H_{14}O_5 + H_2O$. Gelbe Nadeln aus Essigester. —

Monomethyläther vom F. 266°, $C_{21}H_{14}O_5$. Entsteht neben dem vorhergehenden Ester. Gelbe Nadeln aus sd A. Neben diesen Verb. entsteht bei derselben Rk. auch der vorher beschriebene *tetramolekulare Methyläther vom F. 330—333°*. Der *Monomethylester vom F. 282°* entsteht auch aus Fluorescein mit methylalkoh. Salzsäure. Hydrochlorid des *Monomethylesters vom F. 282°*, $C_{21}H_{14}O_5$, HCl. Orangegelbe Nadeln. Zers. sich gegen 260°. Hydrochlorid des *Monomethyläthers vom F. 272°*, $(C_{21}H_{14}O_5)_3$, $4H_2O$, $2HCl$. Bräunlichgelbe Nadeln. Schäumt gegen 190 u. 230°. F. gegen 250°. Natriumsalz des *Monomethylactonäthers*, $C_{21}H_{18}O_2Na$. Dunkel-schwarzrote M. — Na-Salz des *Monomethyläthers vom F. 266°*, $C_{21}H_{18}O_2Na$. Dunkel-schwarzrote M. — Na-Salz des *Monomethyläthers vom F. 265°*, $C_{42}H_{25}O_{10}Na_3 + 4H_2O$. Schwarzrote M. oder gelbes Blättchenpulver. — Na-Salz des *Monomethyläthers vom F. 272°*, $C_{21}H_{18}O_2Na_3 + H_2O$. Schwarzrote M. — *Fluorescintrimethyläther*, $C_{23}H_{20}O_6$. Aus alkal. Fluoresceinlg. mit Dimethylsulfat. Farblose, kleine Prismen oder Blättchen. F. 136°. Unl. in wss. Alkalien oder SS. — *Fluorescinmonomethyläther*, $C_{21}H_{18}O_6 + C_6H_6$. Entsteht neben vorstehendem Trimethyläther. Benzolhaltige Krystalle aus Bzl. Verb. $C_{21}H_{16}O_5$. Aus dem Monomethylactonäther des Fluoresceins vom F. 257° durch Reduktion mit Zinkstaub und Eg. Kleine Krystalle aus Bzl. Nadeln aus A. F. 205—206°. Bleibt bei 120° weiß. Verb. $C_{21}H_{16}O_5$. Aus dem Monomethyläther vom F. 266° durch Reduktion. Krystalle aus Bzl., die bei 120—125° unter Gelbfärbung das Bzl. verlieren. Verb. $C_{21}H_{16}O_5 + 2C_6H_6$. Aus dem Monomethyläther vom F. 265° durch Reduktion. Krystalle aus Bzl. F. (nach dem Trocknen bei 100°) 132—133°, (nach dem Trocknen bei 140°) 169—170°. Verb. $C_{21}H_{16}O_5$. Aus dem Monomethyläther vom F. 272° durch Reduktion. Krystalle aus Bzl. F. (nach dem Trocknen bei 140°) 173—174°. Verb. $C_{21}H_{16}O_5 (+ C_2H_5OH)$. Aus dem Monomethylester vom F. 282° durch Reduktion. Krystalle aus Bzl. Schm. bei 83—84°, schäumt gegen 110°, erstarrt wieder u. schm. dann bei 190—191°. Kleine Nadeln aus A. Schäumt über 110°. F. 190—191°. Verb. $(C_{20}H_{14}O_5)_3$, $C_{21}H_{16}O_5$, $H_2O (+ 8C_6H_6)$. Aus dem tetramolekularen Methyläther vom F. 330—333° durch Reduktion. Krystalle aus Bzl. Verliert bei 100° das Bzl. und verwittert allmählich schon in der Kälte. Sintert (benzolfrei) über 220°. F. 237—238°. Verb. $C_{21}H_{18}O_5$. Aus dem Dimethyläther vom F. 197° durch Reduktion. Nadeldrusen aus A. F. 204°. Gibt ein in Lauge wl., in W. ll. Na-Salz. Verb. $C_{22}H_{18}O_5$. Aus dem Dimethyläther vom F. 208° durch Reduktion. Krystalle aus Ä., Bzl. oder A. F. 165°, l. in Alkali erst nach längerem Stehen. Der vorher beschriebene *Fluorescintrimethyläther* liefert bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd den *Fluoresceindimethyläther vom F. 197—198°*. Die vorher beschriebene Verb. $C_{22}H_{18}O_5$, die aus dem Dimethyläther vom F. 208° durch Reduktion entstanden war, liefert bei der Oxydation mit H_2O_2 folgende beiden Verb. Verb. $C_{21}H_{18}O_7$, wl. in Bzl. Hellrote Flocken. Verb. $C_{44}H_{30}O_{13}$, ll. in k. Bzl. Beide Verb. geben mit Alkalien dunkelbraune Salze und Lsgg. Beide zers. sich gegen 200°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 472—516. 12/10. [28/9.] Gießen. Lab. d. Univ.)

POSNER.

L. Claisen, *Über Umlagerung von Phenolallylthern in C-Allylphenole*. Zwischen O-Alkylderivaten und O-Allylderivaten des Acetessigesters besteht ein bemerkenswerter Unterschied. Während die ersteren so gut wie keine Neigung zeigen, sich in die isomeren C-Derivate umzulagern, tritt diese Neigung bei den O-Allylderivaten in stärkstem Maße hervor. O-Allylacetessigester wird beim Dest. über etwas NH_4Cl fast vollständig in C-Allylacetessigester verwandelt:

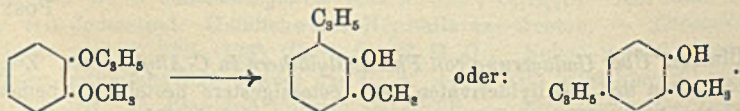


Unter denselben Bedingungen liefert O-Allylacetylaceton, $CH_3 \cdot C(OC_2H_5) : CH$.

CO·CH₃, C-Allylacetylaceton, CH₃·CO·CH(C₃H₅)CO·CH₃. — Während beim Oxy-methylenampher der O-Methyläther (I.) selbst unter gewöhnlichem Druck unzers. destillierbar ist, tritt beim O-Allyläther unterhalb des Kp. ein leichtes, spontanes Aufkochen ein, während dessen C-Derivat gebildet wird (II. → III.). — Umlagerungen ähnlicher Art waren auch bei den Phenolallylthern vorzusehen. SICCHILONE (Gazz. chim. ital. 12. 449) stellte aus Salicylsäuremethylester das Allylderivat dar, reinigte es durch Dest. und erhielt dann beim Verseifen eine S., die er als Allyläthersalicylsäure, C₆H₄(OC₃H₅)COOH, ansprach. Auffallend war, daß diese S. mit FeCl₃ eine intensive Violettfärbung gab. Voraussichtlich war auch hier eine Umlagerung eingetreten. Um Klarheit zu schaffen, hat Vf. vom Guajacol und β-Naphthol, sowie vom Salicylsäureäthylester die Allyläther dargestellt und auf ihr Verhalten in der Hitze geprüft und festgestellt, daß in allen drei Fällen die Umlagerung eintritt.

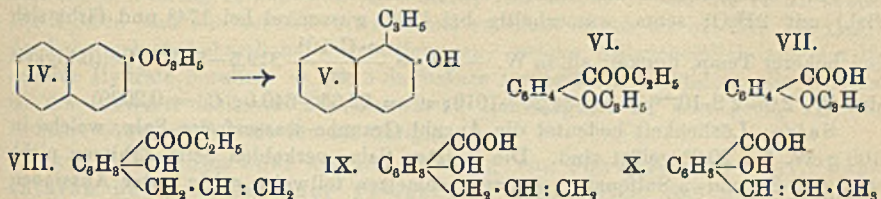
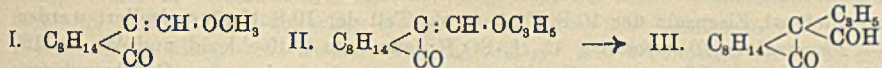
β-Naphtholallyläther, C₁₀H₇-2-(OC₃H₅), aus β-Naphtholkalium in Aceton durch Allylbromid; farbloses, schwach süßlich riechendes Öl; unl. in NaOH; wird durch FeCl₃ nicht gefärbt. Bei der Vakuumdest. (12 mm) steigt der Kp. von 165–180°; die Isomerisierung läuft allerdings nicht bis zu Ende, denn von dem Destillat löst KOH nur etwa die Hälfte; FeCl₃ färbt grün. Eine vollständige Umwandlung in 1-Allyl-2-naphthol, C₁₀H₆(C₃H₅)(OH), erzielt man durch längeres Erhitzen des Naphtholallyläthers im Ölbad auf 210°; schwach gelbliches Öl, das zu einer grobkristallinischen M. erstarrt; farblose Prismen aus w. Bzn.; F. 55°; Kp.₁₂ 177–178°. Wird durch FeCl₃ grün; das Rohprodukt bräunt sich leicht an der Luft. — Benzoat, C₃H₅·C₁₀H₆·O·CO·C₆H₅, nach SCHOTTEN-BAUMANN; farblose Krystalle aus Methylalkohol; F. 65°. — Als Ort, an den das Allyl wandert, kann man mit hoher Wahrscheinlichkeit die α-Stellung annehmen; die Umlagerung wird demnach durch IV. → V. ausgedrückt. — 1-Allyl-2-naphtholallyläther, C₁₀H₆(C₃H₅)(OC₃H₅), durch Behandeln des K-Salzes des 1-Allyl-2-naphthols mit Allylbromid; fast farbloses Öl von schwachem Geruch und dem konstanten Kp.₁₃ 178°. Eine nochmalige Verschiebung des Allyls vom O an den C tritt hier nicht ein; auch nach längerem Erhitzen bleibt der Kp. konstant; das Prod. ist unl. in KOH.

Guajacolallyläther, C₆H₄(OCH₃)(OC₃H₅), aus Guajacolkalium und Allylbromid; farblose Fl. von schwachem, wenig charakteristischem Geruch. Kann wegen seines verhältnismäßig niedrigen Kp. im Vakuum unverändert destilliert werden; Kp.₁₄ 116°; D.¹⁵ 1,058. — Erhitzt man die Verb. langsam im Ölbad, so tritt um 230° lebhaftes Aufsieden ein, das auch nach Entfernung der Heizquelle noch einige Minuten anhält. Destilliert man nunmehr über (245–255°) so erhält man ein Öl von starkem Nelkengeruch, das von NaOH restlos gelöst wird. Dieses C-Allylguajacol, C₆H₃(C₃H₅)(OH)(OCH₃), zeigt Kp.₁₅ 122°; durch die Isomerisierung ist die D. beträchtlich erhöht worden von D.¹⁶ 1,058 auf D.¹⁵ 1,071. — Na-Salz, farblose Nadelchen. Als Ort, an dem das Allyl gewandert ist, kann nur p- oder o-Stellung zum Hydroxyl in Frage kommen:



Im letzteren Falle würde Eugenol, im ersteren ein o-Eugenol vorliegen. Nun sind die Eigenschaften des Körpers denen des Eugenols sehr ähnlich, doch sind auch Unterschiede vorhanden. Durch Erwärmen mit Phenylisocyanat liefert der Körper ein Phenylurethan, C₁₇H₁₇O₃N, das farblose Nadeln bildet (aus Bzn. durch Bzl.); F. 101°. Urethan des Eugenols: F. 95,5°. — p-Nitrobenzoat, kurze, flache Prismen aus Bzn. und verd. Essigsäure; F. 97°. — p-Nitrobenzoat des

Eugenols, lange, schwach gelbe Nadeln aus Essigsäure; F. 81°. Das Gemisch beider Produkte gibt eine F.-Depression.



Häufig lagert der Allylrest, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ —, sich in den Propenylrest, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}$ —, um. Daher ist noch nachzuweisen, daß die aus den Phenolallyläthern gewonnenen Umlagerungsprodukte echte Allyl- und keine Propenyllderivate sind. SCICHLONE (s. o.) erhielt aus dem O-Allylderivat des Salicylsäuremethylesters durch Verseifen eine S. vom F. 113°, die er für *Allyläthersalicylsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, hielt. Vf. verfolgt eingehend die einzelnen Operationen, welche SCICHLONE vornahm, und weist nach, daß die fragliche Säure ein Gemisch von C-Allyl- und C-Propenylsalicylsäure ist. Um zu reinen Verb. zu gelangen, muß man folgendermaßen arbeiten: *O-Allylsalicylsäureester* (VI.), aus dem K-Salz des Salicylsäureesters; farbloses Öl; gibt mit FeCl_3 keine Violettfärbung; läßt sich im Vakuum ohne Veränderung destillieren; Kp.₁₃ 153°. — *O-Allylsalicylsäure* (VII.), durch kurzes Kochen des Esters mit 30%ig., methylalkohol. Kali; farblose, kleine Blättchen aus Bzn.; F. 65°; gibt mit FeCl_3 keine Färbung, wohl aber, wenn die S. vorher kurz aufgekocht wurde. — *C-Allylsalicylsäureester* (VIII.), durch 1-stündiges Erhitzen des O-Allylesters auf 230° und Destillieren bei gewöhnlichem Druck; Kp. 270—278°; Kp.₁₂ 142°; l. in NaOH; wird in A. durch FeCl_3 tief blauviolett gefärbt. — *C-Allylsalicylsäure* (IX.), durch kurzes Kochen des Esters mit 30%ig., methylalkoh. KOH; farblose Nadelchen aus verd. Methylalkohol oder wss. Essigsäure; F. 96°. Gibt mit FeCl_3 in W. oder A. Violettfärbung auch bei stärkster Verdünnung. — *Propenylsalicylsäure* (X.), aus der vorigen S. und pulverisiertem KOH durch 1-stünd. Erhitzen unter Umrühren auf 170°; farblose, lange Nadeln aus h. verd. Methylalkohol; F. 158° ohne Zers. Gibt in W. mit FeCl_3 rein indigoblaue Färbung. Ausbeute fast quantitativ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3157—66. 9/11. [26/10.]) Jost.

K. Dziewoński und G. Bapalski, *Über die photochemische Umwandlung des Acenaphthylens*. I. Teil. *Synthese des Heptacyclens (Dinaphthylencyclobutans)*. (Anzeiger Akad. Wiss. Kr. 1912. Reihe A. 714—20. — C. 1912. II. 1456.) Jost.

Håkan Sandqvist, *Über Phenanthren-10-sulfosäure und einige ihrer Derivate*. (Vgl. LIEBIGS Ann. 379. 79; C. 1911. I. 986.) Wird 10-Bromphenanthren mit 1,2 Tln. kryst. Natriumsulfid und 6,4 Tln. W. 9 Std. bei 330—340° erhitzt, so werden 60% in 10-Phenanthren-sulfosäure übergeführt. Die Rk. bestätigt den gewissermaßen aliphatischen Charakter der „Brücke“ des Phenanthrenmoleküls (J. KUNZ, Diss. Zürich 1902, S. 17). Geeigneter zur Darst. der S. erweist sich die *Sulfonierung von fein verteiltem Phenanthren* bei gewöhnlicher Temp. mit möglichst wenig in mehreren Portionen zugegebener Schwefelsäure. Wird das Sulfonierungsgemisch in wenig W. gelöst, so tritt Entmischung ein, wobei ein großer Teil der überschüssigen Schwefelsäure im Scheidetrichter entfernt werden kann. Bei der Behandlung mit Bariumcarbonat geht mit der Schwefelsäure auch die Phenanthren-

2-Sulfosäure fast vollständig weg; aus dem Gemisch der verbleibenden 10- und 3-Sulfosäure kann durch Versetzen der sauren Lsg. mit Eisenpulver über das ziemlich wl. Eisensalz der 10-Sulfosäure ein Teil der 10-Sulfosäure isoliert werden. — *Phenanthren-10-sulfosäure*, $C_{14}H_9 \cdot SO_3H$; aus dem Sulfochlorid und W. bei 130 bis 140°; spitze Blätter und Nadeln von saurem, adstringierendem Geschmack (aus Bzl.) mit $2H_2O$; schm. wasserhaltig bei 134°, wasserfrei bei 174° und färbt sich

bei höherer Temp. dunkel; sl. in W. — $A = \frac{v \cdot C \cdot 10^3}{w}$ 319,5—334,7 (Leitfähigkeit des W. $2,0-2,2 \cdot 10^{-6}$) ($v = 34,25-1019$; $w = 22,65-640,0$; $C = 0,2099$).

Salze: Löslichkeit bedeutet die Anzahl Gramme wasserfreies Salz, welche in 100 g W. bei 20,0° gelöst sind. Die meisten Salze verkohlen beim Erhitzen nicht wie die 2- und 3-Sulfonate, sondern schmelzen teilweise ruhig unter Ausstoßen von wenig Rauch, bevor sie ohne beträchtlicheres Aufschwellen verbrennen. — $K \cdot C_{14}H_9O_3S + H_2O$; scharfeckige Blätter; Löslichkeit 0,84. — $NH_4 \cdot C_{14}H_9O_3S + 1\frac{1}{2}H_2O$; Nadeln und rechteckige, der Länge nach gestreifte Blätter; Löslichkeit 4,41; wird beim Erhitzen teils in 2-Ammoniumsulfonat umgelagert, teils in Phenanthren und disulfosaures Salz übergeführt. — $Na \cdot C_{14}H_9O_3S + 2H_2O$; unregelmäßige Blättchen; Löslichkeit 1,63; 1 g löst sich in 37 ccm kochendem Eg. — $Ca(C_{14}H_9O_3S)_2 + 2H_2O$; Blättchen oder Nadeln; Löslichkeit 0,30. — $Ba(C_{14}H_9O_3S)_2 + 3H_2O$; Blättchen; Löslichkeit 0,13. — $Mg(C_{14}H_9O_3S)_2 + 5H_2O$; Blätter; der größte Teil des W. geht bei 107° fort; Löslichkeit 0,22. — $Zn(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$; langgestreckte, rechteckige Blätter und Tafeln; bei 110° gehen 4 Mol. H_2O weg; Löslichkeit 0,15. — $Fe(C_{14}H_9O_3S)_2 + 6H_2O$; fast weiße, langgestreckte Blätter oder Scheiben; 3 Mol. H_2O gehen über Schwefelsäure weg, die übrigen gegen 200°; Löslichkeit 0,16. — $Pb(C_{14}H_9O_3S)_2 + 4H_2O$; rechteckige, oft nadelförmige Blätter; 3 Mol. H_2O gehen über Schwefelsäure weg, die übrigen bei 167°; Löslichkeit 0,14; wl. in kochendem W. — $Cu(C_{14}H_9O_3S)_2 + 4H_2O$; schwach grüne, langgestreckte, rechteckige Tafeln; 2 Mol. H_2O gehen über Schwefelsäure weg, bei 111° die beiden letzten, wonach die Farbe gelb wird; Löslichkeit 0,26. — $Ag \cdot C_{14}H_9O_3S$; Blätter mit abgerundeten Formen; Löslichkeit 0,52. — Phenanthren-10-sulfochlorid; aus dem K-Salz dargestellt; zugespitzte platte, schwach gelbe Nadeln (aus Bzl. oder Eg.); F. 127°; wird erst durch dreistündiges Erhitzen auf 230° mit der zwanzigfachen Menge W. vollständig zers. — Phenanthren-10-sulfamid, $C_{14}H_{11}O_2NS$; Nadelchen (aus A. mit Bzl.); F. 193,5°. — Phenanthren-10-sulfosäuremethylester, $C_{16}H_{12}O_3S$; Blätter und Prismen (aus Methylalkohol); F. 106°. — Äthylester, $C_{18}H_{14}O_3S$; Krystallpulver (aus A.); F. 108°. — Salzmischungen, in Eg. mit Chromsäure oxydiert, gaben im Gegensatz zu 10-Bromphenanthren keine Spur Phenanthrenchinon. (LIEBIGS Ann. 392. 76—91. 17/9. [10/6.] Chem. Inst. Univ. Upsala.)

BLOCH.

Håkan Sandqvist, *Studien über die Phenanthrensulfosäuren*. Zusammenfassende Abhandlung über die bereits nach LIEBIGS Ann. 369. 104; 379. 79; C. 1909. II. 1808; 1911. I. 986, referierten und im vorhergehenden Referat wiedergegebenen Unterss. über Phenanthren-3-, -2- und -10-sulfosäure. In der Einleitung wird ein historischer Überblick über die *Sulfonierung des Phenanthrens* gegeben. In Tabellen sind die FF. der wichtigsten Phenanthrenmonosulfosäurederivate und die Krystallwassergehalte und Löslichkeiten einiger Phenanthrensulfonate zusammengestellt. — Niedere Temp. begünstigt die B. der 10-Sulfosäure, welche bei höherer Temp. verschwindet und der 2-Sulfosäure Platz macht. Die Methode der Analyse der Gemische nach HOLLEMAN mittels Schmelzdiagrammen künstlicher Mischungen ist kaum verwendbar, da die Phenanthrenderivate sehr große Verzögerungsphänomene zeigen. Eine einfachere Methode der Analyse dürfte sich auf die ungleiche An-

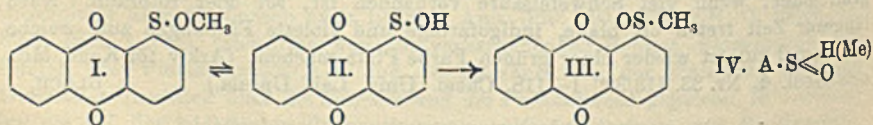
greifbarkeit der Sulfochloride durch W. gründen lassen. Das 3-Chlorid gibt beim Erhitzen mit der 12-fachen Menge W. schon bei 160—170° Phenanthren, das 2-Chlorid muß mit der 20-fachen Menge W. auf 260—280° erhitzt werden. Das 10-Sulfochlorid nimmt eine Zwischenstellung ein. — Die 2-Sulfonate sind die am schwersten l. Salze, dann folgen die 3-Salze; viel leichter l. sind die 10-Sulfonate. Die K-Salze sind alle bei 100° etwa 20-mal so leicht löslich als bei 20°. Die Lsgg. der Salze zeigen beharrliche Übersättigungen, welche wahrscheinlich auf der B. anderer Hydrate beruhen. — Die 3-Sulfosäure zerfließt am leichtesten, die 2-Säure ist die schwerst lösliche. Die elektrische Leitfähigkeit ist sehr groß, für die 10-Säure etwas größer als für die übrigen.

Aus Versuchen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenanthren bei gewöhnlicher Temperatur geht hervor, daß das Verhältnis zwischen gebildeter Mono- u. Disulfosäure konstant ist, solange noch unverändertes Phenanthren zugegen ist. Nachher beginnt das Verhältnis sich zugunsten der Disulfosäure zu verschieben. Auf der Menge der Schwefelsäure beruht es dann, 1. ob alle Monosulfosäure weiter zu Disulfosäure sulfoniert wird, 2. ob ein neues Gleichgewicht erreicht wird, wenn die Schwefelsäure hinreichend mit bei der Rk. gebildetem Wasser verdünnt worden ist, oder 3. ob das konstante Verhältnis bestehen bleibt, wenn die Schwefelsäure, schon bevor das Phenanthren aufgelöst ist, so verdünnt geworden ist, daß ihre Sulfonierungswirkung aufgehört hat. — Es scheint, als ob das meiste Phenanthren beim Lösen in Schwefelsäure so gleich zu Monosulfosäure sulfoniert wird; das feiner verteilte Phenanthren löst sich schneller, daher eine schnellere B. von Monosulfosäure, die dann mit einer geringeren Geschwindigkeit, welche nicht von der Verteilung des Phenanthrens abhängt, zu Disulfosäuren weitersulfoniert wird. Man bekommt auch verhältnismäßig mehr Monosulfosäuren, je weniger Schwefelsäure angewendet worden ist, doch kann man auf diesem Wege die Ausbeute an Bariummonosulfonat nicht über 75% treiben. — Hg hat auf die Rk. keinen deutlich merkbaren Einfluß. — Verwendung einer verdünnteren S., 90%, ruft eine ungeheure Verzögerung der Rk. hervor; auch scheint mehr Disulfosäure gebildet zu werden als mit konzentrierterer S. — 81%ig. S. scheint auch bei 100° nur sehr wenig auf Phenanthren zu wirken, sie nimmt jedoch eine indigoartige Farbe an. Mit rauchender S. geht die Sulfonierung anfangs viel schneller als mit einer entsprechenden Menge konz. S. Die Rk. scheint nach 5 Tagen stehen zu bleiben. Die B. von Monosulfosäure ist zu Beginn eine relativ geringere als mit gewöhnlicher S.; dann hält sich aber die Disulfosäure annähernd konstant, indem die Menge Monosulfosäure schwach ansteigt. Erhöhte Temp. begünstigt die Entstehung von Disulfosäuren; besonders wirksam ist die Steigerung von 100 bis 120—130°. Der Verlust an Phenanthren beträgt im allgemeinen ca. 5%, er scheint etwas höher zu sein, je mehr H₂SO₄ da ist, u. je stärker diese ist. Die Farbe der Sulfonierungsgemische ist zu Beginn der Rk. grün oder, wenn viel Schwefelsäure vorhanden ist, rot oder rotbraun. Nach längerer Zeit treten oft blaue, indigofarbige und violette Färbungen auf, welche manchmal zuletzt wieder einer grünen Farbe Platz machen. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 33. [13/3.*] 1—118. Chem. Univ. Lab. Upsala.) BLOCH.

Lenhard, *Über Derivate des Anthrachinons*. Der Vf. gibt eine Übersicht über Vers., welche, vom 1-Amino-2-bromanthrachinon ausgehend, zu schwefelhaltigen Derivaten des Anthrachinons und zu Thiazolmereaptanen führten und zum Dithioalizarin führen sollten. Weiter schildert er die B. von Polysulfidverb. der Aminoanthrachinonreihe, sowie die *Einw. von Oxalylchlorid auf 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon*. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2152—55. 18/10. [20/6.]) BLOCH.

K. Fries, *Über α -Anthrachinonsulfensäure*. Verss. zur Gewinnung eines Anthrachinonthianthrens gaben Anlaß, Verbb. vom Typus der von ZINCKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 769; C. 1911. I. 1284 u. S. 1630) entdeckten Arylschwefelhalogenide in der Anthrachinonreihe darzustellen. α - und β -Anthrachinonylschwefelchlorid u. ebenso die Bromide sind leicht zu erhalten, indem man auf die Mercaptane oder Disulfide des Anthrachinons Cl oder Br zur Einw. bringt. In ihrem Verhalten gleichen die Schwefelhalogenide den bereits beschriebenen Verbb. dieser Art. Die Abkömmlinge des α -Anthrachinons sind aber weniger reaktionsfähig und daher beständiger. Die sonst leichte Umsetzung mit Aceton zu Acetonylschwefelverbb. tritt bei ihnen unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht ein. Auch gegen W. sind sie im Gegensatz zu o-Nitrophenyl- und β -Anthrachinonylschwefelchlorid widerstandsfähig. Mit Alkoholen treten die α -Anthrachinonylschwefelhalogenide erst bei höherer Temp. als die o-Nitrophenylverb. in Wechselwrkg. und dann in anderer Weise; Halogen wird gegen Alkoxy vertauscht (vgl. I.). So entstehende Alkoxy Schwefelverbb. erscheinen als Ester oder als Äther von Arylschwefelhydroxyden. Ein solches Hydroxyd (II.) hat sich, ausgehend von den α -Anthrachinonylschwefelhalogeniden, darstellen lassen. Man muß die Halogenide zuerst in die erwähnten Alkoxyverbb. überführen, die dann, mit Alkalien verseift, Alkalisalze der Hydroxyverb. geben. Krystallisiert erscheinen diese Salze schwarz mit grünlichem Oberflächenglanz; ihre alkoh. Lsg. ist tief grün gefärbt, wie die des Malachitgrüns, die wss. Lsg. hat rein blaue Farbe. Das aus der Salzlg. durch Ansäuern erhaltliche α -Anthrachinonylschwefelhydroxyd (II.) selbst ist leuchtend rot gefärbt und hat ausgeprägte Säureeigenschaften. Schon durch Soda und durch NH_3 wird es unter Salzbildung gelöst; die Alkalisalze erleiden aber weitgehend Hydrolyse. Für Verbb. von der Art des Anthrachinonylschwefelhydroxyds bringt der Vf. den Namen *Sulfensäuren* in Vorschlag und nennt die Verb. II. *α -Anthrachinonsulfensäure*. Es ist möglich, daß in den freien Arylschwefelhydroxyden nur Pseudosäuren vorliegen, und daß den wahren SS. und ihren Salzen die Konstitution IV. zukommt. Während nämlich die freie Anthrachinonsulfensäure mit Dimethylsulfat die Methoxyverb. I. zurückgibt, erhält man mit demselben Reagens aus den Salzen der Sulfensäure ausschließlich das Methyl- α -anthrachinonylsulfoxyd (III.). Die alkal. Lsg. der Sulfensäure wird leicht oxydiert, schon durch den Luftsauerstoff, es entsteht die α -Anthrachinonsulfinsäure. Auch beim Kochen einer Eg.-Lsg. der freien Sulfensäure wird sie zum Teil in Sulfinsäure umgewandelt, indem ein anderer Teil Reduktion zum Disulfid erleidet. Natriumsulfid reduziert die Sulfensäure zum Mercaptan. HCl und HBr verwandeln die S. in die Halogenide zurück.

Auffällig ist die tiefe Farbe der freien Anthrachinonsulfensäure, verglichen mit der des entsprechenden Mercaptans und der entsprechenden Sulfinsäure. — Beim Erhitzen der Sulfensäure mit Phenolen tritt unter Wasserabspaltung Kondensation zu gemischten *Sulfiden* ein.



Experimentelles (gemeinsam mit E. Engelbertz). — Vgl. auch den theoretischen Teil. — α -Anthrachinondisulfid; aus α -Chloranthrachinon durch Kochen mit Na_2S_2 in alkoh. wss. Lsg.; orangegelbe, prismatische, wl. Krystalle (aus Nitrobenzol); schm. über 340° ; wird von Na_2S und Alkali zu α -Anthrachinonmercaptan reduziert; gibt, in 10 Tln. Chlf. verteilt, mit Brom beim Sieden α -Anthrachinonylschwefelbromid (α -Anthrachinonsulfensäurebromid), $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{BrS}$; orangefarbene Nadeln

(aus Chlf. oder Bzl.); F. 214°; zersetzt sich bei höherem Erhitzen unter HBr-Entw.; l. in Eg. u. Aceton, wl. in Bzn. u. Ä., kaum l. in k. A.; geht bei lange dauernder Einw. von was. Alkali in α -Anthrachinonsulfensäure u. α -Anthrachinondisulfid über; l. in konz. H₂SO₄ mit tiefgrauer Farbe; gibt mit NH₃ und Phenolen Schwefelamine u. Amino- oder Oxyderivate gemischter Sulfide. — α -Anthrachinonylschwefelchlorid (α -Anthrachinonsulfensäurechlorid), C₁₄H₇O₃ClS; entsteht analog dem Bromid mit Cl; orangefarbene Nadeln (aus Chlf. und Bzl.); F. 224°; leichter l. als das Bromid; die Lsg. in konz. H₂SO₄ ist bräunlichrot gefärbt; gibt, wie auch das Bromid, beim Kochen mit 30 Tln. Methylalkohol α -Anthrachinonsulfensäuremethyl-ester, C₁₅H₁₀O₃S (I.); orangefarbene Nadeln (aus Methylalkohol); F. 189°; ll. in Bzl.; l. in Bzn. und Ä.; die Lsg. in konz. H₂SO₄ ist gelblichrot gefärbt; wandelt sich beim Kochen der Lsg. in Eg. in Anthrachinondisulfid, in Chlf. l. Anthrachinondisulfoxyd, sowie in α -Anthrachinonsulfensäure um. — Äthylester, C₁₆H₁₂O₃S (vgl. I.), entsteht in gleicher Weise mit 50 Tln. A.; rote Nadeln oder lange Prismen (aus Alkohol); F. 149°; ll. in Bzl., wl. in Ä.

α -Anthrachinonsulfensäure (α -Anthrachinonschwefelhydroxyd), C₁₄H₈O₃S (II.); rote Nadelchen, häufig mit Bronzeglantz (aus Aceton + W.); kugelige Krystallaggregate von leuchtend roter Farbe (aus 60° heißem Bzl.); spaltet schon unter 100° H₂O ab, wird hellgelb und ist bei 300° noch nicht geschmolzen; l. in A., Eg. und Chlf., wl. in Bzn. und Ä.; konz. H₂SO₄ löst mit gelbroter Farbe. — K-Salz; fast schwarze Nadelchen mit grünem Oberflächenglanz. — Methyl- α -anthrachinonylsulfoxyd, C₁₅H₁₀O₃S (III.); hellgelbe Nadelchen (aus A.); F. 226°; ll. in Eg. u. Bzl.; wl. in Bzn.; gibt mit HBr Br und Methyl- α -anthrachinonylsulfid, C₁₅H₁₀O₃S; entsteht auch aus α -Anthrachinonmercaptan und Dimethylsulfat in alkal. Lsg.; goldgelbe Nadeln (aus A.); F. 218°; zll. in Eg., ll. in Bzl., wl. in Bzn.; l. in konz. H₂SO₄ mit grünlichblauer Farbe; HNO₃ (D. 1,4) und Perhydrol regenerieren das Sulfoxyd (III.). — α -Anthrachinonsulfensäure, C₁₄H₈O₃S; aus der alkoh.-alkal. Lsg. der Sulfensäure II. und Ferricyankaliumlg.; Nadelchen; sintert bei 200°, ist bei 300° noch nicht geschmolzen; ll. in Eg., l. in A., zll. in W., swl. in Chlf. u. Bzl.; zers. sich beim Kochen der Eisessiglg. in α -Anthrachinonsulfosäure, α -Anthrachinondisulfoxyd und -disulfid; gibt mit Br Anthrachinonsulfobromid, mit HBr-Eg. Anthrachinonylschwefelbromid — α -Anthrachinonyl- α -[β -oxynaphthyl]-sulfid, C₂₃H₁₄O₃S; aus α -Anthrachinonschwefelbromid u. β -Naphthol bei 110°; aus Anthrachinonsulfensäure und β -Naphthol; goldgelbe Tafelchen (aus Eg.); F. 254°; ll. in Bzl., l. in A., wl. in Bzn. — Die Alkalisalze bilden bronzeglänzende, prismatische Krystalle. Die alkal. Lsg. der Säure gibt mit Ferricyankalium eine Oxthinverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2965—73. 26/10. [8/10.] Chem. Inst. Univ. Marburg.)

BLOCH.

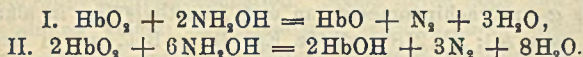
G. Barger und R. W. L. Clarke, *Über die Oxydation des Pikrotoxins*. (Vgl. auch SIELISCH, S. 1824.) Beim Kochen von Pikrotoxin mit HNO₃ (D. 1,4) entsteht in geringer Menge eine Säure C₁₃H₁₄O₃, Tafelförmige Krystalle aus W.; zers. sich gegen 300°, ohne zu schm.; wl. in h. Eg.; ist zweibasisch u. besitzt keine Lactongruppe. Die S. entsteht jedenfalls nicht aus Pikrotoxin selbst, sondern aus den bei der Oxydation zuerst gebildeten, in Eg. ll. SS. — Aus Pikrofin wird die S. nicht erhalten; es entsteht in kleiner Menge ein neutrales, krystallinisches Prod., das bei ca. 250° schm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3166—67. 9/11. [18/10.] New Cross London SE., GOLDSMITHS' College.)

SCHMIDT.

Arthur George Perkin, *Die Farbstoffe der Blüten von Cedrela toona*. Beim Auskochen der Blüten von Cedrela toona mit W. entsteht ein gelblichbrauner Extrakt, aus dem sich beim Erwärmen mit HCl ein rotbrauner Nd. abscheidet, der durch Ausziehen mit sd. A. in zwei Teile zerlegt werden kann. Der unl. Teil ist

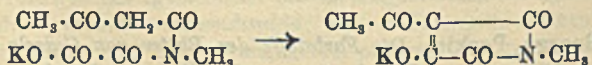
ein Phlobaphen; aus der Lsg. krystallisiert ein rotes Pulver der Zus. $C_{15}H_{18}O_8$, orange Blättchen mit Krystallpyridin aus Pyridin, F. 285—287°, swl. in A., das sich als *Nycanthin* (HILL, Journ. Chem. Soc. London 91. 1501; C. 1907. II. 1501) erwies. *Bixin* (MARCHLEWSKI, MATEJKO, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1905. 745; C. 1906. II. 1264) ist vielleicht ein Oxynycanthin. Zieht man die Blüten mit k. W. aus, so läßt sich nach dem Erwärmen mit HCl leicht *Quercetin* isolieren, neben dem noch ein zweiter Flavonfarbstoff vorhanden zu sein scheint. Ein alkoh. Extrakt der Blüten scheidet nach dem Konzentrieren neben Pflanzenwachs eine zuckerartige Verb. $C_{12}H_{22}O_{11}$, Prismen aus 95%ig. A., F. 165—168°, sl. in W., ab. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1538—43. August. Leeds. Univ. Clothworkers' Research Lab.) FRANZ.

E. Letsche, *Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf den Blutfarbstoff. Ein Beitrag zur Kenntnis des Methämoglobins.* Durch Einw. von Hydroxylamin auf Oxyhämoglobin, wodurch es quant. in Methämoglobin übergeführt wird, ist eindeutig festgestellt, daß Methämoglobin weniger Sauerstoff enthält wie Oxyhämoglobin. Eine Oxydationswrkg. durch NH_2OH erscheint ausgeschlossen, da Sauerstoff höchstens in ganz geringen Mengen auftritt. Hydroxylamin tritt viel mehr reduzierend auf. Nach den Unterss. von SHEPPARD (Proceedings Chem. Soc. 22. 64; C. 1906. I. 1077) gibt es je nach der Konz. verschiedene Reaktionsprodd., bei mäßiger Konz. N_2 , in sehr verd. Lsgg. N_2O . Bei Einw. auf den Blutfarbstoff entsteht zum weitaus größten Teil Stickstoff. Die Rk. ist möglich nach folgenden beiden Formeln:



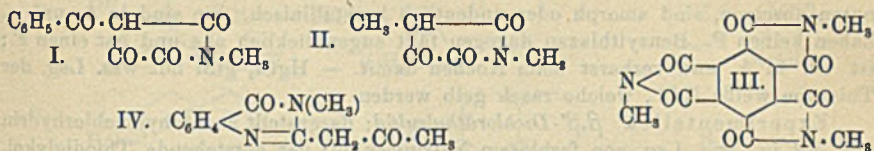
Da man im besten Falle bei der einzuhaltenen Methodik etwas mehr als 40% des nach der ersten Gleichung berechneten Stickstoffs erhält, ist es wahrscheinlich, daß Nebenrkk. vor sich gehen. Eine Entscheidung der Frage, ob für den Blutfarbstoff die Formel $\text{Hb} = \text{O} \left(\text{Hb} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right)$ oder $\text{Hb}-\text{OH}$ zu wählen ist, ist durch diese Formel nicht gegeben. Der spektrophotometrische Quotient des Methämoglobins wurde übereinstimmend mit dem von ZEYNEK (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1899. 460; C. 99. II. 483) gefunden. Das Absorptionsverhältnis für Methämoglobin in der Spektralgegend 556,1—564,6 $\mu\mu$ ist zu $2,103 \times 10^{-3}$ bestimmt worden. Reduziertem Hämoglobin gegenüber scheint NH_2OH als Oxydationsmittel zu wirken. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 412—29. 2/10. [14/8.] Physiol.-chem. Inst. d. Univ. Tübingen.) FÖRSTER.

Otto Mumm und Clemens Bergell, *Einige Derivate des Triketopyrrolidins und ihre Verwandlung in Trimethylparaimid.* N-acylierte β -Ketonsäureamide, wie $C_6H_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$, geben bei geeigneter Wahl des Säurerestes cyclische Verbb. Es werden bei der Einw. von Kaliumoxalat auf das Methylsulfatanlagerungsprod. des α -Methylisoxazols, bezw. das des α -Phenylisoxazols das *N-Methyl- β -acetyltriketopyrrolidin* (II.), bezw. das *N-Methyl- β -benzoyltriketopyrrolidin* (I.) erhalten, indem die zu erwartenden N-Oxalyilverbb. sofort unter Wasseraustritt den Ring schließen, z. B.:



Aus den zunächst entstehenden K-Salzen lassen sich die SS. leicht abscheiden. Während die beiden SS. in ihren sonstigen Eigenschaften sehr ähnlich sind, zeigen

sie ein verschiedenes Verhalten gegen W., indem die Benzoylverb. beim Kochen mit W. unverändert bleibt, die Acetylverb. das *Trimethylparamid* (*Trimethylimid der Melitsäure*, III.) liefert. Die Annahme, daß der Oxalsäurerest in den beiden Acylverb. am Stickstoff und nicht am Sauerstoff sitzt, stützt sich auf die Beobachtung, daß die wenigen bisher erhaltenen O-Acylverb. sich sehr leicht in die N-Acylverb. umlagern (vgl. MUMM, Diss. Kiel, 1902), und das das Methylsulfatanlagerungsprod. des α -Methylisoxazols mit anthranilsaurem Na dass der erwarteten Verb. $C_6H_4(NH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ das um ein Mol. W. ärmere *3-Methyl-2-acetyl-4-chinazolon* (IV.) gibt, dessen Konstitution durch die Überführung in β, γ -Dimethylchinazolon sichergestellt ist.

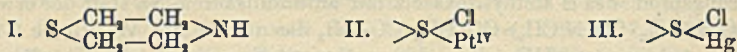


N-Methyl- β -benzoyltriketopyrrolidin (I.). Aus dem Methylsulfatanlagerungsprod. des α -Phenylisoxazols in W. mittels neutralen K-Oxalats neben dem Methylamid der Benzoylessigsäure, CO und CO₂. Krystalle aus A., F. 107°; gibt sofort die FeCl₃-Rk. — K·C₁₁H₁₀O₆N. Gelbe Nadeln aus A., F. 175°; enthält 1 Mol. Krystallwasser. — *Additionelle Verb. mit Phenylhydrazin*, C₁₈H₁₇O₄N₃. Aus der Triketoverb. und 2 Mol. Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure. Krystalle aus A.; F. 143° unter Gasentw., ll. in A., wl. in W., unl. in Ä.; gibt mit FeCl₃ sofort intensive Rotfärbung. — *Phenylhydrazon*, C₁₈H₁₅O₃N₃. Beim Erwärmen des Additionsprod. mit alkoh. HCl. Gelbe Prismen, F. 165°; reagiert nicht mit FeCl₃. — *N*-Methyl- β -acetyltriketopyrrolidin (II.). Aus dem Methylsulfatanlagerungsprod. des α -Methylisoxazols und K-Oxalat neben dem Methylamid der Acetessigsäure. Fast weiße Prismen aus Bzl., F. 120—124°, meist ll. — K·C₇H₆O₄N. Gelbe Krystalle aus W., wl. oder unl. in organischen Lösungsmitteln. — *Trimethylparamid* (III.) Beim Kochen der wss. Lsg. des Methylacetyltriketopyrrolidins. Krystalle aus Eg. oder Nitrobenzol, sublimiert um 400°, meist unl.; gibt keine FeCl₃-Rk. — *3-Methyl-2-acetyl-4-chinazolon* (IV.). Aus dem Methylsulfatanlagerungsprod. des α -Methylisoxazols in W. mittels anthranilsauren Na. Stäbchen aus A., F. 198°; l. in Bzl. und verd. HCl, unl. in verd. NaOH, Ä. und PAe.; gibt beim Kochen mit verd. HCl das 2,3-Dimethylchinazolon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3149—55. 9/11. [26/10.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

Hans Thacher Clarke, *4-Alkyl-1,4-thiazane*. Es werden Alkylderivate der heterocyclischen Verb. *Thiazan* (I), des Schwefelanalogs des Morpholins, beschrieben. — Alkylthiazane können erhalten werden durch das Aufeinanderwirken von β, β' -Dichloräthylsulfid, S(CH₂·CH₂Cl)₂, u. primären Aminen. Die Rk. nimmt einen analogen Verlauf wie die B. von Piperidinen. Die Ausbeuten betragen 40—60%, sind also geringer als in der Piperidinreihe. Es scheint also, daß die Anwesenheit eines Schwefelatoms in Ketten die Ringbildungsfähigkeit des Moleküls mit Cl in 1,5-Stellung vermindert. Stets war das Thiazan von einer beträchtlichen Menge eines basischen Prod. von geringerer Flüchtigkeit begleitet. — Die von V. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 3259) hervorgehobene Giftigkeit des β, β' -Dichloräthylsulfids für Haut und Atmungsorgane wird bestätigt. — Die Alkylthiazane bilden stark basische Öle von charakteristischem Geruch, welcher an die Alkylpiperidine von hohem Mol.-Gew. erinnert. Methyl- und Äthylverb. sind in W. l. und können aus den wss. Lsgg. durch Alkalihydroxyde abgeschieden werden. Die niedrigen Glieder der Reihe sind mit Wasserdämpfen flüchtig. Ihre Kpp. liegen höher als die der entsprechenden

Piperidin- und Morpholinderivate. Sie liefern krystallisierte Pikrate, und die wss. Lsgg. ihrer HCl-Salze geben mit PtCl_4 unl. *Platinchloridverbb.*, welche durch konz. HCl zers. werden. Die Zers. der Methyl-, Äthyl- und Isoamylverb. führt zu der Formel $(\text{BH})\text{PtCl}_6$ (B = 1 Mol. Base), statt mit der üblichen Formel $(\text{BH})_2\text{PtCl}_6$. Das ist vielleicht auf die B. von Derivaten des vierwertigen Schwefels vom Typus II. analog den Verb. III. zurückzuführen. Benzylthiazan liefert dagegen das normale



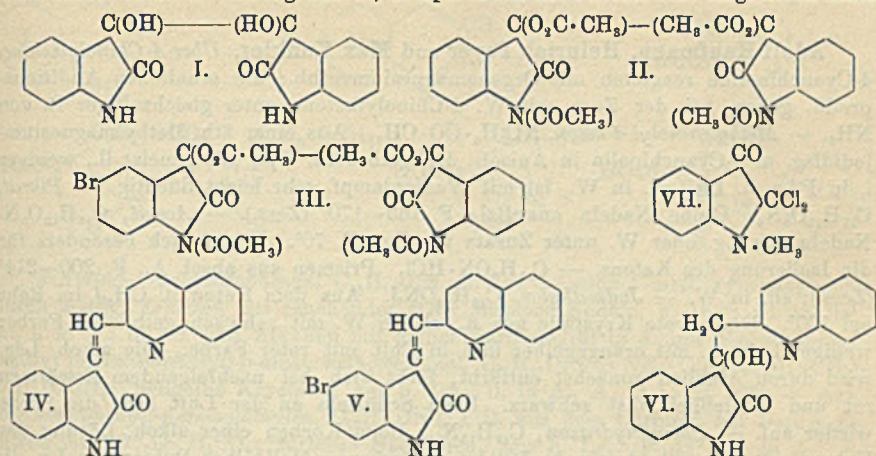
Platinchlorid. Die Salze $(\text{BH})\text{PtCl}_6$, welche sich aus den Lsgg. nach einigen Minuten absetzen, sind amorph oder undeutlich krystallinisch. Sie sind in A. unl. u. haben keinen F. Benzylthiazan dagegen fällt augenblicklich aus und hat einen F.; ist wl. in A. und verharzt beim Kochen damit. — HgCl_2 gibt mit wss. Lsg. der Thiazane weiße Ndd., welche rasch gelb werden.

Experimentelles. β, β' -Dichloräthylsulfid; dargestellt aus Äthylenchlorhydrin mit 50%ig. wss. Lsg. von farblosem Natriumsulfid; der entstehende Thiodiglykol, $\text{S}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{SH})_2$, wurde mit konz. HCl erwärmt; Kp._{10} 98°; Ausbeute 94% der Theorie; gibt mit alkoh. Methylaminlsg., wasserfreiem Na-Acetat und absol. A. beim Schütteln 4-Methyl-1,4-thiazan, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NS}$ (vgl. Formel I.) farbloses Öl von charakteristischem Geruch; Kp._{757} 163—164°; mit Wasserdampf flüchtig; in allen Verhältnissen mischbar mit W. und organischen Lösungsmitteln; raucht mit Säuredämpfen; D._{15}^4 0,99596; $n_{\text{D}}^{20} = 1,50176$; $n_{\text{D}}^{30} = 1,52182$. — $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NS} \cdot \text{HCl}$; krystallinische M.; F. 239°. — $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NS} \cdot \text{HPtCl}_6$; amorph; zers. sich bei hoher Temp., ohne zu schm. — $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7\text{N}_8$; hellgelbe Nadeln (aus absol. A. + Aceton); F. 226° unter Zers. — 4-Äthyl-1,4-thiazan, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NS}$; entsteht in gleicher Weise mit alkoh. Äthylamin; farbloses, basisches Öl; Kp._{768} 184°; l. in W.; D._{15}^4 0,99295; $n_{\text{D}}^{20} = 1,50180$; $n_{\text{D}}^{30} = 1,52065$. — $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NS} \cdot \text{HCl}$; F. 188°. — $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NS} \cdot \text{HPtCl}_6$; undeutlich krystallinisch; zers. sich bei etwa 222°. — $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7\text{N}_8$; gelbe Nadeln (aus A. und Aceton); F. 185—186°. — 4-Isoamyl-1,4-thiazan, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NS}$; aus Isoamylamin, β, β' -Dichloräthylsulfid und wasserfreiem Natriumacetat und -carbonat mit A. auf dem Wasserbad; farbloses Öl von Thiazangeruch; Kp._{13} 105—106°; fast unl. in W. — $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NS} \cdot \text{HCl}$; F. 224°. — $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NS} \cdot \text{HPtCl}_6$; wird aus der Lsg. rasch gefällt. — $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7\text{N}_8$; gelbe Nadeln; F. 147°. — 4-Benzyl-1,4-thiazan, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NS}$; dargestellt mit Benzylamin wie die Isoamylverb.; farbloses Öl; Kp._{18} 154°; unl. in W.; l. in organischen Mitteln. D._{15}^4 1,08328; $n_{\text{D}}^{20} = 1,56605$; $n_{\text{D}}^{30} = 1,60347$. — $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NS} \cdot \text{HCl}$; F. 225°. — $(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NS})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$; amorpher Nd. (aus A.); erweicht bei 140°; F. 172—174° unter Zers. — $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7\text{N}_8$; hellgelbe Prismen (aus Aceton); F. 218°. (Journ. Chem. Soc. London 101. 1583—90. August. I. Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

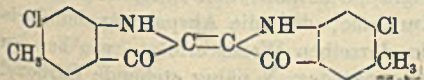
Moritz Kohn und Arthur Klein, *Studien über Reaktionen der Isatine*. Die bei der reduzierenden Acetylierung des Isatins sowie des 5-Bromisatins entstehenden Prodd. sind zweifellos als Acetylderivate des Isatyds, bezw. des 5,5-Dibromisatyds zu betrachten. Die Existenz eines Tetraacetylderivats läßt sich weder mit HELLERS noch mit RUHEMANN'S Formulierung des Isatyds in Einklang bringen, da in beiden Fällen nur Triacetylderivate möglich sind, sondern lediglich mit der alten Pinakonformel I.; das Prod. der reduzierenden Acetylierung von Isatin ist Tetraacetylisatyd = II., das aus 5-Bromisatin Tetraacetyl-5,5'-dibromisatyd = III. — Isatin und 5-Bromisatin kondensieren sich mit Chinaldin in der Wärme unter Wasseraustritt zu β -Chinaldylidenisatin = IV., bezw. β -Chinaldyliden-5-bromisatin = V. Noch leichter reagiert 5,7-Dibromisatin mit Chinaldin; hier tritt jedoch kein W. aus, sondern es entsteht das aldolartige Kondensationsprod. VI — N-Methyl-

isatin reagiert mit PCl_5 im Gegensatz zu Isatin erst beim Erwärmen; es entsteht eine Dichlorverb., deren Unlöslichkeit in Alkali dafür spricht, daß die beiden Chloratome in die α -Stellung zum N, entsprechend der Formel VII. eingetreten sind.



Tetraacetylisatyd, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2 = \text{II.}$, aus reinem *Isatin* beim Kochen aus Essigsäureanhydrid und Zinkstaub; fast reinweiße, monokline (REMENOVSKY) Säulen u. Tafeln (aus sd. Alkohol), F. 223° (unkorr.), l. in Bzl., Toluol, Eg., namentlich in der Wärme, zwl. in k. Alkohol. — *Tetraacetyl-5,5'-dibromisatyd*, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2\text{Br}_2$ (III.), aus *5-Bromisatin* mit Zinkstaub und sd. Essigsäureanhydrid; monokline (REMENOVSKY) Prismen (aus A.), wird von ca. 225° an hellbraun, bei ca. 230° dunkelrotbraun, F. 238—242° (unkorr.). — β -*Chinaldylidenisatin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}_2 = \text{IV.}$, aus je 1 Mol. *Isatin* und *Chinaldin* bei 160—170°; orangerote, wollige Nadelchen (aus viel sd. A.), F. 234° (unkorr.). — β -*Chinaldyliden-5-bromisatin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{Br} = \text{V.}$, analog IV. in Darst., Farbe und Löslichkeit; zers. sich bei 265—267°. — *Verb.* $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2 = \text{VI.}$, aus je 1 Mol. 5,7-Dibromisatin und *Chinaldin* bei kurzem Kochen in amyalkoh. Suspension; fast weißes Krystallmehl, u. Mk. dünne Tafeln (aus sd. A. oder sd. Amylalkohol), zers. sich bei 205°. — *Verb.* $\text{C}_9\text{H}_7\text{ONCl}_2 = \text{VII.}$, aus *Methylisatin* beim Erhitzen mit PCl_5 ; kurze Nadelchen (aus sd. A.), F. 142—145° (unkorr.); ll. in sd. A., zll. in Bzl., mäßig in Lg. — *N-Methylisatin* löst sich in Bariumhydroxydlsgg. mit gelber Farbe; aus konz. Lsgg. krystallisiert das Bariumsalz der *N-Methylisatinsäure* in gelben Nadeln. — $\text{Ag}\cdot\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, dunkelgelbe Nadeln. (Monatshefte f. Chemie 33. 929—40. 16/8. [17/5.*] Wien. Chem. Lab. d. Handelsakademie.) HÖHN.

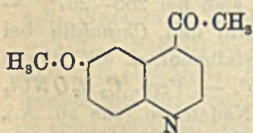
Franz Kunckell und Richard Lillig, *Über einen roten Indigo, den 4,4'-Dimethyl-5,5'-dichlorindigo*. In Fortsetzung der kürzlich (S. 1734) veröffentlichten Verss. haben die Vff. die Einw. von Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid auf *2-Chlor-4-acettoluid* untersucht. Letzteres bildet weiße Nadeln aus Bzl. oder Ä.-Lg., F. 104°, ll. in A. und Ä., wl. in Bzl., unl. in W. Bei der genannten Rk. entsteht *o-Chlor-m-chloracetyl-p-acettoluid*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2(\text{Cl})_2\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2(\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl})^2$. Weißgelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 163°, ll. in A. u. Ä. *o-Chlor-m-chloracetyl-p-toluidin*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{ONCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{Cl})_2(\text{NH}_2)(\text{COCH}_2\text{Cl})^2$. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 118°, ll. in A. und Ä. *o-Chlor-m-chloracetyl-p-acettoluid* liefert beim Kochen mit 5%ig. Natronlauge u. Oxydation durch



den Sauerstoff der Luft 4,4'-Dimethyl-5,5'-dichlorindigo von nebenstehender Formel. Rotes bis rotviolettes Pulver. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 517—18. 12/10. [August.] Rostock.)
POSNER.

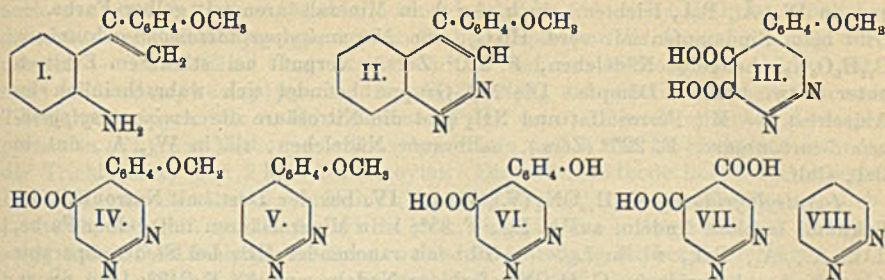
Adolf Kaufmann, Heinrich Peyer und Max Kunkler, *Über 4-Chinolylketone*. 4-Cyanchinoline reagieren mit Organomagnesiumverbb.; die erhaltenen Additionsprodd. geben bei der Zers. mit W. 4-Chinolylketone unter gleichzeitiger B. von NH_3 . — *Methylchinolyl-4-ke-ton*, $\text{NC}_6\text{H}_6 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Aus einer äth. Methylmagnesiumjodidlsg. u. 4-Cyanchinolin in Anisol. Hellgelbes Öl, Kp., 138°; meist ll., weniger l. in PAe. u. Lg., wl. in W., ist mit Wasserdampf. sehr leicht flüchtig. — *Pikrat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_4$. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 165—170° (Zers.). — *Acetat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}$. Nadeln aus Lg. oder W. unter Zusatz von Eg., F. 70°. Eignet sich besonders für die Isolierung des Ketons. — $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{ON} \cdot \text{HCl}$. Prismen aus absol. A., F. 200—214° (Zers.); sl. in W. — *Jodmethylat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ONJ}$. Aus dem Keton u. CH_3J im Rohr bei 100°. Dunkelrote Krystalle aus A., sl. in W. mit schwach gelblicher Farbe; weniger l. in A. mit orangegelber und in Chlf. mit roter Farbe. Die alkoh. Lsg. wird durch Alkalien zunächst entfärbt, färbt sich bei nachfolgendem Erwärmen rot und schließlich fast schwarz. Beim Schütteln an der Luft hellt die Farbe wieder auf. — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3$. Beim Kochen einer alkoh. Lösung des Ketons mit Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure. Hellgelbes Pulver aus Lg., ll. in Eg. in orangeroter Farbe, in A. u. Bzl., weniger l. in Lg. — *Pikrat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{N}_6$. Aus dem Pikrat des Ketons in A. mittels Phenylhydrazin. Zinnoberrote Körnchen aus Eg., F. 224° (Zers.), swl. in A. und Bzl., etwas löslicher in Eg.

Phenylchinolyl-4-ke-ton, $\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Aus 4-Cyanchinolin in Ä. mittels einer äth. Phenylmagnesiumbromidlsg. Nadeln aus W., F. 58—59°; Kp. ca. 0,5 155°; meist ll., wl. in Lg. und h. W. — $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ON} \cdot \text{HCl}$. Fast farblose Tafeln aus absol. A., zers. sich bei ca. 204°. — *Pikrat*, $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4$. Braungelbe Blättchen u. Schuppen aus Xylol, F. 214° (Zers.), meist wl. — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Gelbes Krystallpulver aus Bzl., F. 239—240°; färbt sich in saurer Lösung orangerot. — Das obige Phenylchinolyl-4-ke-ton ist nicht identisch mit der von REMFRY u. DECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1008; C. 1908. I. 1705) unter gleichen Namen beschriebenen Verbindung vom F. 294°. — *Methyl-6-methoxychinolyl-4-ke-ton* (s. nebensteh. Formel). Aus Chinasaurenitril in Anisol mittels einer äth. Methylmagnesiumjodidlösung. Gelbe Tafeln aus Lg., F. 92°; ll. in Bzl., A., Chlf., weniger l. in Lg. und Ä. Die Lsgg. fluorescieren gelbgrün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3090—98. 9/11. [4/10.] Genf. Organ. Lab. d. Univ.)
SCHMIDT.



E. Stoermer und O. Gaus, *Zur Kenntnis der Cinnolinsynthesen. 4-Anisylcinnolin*. Um für die früher (STOERMER, FINCKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3115; C. 1909. II. 1352) mitgeteilte Synthese von Cinnolinderivaten aus o-Aminodiphenyläthylenen, bei der das erhaltene Prod. bis zum Phenylpyridazin abgebaut wurde, den Beweis völlig lückenlos zu gestalten, haben Vf. in vorliegender Arbeit den Abbau bis zu dem bekannten Pyridazin selbst weiter fortgeführt. — Bezüglich der Verallgemeinerungsfähigkeit dieser Cinnolinsynthese scheint ein Substituent am α -C-Atom, je negativer er ist, um so günstiger zu wirken, ein solcher am ω -C-Atom dagegen, falls er eine Carbonylgruppe enthält, den Ringschluß zu verhindern. — Die früher (l. c.) gemachte Annahme, daß die Abspaltung der Carboxylgruppe in den Cinnolinsäuren (III.) in derselben Weise erfolgt, wie bei den zweibasischen SS. der Pyridinreihe, daß also das dem N näher stehende Carboxyl

auch bei Pyridazinen zuerst aus dem Mol. losgelöst sind, konnte durch vorliegende Unters. bewiesen werden.



2-Amino-4'-oxybenzophenon, $C_{15}H_{11}O_2N$, B. aus 2-Amino-4'-methoxybenzophenon durch 2-stdg. Erhitzen mit rauchender HBr; farblose Nadeln, F. 165°; wl. in Bzl., Ä., l. in A., in SS. und Alkalien mit gelber Farbe. Gibt in Ä. mit Magnesiumjodmethyl [*o*-Aminophenyl]-*p*-anisylmethylcarbinol, $C_{15}H_{17}O_2N = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$; hellgelbe Krystalle, aus h. Lg., ll. in A., Ä., Bzl., F. 99°. — *gem*-[*o*-Aminophenyl]-*p*-anisyläthyle, $C_{15}H_{15}ON$ (I.), B. aus dem Carbinol bei 1-stdg. Erhitzen mit 10%ig. H_2SO_4 ; farblose Nadelchen, aus h. Lg., F. 49°; ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg.; entfärbt in schwefelsaurer Lsg. Permanganat, in Eg.-Lsg. Br. Pt-Doppelsalz: hellgelbes, mikrokristallines Pulver, F. 190°. — 4-Anisylcinnolin, $C_{15}H_{13}ON_2$ (II.), B. aus I. in 10 Tln. 10%ig. HCl mit der berechneten Menge $NaNO_2$ und Behandlung mit NH_3 ; hellgelbe Nadeln, aus h. Lg., F. 85°; sl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Chlf. und CS_2 , wl. in Lg. $C_{15}H_{13}ON_2 \cdot HCl + H_2O$: gelbe Krystalle, aus Chlf., F. 215°; ll. in A.; dissoziieren in W. — Pikrat: kanariengelbe, voluminöse Krystallmasse, aus Bzl., F. 150°. — Nitrat: dunkelgelbe Nadeln, F. 151—152°. — Das Nitrat gibt in w. salpetersaurer oder alkoh. Lsg. mit $AgNO_3$ das Argentonitrat, $C_{15}H_{13}ON_2 \cdot AgNO_3$: goldgelbe, wl. Nadeln, zers. sich bei 250°. — $C_{15}H_{13}ON_2 \cdot H_2SO_4$: goldgelbe Nadeln, F. 211° (Zers.); wl. in A. — Jodmethylat, $C_{15}H_{13}ON_2 \cdot CH_3J$: B. mit CH_3J in Methylalkohol im Rohr bei 100°; dunkelrotbraune Nadeln, aus Methylalkohol, zers. sich bei 220°. — Chlormethylat: hellgelb, F. 190° (Zers.). — Es bildet zwei verschiedene Au-Salze. Das normale $C_{15}H_{13}ON_2 \cdot HCl$, $AuCl_3$ fällt aus der wss., salzsauren Lsg. durch $AuCl_3$; hellgelbes Pulver, F. 120° (Zers.). Das anomale Salz $(C_{15}H_{13}ON_2 \cdot HCl)_2 \cdot AuCl_3$ entsteht in alkoh. Lsg. oder beim Umkrystallisieren des normalen Salzes aus A. und bildet dunklere, goldgelbe Nadelchen, die sich bei ca. 100° zers. — Chloroplatinat: braungelbe Kryställchen, beginnt sich bei 200° zu zers. — Die Entalkylierung des Anisylcinnolins gelingt durch 2-stdg. Kochen mit konz. HBr unter B. von 4-Oxyphenylcinnolin, $C_{14}H_{10}ON_2$; hellgelbe Blättchen, aus h. A., F. 230°; swl. in Ä., Bzl., Lg.; l. in NaOH mit intensiv dunkelgelber Farbe. Na-Salz: kanariengelbes Krystallmagma, F. 85°. — $C_{14}H_{10}ON_2 \cdot H_2SO_4$: hellrote Blättchen, aus A., F. 210°. — $(C_{14}H_{10}ON_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$: rotgelbe Kryställchen, aus A., zers. sich bei 252°.

4-Anisylcinnolinsäure, $C_{15}H_{11}O_5N_2$, H_2O (III.), B. aus Anisylcinnolin mit Permanganat in W. bei Siedetemp.; weiße Nadelchen, aus h. W. + wenig H_2SO_4 , F. 205° (Zers.); swl. in Bzl., Ä., leichter in h. A.; l. in rauchender HCl mit gelber Farbe, scheidet sich beim Verdünnen mit W. ungefärbt wieder ab. Das Krystallwasser kann ohne gleichzeitige Abspaltung von CO_2 nicht entfernt werden. — Saures Ag-Salz, $C_{15}H_9O_5N_2 \cdot Ag$, $C_{15}H_9O_5N_2 \cdot Ag$, B. in h. wss. Lsg. mit $AgNO_3$; aus der mit NH_3 neutralisierten Lsg. der S. entsteht mit $AgNO_3$ ein normales Salz $C_{15}H_9O_5N_2 \cdot Ag_2$, H_2O , dessen W. bei 120° abgegeben wird. — $C_{15}H_9O_5N_2 \cdot Ba$: weiße Blättchen. — Die S. gibt beim Erhitzen im Trockenschrank (2 Stdn.) 4-Anisylpyridazin-5-monocarbon-

säure, $C_{12}H_{10}O_3N_2$ (IV.), desgleichen beim Eindampfen mit wenig H_2SO_4 auf ein kleines Vol. oder beim einfachen Schmelzen; hellgelbe Nadeln, aus A., F. 205°; swl. in W., Ä., Bzl., leichter l. in h. A.; l. in Mineralsäuren mit gelber Farbe. — Gibt beim Eindampfen mit verd. HNO_3 eine *Nitroanisylpyridazinmonocarbonsäure*, $C_{12}H_9O_6N_3$; hellgelbe Nadelchen, F. 230° (Zers.); verpufft bei stärkerem Erhitzen unter Entw. brauner Dämpfe. Die NO_2 -Gruppe befindet sich wahrscheinlich in der Anisolrest. — Mit Ferrosulfat und NH_3 gibt die Nitrosäure die *Aminoanisylpyridazin-5-carbonsäure*, F. 225° (Zers.), hellbraune Nadelchen, sl. in W., A., unl. in Bzl., Chlf.

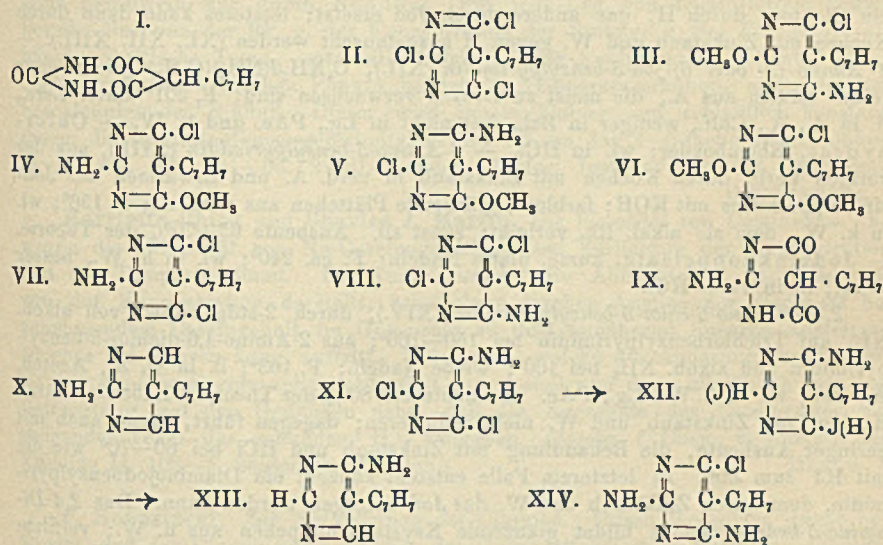
4-*Anisylpyridazin*, $C_{11}H_{10}ON_2$ (V.), B. aus IV. bei der Dest. mit Natronkalk im Vakuum; farblose Nadeln, aus h. Lg., F. 85°; l. in Mineralsäuren mit gelber Farbe, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Lg. — Gibt mit rauchender HBr bei Siedetemperatur 4-[*p*-Oxyphenyl]-*pyridazin*, $C_{10}H_8ON_2$; farblose Nadeln, aus A., F. 242°; l. in SS. u. Alkalien mit gelber Farbe, swl. in Bzl., Ä., leichter l. in A. — 4-[*p*-Oxyphenyl]-*pyridazin-5-carbonsäure*, $C_{11}H_8O_3N_2, H_2O$ (VI.), B. aus der wasserhaltigen Anisylcinnolinsäure (III.) in Eg. mit rauchender HBr bei Siedetemp.; dunkelgelbe Nadeln, aus h. W., F. 225° (Zers.); gibt das W. erst bei 120° ab, nimmt es dann aber beim Umkrystallisieren aus W. nicht wieder auf; F., wasserfrei, 240°; ist identisch mit der aus IV. durch Entalkylierung mit HBr bei Siedetemp. gewonnenen Carbonsäure; l. in SS. und Alkalien mit gelber Farbe, l. in A., wl. in Ä., Bzl. Ag-Salz: gelbes Pulver. — *Pyridazin-4,5-dicarbonsäure*, $C_6H_4O_4N_2$ (VII.), B. aus VI. in verd. NaOH mit Permanganat bei Wasserbadtemp.; farblose, spröde Prismen, aus h. W., bräunt sich bei 208°, F. 209–210° unter starkem Aufschäumen und Schwärzung. Gibt mit Kupfersulfat eine himmelblaue Fällung, l. in mehr Kupfersulfat, $CaCl_2$ liefert ein heiß l., rhombisches Krystallpulver, $BaCl_2$ einen wl., schuppigen Nd.; die S. ist kaum l. in k., verd. HCl, l. in sd. W. und konz. S., unl. in A., Ä., Chlf. und CS_2 . — Die Dicarbonsäure gibt mit 10%ig. HCl im Rohr bei 200° *Pyridazin* (VIII.); Kp. 208°; riecht pyridinartig. ($C_6H_4N_2, HCl$) $_2PtCl_4$: gelbe Nadeln, zers. sich bei 180°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3104–13. 9/11. [17/10.] Rostock. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

Hermann Kast, *Über Derivate des 5-Benzylpyrimidins*. Vgl. auch des Vfs. Diss. (Berlin 1906). Als Ausgangsmaterial diente *Benzylbarbitursäure* (I.) die durch Kochen von Benzylmalonester, Harnstoff und Na-Alkoholat in A. erhalten wurde; Krystalle aus h. A.; F. 206–207°; Ausbeute 60–66% der Theorie. — 2,4,6-*Trichlor-5-benzylpyrimidin* (II.), durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen im Rohr auf 120° von Benzylbarbitursäure mit Phosphoroxchlorid; farblose Nadeln; F. 66,5°; nur bei starkem Vakuum destillierbar; mäßig l. in k. A., ll. in h. A., Essigester, Ä., Bzl.; weniger l. in Lg. und PAe.; unl. in W. Wird von Alkalien leicht zers. — Liefert bei Einw. von rauchender HJ 4-*Oxy-(2- oder 6)-jod-5-benzylpyrimidin*, $C_{11}H_8ON_2J$, lange, farblose Nadeln aus A.; F. 208°, zers. sich bei höherer Temp.; gut l. in h. A., ll. in Ä., Bzl., kaum l. in W. Löst sich in Alkalien und SS. Da aus 4-Methoxy-2,6-dichlor-5-benzylpyrimidin (s. u.) durch Einw. von HJ dieselbe Verb. erhalten wurde, ist die Stellung 4 für die Oxygruppe bestimmt. Die Stellung des Jods ließ sich nicht ermitteln; es haftete so fest, daß es weder mittels NH_3 , noch mittels Na-Methylat gegen die Amino-, resp. Oxygruppe ausgetauscht werden konnte.

4-*Methoxy-2,6-dichlor-5-benzylpyrimidin*, $C_6H_4(OCH_3)Cl_2(C_6H_7)$, aus Trichlorbenzylpyrimidin u. Na-Methylat in Methylalkohol; farblose Prismen aus A.; F. 74°; ll. in h. A., Chlf., Lg., Bzl., Ä.; wl. in PAe.; unl. in h. W. Löst sich in konz. HCl und wird durch W. wieder gefällt. Der Nachweis für die Stellung 2 der Methoxygruppe konnte folgendermaßen geführt werden. Erhitzt man Methoxydichlorbenzylpyrimidin mit alkoh. NH_3 auf 100°, so erhält man ein *Aminomethoxy-*

chlorbenzylpyrimidin; farblose Krystallplättchen aus A.; F. 162°. Für dieses Prod. kommen die Formeln III., IV. oder V. in Betracht. Nun läßt sich dieselbe Verb. auch aus dem 2-Amino-4,6-dichlor-5-benzylpyrimidin durch Na-Methylat erhalten; daher kann die Methoxygruppe in dem Dichlorkörper nur die 4- = 6-Stellung einnehmen. — Durch Einw. von rauchender HJ auf den Methoxydichlorkörper entsteht ein Jodoxybenzylpyrimidin, $C_{11}H_9ON_2J$, das identisch ist mit dem aus Trichlorbenzylpyrimidin u. HJ erhaltenen Prod. — 2,4-Dimethoxy-6-chlor-5-benzylpyrimidin (VI.), aus Methoxychlorbenzylpyrimidin und 1 Mol. Na-Methylat oder aus der Trichlorverb. und 2 Mol. Na-Methylat. Die erste Methode liefert ein reineres Prod. Rhomboederähnliche, trikline (TRAUBE) Krystalle aus A.; F. 48°; reichlich l. in Bzl., Ä., Chlf. und h. A.; wl. in k. A.; unl. in W. — Allgemein hat sich gezeigt, daß in 2,6-Dichlorpyrimidinen, welche in 4-Stellung Methoxyl oder Amin enthalten, bei weiterer Einw. von Na-Methylat oder NH_3 , das eintretende Methoxyl, resp. Amin die Stellung 2 einnimmt.



Läßt man zu Dimethoxychlorbenzylpyrimidin in absol. A. u. Zinkstaub bei 60 bis 70° rauchende HCl tropfen, so erhält man 2,4-Dioxy-5-benzylpyrimidin (Phenylthymine), $C_{11}H_{10}O_2N_2$. Der gleiche Körper wird erhalten durch Erhitzen von Benzylbarbitursäure mit rauchender HJ in Ggw. von rotem Phosphor auf 150–160°; kleine, prismatische Krystalle aus h. A.; F. 285–286°; unl. in W., zl. in h. A., swl. in Ä. u. h. Bzl., etwas besser in Chlf. und Eg. Ausbeute etwa 50% des angewandten Dimethoxychlorbenzylpyrimidins. — 2,4,6-Trimethoxy-5-benzylpyrimidin, $C_{14}H_{16}O_3N_2$, durch 1-stdg. Erhitzen auf 100° von Trichlorbenzylpyrimidin mit einem kleinen Überschuß von Na-Methylat; ähnelt in der Krystallform dem 4-Methoxydichlorbenzylpyrimidin; F. 99,5°; l. in h. A. und Bzl. — Läßt man 2,4,6-Trichlor-5-benzylpyrimidin in alkoh. NH_3 über Nacht stehen, so bilden sich gleichzeitig die beiden Aminodichlorbenzylpyrimidine VII. und VIII. Verb. VIII. bildet farblose, lange, dünne, seideähnliche Nadeln aus A., Krystalle aus Bzl., die an der Luft verwittern, $\frac{1}{2}$ Mol. Benzol enthalten und dies bei 100° abgeben. — VII., das 2-Amino-4,6-dichlor-5-benzylpyrimidin, bildet lange, etwas gerippte, schwach gelbe Nadeln aus viel A.; F. 204,5°; gibt, nach scharfem Trocknen unter starker Druckverminderung destilliert, ein völlig farbloses Prod. Man erhält die Verb. VII. auch, wenn man

Benzylmalonester mit Guanidin zu Benzylmalonylguanidin (IX.) kondensiert und dieses mit Phosphoroychlorid im Rohr auf 120—125° erhitzt; Ausbeute 62—63% der Theorie. — *Benzylmalonylguanidin* (IX.), durch Kochen von Benzylmalonester, Guanidinhodanat u. Na-Alkoholat in absol. A.; enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° nicht entweicht; swl. in W., sonst fast unl.; ll. in Alkali.

2-Amino-5-benzylpyrimidin (X.), man kocht 2-Amino-4,6-dichlorbenzylpyrimidin mit Zinkstaub in verd. A.; glänzende, farblose Krystalschüppchen aus verd. A.; F. 133,5°; sll. in A., Essigester, Aceton, Ä.; wl. in h. W. Ausbeute 25% der Theorie. — Goldsalz, gelbe Nadeln. — $(C_{11}H_{11}N_3)_2, H_2PtCl_6$, orangefarbene Nadelchen. — 2-Amino-4,6-dichlor-5-benzylpyrimidin liefert mit Na-Methylat in Methylalkohol im Rohr bei 100° das 2-Amino-4-methoxy-6-chlor-5-benzylpyrimidin (s. o.) vom F. 162°, dessen Konstitution auf diese Weise bestimmt werden konnte. — Die Reduktion des 4-Amino-2,6-dichlor-5-benzylpyrimidins (VIII.) läßt sich mit Zinkstaub und W. nicht ausführen. Dagegen wird beim Behandeln mit rauchender HJ ein Cl-Atom durch H, das andere durch Jod ersetzt; letzteres kann dann durch Kochen mit Zinkstaub und W. gegen H ausgetauscht werden (XI., XII, XIII.). — *4-Amino-(2- oder 6)-jod-5-benzylpyrimidin* (XII.), $C_4NH_2J(NH_2)(C_7H_5)$ (nicht ganz rein). Säulen aus A., die meist zu Drusen verwachsen sind; F. 201° unter Zers., ll. in A., Ä., Chlf., weniger in Bzl., fast nicht in Lg., PAe. und k. W. — Chlorhydrat, Rhomboeder; wl. in HCl. — *4-Amino-5-benzylpyrimidin* (XIII.), aus der vorigen Verb. durch Kochen mit Zinkstaub in verd. A. und Erwärmen des Jodzinkdoppelsalzes mit KOH; farblose, glänzende Plättchen aus verd. A.; F. 156°; wl. in k. W., dem sie alkal. Rk. verleiht; sonst sll. Ausbeute 65—70% der Theorie. — Jodzinkdoppelsalz, kurze, platte Nadeln; F. ca. 240°; wl. in h. W., besser in A.; ll. in verd. HCl.

2,4-Diamino-6-chlor-5-benzylpyrimidin (XIV.), durch 2-stdg. Einw. von alkoh. NH_3 auf Trichlorbenzylpyrimidin bei 150—160°; aus 2-Amino-4,6-dichlor-5-benzylpyrimidin und alkoh. NH_3 bei 160°; weiße Nadeln; F. 163°; ll. in w. A., Aceton, Ä., Bzl.; wl. in h. W., Lg., PAe. Ausbeute ca. 80% der Theorie. Läßt sich durch Kochen mit Zinkstaub und W. nicht reduzieren; dagegen führt, wenn auch mit geringer Ausbeute, die Behandlung mit Zinkstaub und HCl bei 60—70° wie die mit HJ zum Ziel. In letzterem Falle entsteht zunächst ein Diaminodjodbenzylpyrimidin, dem durch Zinkstaub und W. das Jod entzogen werden kann. Das *2,4-Diamino-5-benzylpyrimidin* bildet glänzende Krystalschüppchen aus h. W.; verfilzte Nadelchen aus verd. A. oder W.; schm. bei 145—146° zu einer etwas trüben Fl.; ll. in A., Bzl., Aceton, Essigester, h. W., etwas schwerer in Ä. Die Lsg. in W. reagiert alkal. — *2,4-Diamino-6-jod-5-benzylpyrimidin*, $C_{11}H_{11}N_4J$, aus dem 6-Chlorderivat durch Erwärmen mit rauchender HJ (das zuerst entstandene Jodhydrat wird durch Alkali zers.; farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln aus verd. A.; F. 191—192° unter Bräunung; ll. in h. A. und Bzl., etwas l. in h. W., Ä. und Chlf., wl. in Lg., PAe. — Jodhydrat, $C_{11}H_{11}N_4J, HJ$, schwach gelbe, spitze Nadeln aus verd. A.; schm. bei 246—250° unter Bräunung; zers. sich an der Luft langsam unter Bräunung; zll. in W. Die Lsg. rötet blaues Lackmuspapier. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3124—35. 9/11. [15/10.] Berlin. Univ.-Lab.) Jost.

Harriette Chick und C. J. Martin, *Über die „Hitzeokoagulation“ der Proteine. IV. Teil. Die Bedingungen, welche die Agglutination der bereits mit heißem Wasser behandelten Proteine beherrschen.* (III. Teil S. 1664.) Der Agglutinationsgrad denaturierter Proteine ist hauptsächlich von der Rk. der Lsg. abhängig, Agglutination erfolgt, wenn die Proteine isoelektrisch mit der Lsg. werden. In Abwesenheit von Elektrolyten ist die optimale H'-Konzentration für die Agglutination von denaturiertem Eiereiweiß u. Serumeiweiß 3×10^{-6} n. Der Einfluß von Neutral-

salzen zeigt sich einerseits in einer Änderung der Rk. der proteinhaltigen Lsgg. (Verminderung der H-Ionen in saurer, der OH-Ionen in alkal. Lsg.), andererseits in der Neutralisation oder Zunahme der elektrischen Ladung der Proteinpartikelchen, je nachdem die Ladung des Proteins entgegengesetzt oder gleichnamig geladen ist, wie das stärkere der beiden Salzionen.

Beim Eiereiweiß wird die Agglutination des denaturierten Proteins durch Zusatz von Elektrolyten erleichtert, beim Serumeiweiß erfolgt dies nur bei Ggw. geringerer Salzkonzentrationen, die Ggw. von konzentrierteren Elektrolyten verhindert die Agglutination oder hemmt sie vollständig.

Die Ursache der Dispersion durch Salze beruht in der Adsorption der Ionen durch die denaturierten Proteinpartikel. Ist die Ladung des stärkeren Ions entgegengesetzt der eigenen Ladung, so wird das Protein nach der Entladung mit dem entgegengesetzten Zeichen geladen. Diese Wrkg. nimmt mit steigender Valenz zu. Beim Serumprotein erfolgt diese Dispersion durch Ladungsumkehrung leicht, beim Eiereiweiß nur durch Na-Citrat. Für jede Lsg. von denaturiertem Eiweiß besteht eine von der Rk. u. der Konzentration der Proteine u. der Elektrolyte abhängige kritische Temp., unterhalb welcher keine Agglutination erfolgt. Gleich oberhalb diesem kritischen Punkte besitzt die Temperaturerhöhung einen deutlich beschleunigenden Einfluß. Dieser wird immer kleiner und schließlich konstant, indem die Agglutinationsgeschwindigkeit pro 10° um das 2—5-fache steigt. (Journ. of Physiol. 45. 261—95. 22/10. London. Lister. Inst. of Brevent. Medicine.)

GUGGENHEIM.

Harriette Chick und Charles J. Martin, *Die Viscosität von Caseinsolen*. Es wurde die Viscosität von Na-Caseinogenatlsgg. bei Variierung der Konzentration und der Temp. bestimmt. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Viscosität von der Konzentration darstellt, zeigt einen raschen Anstieg der Viscosität bei zunehmendem Caseingehalt im Gegensatz zu dem annähernd linearen Ansteigen, welches bei wahren Lsgg. auftritt. Die Kurve, welche die Änderung der Viscosität mit der Temp. veranschaulicht, fällt zuerst steil und dann allmählich ab; ihre Betrachtung legt den Gedanken nahe, daß die Aggregate des Caseinsalzes bei steigender Temp. das gebundene H₂O freigeben. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 102—5. September. London.)

HENLE.

F. Rogoziński, *Zur Methylierung des Clupeins*. Durch Hydrolyse wurde bestimmt, daß das Clupeinsulfat ca. 88% des Gesamtstickstoffs in Form von Argininstickstoff enthält. In dem unter der Einw. von Dimethylsulfat und Natronlauge entstandenen, als Pikratverb. isolierten Prod. wurde der Argininstickstoff gleich 37,67%, respektive gleich 28,79% des Gesamtstickstoffs gefunden. Dieses Resultat stimmt mit den Versuchsergebnissen von SKRAUP und KRAUSE (Monatshefte f. Chemie 30. 447; C. 1909. II. 992) überein, nach denen die Methylierung eine tief greifende Veränderung des Eiweißmoleküls herbeiführt. In diesem Fall scheint vor allem ein starker Rückgang des Arginins im Clupeinmolekül stattzufinden. Die Ursache des großen Unterschiedes im Resultat der beiden Verss. soll Gegenstand einer neuen Untersuchung sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 371—75. 28/8. [3/8.] Physiol. Inst. der Univ. Heidelberg.)

FÖRSTER.

Helene Tschernorutzky, *Das Verhalten einiger Nucleinsäuren zu glucosidspaltenden Fermenten*. Die Einw. wurde durch Verfolgung der opt. Aktivität der Lsgg. im Polarisationsapp. bestimmt. Es zeigte sich, daß das Natronsalz der Hefenucleinsäure und der echten Nucleinsäure von Emulsin deutlich angegriffen wurde. Die Drehung einer Lsg., bestehend aus 5,0 g hefenucleinsäurem Na, 1 g Emulsin, 100 g dest. W., änderte sich nach achttägiger Aufbewahrung im Brutschrank bei

57° von +5,0 bis +1,98°. Beim Natronsalz der echten Nucleinsäure erfolgte die Abnahme der Drehung langsamer. *Myrosin* wirkt in gleicher Weise wie Emulsin auf Hefenucleinsäure: Eine Lsg. von 10 ccm eines 10%ig. Senfsamenausuges, 5 g hefenucleinsaurem Na und 100 ccm W. veränderte in 15 Tagen ihre Drehung von +4,45° auf +1,86°. Echte Nucleinsäure wurde jedoch von *Myrosin* nicht angegriffen. Das gleiche Verhalten der Hefe- und der echten Nucleinsäure gegenüber zeigt Hefepreßsaft.

Um die Unterschiede aufzuklären, wurde untersucht, wie weit die Spaltung der Hefenucleinsäure durch Emulsin geht. Von 50 g Nucleinsäure wurden in 30 Tagen 21,5 g gespalten. Wäre die Spaltung vollständig vor sich gegangen, so hätten in der Lsg. 2,95 g Guanin und 2,64 g Adenin sein müssen. Da tatsächlich nur 1,57 g Guanin und 1,38 g Adenin gefunden wurden, ist anzunehmen, daß die Spaltung der Nucleinsäure nicht auf das im Emulsinpulver vorhandene glucosidspaltende Ferment zurückzuführen ist, sondern daß neben diesem noch Enzyme vorhanden sein müssen, die nucleaseartig wirken. Da erst bei sehr weitgehender Spaltung (70%) der Hefenucleinsäure etwas Uracil gefunden wurde, ist in der fermentativen Einw. auf Nucleinsäure ev. ein Weg gegeben, auch aus der echten Nucleinsäure zu Pyrimidinglucosiden zu kommen. — Wegen der Schwerlöslichkeit von guanylsaurem Na, Inosin und Vernin konnte die Einw. von Emulsin auf diese Körper nicht untersucht werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 298—306. 21/8. [27/7.] Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Physiologische Chemie.

R. Chodat, *Die Pflanzenfarbstoffe*. Der Vf. bespricht die wichtigsten Probleme der Farbstoffbildung in der Pflanze an dem Chlorophyll, dem Carotin, den roten und blauen Algenfarbstoffen und den *Anthrocyanen*. Für die letztere Gruppe von Farbstoffen sind als Muttersubstanzen die Tannine anzusehen, aus welchen durch die Einw. von oxydierenden Fermenten, wie Tyrosinase, die Farbstoffe entstehen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 34. 315—29. 15/10.) SCHMIDT.

O. Kammann, *Weitere Studien über das Pollentoxin* (vgl. S. 1673). Das von DUNBAR dargestellte Pollentoxin gehört zu den Toxalbuminen; in seiner physiolog. Wirksamkeit ist es ungefähr doppelt so stark als das ursprüngliche Pollenprotein. Es ist durch Neutralsalze, wie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, aussalzbar, empfindlich gegen SS. und Alkalien und relativ stabil gegen proteolytische Enzymwrkgg., l. in dest. W., während die unwirksamen *Pollenglobuline* erst von NaCl gel. werden. Man erhält das Pollentoxin durch Einw. von Diastaselsg. auf die feingemahlten Gramineenpollen — Vf. benutzte Roggenpollen —, um die für das spätere biologische Verhalten sehr nachteilige Stärke zu beseitigen. Darauf extrahiert man die toxischen Albumine durch W. bei Eisschranktemp., zentrifugiert die ausgelaugten Zellen und fällt aus der wss. Lsg. die Albumine und Enzyme durch A. Die Trocknung des Albuminnd. geschieht im Luftstrome unter Verwendung eines Aspirators. Das auf diese Weise erhaltene Präparat stellt gelbliche, seidenglänzende Schüppchen dar. Das Pollenalbumineiweiß wird durch mehrtägige Verdauung durch die Pollenfermente giftig. Je länger dieser enzymatische Prozeß andauert, desto toxischer werden die Endpräparate. Es scheint, daß das Pollentoxin eine salz- oder esterartige Bindung an Albumineiweiße vorstellt, die durch diesen enzymatischen Prozeß gelockert oder gesprengt werden. Die endgültig so gewonnene toxische Komponente aus dem Pollenprotein gibt zwar noch die Biuretrk., aber nicht mehr die MILLONSche und MOLISCHSche Rk.

In den Roggenpollen kommen an Enzymen Proteasen, Diastasen, Katalasen und Lipasen vor; eine Lecithinase, Tyrosinase, Lactase konnte nicht nachgewiesen werden. Das Roggenpollentoxin enthält einen hämotoxischen Ambozeptor, der nach Aktivierung durch Lecithin u. Serumlipide auf Blutkörperchen hämolysierend wirkt. (Biochem. Ztschr. 46. 151—69. 23/10. [12/9.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

Rutger C:son Heyl, *Über Malzdiastase und die Einwirkung von Kaliumphosphaten auf dieselbe*. Die einzelnen experimentellen Ergebnisse der ziemlich umfangreichen Arbeit, die im Original in Tabellen und Kurven registriert sind, lassen sich im Referat nicht kurz wiedergeben. Die allgemeinen Ergebnisse sind die folgenden: Die diastatische Spaltung folgt im ersten Teile der Rk. der logarithmischen Kurve; und zwar so, als ob nicht die ganze vorhandene Menge, sondern nur ein Teil der Stärke gespalten wird. Die Größe dieses Teiles ist veränderlich mit den Konzentrationen des Substrates des Enzymes, der vorhandenen Elektrolyten u. Eiweißstoffe. In ihrem letzteren Teile geht die Rk. mit äußerst geringer Geschwindigkeit weiter. Saures Kaliumphosphat übt in den untersuchten Konzentrationen eine aktivierende u. konservierende Wirkung auf das Enzym aus. Neutrales Kaliumphosphat übt unter den eingehaltenen Bedingungen auf frisch hergestellte Malzdiastase eine hemmende Wrkg., auf alte Enzymslg. eine aktivierende Wrkg. aus. Die aktivierenden Wirkungen der Phosphate werden durch die in den Enzymslgg. befindlichen Eiweißstoffe beeinflusst. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 433—57. 12/10. Stockholm. Organ. Lab. d. Hochschule.)

POSNER.

Adrian J. Brown und F. P. Worley, *Der Einfluß der Temperatur auf die Absorption von Wasser durch die Samen von Hordeum vulgare in Beziehung zu dem Temperaturkoeffizient chemischer Veränderungen*. Abgewogene Mengen Samen von Hordeum vulgare wurden bei 3,8, 21,1 und 34,6° der Einw. von W. ausgesetzt; nach Ablauf bestimmter Zeitabschnitte wurde ermittelt, wieviel W. durch die Samen absorbiert worden war. Die Verss., deren Resultate in Tabellen u. Kurven wiedergegeben sind, lehren, daß die Geschwindigkeit, mit welcher H₂O von Gerstensamen absorbiert wird, eine Exponentialfunktion der Temp. ist; ein Resultat, welches insofern besonderes Interesse darbietet, als auch der Dampfdruck des W. annähernd eine Exponentialfunktion der Temp. ist. — Wurden die Gerstensamen statt in reines W. in wss. Lsgg. von Äthylacetat gebracht, so war die Geschwindigkeit der Absorption eine größere, im übrigen aber waren die Erscheinungen dieselben wie bei Verwendung von H₂O. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 85. 546—53. 11/10. New Zealand.)

HENLE.

Josef Urban, *Über die chemische Zusammensetzung atavistischer Rüben*. Die Untersuchungsergebnisse (vgl. Original) berechtigen zu dem Schlusse, daß farbige Rübenformen, die als Folge von Selbstbestäubung zwischen Kulturen reiner Zuckerrübe auftreten, mit ihrem Zuckergehalte, der Trockensubstanz von Wurzel u. Kraut und ihrer sonstigen chemischen Zus. in der Mitte zwischen Zuckerrübe u. Futterrübe stehen, sich aber mehr ersterer nähern. Diese weißen u. farbigen atavistischen Rüben stimmen in ihrer chemischen Zus. auffallend mit jener der Bastardrüben überein, die als Folge von Befruchtung der Zuckerrübe (Mutterrübe) durch Futterrübe entstehen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 57—65. November. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerindustrie.)

RÜHLE.

O. M. Shedd und J. H. Kastle, *Über die Zusammensetzung der Asche des Saftes, der Blätter und jungen Stämme des wilden Weinstocks (Vitis Cordifolia)*. Die Verss., der Vf. haben folgende Resultate ergeben:

	I. Asche d. Saftes	II. Frischer Saft	III. Asche d. Blätter	IV. Grüne Blätter	V. Asche d. Stammes	VI. Grüne Stämme
Wasser bei 100°	—	99,6340	—	75,4700	—	79,2500
Organische Bestandteile	—	0,2782	—	22,8500	—	20,0437
SiO ₂	0,405	0,0005	5,890	0,1372	0,400	0,0041
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,540	0,0006	0,920	0,0214	0,030	0,0003
CaO	19,490	0,0220	30,900	0,7200	10,920	0,1114
MgO	3,900	0,0044	5,740	0,1337	3,390	0,0346
Na ₂ O	1,500	0,0017	1,530	0,0356	1,680	0,0171
K ₂ O	41,380	0,0468	14,710	0,3427	38,070	0,3883
P ₂ O ₅	5,090	0,0358	9,700	0,2260	12,520	0,1277
SO ₃	4,590	0,0052	2,720	0,0634	2,240	0,0288
Cl (nur bei II. bestimmt)	—	0,0008	—	—	—	—
CO ₂ (ist nicht bestimmt)	—	—	—	—	—	—
d ₂₅ ²⁵	—	1,0035	—	—	—	—
Gesamte Menge der festen Bestandteile	—	0,3660	—	—	—	—
NaCl-Nitrate	—	0,0075	—	0,0045	—	0,0056
Rohe Asche	—	0,1130	—	2,3300	—	1,0200

Der SiO₂-Gehalt der Asche des Saftes und des Stammes ist praktisch der gleiche, in der Asche der Blätter ist eine starke Anreicherung vorhanden. Der Fe₂O₃ + Al₂O₃-Gehalt des Stammes und des Saftes ist in bezug auf die Blätter ziemlich niedrig. Der Kalkgehalt der Asche des Saftes ist zweimal so groß als der des Stammes und der der Blätter dreimal so groß. Der Na₂O-Gehalt ist annähernd der gleiche. Der K₂O-Gehalt der Asche des Stammes und des Saftes ist ein annähernd gleicher, der fast das dreifache desjenigen der Blätterasche ausmacht. Der Phosphorsäuregehalt der Asche des Stammes ist bedeutend größer als der der Asche der Blätter und des Saftes. CaO, K₂O und P₂O₅ machen in allen Fällen die Hauptmenge der Asche aus. Der größere Gehalt des Saftes an Nitraten ist noch von Interesse. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1415—24. Oktober. [22/7.] Kentucky. Agric. Exp. Station. Chem. Research Lab.) STEINHORST.

C. F. Langworthy und R. D. Milner, *Ein neues Respirationscalorimeter für den Gebrauch beim Studium von Problemen der Pflanzenphysiologie*. Das für die S. 1470 angegebenen Verss. benutzte Respirationscalorimeter wird genauer beschrieben. (Yearbook of Department of Agriculture 1911. 491—504. Sep. v. Vff.) KEMPE.

W. Palladin, *Zur Kenntnis der gegenseitigen Abhängigkeit zwischen Eiweißabbau und Atmung der Pflanzen. III. Einwirkung verschiedener Oxydatore auf die Arbeit des proteolytischen Fermentes in abgetöteten Pflanzen*. (Biochem. Ztschr. 44. 318—35. — C. 1912. II. 1737.) FRÖHLICH.

Edouard Heckel, *Über den Einfluß der männlichen, weiblichen und totalen Kastrierung auf die Zuckerbildung in den Stengeln des Mais und der Zuckerhirse*. Vf. hat die STEWARTSchen Verss. an Mais und Zuckerhirse in den Jahren 1911 und 1912 in Marseille wiederholt und dabei folgendes festgestellt. Beim Mais hat die vollständige Entfernung der Blüten einen günstigeren Einfluß auf die Zuckerbildung, als die Entfernung der männlichen, bezw. weiblichen Blüten allein. Die Zunahme des Zuckergehaltes als Folge der Entfernung der männlichen Blüten tritt erst vom August ab, etwas weniger im September deutlich zutage. Vom September ab beginnt der Zuckerreichtum abzunehmen und die Ausbeuten werden bei den

drei verschiedenen Kastrierungsarten einander gleich. Der Glucosegehalt tritt bei den kastrierten Pflanzen weniger hervor, als bei den normalen, jedoch nimmt er bei den völlig kastrierten Pflanzen vom September ab zu. Der größte Zuckergehalt trat 1912 in den am 30. August völlig von den Blüten befreiten Stengeln auf. — Auch bei der Zuckerhirse ist ein günstiger Einfluß der völligen Entfernung der Blüten auf die Zuckerbildung zu beobachten; so lieferte die am 30. August kastrierte und Ende Sept. geerntete Hirse eine Zuckerausbeute von 13,70% gegenüber einer solchen von 10,94% bei normalen Pflanzen. — Andererseits ist aber der relativ hohe Stärkegehalt des Preßsaftes der völlig von den Blüten befreiten Hirse u. des völlig oder nur von den weiblichen Blüten befreiten Mais der technischen Reinigung und Krystallisation des Zuckers sehr hinderlich. Durch eine unvollständige Entfernung der Blüten ließe sich dieser Übelstand vielleicht beseitigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 686—90. [14/10.*]) DÜSTERBEHN.

Ad. Würtz, *Versuche über die Verteilung der Phosphorsäure auf Harn und Kot*. Die Verteilung der *Phosphorsäureausscheidung* auf Harn u. Kot von Kaninchen ändert sich nicht in merkbarer Weise, wenn an 3 aufeinanderfolgenden Tagen je 2mal 50 ccm 0,2% iger HCl-Lsg. durch Schlundsonde beigebracht werden. Orale Zufuhr von CaCO_3 bewirkt auch beim Kaninchen, ebenso wie es schon an einer Reihe von Säugetieren und auch beim Menschen festgestellt ist, eine Herabsetzung der P_2O_5 -Ausscheidung im Harn und eine Steigerung im Kot. Auf Grund dieser Tatsachen gibt Vf. eine theoretische Erörterung über Art und Wege der Phosphat-, insbesondere der Calciumphosphatresorption u. -ausscheidung. (Biochem. Ztschr. 46. 103—11. 23/10. [19/8.] Straßburg. Physiolog. chem. Inst.) RIESSER.

Rudolf Höber, *Ein zweites Verfahren, die Leitfähigkeit im Inneren von Zellen zu messen*. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 148. 189—221. — C. 1912. II. 848.) MEYER.

George Winfield, *Der vergleichende osmotische Druck des Blutes und Harns während der durch Ringers Flüssigkeit verursachten Diurese*. Vergleichende Best. der Gefrierpunktniedrigungen von Blut u. Harn bei Injektion von RINGERS Fl. ergaben nach einiger Zeit isotonische Werte. In gleicher Weise nähern sich die NaCl-Werte des Blutes und des Harns. Diese Befunde bestätigen die Annahme eines rein physikalischen (osmotischen) Vorgangs bei der durch RINGERS Fl. verursachten Diurese (vgl. BARCROFT, STRAUB, Journ. of Physiol. 41. 145; C. 1911. I. 245). (Journ. of Physiol. 45. 182—87. 11/9. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENH.

B. J. Collingwood und M. T. Mac Mahon, *Die Antikörper der Blut- u. Serumkoagulation*. Unter verschiedenen Bedingungen ausgeführte Koagulationsversuche ließen in frisch geflossenem menschlichen Blut folgende die Koagulation bedingende, bzw. hemmende Faktoren erkennen: 1. Fibrinogen, 2. Prothrombin, 3. Calcium, 4. Prothrombokinase, 5. Antithrombin, 6. Antiprothrombin (?), 7. Antithrombokinase. Davon begünstigen 2—4 die Gerinnung, 5—7 hemmen sie. Die *Prothrombokinase* ist die Vorstufe der Thrombokinase und findet sich suspensoider Form wahrscheinlich fixiert an Blutplättchen, die sich beim Aderlaß entweder bilden oder physikalisch-chemisch verändern. Beim längeren Stehen des mit Oxalsäure behandelten Blutes findet sich die Prothrombokinase in den unteren Flüssigkeitsschichten. In frisch gelassenem Blut findet sich keine *Thrombokinase*. Diese bildet sich erst einige Minuten nach dem Aderlaß aus der Prothrombokinase unter der Einw. des Ca. Die Thrombokinase ist unbeständig. Sie vermindert sich im Oxalatblut u. Serum unter dem Einfluß der Antithrombokinase, nach 1 Tag ist sie verschwunden. Durch die Wrkg. der Thrombokinase bildet sich aus Prothrombin *Thrombin*. Dieses findet

sich daher im Serum von spontan geronnenem Blut. Durch die Wrkg. des Antithrombins wird das Thrombin nach kurzer Zeit zerstört. *Antithrombin* findet sich in frischem Blut und im Serum in annähernd gleicher Quantität. *Antiprothrombin* ist in enger Bindung mit dem Fibrinogen und läßt sich deshalb nur schwierig nachweisen. (Journ. of Physiol. 45. 119—45. 11/9. Dublin. Physiol. Lab. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Sophie Morgenstern, *Über einige mineralische Bestandteile der Schilddrüse*. 50 Schilddrüsen von Individuen im Alter von 15 Min. bis 84 Jahren wurden auf ihren Gehalt an Ca, Mg, S, P, Cl und J untersucht. Die untersuchten Schilddrüsen waren teilweise strumös entartet; teilweise stammten sie von Personen, die an Arteriosklerose, Tuberkulose, Pneumonie, an Psychosen, primärer u. sekundärer Anämie, an Carcinom und an anderen Krankheiten gestorben waren. Die Bestst. lehren, daß Alter, Geschlecht und Krankheiten sowohl die Menge, wie die Zus. der anorganischen Bestandteile der Schilddrüse beeinflussen können. Es zeigte sich, daß der Neugeborene in seiner Schilddrüse einen großen Vorrat von Ca, S und P mit auf die Welt bringt; daß die weibliche Schilddrüse alle anorganischen Bestandteile mit Ausnahme des Cl in größeren prozentualen Mengen enthält als die männliche; daß Mg nur in strumös entarteten Schilddrüsen vorkommt; daß bei BANTIScher Krankheit und bei Cholämie der P-Gehalt erhöht ist; daß die Anämie zur Retention großer Mengen von Ca und S führt; daß die Mittelwerte für die größte Zahl der untersuchten Elemente im Greisenalter abnehmen. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1912. 259—82. Zürich. Mediz. Univ.-Klin.)

HENLE.

Carl Th. Mörner, *Über Ovomuroid und Zucker in dem Weißen der Vogeleier; eine systematische Untersuchung*. (Vgl. MÖRNER, Ztschr. f. physiol. Ch. 18. 525; C. 1894. I. 288.) Hühnerei-ovomuroid. Eine möglichst salzfreie Ovomuroidlösung, erhalten durch Auflösen von mit A. wiederholt ausgefallter Substanz in destilliertem W., gibt einen in W. l. Abdampfungsrest. Bei Zusatz von Neutralsalzen, am ausgesprochensten bei Natrium- und Kaliumacetat (Optimum 2—10:1), wird das Ovomuroid wasserunl. Mit ADAMKIEWICs Reagens zeigt Ovomuroid positive Rk. Die spezifische Drehung betrug im Mittel von 5 Verss. für $[\alpha]_D^{18} = -70,9^\circ$. Die Substanz enthält 12,48% N und 2,28% S. Das Hühnereierklar enthält im Durchschnitt von 7 Bestst. rund 1,5% Ovomuroid.

Verhalten des Vogeleierklars gegenüber Percaextract. Während Ovomuroid für Hühnereierklar ein ziemlich wohl charakterisiertes chemisches Individuum darstellt, ist es für Eierklar von anderen Vögeln eine Kollektivbezeichnung für die in Wärme nicht koagulierbare, alkohol- und ätherunl. Substanz der verschiedenen Albumina. Nach Dialysierung des Materials wurde bei allen untersuchten Eierklarproben mit Percareagens positive Rk. erhalten. Die direkte Percaprüfung zeigte jedoch Differenzierung des Eierklars der verschiedenen Vogelgruppen. Vf. unterscheidet demnach Positiv-Eierklar und Negativ-Eierklar, je nachdem bei direkter Prüfung die Percark. positiv oder negativ ausfällt. In einer Tabelle sind die Unters. des Eierklars von 97 Vögeln verschiedener Art zusammengestellt, aus denen hervorgeht, daß das Eierklar von Vögeln ein und derselben Art, die aus geographisch weit voneinander abliegenden Gebieten stammen, ebenso von verschiedenen Arten derselben Gattung gleiche Rk. gegenüber Percaextract geben. Sogar innerhalb so umfangreicher Gruppen, wie der Ordnungen, wird gleichmäßige Rk. beobachtet. Der verschiedene Ausfall der Percark. ist nicht in einem größeren Ovomuroidgehalt des positiven Eierklars dem negativen Eierklar gegenüber zu suchen. Eine Durchschnittsberechnung ergibt als Mittelwerte für positives Eierklar 1,48%, für negatives Eierklar 1,78% Ovomuroid. Die Gegenwart von Zucker

speziell Dextrose, die die Percark. zu hemmen vermag, darf auch nicht als Ursache der verschiedenen Rk. angesprochen werden, da das Verhältnis Ovomuroid zu Zucker im positiven Eierklar 1 : 0,135, im negativen Eierklar 1 : 0,129 ist. Die verschiedene Rk. ist mithin in der verschiedenen Beschaffenheit des Ovomuroids oder überhaupt der percareagierenden Substanz zu suchen. Die in negativem Eierklar nach Dialyse zu beobachtende Percark. rührt nicht oder in einer unbedeutenden Menge von der Ovomuroidkomponente, sondern von einer Substanz her, die nach Wärmeoagulation nicht in das Filtrat übergeht. Der Zuckergehalt des negativen Eierklars ist groß genug, um die positive Rk. vor der Dialyse zu verhindern. Es ist wahrscheinlich, daß diese Substanz, die bis dahin nicht isoliert werden konnte, einen Kohlenhydratkomplex enthält, und somit ein Glykoprotein im weiteren Sinne darstellt. Durch A. ausgefällt und längere Zeit mit ihm in Berührung gelassen, wird sie durch W. nicht mehr gelöst.

Quantitative Ovomuroidbestimmungen. 15 ccm Eierklar werden nach mehrtägiger Dialyse nach Zusatz von 1 ccm ges. NaCl-Lsg und 0,3 ccm Essigsäure, erhalten aus 1 Vol. Eg. + 5 Vol. W., mit destilliertem W. auf 150 ccm aufgefüllt. Nach Durchführung der Koagulation durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird von entstandenem Nd. abfiltriert, ein bestimmter Teil des Filtrates auf ca. 10 ccm eingedampft. Durch Hinzufügen von 5 Vol. 95%ig. A. wird das Ovomuroid ausgefällt, nach mehrtägigem Stehen abfiltriert und mit A. und Ä. gewaschen. Außerordentlich niedrig zeigte sich der Ovomuroidgehalt bei den Phalarococoraxarten: 0,18—0,24% bei *Ph. carbo*, 0,46% bei *Ph. graculus*. Unter dem Durchschnitt liegt er ebenfalls bei *Columba livia* (0,83%). Am meisten (2,40%) wurde beobachtet bei *Dryocopus martius*. Der Durchschnittswert für die untersuchten 97 Arten ist 1,61%, so daß auch im Eierklar anderer Vögel als der Hühner das Ovomuroid einen beträchtlichen Teil der festen Stoffe ausmacht.

Untersuchung von isoliertem Ovomuroid. Die Isolierung wurde in bekannter Weise ausgeführt. Alle Präparate sind weiße Pulver, manche mit schwach gelblichem Stich; der größere Teil löste sich klar in destilliertem W., der kleinere Teil gab damit eine etwas trübe Lsg., die durch wiederholtes Filtrieren geklärt werden konnte. Die 3½%ig. wss. Lsgg. der verschiedenen Sorten zeigten folgendes Verhalten: Der Eindampfungsrückstand der durch Dialyse von Mineralstoffen befreiten Lsgg. zeigte dasselbe Verhalten wie bei Hühnereierklar. Nach Hydrolyse mit h., verd. HCl wird in reichlicher Menge eine Substanz erhalten, die alkal. Kupferlsg. reduziert; Abspaltung von H₂SO₄ findet nicht statt. Mit überschüssiger HNO₃ + Eg. oder K₂Fe₄Cy₆ + Essigsäure entsteht keine Fällung, auf Zusatz von Gerbsäure, Phosphorwolframsäure, Chondroitinschwefelsäure und gesättigter Ammoniumsulfatlsg. entsteht ein Nd. Bei der Biuretrk., MILLONS, ADAMKIEWICZ-HOPKINS und EHRLICHS Farbenrkk. wird positive Rk. erhalten, negative mit ARNOLDS Reagens.

Die Körper besitzen hohen S-Gehalt (niedrigster 2,05%) und geben intensive Sulphydrylrk.; sie enthalten den Schwefel jedoch nicht in Ätherschwefelsäurebindung. Der N-Gehalt ist niedriger als bei den anderen Eiweißstoffen (höchster 13,12%). Die spezifische Drehung der ca. 3½%ig. Lsg. gibt im 2 dm-Rohr -4,25 bis -5,95°. $[\alpha]_D^{18} = -62,1^\circ$ bis $-88,2^\circ$. Durch ihr Verhalten gegen ESBACHS Reagens unterscheiden sich die positiven Eierklare.

Zucker. Die Unters. auf Zucker wurde an dem Dialysat und an dem Filtrat nach Wärmeoagulation durchgeführt: Sowohl durch FEHLINGSche Lsg., als durch die Gärprobe wurde in dem Eierklar sämtlicher 96 Arten eindeutig Zucker nachgewiesen. Die Prüfung auf Lävulose u. Pentosen, sowie Invertierungsverss. gaben negatives Resultat. Das erhaltene Phenylosazon, sowie die Drehung lassen den Zucker als Dextrose erkennen.

Die quantitative Bestimmung des Zuckers. Die vereinigten Dialysate, 1800 ccm, wurden nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure auf 10—15 ccm eingedampft u. nach Filtration auf 20 ccm gebracht. Der bei polarimetrischer Unters. in 2 dm-Röhre der eierklar- und ovomucoidfreien Lsg. abgelesene Drehungswinkel gibt nach Multiplikation mit dem Faktor 1,267 den Prozentgehalt (Gramm Dextrose in 100 ccm Eierklar) an. Es wurde festgestellt, daß durch das angewandte Dialyseverf., ebenso durch Koagulierung + Alkoholfällung der Zucker quantitativ aus dem Eierklar entfernt wird. An Lecithinalbumin oder ähnlich gebundener Zucker war nicht aufzufinden. Der Zuckergehalt im Hühnereierklar vermag beträchtlich zu wechseln, er macht 0,3—0,5% aus. Im Eierklar anderer Vögel war der höchste Zuckergehalt 0,32%, der niedrigste 0,12%. Das Mittel der 51 verschiedenen Bestat. beträgt 0,22%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 430—73. 2/10. [17/8.]) FÖRSTER.

David Fraser Harris und Henry Jermain Maude Creighton, *Studien über die Reduktase der Leber und der Niere*. Teil I. Unterwarf man eine Lsg. von Methämoglobin der Einw. von Leberpreßsaft vom Ochsen oder vom Schwein oder der Einw. von Nierenpreßsaft vom Ochsen, so erfolgte Reduktion zu Hämoglobin; in gleicher Weise wurde l. Berlinerblau zu einer Leukoverb., H_2O_2 zu H_2O , $FeCl_3$ zu $FeCl_2$, $NaNO_3$ zu $NaNO_2$ reduziert. Preßsaft, der auf 100° erhitzt worden war, hatte keine reduzierende Wrkg. mehr. Die Verss. lehren, daß im Leber- u. Nierenpreßsaft ein reduzierendes Enzym enthalten ist. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 85. 486—94. 11/10. [27/6.*] Halifax, Nova Scotia. Dalhousie Univ.) HENLE.

Walther Löb, *Einige Beobachtungen über die Pankreasdiastase*. Zusatz von geringen Phosphatmengen in Form des MICHAELISschen Phosphatgemisches fördert die Wrkg. reiner Diastase, größere Mengen hemmen sie. Das benutzte Diastasepräparat war in folgender Weise gewonnen: 50 g Schweinepankreaspulver wurden mit 300 ccm dest. W. 1 Stde. auf der Maschine geschüttelt u. das Gemisch zentrifugiert. Nach Abheben einer dünnen Fettschicht wurde durch Faltenfilter und sterile Chamberlainkerze filtriert. Die klare gelbe Lsg. wird mit Soda schwach alkalisch gemacht u. nach Toluolzusatz 8 Tage der Autodigestion überlassen. Nach Ansäuern mit Essigsäure u. Stehenlassen in der Kälte wurde filtriert u. die klare Lsg. mit dem gleichen Volumen absol. A. versetzt. Die flockige Fällung wurde mit A. und Ä. gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das erhaltene Präparat ist ein weißes Pulver, das die Biuret- und Molisch-Rk. nur schwach zeigt u. eine starke diastatische und tryptische Wrkg. besitzt. — H_2O_2 hebt, auch bei Ggw. von Phosphaten, die Diastasewrkg. auf, und die ebenfalls durch Phosphate sehr geförderte Stärkehydrolysierende Wrkg. des Wasserstoffsuperoxyds wird durch Zusatz von Diastaselsg. gehemmt, so daß also die beiden spaltenden Agenzien sich gegenseitig in ihrer Wrkg. aufheben. Auch die Oxydation von Dextrose durch H_2O_2 wird durch Diastaselsg. verhindert. (Biochem. Ztschr. 46. 125—30. 23/10. [19/8.] Berlin. Biochem. Abt. des RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.) RIESSER.

H. M. Vernon, *Die Funktion der Lipoide bei der Gewebsatmung und der Tätigkeit der Oxydasen*. Zwischen der Gewebsatmung und der Tätigkeit der Nieren besteht kein völliger Parallelismus (vgl. S. 729). Bei Durchblutung isolierter Säugetiernieren mit Salzlösungen, welche Äthyl-, Propyl- oder Butylalkohol enthalten, wird der Gasaustausch bei solchen Konzentrationen gehemmt, welche imstande sind, Blut lackfarben zu machen (bezw. 3,24, 1,084, 0,32 Mol.). Die Nierenoxydase wird erst bei viel höheren Tempp. zerstört. Wahrscheinlich sind die Respirationsprozesse lebenden Gewebes von der Existenz lipoider Membrane im Protoplasma abhängig. Diese sind gegenüber der lösenden Wrkg. der Alkohole

von verschiedener Widerstandskraft, bei den Respirationsprozessen empfindlicher, als bei der Gesamtheit der oxydierenden Fermente. Noch weniger empfindlich sind die Lipide, welche die Proteinbestandteile des Protoplasmas zusammenhalten, denn eine beträchtliche Auslaugung der Proteine (13—14%) aus der durchströmten Niere erfolgt erst bei relativ hoher A.-Konzentration (3 Mol. Propyl-, 0,8 Mol. Butylalkohol). Die von OVERTON an Kaulquappen bestimmte minimale narkotische Konzentration der Alkohole ist etwa 10mal so gering wie die respirationshemmende (blutkörperchenlösende) Konzentration, die maximale narkotische Konzentration (die zur Tötung eben nicht mehr ausreichende Dosis) ist halb so groß.

Die Oxydasen zerkleuerter Niere werden rascher zerstört als die intakter Organe. Die hemmende Wrkg. von CH_3OH auf die Nierenoxydasen beginnt bei 10,5 Mol., sie ist total bei 14 Mol. Die bzw. Zahlen für Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Heptylalkohol sind 4,8 und 8,0, 1,5 und 2,75, 0,32 u. 0,9, 1 u. 10 Mol. Die 50% Oxydase zerstörenden Quantitäten sind 12,6, 5,9, 2,14, 0,66 und 0,0264 Mol. Die Herzoxydasen sind etwa von derselben Empfindlichkeit gegen A. wie die Nierenoxydasen, die Gehirnoxydasen sind etwas weniger, die der Leber viel stärker empfindlich. (Journ. of Physiol. 45. 197—212. 11/9. Oxford. Physiol. Lab.) GUGGENH.

E. Louis Backman und Carl Gustaf Sundberg, *Das Verhalten der Amphibien in verschieden konzentrierten Lösungen.* (Vgl. S. 530.) Aus den Verss. der Vff. geht hervor, daß die Haut der Amphibien für Salze u. W. permeabel ist; für erstere in der Richtung von außen nach innen, für letzteres von innen nach außen. Die Amphibien besitzen nicht die Fähigkeit, ihren osmotischen Druck unabhängig von demselben der Umgebung zu bewahren; sie sind auch in sehr hohem Grade von der Wasserzufuhr abhängig, um den eigenen osmotischen Druck auf konstanter Höhe bewahren zu können. — In den früheren Embryonalstudien zeigen die Amphibien einen osmotischen Druck, der von dem des erwachsenen Tieres abweichend ist, und dieser steigt allmählich zu dem endgültigen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 148. 396—440. 31/10. Upsala. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

O. Warburg und O. Meyerhof, *Über Atmung in abgetöteten Zellen und in Zellfragmenten.* Trägt man Staphylokokken in Aceton ein, saugt den Nd. ab und erhitzt wenige Stunden im trockenen Vakuum auf 100°, so sind die Zellen abgetötet, d. h. nicht mehr vermehrungsfähig. Solche Präparate in Bouillon aufgeschwemmt, zeigen nun eine zwar abgeschwächte, aber gut nachweisbare Atmung (O_2 -Aufnahme, CO_2 -Abgabe). Bei passend gewählter Versuchstemperatur bleibt der O_2 -Verbrauch stundenlang konstant, der respiratorische Quotient beträgt 0,65 bis 0,9, so daß der beobachtete Vorgang in der Tat als physiologische Verbrennung charakterisiert erscheint. Die Verminderung der Oxydationsgröße war auch im ungünstigsten Falle geringer ($\frac{1}{38}$) als der Abfall der Gärkraft der BUCHNERSchen Acetondauerpräparate. Wahrscheinlich jedoch ist für die Hauptmenge der Kokken die Zahl nicht $\frac{1}{38}$, sondern etwa $\frac{1}{3}$. — Was die Unterss. an Seegeleiern anlangt, so ergab sich, daß der O_2 -Verbrauch bei unbefruchteten Eiern durch Zerreiben nicht vernichtet wird, sondern sinkt für den Anfang ein wenig, läßt dann dauernd nach, so daß im Mittel der ersten Stunde des Vers. ($\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ Std. nach Zerreiben) noch $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ des O_2 -Verbrauchs fortbesteht, in der 3 Stde. etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$. Soweit aus den bisherigen Verss. ersichtlich ist, sinkt bei befruchteten, gefurchten Eiern die O_2 -Zehrung durch Zerreiben viel stärker und zeigt ein noch größeres, zeitliches Abschwächen als bei unbefruchteten. — Das mit W. angerührte Acetonpulver von Seegeleiern zeigt einen noch gut meßbaren O_2 -Verbrauch, der für die 1. Stde. etwa einem Drittel bis Viertel der Ausgangsatmung entspricht, aber ziemlich rasch,

noch schneller als bei zerriebenen Eiern, weiter abfällt. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. 148. 295—310. 31/11. Heidelberg. Mediz. Klinik d. Univ. v. Helgoland. Biolog. Anst.)
 ROMA.

K. O. Neuman, *Der Sauerstoffumsatz der Nebenniere*. Die Nebenniere braucht pro g u. per Minute ca. 0,045 ccm O. Während des durch Adrenalin gesteigerten Blutdruckes wird der O-Verbrauch bedeutend — bisweilen um das 3fache — erhöht. Der Blutzufuß zur Nebenniere nimmt unter der Wrkg. des Adrenalins nur wenig zu. Der gleichzeitig bestimmte *O-Verbrauch der Niere* sinkt während des Adrenalineffektes. (Journ. of Physiol. 45. 188—96. 11/9. Cambridge. Physiol. Lab.)
 GUGGENHEIM.

H. Hartridge, *Versuche über die Sauerstoffsecretion in der Lunge der Menschen mittels der Kohlenoxydmethode*. DOUGLAS u. HALDANE (S. 1298) haben bei O-Mangel des Organismus *aktive O-Secretion der Lunge* nachweisen können. Trotzdem Vf. durch die gleichen Methoden — Ersatz von O₂ durch CO, Verminderung der O-Tension, Arbeitsleistung — O-Bedürfnis erzeugte, gelang es nicht, im arteriellen Blut einen höheren O-Druck als in der Alveolarluft nachzuweisen u. damit die Annahme einer aktiven O-Secretion in den Alveolarwänden zu rechtfertigen. (Journ. of Physiol. 45. 170—81. 11/9. Cambridge. Physiol. Lab.)
 GUGGENHEIM.

C. Lovatt Evans, *Der Gaswechsel des Herzens und der Lungen*. An einem künstlich atmenden Herzlungenpräparat (JERUSALEM, STARLING, Journ. of Physiol. 40. 279; C. 1910. II. 1547) ergab sich die CO₂-Abgabe zu 3—5 ccm pro g u. pro Stunde, die O-Aufnahme zu 3,5 bis 6 ccm. Der Respirationsquotient ist durchschnittlich 0,9, schwankte aber, entsprechend einem erhöhten O-Verbrauch auf 0,6 und weniger. Von diesen Werten ist für den Gaswechsel der Lunge 0,8 ccm CO₂ und 0,9 ccm O zu berechnen. Die Leistungsgröße des Herzens, als Maschine betrachtet, ist sehr gering (2—10%), was wahrscheinlich in den eigentümlichen mechanischen Bedingungen des Herzschlages zu suchen ist. Temperaturerhöhung um 7° (von 32—39°) bewirkt Zunahme des Gasstoffwechsels. Diese Zunahme ist jedoch nahezu proportional einer Vermehrung der Herzschläge, d. h. die Puls geschwindigkeit variiert wie der Gasumsatz, O-Verbrauch u. CO₂-B. bleiben pro Herzschlag bei beiden Temp. gleich groß. (Journ. of Physiol. 45. 213—34. 22/11. London. Physiol. Inst. d. Univ.)
 GUGGENHEIM.

J. Barcroft und L. E. Shore, *Der Gaswechsel der Leber während des Hungers und vorgeschrittener Verdauung*. Teil I. (Vgl. BARCROFT, PIPER, S. 1479.) Der Oxydationskoeffizient der Leber von Katzen, die während 36 Stdn. nicht gefüttert wurden, beträgt 0,005—0,018 g pro g und pro Minute, bei Tieren, die 18 Stdn. vor der Blutgasbest. gefüttert waren, 0,024—0,050. Die entsprechenden Koeffizienten der gesamten durch die Vena portae gespeisten Eingeweide 0,008—0,013 ccm, bezw. 0,011—0,188 ccm. (Journ. of Physiol. 45. 296—306. 22/10. Cambridge. Physiol. Lab.)
 GUGGENHEIM.

F. P. Knowlton und E. H. Starling, *Über den Zuckerverbrauch im normalen und im diabetischen Herzen*. (Journ. of Physiol. 45. 146—63. — C. 1912 II. 731.)
 GUGGENHEIM.

J. Belgowski, *Ein Beitrag zur Lehre von der Labmagenverdauung der Wiederkäuer. Experimentelle Untersuchungen an Kälbern*. Von den Ergebnissen der Arbeit sind die folgenden hervorzuheben. Die Absonderung des Magensaftes durch den Drüsenmagen der Wiederkäuer erfolgt ununterbrochen; nach der Nahrungsaufnahme wächst sie in scharf ausgeprägter Weise. Bei dem gewöhnlichen Fütterungsmodus gestaltet sich übrigens die Magensaftsekretion etwas anders als bei der

Einführung der Nahrung unmittelbar in den Labmagen. — Die Absonderung von freier HCl geschieht im Magensaft der Wiederkäuer unter normalen Verhältnissen ununterbrochen; sie erfolgt sowohl im Hungersaft als auch nach der Nahrungsaufnahme; im letzteren Falle wächst die Säuremenge unmittelbar nach der Fütterung während der ersten Stunden stark, um in den folgenden zu fallen. Die Abhängigkeit des freien HCl von der Futtersorte ist nicht deutlich ausgeprägt. Die durchschnittliche, im Magensaft der Wiederkäuer auftretende freie HCl-Menge bewegt sich in den Grenzen von 0,1294% bis 0,3560%, bei einem (von der Futtersorte unabhängigen) absoluten Maximum von 0,4635%. — Die milchkoagulierende Wrkg. übt ihre Wrkg. in am schärfsten ausgeprägter Weise und mit größter Beständigkeit nur bei süßer Milch aus; saure Milch, sowie die anderen Futtersorten geben einen Saft, der Milch langsamer koaguliert. Die eiweißverdauende Wrkg. ist beim gewöhnlichen Fütterungsmodus ausnahmslos bei allen Regimen durch einander nahestehende Werte ausgedrückt. Hingegen gelangen bei der Einführung von Nahrung unmittelbar in den Labmagen einige allerdings nicht vollkommen bestimmte Unterschiede zur Beobachtung. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 148. 319—66. 31/10. Kiew. Physiolog.-chem. Lab. d. St. Wladimir-Univ.) RONA.

G. A. Brossa, *Über die biologische Wertigkeit der α -Nucleinsäure*. Ein Hund und zwei Hühner wurden durch Entziehung der N-haltigen Nahrung, aber unter gleichzeitiger Darreichung von so viel Kohlenhydraten u. Fett, daß das Calorienbedürfnis ausreichend gedeckt war, auf ein N-Minimum gebracht; alsdann wurde α -Nucleinsäure verfüttert und durch Best. des N-Gehalts von Harn und Kot ermittelt, wieviel N von der verabreichten Nucleinsäure resorbiert und zur Ausscheidung gekommen war, und wieviel Körper-N ersetzt werden konnte. Die biologische Wertigkeit der α -Nucleinsäure ergab sich zu 60—80%; sowohl der Hund wie das Huhn können also einen bedeutenden Teil ihres N-Umsatzes mit Hilfe eines Körpers bestreiten, der nach seiner Struktur den Eiweißstoffen vollkommen fernsteht. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Phys. Abt. 1912. 191—96. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

Felix Meyer, *Über die Wirkung verschiedener Arzneimittel auf die Coronargefäße des lebenden Tieres*. Es wurde die Wrkg. verschiedener Arzneimittel auf die Coronargefäße des Hundes in der Weise untersucht, daß man die zu untersuchende Substanz am curarisierten Hunde bei natürlich schlagendem Herzen in die Vena jugularis injizierte, und die Menge des aus der Vena coronaria ausfließenden Blutes bestimmte. Als coronargefäßerweiternd erwiesen sich Yohimbin, Vasotonin, Amylnitrit, Oxaphor, Nitroglycerin, Digipurat, Jodkalium; als verengernd Nikotin, Campher, Adrenalin, Strophantin, Kaffein verbesserten die Coronardurchblutung durch Erhöhung des Blutdrucks; Imido-Roche verschlechterte sie durch vorübergehende Verminderung des Blutdrucks. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Phys. Abt. 1912. 223—57. Berlin. Physiol. Inst. der Univ.) HENLE.

Helene Tschernorutzki, *Über die Wirkung von Natriumcarbonat auf einige Alkaloide und Farbstoffe*. Nach TRAUBE (S. 1139 u. 1141) geht die Verstärkung der toxischen Wrkg. zahlreicher Alkaloide durch basische Salze u. Alkalien parallel der Herabsetzung der Oberflächenspannung. In Fortsetzung dieser Verss. wird die Wrkg. einer großen Zahl von Alkaloiden auf Kaulquappen und die Verstärkung durch Zusatz 1% iger Sodalg. mit dem stalagmetrischen Verhalten der Lsgg. verglichen. Die Beobachtungen ergeben in Übereinstimmung mit TRAUBES Befunden, daß die toxische Wrkg. der Alkaloidlsgg. in dem Maße ansteigt, als durch Sodazusatz die Tropfenzahl im stalagmetrischen Vers. wächst. Weniger ein-

deutig sind die Resultate, die bei der Unters. basischer und saurer Farbstoffe erhalten wurden. Ein Parallelismus zwischen *Toxizität und Oberflächenspannung* besteht hier jedenfalls nicht. Die Regel von TRAUBE, daß basische Farbstoffe, welche die Oberflächenspannung des W. erniedrigen, für Kaulquappen giftiger sind als solche, die keine Erniedrigung bewirken, wird durch die neuen Verss. zwar nicht widerlegt, aber auch nicht definitiv bestätigt. Einige untersuchte saure Farbstoffe erwiesen sich als ungiftig; die Oberflächenspannung des W. beeinflussen sie so gut wie gar nicht. (Biochem. Ztschr. 46. 112—20. 23/10. [19/8.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.)

RIESSER.

W. H. Howell, *Die Natur und Wirkung der thromboplastischen (zymoplastischen) Substanz der Gewebe.* (Vgl. CECIL, DAVIS, HOWELL, Amer. Journ. Physiol. 29. 156. 160. 187; C. 1912. I. 505. 506.) Es wurden Verss. angestellt betreffend die Einw. von Hirudin + Thrombin auf Oxalatplasma (vom Hund) und von Antithrombin + Thrombin auf Oxalatplasma in Ggw. u. in Abwesenheit von thromboplastischen Lsgg., die gewonnen waren durch Extraktion von getrockneter Gehirn- oder Thymussubstanz mit Ä., Eindampfen des Extrakts u. Auflösen des Rückstands in W. Das für die Verss. verwandte Peptonplasma stammte von einem einzigen Hunde; das frische Peptonplasma wurde in Uhlrgläsern bei einer 40° nicht übersteigenden Temp. zur Trockne gedampft, das getrocknete Material im Exsiccator aufbewahrt, u. vor dem Gebrauch jedesmal die gleiche Menge mit 0,9%ig. NaCl-Lsg. verrieben und filtriert. Auf diese Weise konnte man bei der Prüfung der thromboplastischen Wirksamkeit der Gewebsextrakte Antithrombinpräparate von genau gleicher Stärke verwenden. — Durch Verdünnung mit H₂O wurde die Wirksamkeit des im Peptonplasma enthaltenen Antithrombins merklich abgeschwächt; durch Verdünnung mit 0,9%ig. NaCl-Lsg. wurde sie nicht beeinflusst. — Die Verss. bestätigen die schon früher (l. c.) geäußerte Auffassung, daß die Wrkg. der thromboplastischen Extrakte auf einer Neutralisation des im Blutplasma enthaltenen Antithrombins beruht.

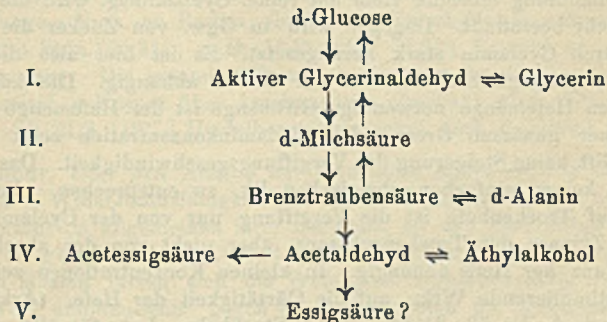
Durch Fraktionierung der thromboplastischen Extrakte mit Hilfe von Aceton, Alkohol und anderen Lösungsmitteln und gesonderte Unters. der einzelnen Fraktionen, und durch Unters. von Cholesteryloleat und von Lecithinen verschiedener Herkunft auf ihre thromboplastische Wirksamkeit, ließ sich nachweisen, daß die thromboplastische Substanz der Gewebsextrakte weder Cholesterin, noch ein Cholesterinester, noch ein Lecithin im engeren Sinne ist. Es scheint vielmehr, daß die thromboplastische Substanz mit dem den Lecithinen verwandten ungesättigten Phosphatid *Kephalin* identisch ist. — In wss. oder NaCl-Extrakten der getrockneten Gewebe ist das Thromboplastin mit einem Protein von niedriger Koagulationstemp. (60°) verbunden. Beim Erhitzen eines solchen Extrakts wird das Thromboplastin zugleich mit dem Protein niedergeschlagen, u. infolgedessen wird die Lösung unwirksam gemacht. Das Thromboplastin läßt sich aber aus dem Niederschlag durch Ä. extrahieren; es wird in wss. Lsg. durch Kochen nicht angegriffen. Bei längerem Stehen einer wss. Thromboplastinlsg. geht ihre thromboplastische Wirksamkeit allmählich verloren. (Amer. Journ. Physiol. 31. 1—21. 1/10. JOHNS HOPKINS University.)

HENLE.

Lafayette B. Mendel und Amy L. Daniels, *Das Verhalten fettlöslicher Farbstoffe und gefärbten Fetts im Organismus.* Sudan, Biebricher Scharlach, Indophenol, Ölgrün, Ölorange, Basischblau, Dandelionbuttermilchgelb und Annatto, lauter wasserunlösliche, aber in Fett, A., Ä. und Bzl. lösl. Farbstoffe, wurden, in Fett gelöst, Tieren per os, subcutan, intravenös oder intraperitoneal verabreicht; die verschiedenen Organe der Tiere wurden auf ihren Gehalt an Farbstoff untersucht. In der

Regel wurden die Farbstoffe nur vom Fettgewebe und vom Knochenmark aufgenommen, wogegen die übrigen Gewebe frei blieben. Die Farbstoffe gelangen entweder vom Darmlkanal aus durch die Lymphgefäße in den Organismus, oder sie erreichen ihn, in wieder resorbierter Galle gelöst, auf dem Wege über die Pfortader. Eine Ausscheidung des Farbstoffs durch die Nieren erfolgte nur bei alimentärer Lipurie. Gefärbtes Fett erwies sich für den Organismus im Gegensatz zu andersartigen Feststellungen in der Literatur als ebensogut ausnutzbar wie ungefärbtes Fett. Die Placenta erwies sich für die Farbstoffe als undurchgängig; das Blut der Föten und das Fett Neugeborener von mit Sudan gefärbten Müttern war farbatofffrei. (Journ. of Biol. Chem. 13. 71—95. Oktbr. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Gustav Embden und Max Oppenheimer. *Über den Abbau der Brenztraubensäure im Tierkörper.* Nach HANNI FELLNER (Biochem. Ztschr. 38. 414; C. 1912. I. 1231) werden in der Leber abgelagertes Glykogen und dem Blute zugesetztes milchsaures Ammonium in der künstlich durchströmten Leber in d-Alanin umgewandelt. Da bekannt ist, daß α -Ketosauren im Organismus in α -Aminosäuren übergehen (KNOOP, EMBDEN und SCHMITZ, KURA KONDO), und daß andererseits der Abbau der α -Aminosäuren zunächst zu den α -Ketosauren führt (NEUBAUER), so dürfte auch die Umwandlung der aus Glykogen, bezw. aus Zucker in der bekannten Weise über Glycerinaldehyd (S. 1834) in der Leber gebildeten Milchsäure in Alanin über die Brenztraubensäure führen. Es muß demnach als sicher gelten, daß Milchsäure und Brenztraubensäure im Organismus ebenso leicht ineinander übergehen, wie es für die β -Oxybuttersäure und die Acetessigsäure bekannt ist, und daß die Brenztraubensäure eine Etappe im Abbau der Kohlenhydrate ebenso wie in dem des Alanins ist.



Der weitere Abbau der Brenztraubensäure sollte in Analogie mit bekannten Tatsachen zu der um ein C-Atom ärmeren Fettsäure, der Essigsäure, führen, wobei nach NEUBAUER und FROMMHERZ (Ztschr. f. physiol. Ch. 70. 349; C. 1911. I. 908) eine intermediäre B. von Acetaldehyd mit Sicherheit anzunehmen ist. Acetaldehyd aber geht nach E. FRIEDMANN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 11. 202; C. 1908. I. 971) im Tierkörper in Acetessigsäure über, ebenso wie auch Äthylalkohol (MASUDA, S. 1833). Vff. zeigen nun, daß auch Brenztraubensäure zu den Acetessigsäurebildnern gehört und betonen, daß sie die B. der Brenztraubensäure durch Oxydation der Milchsäure als eine Stufe auf dem Hauptwege des Milchsäure- und damit des Zuckerabbaus betrachten. Die von PARNAS und BAER (S. 623) gegen diese Anschauung geltend gemachten Gründe werden in längeren, zu kurzem Referat ungeeigneten, interessanten Ausführungen widerlegt. In weiterer anregender Darst. wird der Abbau des Traubenzuckers auf Grund der in letzter Zeit von

EMBDEN und seinen Mitarbeitern erhobenen Befunde im Zusammenhang diskutiert und in obigem Schema zum Ausdruck gebracht. (Biochem. Ztschr. 45. 186 bis 206. 30/9. [14/7.] Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiolog. Inst.) RIESSER.

G. Embden, E. Schmitz und K. Baldes, *Über den Chemismus der Glycerinbildung im Tierkörper*. Wie früher gezeigt wurde (S. 1834), geht der Abbau des Traubenzuckers im tierischen Organismus über den optisch-aktiven Glycerinaldehyd. Es lag nahe, zu untersuchen, ob das im Tierkörper so verbreitete *Glycerin* seinerseits aus dem Glycerinaldehyd entstehe. Nach SCHMITZ (S. 1833) tritt bei der künstlichen Durchblutung der glykogenarmen Leber keine Glycerinvermehrung auf, bei der glykogenreichen Leber war eine geringe Vermehrung zu beobachten. Gleichzeitig wurde die Fähigkeit der Leber festgestellt, zugesetztes Glycerin zum Verschwinden zu bringen. Die vorliegenden Verss. zeigen, daß Organbrei der überlebenden Leber und Niere Glycerinaldehyd zum Teil in Glycerin umwandeln kann. Die Durchblutungsverss. an der überlebenden Leber bestätigten dieses Resultat mit noch deutlicheren Ausschlägen. Gegenüber der B. von Milchsäure aus Glycerinaldehyd ist die B. von Glycerin als Nebenrk. anzusehen. Jedenfalls dürfte der beim Abbau des Traubenzuckers in größerer Menge entstehende Glycerinaldehyd als die wesentlichste Quelle des im Tierkörper neu gebildeten Glycerins zu betrachten sein. (Biochem. Ztschr. 45. 174—85. 30/9. [14/7.] Frankfurt a. M. Städt. chem.-physiol. Inst.) RIESSER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Johan Lundberg, *Einwirkung des Cyclamins auf die alkoholische Gärung*. Durch Vorbehandlung lebender Hefe mit reiner Cyclaminlsg. wird die Gärfähigkeit der Hefe nicht beeinflusst. Dagegen wird in Ggw. von Zucker die Gärtätigkeit der Hefe durch Cyclamin stark herabgesetzt. Es ist hier also die Wrkg. des Giftes vom physiologischen Zustand der Zellen abhängig. Die zur Vergiftung einer gewissen Hefemenge notwendige Giftmenge ist der Hefemenge proportional. Oberhalb einer gewissen Grenze der Cyclaminkonzentration zeigt ein weiterer Zusatz von Gift keine Steigerung der Vergiftungsgeschwindigkeit. Das Vergiftungsbild scheint keiner einfachen chemischen Rk. zu entsprechen. Bei Einw. des Cyclamins auf Trockenhefe ist die Vergiftung nur von der Cyclaminmenge und der aktiven Zymase der Trockensubstanz, aber nicht von der absol. Menge der Trockensubstanz der Hefe abhängig. In kleinen Konzentrationen zeigt das Cyclamin keine stimulierende Wrkg. auf die Gärtätigkeit der Hefe. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4 Nr. 32. 24 SS. [28/2.*] Stockholm. Lab. für allg. u. organische Chemie der Hochschule.) KEMPE.

C. Wehmer, *Alkohol als Nährstoff für Pilze*. (Eine Bemerkung zur Literatur.) Im Hinblick auf die Unterss. LINDNERS (vgl. S. 1385) über den Nährwert des A. für Pilze macht Vf. darauf aufmerksam, daß sich schon eine ganze Reihe von Angaben hierüber in der Literatur finden. (Mycologisches Zentralblatt 1. 285—87. Sep. v. Vf.) KEMPE.

O. Steppuhn und H. Schellbach, *Über die Ameisensäure als Zwischenprodukt der tierischen Zuckerspaltung*. Sowohl die Tatsache, daß aus Preßsäften verschiedener tierischer Organe durch Ä.-A.-Fällung Fermente isoliert werden konnten, die ähnlich den Fermenten bei der alkoholischen Gärung wirken, — bei Luftzutritt vorzüglich B. von Essigsäure, Ameisensäure und Wasserstoff, bei Luftabschluß B.

von A. und CO_2 , — als auch das Vorkommen von Milchsäure, die ein Zwischenprodukt der alkoh. Gärung darstellt, im ermüdeten Muskel weisen darauf hin, daß Ameisensäure als Zwischenprodukt des tierischen Zuckerstoffwechsels auftritt. Vff. untersuchten daher den Einfluß der Zuckerzufuhr auf die Ameisensäureausscheidung u. weiterhin, um die Größe der Ameisensäurebildung richtig einschätzen zu können, den Grad ihrer Verbrennlichkeit. Die Bestimmung wurde nach dem Verf. von H. FRANZEN und G. GREVE (Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 169; C. 1910. I. 850) vorgenommen, bei der HCOOH durch Reduktion von Sublimat bestimmt wird. Die Ameisensäure wird vor dem Destillieren durch 50%ige Phosphorsäure freigemacht. Zum Destillat gibt man 20 ccm Salzsäure, wodurch eine Ausfällung anderer Substanz durch HgCl_2 verhindert wird. Durch Vorversuche an Ratten wurde festgestellt, daß im ganzen Körper die 10fache Menge Ameisensäure enthalten ist, wie im Harn. Dies Verhältnis entspricht der Vorstellung, daß die Ameisensäure ein Zwischenprodukt des Stoffwechsels ist. Durch Beigabe von Glucose zur Nahrung wurde im Harn eines Kaninchens kein höherer Ameisensäuregehalt hervorgerufen als im normalen. Doch stieg der Ameisensäuregehalt eines Hundeharns durch Glucosezufuhr von 2,7 mg auf ca. 15 mg wodurch ein Zusammenhang zwischen Glucosezufuhr u. Ameisensäureausscheidung wahrscheinlich gemacht ist. Durch *Autolyseversuche*, die mit *Preßsaft*, *Leberbrei*, *Katzenleber* und *Katzenmuskeln* unter Toluolenschutz vorgenommen wurden, wurde bei Glucosezusatz ebenfalls beträchtliche Ameisensäurebildung festgestellt.

Bei den Verss. über die Verbrennung der Ameisensäure im tierischen Körper wurde beobachtet, daß die Ausscheidung der Ameisensäure, von der nur ein geringer Teil im Harn wiederzufinden ist, nach ca. 24 Stunden beendet ist. Durch weitere Verss. wurde bewiesen, daß die nicht wiedergefundene Ameisensäure im Körper verbrannt ist, u. zwar beträgt der Verlust für 1—1½, stündige Versuchsdauer beim Kaninchen etwa ein Drittel, beim Hunde für 1¼ Stunde etwa die Hälfte der injizierten Menge. Vers. an Ratten, die in toto verarbeitet u. untersucht wurden, zeigten nach 4 Stdn. 75,2%, nach 14 Stunden 79,8% Verlust an Ameisensäure durch Verbrennung. Die gesamten Resultate sprechen für die Annahme, daß der Zucker im tierischen Körper über Ameisensäure abgebaut wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 274—86. 21/8. [19/7.] Heidelberg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

K. Kroemer, *Über den Einfluß der schwefligen Säure auf die Gärungserreger des Mostes*. Die Widerstandsfähigkeit der echten Weinhefen gegen SO_2 ist relativ groß u. entspricht im allgemeinen ihrer Gärkraft, so daß gärkräftige Basen durch SO_2 weniger als gärschwache behindert werden. Durch fortgesetzte Kultur in eingeschwefelten Mosten lassen sich die Weinhefen verhältnismäßig leicht an SO_2 anpassen. Weit empfindlicher gegen SO_2 zeigten sich die *Apiculatushefen*. Von 12 untersuchten *Apiculatushefen* wurde eine schon von 50 mg SO_2 im l Most in der Entw. merklich gehemmt, die übrigen in Mosten, die 100 mg SO_2 im l enthielten. — Die *Kahmpilze* sind gegen SO_2 durchschnittlich etwas weniger empfindlich. Geprüft wurden auch mehrere Stämme von *Willia anomala*, weil diese Art auf Wein ebenfalls leicht Kahmhäute bildet; ähnlich dieser Art erwies sich *Willia saturnus* und *Pichia membranaefaciens*. Sie zeigten selbst bei 300 mg SO_2 im l noch ganz schwaches Wachstum u. Anflug von Deckenbildung. Am empfindlichsten gegen SO_2 erwiesen sich die untersuchten *Torulaarten*; ihre Entw. in Most wurde durch 50 mg SO_2 im l stark verzögert und durch 100 mg SO_2 völlig unterdrückt. (Landw. Jahrb. 43. Ergänzungsband 1. 170—72. Nov. 1912. Pflanzenphysiol. Vers.-Stat. Geisenheim a/Rh. 1911.) PROSKAUER.

K. Kroemer, *Das Verhalten der Kahmpilze zum Alkohol*. Eine entwicklungshemmende Wrkg. trat schon bei Ggw. von 5 ccm A. in 100 ccm einer Lsg. von

50 ccm Traubenmost u. von 100 ccm reinem W. auf, in einigen Fällen bei 4 g A.; stärker wurde die Verzögerung des Wachstums in der Regel erst dann, wenn der Alkoholgehalt 7—8 g überstieg. Auffallend war die hohe Empfindlichkeit bei Kahmpilzen, die aus Bohnenkonserven isoliert wurden u. in Weinen normal nicht vorkommen mögen. (Landw. Jahrb. 43. Ergänzungsband 1. 172—73. Nov. 1912. Pflanzenphysiol. Vers.-Stat. Geisenheim a/Rh. 1911.) PROSKAUER.

Arthur I. Kendall und Chester J. Farmer, *Studien über Bakterienstoffwechsel. VII.* (Forts. von S. 1683.) Zusammenfassung und graphische Darst. früherer Ergebnisse. (Journ. of Biol. Chem. 13. 63—70. Oktbr.) HENLE.

Rudolf Lieske, *Untersuchungen über die Physiologie denitrifizierender Schwefelbakterien.* Der Vf. isolierte ein Schwefelbacterium, welches Thiosulfat unter beträchtlicher Ausscheidung von elementarem Schwefel oxydierte. Es ist ein kleines, dünnes Kurzstäbchen von 1 μ Länge: Sporenbildung konnte nicht beobachtet werden. Die günstigste Temp. für das Wachstum liegt bei etwa 30°. Bei vollem Sauerstoffdruck der Atmosphäre tritt kein Wachstum ein. Geringe Mengen von O unterdrücken die Entw. nicht. Bei vollständigem Fehlen von O ist ein gutes Wachstum zu beobachten. Als C-Quelle können Carbonate und Bicarbonate (von NH_4 , Ca, Mg, Mn und Na) dienen; freie Kohlensäure allein kann nicht assimiliert werden. Nitrat wird zu freiem Stickstoff oxydiert; Nitrit kann das Nitrat nicht ersetzen. Als Energiequelle für die chemosynthetische Assimilation der CO_2 konnten verwertet werden: H_2S , S, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ (unterschwefelsaures Natrium); bei Überschuß von Salpeter werden diese Schwefelkörper vollständig zu Sulfat oxydiert. Das Verhältnis des oxydierten Natriumthiosulfats zum assimilierten Kohlenstoff ist annähernd konstant, und zwar können durch die Oxydation von 1 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ungefähr 10,9 mg C assimiliert werden. Die Oxydation der Schwefelverbb. zu Schwefelsäure geschieht wahrscheinlich stufenweise. — Die beschriebene Bakterienart scheint eine bedeutende Rolle für den Kreislauf des Schwefels zu spielen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 30. 1. Generalversammlungshft [12—22]. 23/8. [18/6.] Bot. Institute d. Univ. Leipzig u. Freiburg i. B.) BLOCH.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. F. Sacher, *Über neue Händewaschmittel in metallverarbeitenden und farben-technischen Betrieben.* Mapura-Paste besteht aus 50% fein verteilter Kieselkreide, 45% W. und 5% Seife. — Die Sulfidseifen der Hygienischen Gesellschaft in Dresden unterscheiden sich von Akremmin- und ähnlichen Sulfidseifen dadurch, daß sie den Schwefel in einem bestimmten Verhältnis mit Zucker gemischt enthalten. Durch Schmelzen von Zucker mit Schwefel entsteht ein Prod., welches auf Zusatz von W. Schwefelwasserstoff entwickelt und sehr fein verteilten Schwefel abscheidet. MOCHALLE läßt die Einw. von Schwefel auf Zucker in Ggw. von Alkalicarbonat vor sich gehen. Die Minimalmengen Metall, welche beim Gebrauche in Form des Sulfids noch deutlich wahrgenommen werden, sind 0,00005 g Blei und 0,00015 g Quecksilber. Beim Waschen von mit Bleiverbb. verunreinigten Händen wird das Blei in Form von rotem Bleipolysulfid, PbS_3 , gefällt, welches sich leichter von der Epidermis entfernen läßt als Bleisulfid. (Seifensieder-Ztg. 39. 894—95. 21/8.) BLOCH.

Wilhelm Müller, *Über den Einfluß der Behandlung der Milch auf ihre Labfähigkeit.* Die Größe der Labgerinnungszeit der Milch, bezw. ihre Labfähigkeit, ist merklich von ihrer Vorbehandlung abhängig. Kühlen der Milch bewirkt eine Zu-

nahme der Gerinnungszeit, undeutlich nach halbstündigem Kühlen, sehr ausgeprägt nach 2 Stdn., und bei weiterer Kühlung (auf ca. 10°), bis 6 Stdn. und wohl auch darüber hinaus, ständig wachsend. Magermilch zeigt die gleiche Beeinflussung der Gerinnungsfähigkeit. Der Fettgehalt der Milch spielt also dabei jedenfalls keine Rolle, so daß an irgend eine Änderung der Eiweißstoffe beim Kühlen gedacht werden kann. Durch Zentrifugieren und durch Schütteln wird die Gerinnungsfähigkeit in ganz der gleichen Art und dem gleichen Maße beeinflußt. Vf. weist besonders darauf hin, daß in dem beschriebenen Verhalten eine Ursache für die mangelhafte Übereinstimmung bei Gerinnungsverss. liegen kann. Der Fehler wird sich höchstens durch Verwendung möglichst frischer Milch bei den Labgerinnungsbestst. vermeiden lassen. (Biochem. Ztschr. 46. 94—102. 23/10. [19/8.] Liebefeld-Bern. Schweizer. milchwirtsch. und bakteriol. Anstalt.)

RIESSER.

A. A. Meggitt und Harold H. Mann, *Die Zusammensetzung der Milch einiger Rassen indischer Rinder und Büffel und ihrer Spielarten. II. Die Milch einiger Rassen indischer Büffel.* Die Analysen der Vf. zeigen, daß die Milch der indischen Büffel außerordentlich reich an Fett und anderen wertvollen Bestandteilen ist. Sie enthält ca. 8% Fett, 4,3% Eiweiß, 5% Milchzucker und 0,8% Asche. Die Zuschwankt nicht nur bei Tieren derselben Rasse erheblich, sondern auch bei denselben Tiere zu verschiedenen Zeiten. (Memoirs of the Department of Agriculture in India 2. 193—258. August.)

KEMPE.

C. von der Heide, *Bericht über die Tätigkeit der önochemischen Versuchsstation.*

1. *Untersuchung von Mosten des Jahres 1911 aus den preußischen Weinbaugebieten* (vgl. S. 139 u. 1840). — 2. *Moste der Rebenveredlungsstation Eibingen im Jahre 1911.* — 3. *Unterss. von Naturweinen des Jahres 1910 aus den preußischen Weinbaugebieten* (vgl. S. 1840). Der Alkoholgehalt sämtlicher Weine beträgt 6—8 g im Durchschnitt, der Säuregehalt der Rheingauweine 0,9—1,1 g, der Moselweine 0,7—0,9 g. — 4. *Über die B. von flüchtiger S. bei der Hefegärung.* Geprüft auf ihr Vermögen, flüchtige S. zu bilden, wurde die Moselweinheferasse „Winningen“, die sich in der praktischen Kellerwirtschaft wegen ihrer ausgezeichneten Eigenschaften bewährt hat. Besondere Schlußfolgerungen werden aus den bisherigen Verss. noch nicht gezogen, weil die Verss. noch fortgesetzt werden. — 5. *Best. der Milchsäure in zuckerfreien Weinen.* Aus 50 ccm Wein wird nach der amtlichen Vorschrift die flüchtige S. abgetrieben; der Rückstand wird mit 10 ccm einer 10%ig. BaCl₂-Lsg. versetzt, dann unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator mit heißgesättigter Barytlsg. neutralisiert und das überschüssige Ba(OH)₂ durch CO₂ entfernt. Es wird dann auf dem Wasserbade bis auf 10 ccm eingedampft, der Rückstand wird in ein 100 ccm-Kölbchen, das bei 20 ccm ebenfalls eine Marke führt, eingeführt und mit h. W. bis zur 20 ccm-Marke nachgespült. Hierauf gibt man bis fast zur 100 ccm-Marke 96%ig. A. hinzu, temperiert auf 15° und füllt mit A. auf. Nach 2-stündigem Stehen wird durch ein trockenes Filter filtriert, das Filtrat auf 15° temperiert, ein aliquoter Teil davon (75 ccm) in einer Platinschale unter Vermeidung des Siedens zur vollständigen Trockne eingedampft und der Rückstand verascht. Die mit 25—35 ccm 1/10-n. HCl aufgenommene erhitzte Aschelsg. wird mit 1/10-n. Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein zurücktitriert. Es soll soviel HCl vorgelegt werden, daß mindestens 10 ccm 1/10-n. Lauge zum Zurücktitrieren erforderlich sind, wozu die oben angegebene Menge HCl in den meisten Fällen ausreicht. — 6. *Analyse eines Apfelweines.* — 7. *Analyse eines Tresterweines.* — 8. *Analyse eines Moselweines* (Piesporter, Kreszenz des Grafen von KESSELSTATT a. d. J. 1904) (S. 1838). — 9. *Analyse eines Mostes* aus dem Aveler Tal bei Trier — 10. *Der Gehalt der Moselweine an SO₂* (S. 1838). — 11. *Beiträge zur Zuckerbest.*

im Wein. Nach Vf. hat sich der Vorschlag von KULISCH, an Stelle der Filterröhrchen einen mit Asbest beschickten Goochtiiegel zu verwenden, bewährt, ebenso der Vorschlag der schweizerischen analytischen Chemiker, den dem Weine zugesetzten Überschuß von Bleiessig vor der eigentlichen Zuckerbest. nicht zu entfernen. Statt des Abfiltrierens des Bleiessigniederschlages wird das Abzentrifugieren verwendet; will man vorher entbleien, so geschieht dies mittels Soda. In beiden Fällen läßt sich die Fl. klar abgießen. — Bei Weinen mit Zuckergehalten bis zu 0,35 g bedient sich der Vf. des Verf. von SCHOORL (Ztschr. f. angew. Ch. 12. 633; C. 99. II. 405) in einer etwas veränderten Form, über die später ausführlich berichtet werden soll. — 12. *Erfahrungen über die Rothenfußersche Rk. zum Nachweis von Rohrzucker in verbesserten Weinen.* Vf. hat wiederholt festgestellt, daß Naturweine nach diesem Verf. Rohrzucker enthalten sollen, während mit Rohrzucker verbesserte Weine keinen positiven Ausfall der Rk. zeigten. (Landw. Jahrb. 43. Ergänzungsband 1. 178—204. November. Önochem. Vers.-Stat. Geisenheim a. Rh.)

PROSKAUER.

Bujard und Mezger, *Bericht über die Tätigkeit des chemischen Laboratoriums und Untersuchungsamtes der Stadt Stuttgart im Jahre 1911.* Fruchtesiggessenz enthielt 14% Essigsäure, 8,9% Ameisensäure u. 47,45% Weinsäure. Ein als Heilmittel verkaufter Wacholderbeersaft war mit Stärkesirup versetzt. Gemüsekonserven enthielten 20—116 mg Cu in 1 kg Konserve. Ein „Paradieshonigpulver zur Selbstbereitung von äußerst schmackhaftem Blütenhonig“ enthielt (%): Rohrzucker 79,9, Invertzucker 15,0, N-Substanz 0,65, Säure 0,31, Asche 0,06, W. 3,24, Tanninfällung nach LUND 0,7 ccm, Rkk. nach FIEHE u. LEY negativ, Polarisation vor +24,8° und nach der Inversion —10,1°. Das Produkt war mit Kumarin und Vanillin parfümiert. (Pharm. Zentralhalle 53. 387—92. 11/4. 422—27. 18/4.)

RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Henry Gray Barbour, *Die Wirkung unmittelbarer Erwärmung und Abkühlung der Wärmezentren auf die Körpertemperatur.* Das Wärmezentrum, dessen durch toxische Substanzen hervorgerufene Aktivität eine Hyperthermie erzeugt, wird durch das überhitzte Blut automatisch geregelt. Es konnte an Kaninchen durch direkte Erwärmung des Zentrums gezeigt werden, daß die Hitze als ein zentral wirkendes Antipyretikum die Körpertemp. herabzusetzen vermag. Umgekehrt ist Kälte ein zentral wirkender, Hyperpyrexie = Kältefieber erzeugender Reiz. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 1—26. 18/10. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENB.

Gustav Otto, *Über die Wirkung einwertiger Alkohole auf Forellen und deren Dottersackbrut. Ein Beitrag zur Meyer-Overtonschen Narkosetheorie.* Nach der MEYER-OVERTONschen Theorie müßten die narkotischen Grenzkonzentrationen für Embryonalstadien und ausgewachsene Individuen einer Tierart eine in dem verschiedenen Lipoidgehalt begründete Abweichung zeigen. Mit dieser Annahme stimmen die Versuchsergebnisse des Vf. (vgl. Original) überein. (Ztschr. f. Biologie 59. 165—70. 28/9. [25/6.] Wien. Inst. f. Biologie u. Pathol. der Fische der tierärztl. Hochschule.)

RONA.

Frank P. Underhill, *Der Mechanismus des Phlorrhizindiabetes.* Es wurde der Dextrosegehalt des Blutes phlorrhizinisierter Hunde vor und nach Abbindung beider Nieren bestimmt, und es wurde der Dextrosegehalt des Blutes fastender phlorrhizinisierter Kaninchen nach subcutaner Injektion von Na-Tartrat bestimmt und verglichen mit dem normaler fastender und phlorrhizinisierter Kaninchen.

Sowohl die Unterdrückung der Nierensekretion durch die Verabreichung von Na-Tartrat (vgl. hierzu S. 853), wie auch die Ausschaltung der Nieren durch Abbindung bewirkte im allgemeinen ein Ansteigen des Zuckergehaltes des Blutes. Es scheint, daß Phlorrhizin einmal die Nieren so beeinflußt, daß sie für den Blutzucker durchgängiger werden als unter normalen Umständen, und daß ihm außerdem eine Wrkg. auf einen anderen Mechanismus im Körper zukommt, derart, daß beständig neuer Zucker gebildet wird. (Journ. of Biol. Chem. 13. 15—26. Oktober. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Stephanie Rosenblat, *Über die Wirkung von gallensauren Salzen auf Trypanosomen*. Mäuseblut, das reich war an Naganatrypanosomen, wurde mit Lsgg. von taurocholsaurem und glykocholsaurem Na vermischt; alle 5—6 Minuten wurde das Blut in ungefärbtem und gefärbtem Zustande untersucht. Bereits der Zusatz einer 5%ig. Lsg. von taurocholsaurem oder glykocholsaurem Na im Verhältnis 1:1 bewirkte sofortige Auflösung des Trypanosomenleibes. Immunisierende Wrkg. hatte das die gel. Trypanosomen enthaltende Blut nicht. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. 1912. 188—90. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

S. Abramow, *Pathologisch-anatomische Studien über experimentelle Diphtherie-intoxikation und Diphtherieimmunität. Beitrag zur Kenntnis der Pathogenese der Diphtherie*. Das Diphtherietoxin ist ein exquisites Gift für die chromaffine Substanz der Nebennieren. Unter dem Einfluß großer Toxindosen versiegt die Adrenalinsekretion, bei minimalen letalen Dosen nimmt sie ab, bei subletalen Dosen und bei der Immunisierung nimmt sie zu. Der Tod bei akuter Vergiftung ist durch Adrenalinmangel bedingt, der eine hochgradige Störung der Blutzirkulation zur Folge hat. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 15. 12—36. 19/10. [12/6.] Moskau. Patholog.-anat. Inst. d. Univ. u. Chem.-bakteriolog. Inst. von Dr. PH. BLUMENTHAL.) PROSKAUER.

H. Citron, *Beiträge zur Biologie des Magencarcinoms*. Neben Verss. über Übertragung von Carcinom auf Mäuse enthält die Arbeit Unterss. über das Verhalten der freien HCl des Magens bei Carcinommäusen. Unter 24 Fällen von Tieren mit Hauttumoren fand Vf. nur 11 mal freie HCl, während von 13 Kontrolltieren 12 positive Kongoreaktion gaben. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 15. 1—12. 19/10. [3/6.] Berlin. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) PROSK.

Leonhard Wacker, *Das Cholesterin und seine Begleitsubstanzen im menschlichen Depotfett beim Carcinom*. Beim Carcinom findet eine starke Anhäufung der sogenannten unverseifbaren Substanzen u. damit auch des Cholesterins im menschlichen Depotfett statt, die äußerlich meistens durch Gelbfärbung, hervorgerufen durch gelbe Begleitsubstanzen, die Lipochrome, gekennzeichnet ist. Diese Häufung findet sich jedoch auch bei chronisch verlaufenden Infektionskrankheiten, wie Tuberkulose, chronischer Sepsis u. bei Stoffwechselkrankheiten, wie Diabetes, sowie im gelben Fett alter Personen. Das Unverseifbare besteht zu etwa einem Drittel aus Cholesterin, zu zwei Dritteln aus einem bei 25—32° schm. Begleitprod. von wachsartiger Konsistenz, das vielleicht auch aus einem hochmolekularen Alkohol oder dessen Ester besteht. Die Subst. ist asche-, stickstoff- u. phosphorfrei, löst Cholesterin leicht auf und verhindert dessen Krystallisation. Ferner sind im Unverseifbaren sehr geringe Mengen eines in k. A. wl., bei 62—63° schm. Körpers. Die Zunahme des Depotfetts an diesen unverseifbaren, hochmolekularen Alkoholsubstanzen erfolgt meist zuerst u. am reichlichsten im Mesenterialfett. Erst später beladet sich auch

das Unterhautfett. Ersteres ist zudem meist stärker gelb. Da aus der negativen Stickstoffbilanz der Krebskranken und aus dem Krankheitsverlauf hervorgeht, daß Zellen zerfallen und demnach Cholesterin frei werden muß, so ist hier ein Ursache für die Häufung des Unverseifbaren gegeben. Doch ist dies wahrscheinlich nicht der einzige Grund, da in den Nebennieren, die gemeinhin das Cholesterindepot zu sein scheinen, bei Carcinom, Tuberkulose usw., d. h. in Zuständen, in denen der ganze Körper mit Cholesterin überschwemmt ist, diese Substanz stark verringert wird oder fast ganz fehlt. Danach wird die Häufung als Abwehrmaßregel oder Entgiftungserscheinung des Organismus aufgefaßt. Das Cholesterin vermag zufolge der schwachbasischen Eigenschaften des Sauerstoffatoms Oxoniumsalze mit den Fettsäuren zu geben, die bei der Analyse als freies Cholesterin auftreten. Später gehen die Oxoniumsalze durch Abspaltung von W. in die stabilen Ester über. Aus diesem Verhalten erklärt sich der Befund von WINDAUS (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 110; 67. 175; C. 1910. I. 1752; II. 818), daß in der Amyloidniere und in der atheromatosen Aorta eine Vermehrung des freien Cholesterins um das 6-fache, des Esters dagegen um das 20-fache stattfindet und daß sich weiterhin das Verhältnis des freien Cholesterins zum Ester zu gunsten des letzteren verschiebt. Eine andere Schutzwirkung kann die Bildung unlöslicher Doppelverbindungen mit schädlichen Subst., ähnlich dem Digitonin und Sapotoxin, ausüben.

Experimenteller Teil. Die gelben, cholesterinreichen Fette haben im Butterrefraktometer einen blaugrünen bis gelben Rand, die normalen Fette einen blauen Dispersionsrand. Die lipidreichen Fette haben eine verhältnismäßig niedrige, der Jodzahl nicht entsprechende Verseifungszahl. Die bei der Verseifung nach BÖHMER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 1898. 38; C. 98. I. 466) erhaltene, mehr oder weniger gelb gefärbte amorphe Subst. ist nach dem Trocknen bei 100 bis 110° von wachsartiger Konsistenz und spezif. Geruch; sie quillt in Berührung mit W. auf; nimmt dieselbe in sich auf und zeigt u. Mkr. Myelinfiguren. Der Cholesteringehalt wurde nach WINDAUS bestimmt. Das Unverseifbare des Unterhautfettes betrug im Mittel aus 41 Fällen 34,2%, das Mesenterialfett ergab im Mittel aus 37 Fällen 38,7%. Aus angegebenen Kurven u. ausführlichen Tabellen geht hervor, daß das Unterhautfett in den meisten Fällen weniger unverseifbares und Cholesterin enthält wie das Mesenterialfett.

Die Begleitsubstanz des Cholesterins, deren Darst. im Original nachgelesen werden muß, ist nicht durch Digitonin fällbar. Sie macht im Unverseifbaren des Unterhautfettes 65,8%, in dem des Mesenterialfettes 61,3% aus. Sie ist in A., Ä., PAe., Eg. ll., gegen Alkali wenig beständig. Kocht man sie mit Natriumalkoholat und verdünnt mit W., so erhält man eine braune, harzartige Masse. Aus dem Filtrat wird durch HCl eine Fettsäure erhalten. — Der oben erwähnte Körper vom F. 62—63° wurde aus A. umkrystallisiert; u. Mkr. feine Nadeln, oder derb tannenzweigähnliche Gebilde; ist gegen alkoholische Kalilauge auch beim Kochen beständig; unterscheidet sich dadurch vom Tristearin vom F. 62°. Das im Depotfett aufgefundenene Phosphatid, das im Maximum 0,07% ausmacht, scheint beim Carcinom etwas reichlicher vorhanden zu sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 333 bis 408. 2/10. [23/7.] Pathol. Inst. d. Univ. München.) FÖRSTER.

Pharmazeutische Chemie.

W. Mitlacher und O. Tunmann, *Pharmakognostische Rundschau.* (Vgl. S. 1575.) (Bericht über 1912. II. 717—20. 28/8. 725—28. 31/8. 733—35. 4/9. 741—44. 7/9. 753—54. 11/9. 769—70. 14/9.) FÖRSTER.

C. Mannich und L. Schwedes, Semori. Semori, ein neues Anticoncipiens, kommt in Form von 1,05 g schweren Tabletten in den Handel, die in W. von 40° binnen $\frac{1}{4}$ Stde. unter Entw. von CO_2 und Schaumbildung zerfallen. Um die Schaumbildung zu begünstigen, ist anscheinend ein eiweißartiger Stoff zugesetzt worden. Die weiteren Bestandteile sind eine Aluminiumverb. in einer 4,1% Al_2O_3 , entsprechenden Menge, Weinsäure in gebundenem Zustande, 24,8% Borsäure, Alkalien in einer 41,3% NaHCO_3 , entsprechenden Menge und 13% Stärke. Ferner enthält Semori Spuren eines Stoffes, welcher der Farbenrk. mit FeCl_3 nach Chinosol sein könnte, das als Bestandteil der Semoritablietten angegeben wird. (Apoth.-Ztg. 27. 877—78. 6/11. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Stich, Cinnabarsana. Arsenpaste „Cinnabarsana-Zeller“ ergab in 100 g Substanz frisch: 40,0 g H_2O , 11,5 g arsenige S., 24,5 g Zinnober, 24,0 g Kohlenpulver. (Pharm. Zentralhalle 53. 1147. 10/10. Leipzig.) BLOCH.

Agrikulturchemie.

Herm. Rodewald, Das Gesetz vom Minimum. Vf. diskutiert die verschiedenen Formulierungen des Gesetzes vom Minimum (vgl. PFEIFFER, S. 1305, u. MITSCHERLICH, S. 1305), ohne sich für eine bestimmte zu entscheiden. (Landw. Vers.-Stat. 78. 247—52. 30/9.) KEMPE.

K. Kroemer, Über den Wert fluorhaltiger Holzkonservierungsmittel für den Gartenbau. Vf. prüfte verschiedene Fluorpräparate auf ihren Desinfektionswert, z. B. *Kieselflußsäure* aus der Fabrik von HUMANN und TEISLER in Dohna bei Dresden, *kieselflußsaurer Zink* und *Kupfer*, ferner *Kronoleum* der Fabrik von MONTANA in Strehla a. E., das früher unter dem Namen Montaninfluat im Handel war und nach den Angaben der Fabrik eine Lsg. von Kieselflußsäure und deren Zinksalz darstellt. Das Präparat soll nach NETZSCH bei der Bekämpfung von Schwamm- und Schimmelbildung gute Erfolge liefern; zum Vergleich wurde noch *Antorgan* der Fabrik NÖRDLINGER herangezogen. Die 3%ig. Kieselflußsäure ist in der desinfizierenden Wrkg. gleichstarken Lsgg. von Kronoleum und Antorgan und 1%ig. Lsgg. von Kupferfluorsilicat und Zinkfluorsilicat überlegen, wobei zu berücksichtigen ist, daß das Kronoleum und Antorgan nach den Angaben ihrer Hersteller in stärkerer Lsg. benutzt werden sollen. Mit Kronoleum angestellte Verss. erwiesen zugleich, daß der Anstrich von Pflanzenkästen u. dgl. damit keine Schädigung der benutzten Pflanzen herbeiführte. (Landw. Jahrb. 43. Ergänzungsband 1. 173 bis 175. Nov. 1912. Pflanzenphysiol. Vers.-Stat. Geisenheim a. Rh. 1911.) PROSKAUER.

Otto Rahn, Die Bakterientätigkeit im Boden als Funktion von Korngröße und Wassergehalt. Die Arbeit behandelt die *Ammoniakbildung durch Bac. mycoides* in Lsg., sowie in Böden u. Sand mit verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt u. berichtet über kleinere Verss. über die Existenzbedingungen anderer aerober, anaerober u. fakultativ anaerober Bakterien, mit *Bact. lactis acidii* als Versuchsobjekt. Der O, der unter den gewöhnlichen Kulturbedingungen in die Nährfl. dringt, ist zum optimalen Wachstum O verzehrender Bakterien keineswegs genügend. Erst wenn die Dicke der Flüssigkeitsschicht auf 10—20 μ reduziert wird, ist die O-Versorgung der Bakterien vollständig. Verss. über O-Toleranz von Bakterien, bei denen es auf absol. Werte ankommt, sollten daher nicht in flüssigen, sondern in Sandkulturen mit etwa 10% W. angestellt werden. Die Wasserschicht darf nicht sehr dünn sein. O-Ersatz und Wasserhülle sind also die maßgebenden physikal. Faktoren im Boden; beide

sind Funktionen von Korngröße u. Wassergehalt. Mit zunehmender Korngröße verbessern sich für aerobe Bakterien die Wachstumsbedingungen. Anaerobe Bakterien werden unter allen Umständen durch eine Vermehrung des Wassergehaltes begünstigt, da diese die Durchlüftung verringert und die Wasserhülle verstärkt. Adsorption spielt nur eine untergeordnete Rolle bei der Bakterientätigkeit im Boden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 2. Abt. 35. 429—65. 30/10. East Lansing [Michigan U. S. A.], Landw. Vers.-Stat.)

PROSKAUER.

Josef Dvorák, *Studien über die Stickstoffanhäufung im Boden durch Mikroorganismen*. Vf. suchte die wichtigsten Faktoren zu ermitteln, die bei der Stickstoffanhäufung durch die Bodenbakterien eine Rolle spielen: 1. Wirkung der organischen Pflanzenmaterie als kohlenstoffhaltiges Respirationsmaterial auf die Assimilation des elementaren Luftstickstoffes durch den *Azotobacter chroococcum*. Das größte Quantum von assimiliertem N wurde dort erreicht, wo als Kohlenstoffmaterial frische grüne Pflanzenmaterie der Leguminosen benutzt wurde, nämlich bis 1238 mg N auf 100 g C des Respirationsmaterialies. Diese Menge war nur um wenig geringer als bei Verwendung reiner Glucose. Die geringste Assimilation fand bei Verwendung von trockenem Laub und Fichtennadeln statt. Je größer der C-Gehalt des Respirationsmaterialies im Verhältnis zum O war, um so geringer war die Assimilation des N. Wo als Energiequelle von Cerealien stammende Stoffe (Stroh etc.) benutzt wurden, war die Assimilation des N beträchtlich, was sich wohl durch den großen Gehalt dieser Stoffe an Furoiden erklärt. Die günstige Wrkg. der in frischem Zustande benutzten Pflanzenstoffe (Leguminosen) erklärt sich wohl aus ihrem hohen Gehalt an Kohlenhydraten.

2. Einfluß verschiedenen energetischen Materialies auf die Atmungsprozesse der Mikroorganismen im Boden. Der Abbau der Kohlenhydrate durch die Bodenbakterien hat als Vorbereitung des Nährstoffmaterialies für die Bakterien, die den Elementarstickstoff assimilieren, eine große Bedeutung. Vf. verfolgte durch Best. des von den Bakterien im Boden ausgeatmeten CO_2 die aufbauende Tätigkeit der Bodenbakterien. Durch Hinzufügen von organischen Stoffen zum Boden wurde die Respirationstätigkeit der Bodenmikroorganismen bedeutend erhöht, und zwar am meisten durch Hinzufügen grüner Pflanzenmaterie. Von den Kohlenhydraten erwies sich als bestes Respirationsmaterial Glucose. Daran reiht sich gleich die Stärke, dann Lävulose und endlich Cellulose. — 3. Biologische Absorption. Vf. bestimmte die Mengen des aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaNO_3 - u. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. durch die Bodenbakterien absorbierten N, indem er nach STOKLASA die Differenz der Mengen des von nichtsterilisiertem und von sterilisiertem Boden absorbierten N feststellte. Das Ammoniumion wurde von allen Böden weit energischer biologisch absorbiert als das Nitration. Böden mit saurer Rk. zeigten die geringste, Böden mit neutraler oder alkal. Rk. die größte biologische Absorption. Böden, die verhältnismäßig die größte Menge CO_2 produzierten, absorbierten auch biologisch am energischsten. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 15. 1077—1121. September. Prag. Chem. physiol. Versuchsstation der böhm. Sektion des Landeskulturrates für Böhmen an der böhm. techn. Hochschule.)

KEMPE.

Vogel, *Neue Beobachtungen über das Verhalten von Nitrat im Ackerboden*. II. Mitteilung. Die in der I. Mitteilung (vgl. S. 861) beschriebene Zersetzung von Natriumnitrat im Boden ist ein rein chemischer Vorgang, der auch in sterilisierten Böden eintritt. Es bilden sich aus dem Nitrat Stickstoffoxyde, zuweilen wahrscheinlich auch N und NH_3 . Die Prozesse sind daher mit N-Verlusten verbunden. Diese Nitratzerstörung stellt eine typische Oberflächenreaktion dar, bei der vielleicht

die an Grenzflächen sich abspielenden kolloidchemischen Vorgänge eine Rolle spielen. Die Rk. tritt schon nach kurzer Zeit ein u. kann bereits nach 3—4 Tagen ihren Höhepunkt erreicht haben. Sie fand in allen bisher geprüften mineralischen Böden statt. Der Humusgehalt allein scheint nicht das bestimmende Agens zu sein. Außer NaNO_3 erfuhren auch KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Chile- und Norgesalpeter Zersetzungen. (Landw. Vers.-Stat. 78. 265—301. 30/9. Bromberg. Abt. für Agrikulturchemie, Bakteriologie u. Saatzucht des Kaiser Wilhelms-Instituts f. Landwirtschaft.)

KEMPE.

A. Hansen, *Düngung von Kulturpflanzen durch Kohlensäure*. Ähnlich wie schon früher GODLEWSKY (Flora 1873. 378) hat neuerdings HUGO FISCHER (Gartenflora 1912. Heft 14) Verss. über die Wrkg. einer CO_2 -Zufuhr auf Kulturpflanzen gemacht und unter diesen Umständen einen ganz erheblichen Zuwachs an Trockengewicht bei den Versuchspflanzen festgestellt. Vf. hat ähnliche Beobachtungen gemacht. Angeregt wurde er zu seinen Verss. durch die Beobachtung, daß das Wachstum der Wiesenpflanzen in der Umgebung einer natürlichen Kohlensäurequelle auffallend üppig war. Vf. rät dazu, die Düngungsverss. mit CO_2 auch auf Freilandkulturen auszudehnen. Nach seiner Ansicht würde die Kohlensäure hierbei nicht einfach verloren gehen, da sie vom Chlorophyllfarbstoff energisch absorbiert werden würde. Er erblickt nämlich die Bedeutung des Chlorophyllfarbstoffes darin, daß er mit CO_2 , ähnlich wie der Blutfarbstoff mit O, eine lose Verb. eingeht, um die Kohlensäure wieder an das assimilierende Plasma der Chlorophyllkörner abzugeben. (Naturw. Rundsch. 27. 547—50. 24/10. Gießen.)

KEMPE.

J. A. Le Clerc und J. F. Breazeale, *Wanderung von Pflanzennährstoffen und Bildung von organischem Pflanzenmaterial in Weizensämlingen*. Vff. untersuchten zunächst die Aufnahme anorganischer Nährstoffe, nämlich von K_2O , MgO , CaO , P_2O_5 und N, durch Weizenkeimlinge aus dem Samen während der beiden ersten Wochen. Besonders rasch wird K_2O von den Keimlingen absorbiert u. in der Plumula aufgespeichert, in viel stärkerem Maße als das Gewicht ansteigt oder N und P_2O_5 aufgenommen werden. — An Rohfett bleiben in den ersten 2 Wochen etwa $\frac{2}{3}$ in der Saat zurück, die der Keimling nicht scheint absorbieren zu können. — Von der nichtembryonalen Rohfaser scheint der Keimling in den ersten 15 Tagen nichts aufzunehmen. — An Pentosanen werden ca. 50% aus der Saat von Keimling in den ersten 2 Wochen absorbiert und etwa ebensoviel neugebildet. — Der reduzierende Zucker steigt in der Saat bis zum sechsten Tag an, um dann rasch zu fallen. In den Keimlingen steigt er bis etwa zum 9. Tag an. — Hydrolysierbarer Zucker verschwindet allmählich aus der Saat. Nach 15 Tagen ist er daraus vollkommen verschwunden. In den Keimlingen bleibt nach dieser Zeit nur noch eine geringe Menge. (U. S. Department of Agriculture. Bureau of Chemistry. Bulletin 138. 32 SS. 15. Juli 1911. Sep. v. Vff.)

KEMPE.

J. F. Breazeale und J. A. Le Clerc, *Das Wachstum von Weizensämlingen in einem sauren oder alkalischen Medium*. Nach den Verss. der Vff. üben Sämlinge, die in Kulturlösungen wachsen, welche KCl , K_2SO_4 , HCl oder H_2SO_4 enthalten, eine selektive Wrkg. aus, durch die das Kaliumion von den Wurzeln absorbiert wird, während die Cl- und Sulfationen größtenteils in der Lsg. zurückbleiben. Infolgedessen wird die Lsg. sauer und beeinträchtigt die Entw. der Wurzeln. Durch Zugabe von Kalk oder Fe- oder Al-Hydrat zu den Kulturmedien kann man diese alkal. halten, so daß sie günstig auf die Wurzelentwicklung wirken. Durch diese Verss. erklärt es sich, warum Düngergaben von K_2SO_4 oder KCl den Boden mit der Zeit sauer machen u. Gaben von Chilesalpeter eine alkal. Rk. des Bodens

hervorrufen. (U. S. Department of Agriculture. Bureau of Chemistry. Bulletin 149. 18 SS. März. Sep. von Vf.)
KEMPE.

M. Kling, *Über die Zusammensetzung und den Wert von Weizenausputz, sogen. Kriblon, als Futtermittel.* Dieses beim Reinigen des Getreides erhaltene Abfallprod. wird in manchen Gegenden als Futtermittel verwendet. Seine Zus. schwankt erheblich. Vf. fand darin 29,2—81,8% Weizenbruch usw. und 17,7—56% ganze Unkrautsamen. Von den Unkrautsamen waren hauptsächlich die Samen des Windenknöterichs vertreten, ferner noch in beachtenswerten Mengen die Samen von Kornrade, Ackersenf u. Kuhkraut (*Saponaria Vaccaria*). Genauer untersuchte Vf. die *chemische Zus. des Kriblons und Kriblonschrotes und verschiedener Unkrautsamen* daraus. Folgende Tabelle enthält die auf ursprüngliche Substanz bezogenen Prozentzahlen:

	W.	Protein	Fett	N-freie Extraktstoffe	Roh- faser	Asche
Kriblon	11,04	14,00	3,00	58,83	4,49	8,64
Kriblonschrot	11,08	13,69	3,29	60,70	5,85	10,65
Polygonum Convolvulus	10,88	10,50	2,12	68,53	6,37	1,60
Agrostemma Githago	11,24	16,13	5,98	57,00	6,33	3,32
Sinapis arvensis	7,27	28,25	28,18	22,87	9,63	3,80
Galium Aparine	9,75	11,25	4,20	64,42	6,58	3,80
Convolvulus arvensis	10,32	18,50	6,00	47,58	14,05	3,55
Vicia hirsuta	11,44	27,25	0,65	52,36	5,58	2,72
Vicia sepium	10,44	29,88	0,82	49,96	6,00	2,90
Vicia angustifolia, var. aterrima	9,45	30,75	0,74	49,82	6,47	2,77
Saponaria Vaccaria	12,34	12,88	3,04	64,74	4,83	2,17
Erysimum orientale	8,50	27,25	28,25	25,00	6,90	4,10

Bei Verwendung des Kriblons als Futtermittel ist größte Vorsicht geboten. Es sind nur die besten Sorten, die an Unkrautsamen ärmer sind zu verwenden. (Landw. Vers.-Stat. 78. 189—232. 30/9. [April.] Speyer. Landw. Kreis-Versuchsstation.)
KEMPE.

R. Neumann und A. Lösche, *Lupinenflocken.* Die Körner der Lupinen werden wegen der darin enthaltenen Bitterstoffe nur wenig als Futtermittel verwendet. Neuerdings hat H. v. FEHRENTHEIL ein Verf. zur Nutzbarmachung der Lupinenkörner ausgearbeitet, nach dem entbitterte Lupinen zusammen mit Kartoffeln in Trocknungsanlagen zu Lupinenflocken vereinigt werden. Mit einem so dargestellten Produkt stellten Vf. *Ausnutzungsversuche an Hammeln an.* Danach stellen die Lupinenflocken ein sehr hochprozentiges und bekömmliches Kraffuttermittel dar. Die Entbitterung der Lupinen nach dem v. FEHRENTHEIL'schen Verf. ist freilich noch unvollkommen, könnte aber verbessert werden. (Landw. Vers.-Stat. 78. 253—64. 30/9. Leipzig-Möckern. Landw. Versuchsstation.)
KEMPE.

A. Stutzer und S. Goy, *Die Wirkung eines Tränkwassers auf Schafe, das größere Mengen von Magnesiumchlorid enthält.* (Verdünnte Endlauge von Kaliwerken.) Irgend eine schädliche Wirkung der verd. Endlaugen (mit einem Chlorgehalt bis 3 g im Liter und einem Härtegrad bis ca. 180) auf die mit Wiesenheu und Lupinenflocken ernährten Tiere wurde nicht beobachtet. (Landw. Vers.-Stat. 78. 233—46. 30/9. Königsberg. Agrikult.-chem. Inst. d. Univ.)
KEMPE.

C. Dwight Marsh, C. L. Alsberg und O. F. Black, *Die Beziehung des Bariums zur Loco-weed-Krankheit.* I. Untersuchung im Freien über die

Beziehung des Bariums zur Loco-weed-Krankheit (von MARSH). Nach C. CRAWFORD (U.S. Department of Agriculture, Bureau of Plant Industry. Bulletin 129. 1908) wird die durch das Fressen von Loco-weed (Pflanzen aus den Gattungen *Aragallus* oder *Oxytropis* und *Astragalus*) hervorgerufene Krankheit des Viehes durch anorganische Bestandteile der Pflanzen, besonders durch Barium hervorgerufen. Hiernach müßten H_2SO_4 und Sulfate ein Gegenmittel gegen Locovergiftung sein. Das ist aber nicht der Fall. Symptome und Pathologie der Bariumvergiftung unterscheiden sich auch wesentlich von denen der Locovergiftung. Hiernach kann also die typische Loco-weed-Krankheit nicht durch Barium allein hervorgerufen sein.

II. Laboratoriumsuntersuchungen über die Beziehung von Barium zur Loco-weed-Krankheit. (Von ALSBERG und BLACK.) Auch aus diesen Unterss. geht hervor, daß Barium nicht die Ursache für die Giftigkeit der Loco-pflanzen sein kann. Denn in vielen Pflanzen aus verschiedenen Gegenden der Vereinigten Staaten kommt Barium in derselben Menge wie in Loco-weed vor, ohne daß sie dem Weidevieh irgendwie schädlich sind. In getrockneten Loco-pflanzen befindet sich das Ba in fast unl. Form. Selbst Extrakte, die man aus ihnen durch sukzessive Verdauung bereitet, enthalten nur geringe Mengen Ba. Doch können diese Extrakte in größeren Dosen giftig wirken, denn sie enthalten gewöhnlich große Mengen Salze von Ca, K und anderen Metallen als Ba. Dasselbe gilt für die Extrakte von Luzerne. Essigsaure Extrakte der Asche von Ba liefernden Pflanzen der Weststaaten enthielten nur geringe Spuren Ba. (U. S. Department of Agriculture. Bureau of Plant Industry. Bulletin 246. 67 SS. Juli. Sep. von Vf.)
KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. W. Kruemmer und R. Ewald, *Ein Beitrag zur Erklärung der natürlichen Schwefelentstehung*. In einem Schacht der Grube Barsinghausen strömten Schwefelwasserstoffgase aus, welche Kohlenwasserstoffe enthielten. Die Ausströmungen erfolgten aus einer Höhle in einer Gipsschicht, welche mit dunklem Bitumen umgeben war; der Gips innerhalb dieser Bitumenzone war in kohleisuren Kalk umgewandelt. Auf der Innenwand der Höhle und in feinen Spältchen u. Öffnungen saßen Schwefelkristalle. Es war also Schwefel zusammen mit H_2S -KW-stoffen, Bitumen und $CaCO_3$ in einer Höhle im Gips zu beobachten. — Wahrscheinlich haben sich die folgenden Vorgänge abgespielt: Die KW-stoffe wirken reduzierend auf den Gips ein; vorübergehend gebildetes Schwefelcalcium wird durch die bei der Bitumenverbrennung entstehende Kohlensäure in $CaCO_3$ u. Schwefelwasserstoff umgesetzt, welcher letzterer sich mit W. (Bergfeuchtigkeit und Verbrennungswasser) bei Ggw. von Sauerstoff in Schwefel und Wasser verwandelt. — Dieses Schwefelvorkommen bietet in seiner Entstehungsweise im Kleinen ein gutes Analogon zu den Schwefellagerstätten auf Sizilien. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 638—40. 15/10. [Juli.] Geolog. Inst. Königsberg.)
BLOCH.

A. Schneider, *Bildung von Schwefelarsen im Wasser der Dürkheimer Maxquelle*. Im Wasser der Dürkheimer Maxquelle kommt es nicht selten zur B. von Schwefelwasserstoff, kenntlich am Geruch und daran, daß sich in der Flasche Schwefelarsen in Form goldglänzender Flitterchen ausscheidet. Die erste B. erfolgt an dem Korkstopfen, welcher vermutlich in Ritzen u. Spalten reduzierende Kleinbewesen birgt. (Pharm. Zentralhalle 53. 1147. 10/10.)
BLOCH.

Giuseppe Piolti, *Synthese des Anglesits*. Von der Annahme ausgehend, daß

Kalialpeter sicher in den oberflächlichen Schichten der Erdkruste vorhanden ist, brachte Vf. Bleiglanz und Lsg. von Kalialpeter in ein luftdicht geschlossenes Gefäß. Nach 18 Jahren enthielt die Fl. H_2SO_4 , und der Bleiglanz war mit einer hauchdünnen, weißen, Anglesitkryställchen tragenden Schicht bedeckt. Vf. nimmt die Rk. $4KNO_3 + PbS = PbSO_4 + 4KNO_2$ an, konnte tatsächlich Kaliumnitrit in der Fl. nachweisen und betont, daß bei Synthesen genau den natürlichen Verhältnissen entsprechend vorgegangen werden müsse. (Atti R. Accad. d. Scienze Torino 46. 8 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 393. 27/8. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Giuseppe Piolti, Synthese des Anglesits. Die seitherigen Synthesen entsprechen im allgemeinen nicht den natürlichen Bedingungen. Vf. ließ vom 17. Januar 1892 bis zum 28. Juli 1908 eine Bleinitratlsg. bei Zimmertemp. auf Eisenkies einwirken. Dieser bedeckte sich dabei mit einem gelblichweißen Flaum winziger Nadelchen und feiner Plättchen von der Zus. 26,6 SO_3 und 74,1 PbO , entsprechend der des Anglesits. Durch die Einw. der Lsg. auf das Mineral hatte sich aus diesem außer einer Spur Limonit Eisensulfat und Schwefelsäure und hieraus und aus der Bleislsg. Anglesit gebildet, wie es wohl auch in der Natur stattfindet. (Atti R. Accad. d. Scienze Torino 45. 5 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 418. 27/8. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Giuseppe Piolti, Synthese des Smithsonits. Um die natürlichen Bedingungen möglichst nachzuahmen, hing Vf. ein Kalkspatrhomboider an einem Platindrath in eine Zinksulfatlsg. Nach etwa 17 Jahren war der Kalkspat mit Gipsnadelchen bedeckt, auf denen kleine, weiße, radialfaserige, traubige Aggregate mit winzigen, gerade auslöschenden Kryställchen saßen, die sich als Zinkspat erwiesen. Außerdem wurde ein Zinkblendekrystall in eine Lsg. von Kalialpeter gelegt. Nach 20 Jahren zeigte die Fl. deutliche Schwefelsäurereaktion, zum Beweis, daß eine Oxydation der Zinkblende stattgefunden hatte. Demnach muß sich aus zinkblende-haltigen Kalksteinen Galmei bilden können. (Atti R. Accad. d. Scienze Torino 46. 8 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 418—19. 27/8. Ref. BAUER.) ETZOLD.

W. Arschinow, Über zwei Feldspäte aus dem Ural. Kalknatronfeldspat aus dem Ilmengebirge ist Mikroperthit, dessen dünne Albitstreifen mit den Spaltrissen nach P einen Winkel von 73° bilden. Die bei schwacher Vergrößerung auf M beobachtete Auslöschungsschiefe von $9,5^\circ$ stellt das arithmetische Mittel zwischen $18,5^\circ$ (Auslöschungsschiefe auf M für die Albiteinschlüsse) und $3,5^\circ$ (die für den übrigen Feldspat) dar, wenn die Mischung $Or_{60}Ab_{40}$ vorliegt. Letzterem entspricht Analyse 1 tatsächlich. — *Oligoklas-Albit* von Kulachtinsky-Otrjad im Südural hat Zus. 2 und Formel $Ab_{80}An_{18}Or_2$.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	SrO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe	D.
1.	64,52	19,87	0,16	0,05	—	0,55	4,46	9,89	0,49	99,90	2,5958
2.	63,37	23,06	—	3,74	—	—	9,45	0,32	0,03	99,97	2,64.

(Petrograph. Inst. Lithogeo Moskau 1911. 12 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 395. 27/8. Ref. Doss.) ETZOLD.

J. Ssamoilow, Über einige Mineralien im Gebiete der Phosphoritlager der Gouvernements Kostroma und Simbirsk. WINOGRADOW fand für Phosphorit aus dem Portland von Pustosch Gorki am Kisteg Zus. 1, für solchen aus dem dortigen Unternekom 2. Wird F als an Calciumphosphat gebunden angesehen, so ergibt sich für 1 ein Überschuß von 0,69, für 2 von 0,73% F. Unter Abzug dieser Mengen, sowie der dem F äquivalenten O-Menge ergibt sich für 1 die unter 3,

für 2 die unter 4 stehende Zus., die Alkalien müssen hauptsächlich an beigemengtem Glaukonit gebunden sein. Beigemengt sind außerdem wenig Ton, Eisenhydroxyde und Quarz.

	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂	SO ₃	SiO ₂	F
1.	28,98	44,60	0,64	2,60	1,34	0,34	0,74	5,54	0,99	0,40	3,28
2.	25,10	47,07	0,69	1,64	1,26	0,33	0,59	11,72	0,87	0,14	2,97
	Cl	FeS ₂	Unl.	H ₂ O beim Glühen + org. Subst.			H ₂ O bei 105°				
1.	Sp.	0,60	2,96				7,96				
2.	Sp.	0,72	0,76				7,72				
	Ca ₃ F(PO ₄) ₃		CaCO ₃	MgCO ₃	CaSO ₄ ·2H ₂ O	FeS ₂					
3.	68,57		11,00	1,34	2,13	0,60					
4.	59,39		24,93	1,44	1,87	0,72.					

(Arb. d. Kommission d. Moskauer Landwirtsch. Inst. z. Unters. d. Phosphorite 2. 131—50; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 414—15. 27/8. Ref. Doss.) ETZOLD.

A. Meister, *Didymolith (ein neues Mineral)*. In feinkörnigem Kalkstein vom Tatarakfluß (Jenisseier Bergrevier) finden sich Kryställchen eines an Disthen erinnernden Minerals. Sie sind grünlichweiß durchsichtig, in dünnen Blättchen farblos wasserhell; haben fast Härte 5, D.²¹ 2,71 (nach dem Glühen 2,67), nach Abzug von 0,40% C die untenstehende Zus. 1 und demnach (Fe₂O₃ und MgO als isomorphe Beimischungen gerechnet) die Formel 2CaO·3Al₂O₃·9SiO₂. Die durchweg verzwilligten Krystalle sind monoklin (0,6006 : 1 : 0,2867, β = 106°), die optischen Eigenschaften sind im Original oder im Neuen Jahrbuch nachzulesen. — In dem Kalkstein kommen noch zwei Mineralien mit der Zus. 2 und 3 vor, die augenscheinlich gleichfalls neu und samt dem Didymolith vielleicht Kontaktbildungen des in der Nähe anstehenden Nephelinsyenits sind.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Glühverl.	Summe
1.	53,55	—	30,26	4,09	—	1,23	10,87	—	—	—	100,00
2.	42,17	0,50	31,65	1,09	3,46	8,61	0,17	0,90	0,86	8,14	98,92 ¹⁾
3.	37,96	—	44,68	9,52	—	6,89	0,46	—	—	—	99,51.

¹⁾ Summe stimmt nicht.

(Verh. Min. Ges. St. Petersburg. 46. 151—61; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 403—4. 27/8. Ref. Doss.) ETZOLD.

N. Orlow, *Analysen einiger Silicate aus der Gegend von Pjatigorsk. Borsilicat* vom Berge Maschluk hatte die untenstehende Zus., sowie 0,07 F und 0,15 TiO₂, als Formel wird berechnet Na₂SiO₃ + 3(AlFe)₂(SiO₃)₃ + 11CaB₂O₄ + 24CaSiO₃ + 13H₂O. Bezüglich der Analysen von Anorthoklasen aus dem Pjatigorsker Lakkolithen, sowie solcher von Biotiten wird auf das Original oder das Neue Jahrbuch für Mineralogie etc. verwiesen.

SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Summe
41,43	12,48	2,49	5,05	32,21	0,40	1,83	0,24	3,85	99,98.

(Annuaire géol. et min. d. l. Russie 13. 21—32; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 421 bis 422. 27/8. Ref. Doss.) ETZOLD.

A. Fersmann, *Materialien zur Erforschung der Zeolithe Rußlands. I. Leonhardt und Laumontit aus der Umgegend Simferopols*. Die Lagerstätten dieser

Mineralien in der Krim zerfallen genetisch in drei Gruppen: 1. Desmin, Heulandit, Natrolith in Spalten und Mandeln von Melaphyren als Prodd. postvulkanischer Tätigkeit, 2. Heulandit (Beaumontit), Wellsit, Gmelinit und Analcim als Prodd. hydrothermal Gangprozesse, 3. Laumontit u. Leonhardit als Oberflächenbildungen, besonders Porphyrite und Dacite werden laumontisiert. *Leonhardit* von Kurzy mit D. 2,3048 hatte Zus. 1, bildet derbe, blätterige, primäre MM., wie auch schöne Kryställchen im Porphyrit, tritt aber auch strahlig in dem zwischen Porphyrit u. Neokomkalk lagernden Schiefer auf. Leonhardit von Tscheschmedshi ist ein an Einschlüsse von Kalkstein im Eruptivgestein gebundenes Kontaktmineral, hat Härte 2,5—3, D. 2,3173 und Zus. 2. Außerdem bildet das Mineral auch Pseudomorphosen nach porphyrischen Feldspäten. Als wahrscheinlichste Formel für den Leonhardit, der durch Absorption eines Moleküls W. zu einer dem normalen Laumontit entsprechenden Zus. übergeführt werden konnte, wird $(Ca, K_2, Na_2) \cdot Al_4Si_8O_{24} \cdot 7H_2O$ angegeben, doch ist sein Molekül wahrscheinlich komplizierter zusammengesetzt, da das bei 110° entweichende Molekül W. nicht gleichmäßig fest an ihn gebunden ist. Leonhardit und Laumontit werden als selbständige Mineralspezies hingestellt, ersterer ist unter normalen Bedingungen das beständigere Mineral. Der Übergang von Laumontit in sekundären Leonhardit (*Caporcianit*) beruht auf einer verwickelten molekularen Umgruppierung unter Zerfall der Individuen. Aus alkalien- u. eisenreichen Lsgg. scheidet sich als stabilere Verb. Leonhardit aus. Die Umwandlung von Laumontit in sekundären Leonhardit wird häufig durch alkalische Lsgg. bewirkt. Als bequemstes Unterscheidungsmittel zwischen primärem u. sekundärem Leonhardit dient die bei letzterem vorhandene Spaltbarkeit nach {010}.

H ₂ O		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Summe
unter 110°	über 110°								
1.	2,03	50,94	22,30	0,12	7,65	—	4,01	2,06	100,50
2.	1,96	51,30	21,01	0,55	7,58	0,19	4,02	2,90	100,65.

(Trav. du Musée Geol. Pierre le Grand. L'acad. d. sciences d. St. Pétersbourg 2. 103—50; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 405—8. 27/8. Ref. Doss.) ETZOLD.

A. Fersmann, II. *Wellsit aus der Umgebung von Simferopol und seine Paragenesis.* Wellsit hydrothermal Entstehung fand sich bei Kurzy. Bei der hydrothermalen Tätigkeit lassen sich vier Perioden unterscheiden: 1. Wrkg. von Thermalwässern auf die Spaltenwände (Metamorphosierung des Gesteins unter Zers. der Feldspäte und Hornblenden, B. von Prehnit, Delessit und Quarz); 2. Fortsetzung des Prozesses unter Auslaugung von Eisen, Alkali- und Erdalkalimetallen: Absatz von Heulandit, Wellsit, Gmelinit etc.; 3. B. von Analcim und Leonhardit, sowie Delessitisierung des Gesteins; 4. Zers. der Zeolithe am Ausbiß der Gänge: Heulandit und Wellsit werden von dünner Eisenhydroxydkruste umhüllt, anderwärts wird Wellsit milchweiß, Analcim trübe. Unter den hydrothermalen Mineralien ist Wellsit das häufigste, Härte ca. 4, D. 2,1754, stets verzwillingt, 0,754 : 1 : 1,295, $\beta = 54^\circ 25'$. Die untenstehende mittlere Zus. entspricht einer Mischung von Hydroalbit und Hydroanorthit im Verhältnis 3H·Ab + 2H·An.

H ₂ O		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BaO	SrO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Summe
unter 110°	über 110°									
	5,25	49,40	19,14	0,12	4,84	0,61	5,67	3,50	0,12	100,18.

(Trav. d. Musée Pierre le Grand. L'acad. d. Sciences de St. Pétersbourg 3. 129 bis 183; N. Jahrb. f. Mineral. 1912. I. 408—11. 27/8. Ref. Doss.) ETZOLD.

R. Balló und E. Dittler, *Bemerkung zu: Die binären Systeme $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-Al}_2(\text{SiO}_3)_3$, $\text{Li}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Al}_4(\text{SiO}_4)_3$, $\text{LiAlO}_2\text{-SiO}_2$ und die Lithiumaluminiumsilicatminerale.* (S. 558.) HAUTEFEUILLE gibt an, daß Li_2SiO_3 rhomboedrisch krystallisiert. Nach VAN KLOOSTER krystallisiert das *Lithiummetasilicat* aus dem Schmelzfluß, ähnlich wie die Mischkrystalle mit $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$, zweiachsig (wahrscheinlich monoklin). (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 456. 3/10. [13/7.] Wien. Mineral. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

Masataro Hayakawa und Tomonori Nakano, *Die radioaktiven Bestandteile des Quellsedimentes der Thermen von Hokuto, Taiwan.* Das Quellsediment der Thermen von Hokuto, Taiwan, das hauptsächlich aus Anglesobaryt besteht, enthält außerdem kleine Mengen von Cer u. Lanthan, sowie *Ionium*, *Polonium* u. *Radium*. Bemerkenswert ist, daß das Sediment keine Spur von Uran enthält. Drei verschiedene Proben des Sediments zeigten eine *Radioaktivität* von $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{30}$ und $\frac{1}{50}$ der Aktivität von Pechblende. Das W. der Thermen, das viel Sulfat in Lsg. enthält, ist reich an *Radiumemanation*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 183—90. 5/11. [12/7.] Kyoto, Univ. Chem. Inst.) BUGGE.

Masumi Chikashigé und Tadasu Hiki, *Ein neuer Meteoriteisenfall in Japan.* Das *Okauoisen*, ein *Meteoriteisen*, dessen Herabfallen am 7/4. 1904 in Okauo bei Sasayama (Provinz Tamba in Japan) direkt beobachtet wurde (Zus. 94,85% Fe, 4,44% Ni, 0,48% Co, Spur Cu, 0,23% P), besitzt die Struktur von rhabdithaltigem, hexaedrischem Nickeleisen und zeigt beim Ätzen NEUMANNsche Linien. Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 1300° änderte sich die Struktur. Die NEUMANNschen Linien verschwanden, ebenso auch (wahrscheinlich infolge Diffusion) die Rhabditkrystalle. (Ztschr. f. anorg. Ch. 77. 197—99. 10/9. [26/4.] Kyoto. Chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

Analytische Chemie.

Hanriot, *Über die Härte.* Die BRINNELSche Kugelprobe zur *Best. der Härte eines Metalles* gibt, wie Vf. nachzuweisen vermochte, ein komplexes Resultat, welches einerseits von der Härte des Metalles, andererseits von der Leichtigkeit, mit der dieses durch Druck gehärtet wird, abhängt. Glüht man aber das Metall vorher so oft aus, bis dasselbe durch den Druck nicht mehr gehärtet wird, d. h. bis der Durchmesser des Kugelabdruckes bei einer Wiederholung der Probe sich nicht mehr ändert, so gelangt man zu einem konstanten Verhältnis D/d , wo D der Durchmesser des Abdruckes bei einem Druck von 1000 kg, d die Härte des Metalles bei einem Druck von 30 kg bedeutet. Diese Konstante beträgt für 8%ige Aluminiumbronze 1,45, für Nickel 1,33, für Münzsilber 1,18, für Gold 1,02, für Blei 1,00. Für die ausgeglühten Metalle werden daher die BRINNELSchen Werte zu hoch ausfallen. Andererseits wird bei der BRINNELSchen Probe auch die Elastizität des Metalles eine Rolle spielen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 713—16. [14/10.*]) DÜSTERBEHN.

F. A. Gooch und W. L. Burdick, *Elektroanalyse mit leichten Platinelektroden.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 78. 213—20. — C. 1912. II. 952.) JUNG.

Max Wolff, *Bemerkungen und Beiträge zur Praxis der wissenschaftlichen Makro- und Mikrophotographie, einschließlich der Farbenphotographie mit Autochromplatten.* Vf. gibt eine Anzahl praktischer Winke für die Anfertigung wissenschaftlicher photographischer Aufnahmen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 29. 145—81. 10/10.)

[19/4.] Bromberg. Abt. für Pflanzenkrankheiten des Kaiser WILHEMS Inst. f. Landwirtschaft.)
KEMPE.

J. G. de Groot, *Über Hämalau in destilliertem Wasser oder Alkohol (70 Prozent) und über Pikrocarmin*. Einen tierische Gewebe gut färbenden wss. Hämalau erhält man, wenn man unter Erwärmen 0,1 g rotes Blutlaugensalz in 20 ccm W., dann 0,2 g Hämatoxylin (dunkel von GRÜBLER) darin löst, 40 ccm W. hinzufügt, dann 5 g Alaun und schließlich 50 ccm W. — Für einen alkoh. Hämalau benutzt Vf. eine Mischung von 240 ccm A. (70%) und 20 ccm Glycerin. In 4 ccm dieser Mischung löst man unter Erwärmen nach Zusatz von 2 ccm Wasserstoffsuperoxyd 0,5 g Hämatoxylin, fügt 60 ccm der A.-Glycerinmischung hinzu, löst darin 4 g CaCl_2 und 2 g NaBr , gibt darauf 3 g Alaun u. 100 ccm der A.-Glycerinmischung hinzu, dann 0,2 g rotes Blutlaugensalz, den Rest vom A.-Glycerin und 3 g Alaun. Man erhält einen unveränderten und stets klar bleibenden wss. Hämalau, wenn man 30 ccm des alkoh. Hämalau mit 85 ccm W. und 4 g Alaun zusammenbringt. — Schließlich gibt Vf. noch ein Rezept zur Darst. eines gut färbenden Pikrokarmins. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 29. 181–85. 10/10. [25/5.] Utrecht. Zool.-embryol. Inst. d. Univ.)
KEMPE.

Charles Baskerville und W. J. Crozier, *Die relative Stabilität des primären Cadmiumkaliumjodids und seine Anwendung zur Bestimmung des Ozons*. BASKERVILLE u. HAMOR (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 378; C. 1911. II. 399) haben auf einige Nachteile bei der Verwendung von KJ zur Wasserstoffsuperoxydbest. hingewiesen; die gleichen Einschränkungen gelten auch für die Ozonbest. Das primäre *Cadmiumkaliumjodid*, $\text{CdKJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wird durch SS. in Äthyläther nicht beeinflusst u. ist auch lichtbeständiger als KJ in gleichstarken Lsgg., die Verwendung desselben an Stelle von KJ bei Best. von Peroxydverb. in Äther ist daher anzuraten. — Die Vf. haben die Verss. auf die Stabilität des Cadmiumkaliumjodids ausgedehnt und dies Reagens auf seine Brauchbarkeit zur quantitativen Ozonbest. untersucht. Das verwendete $\text{CaKJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ löst sich bei 15° in 0,95 Tln. W.; es ist frei von fremden Metallen, SO_2 u. HJ. Die Doppelverb. ist sehr stabil, ein 5 Jahre zu Ausstellungszwecken verwendetes Präparat zeigte keine Färbung, die durch freies Jod hervorgerufen ist. $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. von KJ und $\text{CdKJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden 2 Monate in zerstreutem Licht stehen gelassen: 0,00053 g Jod werden aus der KJ-Lsg. erhalten u. 0,00046 g aus der $\text{CdKJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Lsg. Eine 10%ige Lsg. des $\text{CdKJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wird zu folgenden Verss., die die Stabilität desselben erweisen, verwendet: Mit HCl (D. 1,20) tritt innerhalb 30 Stdn. keine bemerkbare Rk. ein, mit H_2SO_4 (D. 1,84) tritt Gelbfärbung ein, mit 10%ig. H_2SO_4 ist die Rk. in 6 Tagen so stark als in 2 Tagen. Mit konz. HNO_3 tritt sofort eine Rk. ein, desgleichen resultiert eine Rk. mit HNO_3 1:10, auch noch mit HNO_3 1:50 ist eine Rk. bemerkbar, doch erst nach 40 Stdn. N_2O_4 reagiert in gleichem Maße wie mit KJ. Eg. gibt selbst nach 5 Tagen keine Einw. Mit verd. HCl tritt nach 3 Tagen schwache Reduktion ein. Im Sonnenlichte mit KJ-Lsg. verglichen, tritt nach 3 Tagen keine Jodabscheidung ein, während bei KJ eine starke Jodabscheidung eintritt, die durch Zusatz von HCl stark vergrößert wird. Ultraviolettes Licht wirkt auf das $\text{CdKJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ebenfalls viel schwächer ein als auf das KJ, besonders in konzentrierteren Lsgg., während in $\frac{1}{10}$ - u. $\frac{1}{100}$ -n. Lsgg. die Einw. eine fast gleiche ist.

Aus den Unterss. der Vf. folgt, daß sich mit HCl angesäuerte Cadmiumkaliumjodidlsgg. zur Ozonbest. besser eignen als neutrale KJ-Lsgg. Das Ozon wird in Terpentin vom Kp. 165–185° absorbiert. Eine Reihe von Vergleichsverss. mit KJ und $\text{CdKJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigen die Überlegenheit des letzteren. Bei der von LADENBURG u. QUASIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1184; C. 1901. I. 1340) modifizierten

Schönbeinmethode, können sowohl saure als neutrale ($\text{CdKJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) Lsgg. Verwendung finden. Der Endpunkt der Rk. ist immer scharf und fallen die erhaltenen Resultate nicht zu hoch aus. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1332—37. Oktober. [12/7.] New York. City College. Dep. of Chem.)
STEINHORST.

Carl Kullgren, *Bestimmung von Schwefel in Nitrocellulosen*. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 21. 8 SS. Techn. Hochschule Stockholm. — C. 1912. I. 1399.)
BLOCH.

Julian L. Baker und F. E. Day, *Über die jodometrische Bestimmung von Sulfiten in Gegenwart von Alkohol und Zuckerarten*. In einer früheren Unters. (Journ. Inst. Brewing 17. 465) über das Verhalten von Sulfiten gegen Bier für Konservierungszwecke wurde mitgeteilt, daß die Hauptmenge des Sulfits sich mit verschiedenen Bestandteilen des Bieres verbindet unter B. beständiger, chemisch inerter Körper. Neuere Unterss. unter Anwendung von reinem A. u. Alkoholen des Handels zeigen, daß schweflige S. durch den in verd. sauren Lsgg. gelösten O leicht oxydiert wird. Die Wrkg. wird erheblich beschleunigt beim Zustandekommen einer Rk. zwischen Alkali und S. in dieser Lsg. Dadurch werden die Resultate der Sulfitbest., welche nach der Methode von FARNSTEINER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 5. 1124; C. 1903. I. 94) erhalten werden, erheblich beeinflußt. *Alkohole des Handels und alkoh. Flüssigkeiten*, wie Brandy etc., enthalten Substanzen, welche befähigt sind, sich mit Sulfiten zu verbinden. Diese Substanzen verhindern teilweise die Oxydation der Sulfiten durch Jod. — Glucose verbindet sich vermöge ihrer Aldehydstruktur bis zu einem gewissen Grade mit Sulfiten, nicht aber Rohrzucker. (The Analyst 37. 439—42. Oktober. Stag Brauerei London.)
BLOCH.

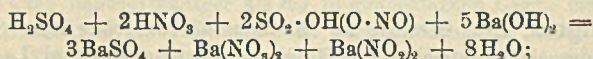
Carl Kullgren, *Eine Methode zur Bestimmung von schwefliger Säure in Luft*. Bei der Best. der elektrolytischen Leitfähigkeit einiger stark verd. Lsgg. (salpetrige S. und KCl) fand der Vf., daß die Leitfähigkeit in gewissen Fällen gleich zu Beginn der Messungen zunahm. Auch bei dest. W. wurde unter denselben Verhältnissen eine Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet. Als Widerstandsgefäß bediente sich der Vf. einer KOHLBAUSCHSchen Tauchelektrode mit platinieren Blechen. Die Tauchelektrode war mittels Durchsaugens gewöhnlicher Zimmerluft durch das Elektrodengefäß getrocknet worden. Die Ursache der beobachteten Veränderungen mußte in Gasen der Trocknungsluft gesehen werden. Die Elektrode erwies sich unempfindlich gegen Kohlensäure; dagegen zeigten Leuchtgasflammen eine starke Einw., und schweflige S., der Luft zugemischt, bewirkte eine starke Herabsetzung des Widerstandes. Bei Best. des Widerstandes des W. mittels Tauchelektrode in Luft, die nur mit den Verbrennungsprodd. des Leuchtgases verunreinigt war, wurden folgende drei Fälle beobachtet: 1. Der Widerstand sinkt, nimmt aber nach Mischen zu, jedoch nicht bis auf seinen ersten Wert: Elektrolyt (H_2SO_4) ist aus der Elektrode herausgelöst worden. 2. Der Widerstand ist konstant, sinkt aber nach Mischen: SO_2 ist von der Lsg. aus der Luft absorbiert worden. 3. Der Widerstand ist konstant, nimmt aber nach Mischen zu: CO_2 ist aus der Lsg. entwichen.

Die beobachtete Veränderung der Elektrode in Luft durch SO_2 benutzt der Vf. zu einer *Best. der SO_2 in Luft*. Es wird nicht die Elektrode selbst angewandt, sondern das Gas wird in einigen besonderen App. gebunden, in denen die Luft wiederholt durch Platin filtriert und die gebildete Schwefelsäure danach aus dem Platin herausgelöst wurde. Die Durchführung des Verf. wird im Original ausführlich geschildert. NH_3 beeinflußt die Best. nicht. Ferner werden auf diese Weise ermittelte Gehalte an SO_2 von Innen- und Außenluft angegeben. Des weiteren wird beschrieben eine *Pipette, welche zur Abmessung u. Mischung geringer*

Gasmengen dient, sowie ein transportabler *Probenehmer* für Gasproben. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 31. 20 SS. Techn. Hochschule Stockholm.) BLOCH.

Josef Knorr, *Bestimmung von rauchender Schwefelsäure oder Oleum*. Der Vf. bestimmt gravimetrisch die gesamte SO_2 und in einem anderen Teile jodometrisch SO_3 . Man wägt die Schwefelsäure, genau so wie von LUNGE angegeben, in einem 2 Stdn. bei 110° getrockneten kleinen Glasgefäß mit einer in eine Capillare ausgezogenen dünnwandigen Glaskugel ab. In einem Kolben erhitzt man destilliertes W., welches mit HCl angesäuert ist, zum Sieden, fügt eine größere Menge BaCl_2 zu, wirft die abgewogene Kugel mit der Schwefelsäure vorsichtig in die sd. Fl., verschließt mit einem guten Kautschukstöpsel, zerschlägt durch Umschütteln die Kugel, worauf das gesamte SO_2 als BaSO_4 ausfällt. Dann öffnet man den Kolben, wäscht den Stöpsel, kocht weitere 10 Minuten, dekantiert nach $\frac{1}{4}$ Stde. viermal, filtriert BaSO_4 und Glas, wäscht, bis keine HCl -Rk. mehr nachzuweisen ist, und bringt vom gewogenen BaSO_4 das Gewicht der Glaskugel in Abrechnung. SO_3 bestimmt man jodometrisch. (Chem.-Ztg. 36. 1262. 29/10. Prag.) BLOCH.

George Finch, *Die maßanalytische Bestimmung von Schwefel-, Salpeter- und Salpetrigsäure in Misch- und Abfallsäuren*. Die von TELLE (Journ. Pharm. et Chim. [6] 23. 573; C. 1906. II. 277) empfohlene WILDENSTEINSche Titrationsmethode hat den Nachteil, daß der wertvollste Bestandteil der Misch- u. Abfallsäuren, die Salpetersäure, nur indirekt bestimmt wird. Eine direkte Best. der Stickstoff-Sauerstoffsäuren wird durch folgende Abänderung der WILDENSTEINSchen Methode ermöglicht: Die Gesamttacidität der Misch- oder Abfallsäure wird durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Phenolphthalein) ermittelt:



das in Lsg. bleibende Bariumnitrat u. -nitrit wird nach Abfiltrieren der neutralen Fl. vom BaSO_4 mit einer neutralen $\frac{1}{5}$ -n. Kaliumchromatlg. bis zur Gelbfärbung titriert: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ba}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{K}_2\text{CrO}_4 = 2\text{BaCrO}_4 + 2\text{KNO}_3 + 2\text{KNO}_2$. Abfiltrieren des BaSO_4 ist dabei unerlässlich, da K_2CrO_4 damit auch in verd. Lsgg. unter B. von BaCrO_4 reagiert. — Die Titration mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erfolgt zur Erzielung leichterer Filtrierbarkeit des BaSO_4 unter Zusatz eines Cellulosebausches (vgl. Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 113; C. 1912. I. 1862). Die $\frac{1}{5}$ -n. Kaliumchromatlg. muß frei von CO_2 sein u. wird deshalb zweckmäßig durch möglichst genaues Neutralisieren einer ausgekochten Kaliumdichromatlg. mit kohlenstofffreiem NH_3 dargestellt; ist die Chromatlg. schwach alkalisch, so läßt sich der Endpunkt der Titration wegen des Phenolphthaleingehaltes der Lsg. nicht so leicht erkennen. Wichtig ist, daß man in der Siedehitze titriert u. die Chromatlg. langsam zuffießen läßt, da sich sonst der Chromatniederschlag zu langsam absetzt. Da das Ende der Rk. erst zu erkennen ist, wenn die Chromatlg. mit einem Tropfen im Überschuß ist, sind von dem verbrauchten Volumen 0,03 ccm abzuziehen. — Die Zuverlässigkeit der Methode wurde mit Gemischen von H_2SO_4 u. HNO_3 , H_2SO_4 , HNO_3 u. Nitrose, ferner mit einer nitroglycerinhaltigen Mischsäure erprobt. Die Ggw. des Nitroglycerins beeinflusst die Resultate nicht wesentlich. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 337—39. 1/9. Zürich.) HÖHN.

Georges Denigès, *Über eine neue, sehr empfindliche und charakteristische Reaktion auf freies Brom*. Die Rk. beruht auf der B. einer purpurroten bis violetten Färbung, bezw. Fällung beim Zusammenbringen von Bromwasser oder Bromdampf mit einer wss. Rosanilindisulfidlg. Diese Färbung, bezw. Fällung ist ll. in Chlf.

CCl_4 , Aceton, Eg. und den Alkoholen. Die erforderliche Rosanilindisulfitslg. bereitet man in der Weise, daß man 1000 ccm einer 1‰ig. wss. Fuchsinlg. mit 10 ccm Natriumdisulfitslg. von 30–33° Bé u. nach ca. 5 Minuten langer Einw. mit 20 ccm HCl , D. 1,18, versetzt; nach 1–2 Stdn. ist das Reagens gebrauchsfertig. Die violett oder rotviolett gefärbte Chloroformlg. des Reaktionsprod. zeigt zwei Absorptionsbänder, ein schwaches im Blau und ein deutliches im Orange gelb mit $\lambda = 580$ als Mitte. — Zur Vornahme der Rk. mischt man 2 ccm des Reagens mit 2 ccm 2–10‰ig. H_2O_2 , gibt 1 ccm Chlf. und eine gewisse Menge (1 Tropfen bis mehrere ccm) der fraglichen Fl. hinzu und schüttelt kräftig durch. Bei Ggw. von nicht weniger als 0,01 mg Brom in der Probe färbt sich das Chlf. noch deutlich amethystartig. Handelt es sich um den Nachweis von Brom in Luft, so leitet man diese langsam durch das Reagens; bei Ggw. von Brom färbt sich auch hier das Chlf. nach einiger Zeit mehr oder weniger stark.

Ein geeignetes Reagenspapier kann man sich in der Weise herstellen, daß man Filtrierpapier mit der obigen Rosanilindisulfitslg. tränkt und dasselbe, wenn es fast völlig trocken ist, in Streifen zerschneidet und in ein Stöpselglas bringt. Im Gebrauchsfalle befeuchtet man das Papier schwach durch 1–2‰ig. HCl und setzt es sodann der fraglichen Luft aus. Bei Anwesenheit von Brom färbt sich das Papier rotviolett. Jod oder Chlor rufen keine Violettfärbung hervor. — Chlor bildet mit der Rosanilindisulfitslg. eine rote, ebenfalls in Chlf. l. Verb., die sich aber chromoskopisch und spektroskopisch von der Bromverb. deutlich unterscheidet und auch die B. der Bromverb. nicht hindert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 721 bis 723. [14/10.*])

DÜSTERBEHN.

Ernst Wilke-Dörfurt, *Zur Kalibestimmung in Kalisilicat.* Für die Kalibest. in *Kalisilicat* wird der Aufschluß von LAWRENCE SMITH empfohlen, der von DÖRING (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 158; C. 1910. I. 1550) auf seine Zuverlässigkeit geprüft und bequem und sicher ausführbar gestaltet worden ist, u. davor gewarnt, nach VERWEY (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 760; C. 1910. I. 477) die Beseitigung des Calciums vor der Fällung des Kaliums zu unterlassen. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 755–60. 17/9. Allgem. chem. Univ.-Lab. Göttingen.)

JUNG.

A. Strigel und J. Dodt, *Zur Methode der Bestimmung des Kaliums als Perchlorat in Kalidüngesalzen.* Die zuverlässigsten Werte erhielten Vf. beim Eindampfen des Perchloratgemisches bis zur starken Sirupkonsistenz. Die Hauptfehlerquelle liegt in der Ggw. von HCl , da sich HCl mit in A. gel. Perchloraten (z. B. $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ und NaClO_4) zu in A. unl. Chloriden umsetzt. Mehr als 0,5 g Substanz zur Fällung mit Überchlorsäure zu verwenden ist nicht ratsam. Das Stehenlassen des zum Sirup eingedampften Perchloratgemisches an der Luft ist zu vermeiden, da die Masse sonst W. anzieht, wodurch die Löslichkeit des Kaliumperchlorats erhöht wird. Zur einheitlichen Unters. aller Kalidüngersalze schlagen Vf. folgende Ausführungsart vor: 10 g Kalisalz werden im $\frac{1}{2}$ -l-Kolben mit ca. 300 ccm W. unter Zusatz von 2 ccm HCl (1,125) erhitzt, 5 Minuten im Sieden erhalten und zur Ausfällung der H_2SO_4 mit BaCl_2 -Lsg. unter Vermeidung eines starken Ba -Überschusses versetzt. Nach dem Erkalten wird zur Marke ausgefällt und dann filtriert. Vom Filtrat werden 25 ccm am besten in einer Glasschale mit 10 ccm 22‰ig. Überchlorsäure zur starken Sirupkonsistenz eingedampft. Der Eindampfrückstand wird in der bisher üblichen Weise behandelt und das im Goochtiiegel gesammelte KClO_4 bei 130° getrocknet. (Landw. Vers.-Stat. 78. 179–88. 30/9. Pommritz. Agrik.-chem. Versuchsstation.)

KEMPE.

B. Bleyer und K. Boshart, *Die gewichtsanalytische Bestimmung des Berylliums.* Da sich bei der Fällung des Berylliums verschiedene Fehlermöglichkeiten

herausgestellt haben, wurde eine Reihe von Fällungen aus reinstem Berylliumsulfat durchgeführt, um die für die *Berylliumfällung* geeignetsten Bedingungen herauszufinden. Es ergab sich dabei, daß die Fällung des Berylliums mit Ammoniakflüssigkeit bei Ggw. von Ammoniumchlorid in Porzellan- oder Platinschalen in der Kälte vollständig ist und auch mit Ammoniumsulfid in der Kälte quantitativ erfolgt, sofern man dem Ammoniumsulfid längere Zeit zur Einw. läßt. Die Anwendung von Ammoniumsulfid bietet aber vor der Verwendung von Ammoniak keinen Vorteil. Es wurde ferner die Methode von GLASSMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3368; C. 1906. II. 1584) einer Nachprüfung unterzogen, wobei gute Resultate erhalten wurden. — Zur genauen Best. wird folgende Methode empfohlen: Die Berylliumsalzlg., die keine Phosphorsäure oder andere durch Ammoniak fällbare Substanzen enthalten darf, versetzt man in der Kälte in einer Platin- oder Porzellanschale mit Ammoniumchloridlg. u. Ammoniak in geringem Überschuß. Man läßt absitzen, dekantiert mit h. W., das einige Tropfen NH_3 u. Ammoniumnitrat enthält u. saugt den Nd. ab, wäscht bis zum Verschwinden der Cl^- -Rk. aus, saugt den Nd. möglichst trocken und verbrennt naß im Platintiegel, glüht etwa 10 Min. im bedeckten Tiegel u. wiederholt das Glühen bis zur Gewichtskonstanz. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 748—55. 17/9. Lab. f. angew. Chem. d. Univ. München.) JUNG.

Wunder und A. Stoikow, *Volumetrische Bestimmung des Eisens in den Eisenlegierungen durch Titration mit Hilfe von Kaliumpermanganat in phosphorsaurer Lösung*. Vf. haben festgestellt, daß die Titration des Fe durch KMnO_4 in phosphorsaurer Lsg. brauchbare Resultate liefert, wenn man bei reinem oder nur wenig Kohlenstoff enthaltendem Fe einen Tropfen, bei anderen Eisenproben auf 1 l Lsg. 1 cem konz. H_2SO_4 zusetzt. (Ann. Chim. analyt. appl. 17. 361—63. 15/10. Genf. Analyt. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Vita, *Besonderheiten bei der Analysenberechnung von anzureichernden Magnet-eisensteinen*. (Mitteilung aus der Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) Für die Beurteilung von Roherz, welches durch magnetische Scheidung angereichert werden soll, muß man den Gehalt an Fe_3O_4 (Magnetit) u. Fe_2O_3 (Hämatit) kennen. Man löst 2,5 g Erz, verd. auf 250 cem, bestimmt in 100 cem FeO, in anderen 100 cem nach REINHARDT das Gesamteisen, schließt den unl. Rückstand mit $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ und dann mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ auf und bestimmt darin Fe nach REINHARDT. Aus der FeO-Best. berechnet man das Fe_3O_4 und das darin enthaltene Fe. Aus der Differenz des letzteren gegen das Gesamteisen erhält man das Fe_2O_3 . Sollte diese Differenz negativ ausfallen, so ist kein Hämatit vorhanden, sondern FeO im Überschuß (etwa als l. Eisenoxydulsilicat) anzunehmen. — Da bei der Brikettierung nach dem GRÖNDALSchen Verf. FeO in Fe_2O_3 umgewandelt werden kann und dann leichter reduzierbar ist, ist auch hier die Best. der Oxydationsstufe des Fe wichtig. Man bestimmt FeO und berechnet daraus Fe_2O_3 . (Stahl u. Eisen 32. 1745—46. 17/10. Friedenshütte.) GROSCHEFF.

William Blum, *Die Bestimmung des Mangans als Sulfat und die Natriumbismutatmethode*. Die Methoden zur Best. des Mangans geben nicht immer übereinstimmende Resultate. Die Genauigkeit der Best. ist bei der Analyse hochmanganhaltiger Materialien, wie Manganerz oder Ferromangan, die nach dem Mangangehalt gehandelt werden, von großer Wichtigkeit. Bei den üblichen Methoden sind Fehler bis zu 1% leicht möglich, wie Vf. ausführlich erläutert. Bei den gravimetrischen Verf. wird das Mangan entweder als Mn_2O_4 , $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ oder MnSO_4 bestimmt. Die genauesten Resultate erhält man nach der Methode von RAIKOW und TISCHKOW (Chem.-Ztg. 35. 1013; C. 1911. II. 1486). Um normales, wasserfreies Mangansulfat

zu erhalten, muß das Salz für längere Zeit auf 450—500° erhitzt werden. Bei den volumetrischen Bestat. hängt die Genauigkeit von den exakten Arbeitsbedingungen ab.

Die Best. des Mangans nach der Bismutatmethode ergibt die genauesten Resultate. Es wird das in HNO_3 gelöste Mangan mit Natriumbismutat oxydiert u. das erhaltene Permanganat mit einer gemessenen Menge Ferrosulfatlg. versetzt. Der Überschuß an FeSO_4 wird mit einer Permanganatlg. zurücktitriert. Die Einstellung der Permanganatlg. ist außerordentlich wichtig und geschieht am besten mit Natriumoxalat. Die mit der Bismutatmethode erhaltenen Resultate sind bis zu Mengen von 0,05 g Mangan genau. Die Analyse wird am besten wie folgt ausgeführt: Der Manganlg., die in 50—150 ccm 20—40% HNO_3 frei von HNO_2 enthält, fügt man einen geringen Überschuß von Bismutat (0,5—1 g) hinzu, schüttelt ca. $\frac{1}{2}$ Min., spült die Gefäßwandungen mit 3%ig. HNO_3 ab, gibt einen Überschuß von FeSO_4 hinzu und titriert sofort mit Permanganat zurück. Bei Eisen- und Stahlanalysen verwendet man 0,03-n. KMnO_4 -Lsgg., bei hochmanganhaltigen Erzen $\frac{1}{10}$ -n. KMnO_4 -Lsgg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1379—98. Okt. [5/9.] Washington.)

STEINHORST.

J. F. Sacher, *Über die Bestimmung von Blei in Bleifarben.* Im Anschluß an die Arbeit von UTZ (vgl. S. 1788) bespricht Vf. alle neueren, auch von UTZ aufgeführten Verff. Alle liefern fehlerhafte Resultate, ausgenommen die maßanalytische Methode mittels Amoniummolybdat nach SCHINDLER u. ALEXANDER (vgl. LUNGE-BÖCKMANN, Chem.-techn. Unters.-Methoden 1900, Bd. II, S. 258). Des weiteren wird darauf aufmerksam gemacht, daß der von UTZ bei der Menniganalyse empfohlene Zusatz von Formaldehyd schon vor 4 Jahren vom Vf. empfohlen wurde. (Vgl. Chem.-Ztg. 32. 62; C. 1908. I. 673.) (Farbenzeitung 18. 295—96. 9/11. Düsseldorf.)

GRIMME.

Alexander Bayer, *Die quantitative Trennung und Bestimmung des Kupfers mittels salzsauren Hydroxylamins.* Die Best. des Kupfers mit salzsaurem Hydroxylamin beruht auf der Reduktion von Cuprioxyd in Kupferoxydul in Ggw. von Alkalitartrat. Um sich zu vergewissern, ob die Fällungen von Kupferoxydul in alkal. Lsg. von Cuprisalz in Ggw. von Alkalitartrat mittels Hydroxylaminsalzes quantitativ rein ausfallen, hat der Vf. eine Reihe von Verss. angestellt, wobei zuerst reine Kupferlsg. und dann als Beimischung zu derselben verschiedene l. Metallsalze verwendet wurden. Aus den Ergebnissen ging hervor, daß dem gefällten Kupferoxydul fremde Oxyde nicht beigemischt waren, und daß die Filtrate und Waschwasser immer frei von Kupfer waren. Ferner wurden Kupferbestat. in bekannten Probelegierungen ausgeführt. Dabei empfiehlt es sich, die von HNO_3 freie Lsg. vorerst mit H_2S zu fällen, um die Metalle, die mit alkal. Tartratlg. keine l. Doppelsalze geben, zu eliminieren. Der erhaltene Sulfidnd. wird samt Filter mit HNO_3 oxydiert und mit H_2SO_4 abgeraucht. In der Lsg. der Sulfate wird dann mit Seignettesalzlsg. und Hydroxylamin in alkal. Lsg. das Cu bestimmt. Bei Ggw. von Ag kann dasselbe aus der Sulfatlg. als Chlorid gefällt werden, oder als metallisches Silber aus seiner Lsg. mit Seignettesalz und NaOH durch H_2O_2 . Bei Ggw. von Hg muß dieses vorerst in die Mercuriverb. verwandelt werden. Es wird teilweise mit dem Silber durch H_2O_2 ausgeschieden, bei der Cu-Fällung mit Hydroxylamin erhält man dann ein quecksilberhaltiges Kupferoxyd, das aber nach dem Glühen quecksilberfrei ist. Die Best. des Hg hat daher in einer besonderen Menge der Substanz zu erfolgen. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 729—35. 17/9. Brünn.)

JUNG.

Hugo Hermann, *Studien über die quantitative Bestimmung der Wolframsäure und der Kieselsäure.* (Vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 46. 318; C. 1907. II. 180.) Zu-

nächst hat der Vf. das Verhalten der verschiedensten Salze gegenüber Lsgg. von *Natriumparawolframat* und von *Kalksilicowolframat* studiert. Die Hexamin-kobaltisalze geben mit Wolframaten amorphe Ndd.; mit Silicowolframaten aber geben sie krystallinische Ndd., die swl. sind und sich auch bei Ggw. von beträchtlichen Mengen HNO_3 noch bilden. Eine Reihe von weiteren Verss. führten zu dem Ergebnis, daß bei Einhaltung bestimmter Acidität der Lsg. und bei mäßigem Überschuß an *Wolframsäure* die *Kieselsäure*, in Form ihres Sols quantitativ in den Komplex $\text{SiO}_2 : 12\text{WO}_3$ übergeführt werden kann. Starke SS. dürfen dabei nicht in größerer Menge vorhanden sein, als der B. von *Parawolframat* entspricht. Essigsäure und Ameisensäure können auch im Überschuß angewendet werden. Die B. von *Kieselwolframsäure* wird durch einen großen Überschuß an starken Mineralsäuren beinahe vollständig unterdrückt. Einmal gebildete Kieselwolframsäure wird jedoch weder durch mehrmaliges Eindampfen mit HNO_3 noch durch Erhitzen auf 130° vollkommen zerstört. Glas- und Porzellengefäße werden durch Parawolframatlsgg. angegriffen, so daß sich bei ihrer Verwendung zu niedrige Resultate für Wolframsäure ergeben können. Die Quecksilberoxydulsalze der komplexen SS. der Kieselsäure und der Wolframsäure sind in h. und schwach säurehaltigem W. genügend l., um zu Fehlern bei der Wolframbest. Anlaß geben zu können. Durch länger andauerndes Erhitzen einer mit Essigsäure angesäuerten Lsg. von Natriumwolframat läßt sich etwa in Lsg. befindliche hydratische Kieselsäure quantitativ in komplexe Wolframkieselsäuren überführen, so daß bei einer unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln durchgeführten Best. der überschüssigen Wolframsäure die Kieselsäure (SiO_2) aus der fehlenden Wolframtrioxydmenge durch Division mit dem Faktor 46,2 berechnet werden kann. Man kann aber auch die dabei erhaltenen komplexen SS. nach bekannten Methoden ausfällen, und findet dann die Menge der Kieselsäure durch Division der Menge des Gemisches $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$ mit dem Faktor 47,2. (Ztschr. f. anal. Ch. 51. 736—48. 17/9. K. K. Fachschule für Keramik. Teplitz-Schönau.)

JUNG.

Karl Urban, *Die Bestimmung der scheinbaren Trockensubstanz*. Nach Erörterungen allgemeiner Art beschreibt Vf. sein Verf. Danach werden in ein früher (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 378; C. 1911. I. 1765) beschriebenes Gefäß 250 g Füllmasse eingewogen, mit 50—60 cem h. W. verrührt und im sd. Wasserbade bis zur Lsg. zum Sirup erhitzt (20—25 Min.). Darauf wird sofort die D. des Sirups in einem KOVÁŘ-FRIČSchen Pyknometer u. die Polarisation am besten durch Abwägen der 2-fach normalen Menge bestimmt. Da die Auflösung nur in einer kleinen Menge W. geschieht, ist die Kontraktion nur eine ganz geringe und auch eine solche, wie sie der Sirup hat, aus dem die Füllmasse gekocht wurde. Infolgedessen kommen die Ergebnisse dem wirklichen Gehalte ganz nahe, so daß sich die Analysen der Füllmassen und Sirupe direkt vergleichen lassen. Die Unterschiede zwischen der scheinbaren u. der wirklichen Trockensubstanz sind geringer als bei anderen Verdünnungsverff. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 66—74. November. Peček a. d. Bahn. Zuckerraffinerie.)

RÜHLE.

B. Seibriger, *Über Methodik der Extraktbestimmung und Extrakthöhe bei diesjährigen Gersten*. Die diesjährigen Gerstenanalysen zeigen eine auffallende Verschiedenheit der diesjährigen Gersten. Vor allem ergibt sich keine feste Beziehung zwischen Eiweiß- und Extraktgehalt. Infolgedessen scheint die direkte Extraktermittlung in der Gerste zur Bonitierung der Gerstenproben notwendig zu sein. Vf. empfiehlt hierfür das S. 1156 beschriebene abgekürzte Aufschließerverfahren. (Wchschr. f. Brauerei 29. 573—76. 5/10. Berlin. Rohstoff- und Stickstoffabteilung der Versuchs- u. Lehranstalt für Brauerei.)

KEMPE.

H. D. Gibbs, *Der störende Einfluß von Wasserstoffsperoxyd bei der Untersuchung von Milch auf Formaldehyd*. Die HEHNERsche und LEACHsche Probe zur Unters. von Milch auf Formaldehyd fallen negativ aus, wenn die Milch außer Formaldehyd noch H_2O_2 enthält. Um gleichwohl mittels einer der beiden genannten Proben Formaldehyd in solcher Milch nachweisen zu können, muß man das H_2O_2 durch Behandlung mit SO_2 zerstören. (The Philippine Journ. of Science 7. Section A. 77—78. April. Manila.)
HENLE.

L. Michaelis und **W. Davidow**, *Methodisches und Sachliches zur elektrometrischen Bestimmung der Blutalkalescenz*. An Stelle der von HASSELBALCH (Biochem. Ztschr. 30. 317; C. 1911. I. 683) angegebenen Elektrode zur Messung CO_2 -haltiger Flüssigkeiten empfehlen Vff. die zweckentsprechende Benutzung der schon früher beschriebenen einfachen Elektrode (Handb. der bioch. Arbeitsmethoden 5. 516. Fig. 131). Da der Gasraum im Vergleich zur Elektrode von HASSELBALCH sehr klein ist, tritt sehr schnell CO_2 -Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und H-Atmosphäre ein, u. der Verlust der Lsg. an CO_2 ist so gering, daß eine Erneuerung der Flüssigkeit, wie es die Methode von HASSELBALCH erfordert, unnötig wird. Zeit- und Materialersparnis sind die Vorteile. Durch Vergleich der in einem Carbonatgemisch ausgeführten Messungen mit einem colorimetrisch auf gleiche H-Ionenkonzentration eingestellten Phosphatgemisch u. durch gleichzeitige Messungen mit Hilfe der HASSELBALCHschen Elektrode wird die Genauigkeit des von den Vff. empfohlenen Verf. bewiesen. Bezüglich der technischen Einzelheiten u. Vorschriften muß auf das Original verwiesen werden. Auch bei *Alkalescenzmessungen* des mittels Hirudin ungerinnbar gemachten Blutes ergab die Methode sehr befriedigende Resultate. Die Rk. lackfarbenen Blutes erweist sich als saurer als die des genuinen, was mit der von HASSELBALCH gefundenen sauren Rk. der Blutkörperchen gut übereinstimmt. Messungen des Blutes bei $37,5^\circ$ gaben in allen Fällen einen kleineren H-Exponenten als bei 18° . Die Differenzen variieren in engen Grenzen um den Durchschnittswert 0,21. Reine Carbonatgemische zeigen diese Differenz bei steigender Temp. nicht. Die Erscheinung beim Blut rührt vielleicht daher, daß die Dissoziationskonstante des Eiweiß sich mit der Temp. viel stärker ändert, als die des CO_2 . — Anhangsweise beschreiben die Vff. eine *Kalomel*-Elektrode, die statt mit $\frac{1}{10}$ -n. KCl mit einer gesättigten KCl-Lsg. gefüllt ist. Sie empfiehlt sich durch unbegrenzte Haltbarkeit und eine Reihe sonstiger praktischer Vorteile. Die Potentialdifferenz hält sich sehr konstant auf 0,5175 Volt; bei 37 — 38° beträgt sie 0,520 Volt. (Biochem. Ztschr. 46. 131—50. 23/10. [21/8.] Berlin. Biolog. Lab. des städt. Krankenh. am Urban.)
RIESSER.

René Dage, *Verwendung des Ultramikroskops in der Önologie*. Vff. empfiehlt die Verwendung des Ultramikroskops, vor allem des Modelles von STIASSNIE, zu önologischen Unters., z. B. zum Nachweis des Mycoderma aceti, der Stäbchen des umgeschlagenen Weines etc. (Ann. Chim. analyt. appl. 17. 378—81. 15/10. Lab. Bourbouze.)
DÜSTERBEHN.

Eug. Grandmougin und **Em. Havas**, *Die titrimetrische Bestimmung von Azofarbstoffen mittels Hydrosulfits*. Azofarbstoffe werden durch Hydrosulfit gespalten (GRANDMOUGIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2494. 3561; Journ. f. prakt. Chem. [2] 76. 124; C. 1906. II. 832; 1907. I. 46; II. 1329). Die Reaktionsgleichung der Spaltung ist nach FRANZEN u. STIEDORF (Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 467; C. 1908. I. 721) folgende: $R \cdot N : N \cdot R' + 2Na_2S_2O_4 = RNH_3 + R'NH_3 + 4NaHSO_3$. Diese Spaltung ist von den Vff. zu einer analytischen Best. ausgestaltet worden. Man stellt sich eine alkal. Hydrosulfitlsg. in folgender Weise her: man gibt zu 1 l ausgekochtem

destillierten W. 5 ccm NaOH von 30% u. etwa 3 g festes Hydrosulfit der Badischen Anilin- und Sodafabrik, läßt die Lösung 1—2 Stdn. stehen und kann sie nach dieser Zeit verwenden. Während 4—5 Stdn. ändert sich die Stärke der Hydrosulfitlg. nicht merklich. — Verf. u. App. für die Titration selbst sind im Original ausführlich angegeben. Bei der Titration ist Säure nötig, um das wegen der Erhöhung der Haltbarkeit dem Hydrosulfit zugesetzte Alkali zu neutralisieren. Der Säurezusatz darf nicht zu hoch bemessen werden, da von überschüssiger S. das Hydrosulfit zers. würde. — Das Hydrosulfitverf. ist vor allem für vergleichende Analysen bestimmt u. kann beim Vergleich verschiedener Farben desselben Farbstoffs zur Best. des relativen Gehaltes dienen. Auch zu einem absoluten Bestimmungsverf. kann es dienen, wenn der Gehalt eines Vergleichspräparates, am besten vom reinen Farbstoff, der frei von Mineralsalzen ist u. durch Trocknen entwässert wurde, bekannt ist. Die Einstellung der Hydrosulfitlg. kann auch mit einem anderen reinen Farbstoff erfolgen, wonach eine Umrechnung unter Berücksichtigung des betreffenden Mol.-Gew. nötig ist. (Am besten eignet sich dann ein Farbstoff aus der gleichen Gruppe und von ungefähr gleichem Mol.-Gew.) Es wurden so analysiert Orange II, Chrysoidin u. Echtrot. Das aus W. zweimal umkrystallisierte und an der Luft getrocknete Echtrot hat die Zus. $C_{20}H_{18}N_2O_4S \cdot Na + H_2O$. (Chem.-Ztg. 36. 1167—69. 8/10. Org. Lab. Städtische Höhere Chemieschule Mülhausen i/E.)

BLOCH.

Wilhelm Eitner, *Untersuchung und Begutachtung der vegetabilischen Gerbstoffe*. Der vom Verband der landwirtschaftlichen Versuchsstationen in Österreich angenommene Bericht enthält eine Zusammenstellung der für den genannten Zweck in Betracht kommenden Gesichtspunkte und Methoden. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 15. 1122—46. September. [März].)

KEMPE.

J. Marschner, *Zur Gehaltsbestimmung von Argentum proteinicum*. Auf Grund seiner Unterss. gibt Vf. folgende Methode zur Best. des Ag in Argentum proteinicum: 1 g des bei 80° getrockneten Präparates wird in 10 ccm W. kalt gelöst und unter Umschwenken mit 10 ccm konz. H_2SO_4 versetzt. Eintragen von 2 g feingepulvertem $KMnO_4$ in kleinen Portionen und unter beständigem Umschwenken, 15 Min. stehen lassen und Permanganatüberschuß durch Zusatz von krystallisierter Oxalsäure entfernen. 10 ccm 25%ig. HNO_3 u. 30—50 ccm W. zugeben und nach Zusatz von 5 ccm Ferriammoniumsulfatlg. mit $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanlg. bis zum deutlichen Braunumschlag titrieren. (Apoth.-Ztg. 27. 887. 9/11. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)

GRIMME.

Johanne Christiansen, *Untersuchungen über freie und gebundene Salzsäure im Mageninhalt. IV. Mitteilung. Die Bestimmung der Gesamtsalzsäure im Mageninhalt.* (III. vgl. S. 1981.) Es wird untersucht, inwieweit eine Best. der Gesamt-HCl im Mageninhalt durch Titration möglich ist, u. welche von den üblichen Indicatoren: Kongopapier, Alizarin, Lackmuspapier, Phenolphthalein, hierzu am geeignetsten sind. Als Vergleichswerte dienen die Zahlen, die nach der Methode von SJÖQUIST (Ztschr. f. physiol. Ch. 13. 1) in der von BOURGUET (Arch. de méd. exp. I. Série 1. 844) angegebenen Modifikation erhalten werden. Am besten ist die Übereinstimmung bei Anwendung von Lackmus als Indicator, Phenolphthalein gibt fast in allen Fällen zu hohe Werte. Das seltene Vorkommen von Milchsäure und die sehr geringen Mengen saurer Phosphate beeinträchtigen die Genauigkeit der Best. kaum. Da die festen Bestandteile im Mageninhalt ebenfalls etwas HCl gebunden halten, muß man zur titrimetrischen Best. der Gesamt-HCl unfiltrierten, gut durchgeschüttelten Magensaft benutzen. (Biochem. Ztschr. 46. 82—93. 23/10. [4/8.] Kopenhagen. Medizin. Univ.-Klinik.)

RIESSER.

Technische Chemie.

G. Bode und B. Lampe, *Mährles Komet*. Dieses als *Reinigungs-, Desinfektions- und Kesselsteinverhütungsmittel* empfohlene Präparat besteht aus calcinierter Soda. (Wchschr. f. Brauerei 29. 567—68. 28/9.) KEMPE.

Zirkonglasgesellschaft m. b. H., *Stand der heutigen Quarzglasverwendung in der Industrie*. Erwiderung auf die ungünstige Beurteilung des „Siloxyds“, der POHL (S. 1241) in seinem Vortrag Ausdruck gab. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2349. 15/11. [19/10.] Frankfurt a. M.) JUNG.

Paul Rohland, *Über die Adsorption durch Tone*. III. Vf. hat in früheren Arbeiten (C. 1911. I. 1086. 1637; 12. I. 1859) die ausgedehnte Adsorptionsfähigkeit der *Tone* für kolloidale Substanzen verschiedener Art, aber auch für Gase und Gerüche dargetan. Auf Grund dieser Unterss. nimmt er an, daß der charakteristische *Geruch und Geschmack des Tons* von einst organisierter Materie herrührt. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß bei der Kaolinisierung auch kleinste Lebewesen mitgewirkt haben. Der Geruch der verwesenden Materie wurde vom Ton adsorbiert und durch Jahrhunderte konserviert. — Beim Schütteln des Tons mit Eisensaccharat geht der charakteristische Geruch auf dieses über. Auch NH_3 -Lsg. entzieht dem Ton seinen Geruch. (Biochem. Ztschr. 46. 170—72. 23/10. [26/8.] Stuttgart. Inst. für Elektrochemie und techn. Chemie der Techn. Hochschule.) RIESSER.

Rohland, *Die Wirkung der Elektrolyte auf den Plastizitäts- und Schwindungsgrad der Tone*. Vf. wendet sich gegen einige Bemerkungen BLEININGERS in einem Vortrag (Kongreß für angewandte Chemie, Sept. 1912. New York; Sprechsaal 45. 656) über die Wrkg. von Elektrolyten auf Ton im plastischen Zustand. Salze, die in wss. Lsg. infolge hydrolytischer Wrkg. H^+ -Ionen enthalten (z. B. AlCl_3), müssen den Plastizitätsgrad erhöhen. Neutral reagierende Salze (KCl , NaCl) verhalten sich dagegen nach den Verss. des Vfs. indifferent. CaCl_2 kann vielleicht infolge Wasseranziehung Einfluß auf den Plastizitätsgrad haben. Es scheint allerdings nicht ausgeschlossen, daß die zugesetzten Elektrolyte mit Bestandteilen der *Tone* in Rk. treten und einen anderen Elektrolyten bilden, der nun seinerseits die Plastizität beeinflusst. Um einwandfreie und gleichmäßige Resultate zu erhalten, müssen alle derartigen Unterss. mit einem und demselben Ton ausgeführt werden, besonders mit Rücksicht auf die organischen Stoffe in den Tonen. In dem Maß, als die Elektrolyte die Plastizität beeinflussen, wird auch die Schwindung beeinflusst; denn beide Eigenschaften hängen von der Ggw. der kolloiden Stoffe, denen dieselben eigentümlich sind, ab. (Sprechsaal 45. 673. 31/10. Stuttgart.) GROSCHUFF.

Paul Rohland, *Die Quellung des Zements*. Wird Zement mit W. angerührt, so tritt zunächst eine Quellung und Volumvergrößerung des Zements infolge der Wasseraufnahme der kolloiden Substanzen auf, die zugleich mit einer geringen Temperaturerniedrigung verbunden ist. Danach aber folgt unter Temperatursteigerung und Austritt von W. eine Volumkontraktion als Folge der Koagulation der kolloiden Stoffe des Zements. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 83—84. Aug. Stuttgart. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

K. Friedrich, *Beiträge zur Kenntnis der thermischen Dissoziation und der Konstitution leicht zerlegbarer Mineralien*. (Mit L. Garrett Smith.) Im ersten

Teil werden die Daten für die einfachen reinen *Carbonate* mitgeteilt (vgl. S. 1407), im zweiten Teil auch für zusammengesetzte Carbonate und weniger reine Vorkommen, wie Siderit von Grube Stahlberg, Manganspat von Freiberg, manganhaltiger Bitterspat von Gosenbach bei Siegen, Ankerit von Erzberg, Dolomit von Cumberland, sowie Braunsparate von Himmelsfürst, Freiberg und Frizington. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1912. 616—26. 15/10. 651—56. 1/11. 684—93. 15/11. [Juli.] Metallhüttenmännisches Inst. Techn. Hochschule Breslau.) BLOCH.

Franz Kurek, *Beiträge zur Zementation des Eisens mittels Gasen.* (Vgl. Diss., Berlin 1911.) Vf. beschreibt Zementierverss. mit trockenem Kohlenoxyd, Methan, Leuchtgas mit und ohne Zusatz von NH_3 . Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen 32. 1780—84. 24/10. Berlin. Eisenhüttenm. Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

H. Baucke, *Über das Einformen beim Bleimetalle.* Das zuerst von EWING und ROSENHAIN (Phil. Trans. Royal Soc. London. A. 193. 353; C. 1901. I. 361; Phil. Trans. Royal Soc. London 195. 279; Proc. Royal Soc. London 67. 112; Ztschr. f. Krystallogr. 36. 84; C. 1902. I. 1250) beobachtete langsame Einformen (*Rekrystallisation*) des gewalzten Bleis bei gewöhnlicher Temp. kommt unter dem Einfluß eines Ätzmittels (Elektrolyten) schneller zustande. Gewalztes Blei kann mitunter energisch unter Ribbildung in grobkristallinisches sprödes Metall übergehen. Das Einformen unter Einfluß eines Elektrolyten bei Zimmertemp. gelang nicht bei jedem gewalzten Blei gleich weit. Bleirohr besitzt lebhaftere Neigung zum Einformen als Plattenblei. Bleifolie nimmt leicht grobkörnigen Aufbau an. Schnellen Korrosionen bei dem sonst wetterfesten Blei geht ein örtliches Einformen voran. An der Luft geätztes Blei kann grobkristallinische Oberflächen aufweisen, während die inneren Zonen feinkörnig sind. (Intern. Ztschr. für Metallographie 2. 243—57; Sep. vom Vf. 3/8. [Febr.] Amsterdam. Proefstation voor Bouwmaterialien KONING & BIENFAIT.) GROSCHUFF.)

Félix Robin, *Entstehung der voluminösen Körner in den Metallen.* (Vgl. S. 1752.) Nach Beobachtungen von STEAD u. CHARPY wird in dem k. gehärteten Stahl durch das Ausüben eine Krystallisation von sehr großen Körnern bewirkt, wodurch das Metall außerordentlich brüchig wird. Bei einer Wiederholung dieser Verss. mit allen Metallen hat Vf. in Übereinstimmung mit SAUVEUR festgestellt, daß diese Struktur nur nach dem Beginn ständiger Deformationen auftritt. Während bei nur örtlichen Deformationen (Durchlöchern, Einschneiden, Biegen) in den jenseits dieser Grenze liegenden, k. gehärteten Stellen die dort entwickelten Körner sich gegenseitig begrenzen und keinen großen Umfang annehmen können, entwickeln dieselben sich am Rande dieser Stellen ganz beträchtlich, wobei sie sich in die unverändert gebliebenen Teile ausdehnen. Die schädlichen Folgen dieser Erscheinungen werden beim Eisen durch Erhitzen über den Umwandlungspunkt (900°), bei den übrigen Metallen durch einen Zusatz von fremden Elementen beseitigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 716—18. [14/10.*]) DÜSTERBEHN.

P. J. H. v. Ginneken, *Zuckerlösungen und Kalk.* Bezugnehmend auf die Kritik WEISBERGS (S. 769) bemerkt Vf., daß er die in seiner Arbeit (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 421; C. 1912. I. 1549) besprochenen Tatsachen nicht als neu habe hinstellen wollen; der Hauptzweck dieser Arbeit bestand übrigens darin, durch neue theoretische Erörterungen und auch durch neues Tatsachenmaterial einen Weg zu zeigen, um das Ganze der mannigfaltigen Erscheinungen zu über-

blicken. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1912. 1293—95. November. [September.] Dinteloord.) RÜHLE.

H. D. Gibbs, F. Agcaoili, H. Otley Beyer, John M. Garvan und Emerson Brewer Christie, *Die Alkoholindustrie auf den Philippinen*. Teil III. (Forts. von S. 1075.) Bericht über Herst., Verwendung, Eigenschaften und Zus. der verschiedenen auf den Philippinen erzeugten alkoh. Getränke und über die Trinksitzen der Eingeborenen. (The Philippine Journ. of Science 7. Section A. 97—119. April. Manila.) HENLE.

Otto Elsässer, *Die Biererzeugung mit entcarbonatisiertem Wasser und die damit im praktischen Betrieb gemachten Erfahrungen*. Während Vf. früher infolge der Härte seines Brauwassers keine hochwertigen Biere erzeugen konnte, gelingt ihm dies jetzt leicht mit entkarbonatisiertem W. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 35. 483 bis 484. 36/10. Kochendorf [Württemberg].) KEMPE.

H. Becker und Fritz Lehmann, *Untersuchungen über einige Biere aus Malzen der Kampagne 1911/12 unter Berücksichtigung der Eiweißstabilität und der sie beeinflussenden Faktoren*. Aus den Unterss. der Vff. geht hervor, daß man durch geeignete Arbeitsweise die Eigenschaften des Bieres in weitem Maße beeinflussen kann, z. B. Biere erzeugen kann, die bei hoher Vergärung und geringem Alkoholgehalt doch einen erwünschten hohen Gehalt an nährenden Eiweißsubstanzen besitzen. (Wechschr. f. Brauerei 29. 593—97. 12/10. Frankfurt.) KEMPE.

F. Schönfeld, *Biertrübungen (Kälte- und Metalltrübungen)*. An der Hand von Abbildungen gibt Vf. eine Beschreibung mannigfacher Biertrübungen, die durch unorganisierte Körper, nicht durch Mikroorganismen, infolge Einw. verschiedener Faktoren (Kälte, Metallsalze, Formaldehyd) hervorgerufen waren. (Wechschr. f. Brauerei 29. 557—61. 28/9.) KEMPE.

F. Schönfeld und H. Gesell, *Zerstörungerscheinungen an eingemauerten, nicht isolierten Aluminiumbottichen*. Zwischen den unisolierten, eingemauerten Aluminiumbottichen und einer aus der Einmauerung freigelegten Eiseneinlage ergab sich eine Spannungsdifferenz bis zu 1,1 Volt. Bei einem mit Goudron isolierten Bottich ließ sich dagegen keine elektrische Spannung feststellen. Die nicht isolierten Bottiche zeigten denn auch starke Zerstörungerscheinungen, während der isolierte Bottich nicht angegriffen war. Es ergibt sich hieraus die Notwendigkeit, bei Aufstellung einzumauernder Gärgefäße aus Al für gute Isolierung derselben gegen das Mauerwerk Sorge zu tragen. (Wechschr. f. Brauerei 29. 601—3. 12/10.) KEMPE.

W. Rommel, *Ein Beitrag zur Kenntnis der bakterienhemmenden Wirkung des Hopfens*. Zu den Verss. des Vfs. zeigte sich deutlich die Schutzwirkung des Hopfens gegen Bakterienentw. im Bier. Am wirksamsten wird dieser Schutz durch die Hopfenbitterstoffe in der Zus., wie sie im fertigen Bier vorhanden sind, ausgeübt. Weniger wirksam sind die Bitterstoffe, die in der Hopfenharzdecke im Gärbottich zur Ausscheidung gelangen. (Wechschr. f. Brauerei 29. 569—71. 5/10.) KEMPE.

H. Wüstenfeld und Th. Foehr, *Tabellen zur Bestimmung der Flüssigkeitsausbeute in Essigfabriken*. Die von den Vff. gegebenen Tabellen dienen zur Berechnung der theoretischen Ausbeuten. Die eine der beiden Tabellen enthält die DD. von wss. Alkoholesigsäurelösungen. (Dtsch. Essigind. 16. 361—62. 11/10. 375—76. 18/10.) KEMPE.

W. Fahrion, *Holzöl und Leinöl*. Das vom Vf. untersuchte chinesische *Holzöl* hatte SZ. 5,8, VZ. 192,0, Jodzahl 162,2, Hehnerzahl 96,6, Fettsäuren 95,0%, Oxy-säuren 1,3%, Unverseifbares 0,3%; die nach der üblichen Methode isolierten Fett-säuren ergaben F. 39–40°, SZ. 195,9, Mol.-Gew. aus SZ. 285,8, aus VZ. und Hehnerzahl 281,4, Jodzahl gef. 160,8, ber. aus Jodzahl u. Hehnerzahl des Öles 167,9. Zu den meisten der mit dem Öl angestellten Proben wurden Parallelverss. mit Leinöl gemacht. — Das Holzöl enthält nicht 25, sondern nur ca. 10% Ölsäure, außerdem 2–3% gesättigte Fettsäuren. — Das Bleisalz der *Elairstearinsäure* ist, entgegen CLÖEZ, in Ä. nicht vollkommen unl. — Das Holzöl kann auf 2 ganz verschiedene Arten fest werden, nämlich durch molekulare Umlagerung und durch Polymerisation. Der erstere Prozeß findet schon bei gewöhnlicher Temp. unter dem Einfluß des Lichtes statt und führt zu einem krystallinischen, in Fetttöslungs-mitteln noch vollkommen l. Körper vom F. ca. 32°. Der Polymerisations- oder Gerinnungsprozeß erfordert Temp. über 150°, entspricht dem „Dickkochen“ des Leinöls und führt zu einem amorphen, unschmelzbaren und in Fetttöslungsmitteln unl. Körper. Beide Prozesse finden auch bei völligem Luftabschluß statt. 8 Stdn. auf 190° erhitztes Holzöl erleidet auch bei beschränktem Luftzutritt eine nicht unbeträchtliche Autoxydation; nur in vollkommen evakuierten und dann zugeschm. Röhren ist eine Neubildung von Oxyssäuren völlig zu vermeiden. Die Best. der letzteren ist ein bequemes Mittel zur Unterscheidung oxydierter u. polymerisierter Öle. — Das durch Belichtung fest gewordene Holzöl hat die Gerinnungsfähigkeit nicht verloren; umgekehrt ist Licht auf geronnenes Holzöl ohne Einfluß.

Um die Trockenfähigkeit von Holzöl im Vergleich mit Leinöl festzustellen, wurden zunächst Verss. mit deren Gesamtfettsäuren angestellt. Bei Wasserbad-temp. nehmen die Holzölfettsäuren ungleich rascher O auf als die Leinölfettsäuren und bilden mehr als 4-mal so viel Oxyssäuren. Letztere sind den aus Leinölfett-säuren entstehenden sehr ähnlich und bilden eine gelbe, in der Wärme fl., in der Kälte zähe, sirupartige M., welche durch alkoh. KOH tiefrot gefärbt wird. Als Analogon zur Linoxysäure ließe sich dafür die Benennung „*Tungoxysäure*“ ein-führen. In dicker Schicht nehmen die Holzölfettsäuren in der Kälte langsamer, in der Hitze rascher O auf als die Leinölfettsäuren. — Holzöl selbst trocknet bei gewöhnlicher Temp. rascher an, aber langsamer durch als Leinöl, bei höherer Temp. trocknet es wesentlich rascher. Das Holzöl trocknet niemals „von innen heraus“, sondern, wie alle anderen Öle, von außen nach innen. Der Chemismus des Trockenprozesses ist bei Holzöl und Leinöl derselbe. Nach 10-tägiger Einw. der Luft zeigten Glasaufstriche folgende Konstanten:

	Tungoxyn	Linoxyn		Tungoxyn	Linoxyn
Fettsäuren	11,2%	25,3%	Jodzahl	26,2	28,3
F. derselben	40°	38°	Oxyssäuren, in A. l.	—	20,2%
Jodzahl derselben .	47,6	42,9	Hehnerzahl	81,8	85,7
Oxyssäuren, in Ä. l.	70,6%	40,2%			

Das *Tungoxyn* war rein weiß, fest, wenig elastisch u. fühlte sich vollkommen trocken an; das *Linoxyn* war gelblich, weicher, sehr elastisch, aber auch noch schwach klebrig. Die Fettsäuren waren in beiden Fällen gelb und deutlich kry-stallisiert.

Die Polymerisation trocknender Öle geht durch die Verseifung nicht zurück, daher gibt die letztere ein Mittel an die Hand zur Unterscheidung polymeri-sierter u. oxydierter Öle: die polymerisierten SS. sind in Pae. l., die oxydierten unl. — Läßt man trocknende Öle in poröse Körper einziehen u. setzt die letzteren alsdann der Luft aus, so nehmen auch die inneren Ölanteile O auf, wenn auch naturgemäß langsamer als die äußeren; durch Erhöhung der Temp. wird in diesem

Falle der Trockenprozeß ganz wesentlich beschleunigt. Als ein derartiger poröser Körper empfiehlt sich zur Prüfung der trocknenden Öle besonders das Baumwollgarn. Es gestattet eine Kontrolle des Trockenprozesses durch fortlaufende Best. der Gewichtszunahme, und da es gegen alkoh. Lauge beständig ist, gestattet es auch eine nachherige chemische Unters. der Autoxydationsprodd. — Der „Backprozeß“ bei Herst. von Papiermaché ist kein Polymerisations-, sondern ein Autoxydationsprozeß. (Farbenzeitung 17. 2530—32. 24/8. 2583—84. 31/8. 2635—36. 7/9. 2689—91. 14/9.) HÖHN.

C. Hajek, *Knochenfett und seine Verwendung*. Vf. bespricht eingehend die Darst. des sog. Naturknochenfetts, durch Auskochen reiner zerkleinerter Knochen mit reinem W., und des Extraktionsfetts, durch Extraktion der Knochen mit Bzn., CS₂, Trichloräthylen usw. Der Wert des Knochenfetts hängt von seinem Gehalt an Neutralfett, Fettsäuren und Unverseifbarem sowie dem E. der Fettsäuren ab. Sodann erörtert Vf. die Probenahme, die Best. des W., der Asche und des Kalkgehalts, des Reinfettes u. der fremden Beimengungen, der unverseifbaren Bestandteile, der Säurezahl u. des Glyceringehaltes, der Jodzahl u. des Titers. Die verlässlichsten Kriterien für die Güte des Knochenfetts sind der Reinfettgehalt, die Jodzahl und der Gehalt an unverseifbaren Substanzen. Auf Grund dieser Zahlen ist man in der Lage, die Ausbeute an Stearin, Olein und Glycerin zu berechnen. Bezeichnet man das Knochenfett mit *K*, so ist $K_{100} = St + O + Gr + A + U + F$, wobei als *F* die flüchtigen Substanzen, *U* die unverseifbaren Körper und *A* die Asche einfach laut Analyse in % eingesetzt sind, deren Summe mit *C* bezeichnet wird. $O = 1,1102 \times J$, wobei *J* die Jodzahl bedeutet. Der Glyceringehalt wird mit Hilfe der Jodzahl und des mittleren Molekulargew. berechnet, $G = \frac{1058 \times N}{870}$, wobei $N = \frac{277,6 \times S}{560}$ ist und *S* die SZ. bedeutet. Der Stearingehalt ist $St = 100 - (C + O + Gr)$. *Gr* bedeutet den Glycerinrest, der bei der Berechnung berücksichtigt werden muß, da bei der Spaltung der Fette W. aufgenommen wird. $Gr = 0,4 \times G$. Der Gehalt an Ölsäure:

$$O = 100 - (St + Gr + C).$$

Vf. bespricht dann die Verwendung des Knochenfetts in der Schmiermittelfabrikation und zu geringwertigeren Seifen sowie in Form von Fettsäure in der Seifen- und Stearinfabrikation, für welche Zwecke es vorher gespalten, acidifiziert u. destilliert werden muß. (Seifensieder-Ztg. 39. 955—56. 4/9. 980—81. 11/9. 1038—39. 25/9. 1065—66. 2/10. 1086—87. 9/10. 1113—14. 16/10. u. 1136—37. 23/10.) ROTH-Cöthen.

M. Bauer, *Zur Kenntnis neuer, in der Seifenindustrie gebrauchter Sauerstoffverbindungen*. Vf. beschreibt Herst. und Eigenschaften von H₂O₂, Na₂O₂, von Gemischen von Na₂O₂, wie z. B. Oxon, von Oxylith, von Natriumperborat, Magnesiumperborat sowie der Persulfate u. bespricht dann die speziellen Anwendungen dieser Verbb. in der Textil-, Fett- und Seifenindustrie, sowie auch in der Medizin, Kosmetik, Photographie u. a. Zum Schluß weist Vf. auf die Best. des in Peroxyden und Persalzen vorhandenen aktiven O mit verd. KMnO₄-Lsg. hin. (Seifensieder-Ztg. 39. 1133—34. 23/10. 1182—83. 30/10. und 1209—11. 6/11.) ROTH-Cöthen.

F. Bottazzi, *Über die Oberflächenspannung der Seifenlösungen und -suspensionen*. (Vgl. S. 1290.) Vf. arbeitet im Gegensatz zu einer früheren Unters. (BOTTAZZI u. VICTOROW, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 659; C. 1910. II. 422) mit reinem Natrium- und Kaliumstearat und -palmitat. Die Oberflächenspannungen werden wieder mit dem Stalagmometer von J. TRAUBE bestimmt.

Es wird stets ausgegangen von einer reinen Seifenlag., zu der wachsende Mengen von NaOH, unter Umständen auch von HCl gefügt werden. Die reinen Seifen verändern die Oberflächenspannung nicht, auch wenn sie auf dem W., in dem sie suspendiert sind, ein sichtbares Häutchen bilden. NaOH setzt die Oberflächenspannung herab bis zu einem Minimum, jenseits dessen sie bei weiterer Zufügung von NaOH wieder ansteigt. Dabei wird die anfangs trübe Suspension klar, um nach Überschreitung des Minimums sich neuerdings zu trüben. Ganz ähnlich verhält sich KOH gegenüber den Kaliseifen. Vf. schließt daraus, daß die hydrolytisch nicht gespaltenen Stearate und Palmitate die Oberflächenspannung herabsetzen, während die lediglich suspendierten, freien SS. keinen Einfluß auf sie ausüben. Alle Momente, die die Menge der Säureionen vermindern, erhöhen somit die Oberflächenspannung; so erklärt BOTTAZZI den neuerlichen Anstieg derselben jenseits des Minimums durch die B. größerer, nicht dissoziierter Molekülaggregate unter Einfluß des Alkalis. Fügt man nun HCl hinzu, so fällt die Oberflächenspannung zunächst und steigt dann wieder. Das erstere rührt von der Neutralisation des Alkalis her, das zweite von der Verminderung der Stearin- u. Palmitinsäureionen durch Ausfällung dieser SS. Bei hohen Konzentrationen wirkt das Alkali auf die reine Seife von Anfang an so, daß es die Oberflächenspannung erhöht. In diesen stark viscosen Fll. sind indes die stalagmometrischen Messungen durch die innere Reibung verfälscht. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 21. II. 365—78. 13/10. [6/8.] Neapel. Physiol. Inst. der Univ.) BYK.

C. Stiepel, *Über Analyse von Soapstock und Soapstockprodukten*. Vf. gibt einen Analysengang für Soapstock, d. h. *Seifenmassen, die bei der Raffination von Cottonöl entstehen*, zum Zwecke der Herbeiführung einheitlicher Untersuchungsmethoden. Bei der Bewertung von Soapstockprodd. ist lediglich der Gehalt an „verseifbarem Gesamtfett“ in Rechnung zu setzen, und jede Zunahme des Gehalts an harzartigen Stoffen — Differenz zwischen Äther-(Äthyl-)Extrakt u. verseifbarem Gesamtfett — schließt eine Wertverminderung in sich. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 19. 272 bis 273. November.) ROTH-Cöthen.

Frédéric Reverdin, *Farbstoffe*. (Vgl. Moniteur scient. [5.] 2 [I.] 83; C. 1912. I. 863.) Zusammenstellung u. Beschreibung der neuen Farbstoffmarken mit besonderer Hinsicht auf ihre Anwendung in der Färberei. Von einer Anzahl der Farbstoffe sind die Rkk. tabellarisch zusammengestellt. (Moniteur scient. [5.] 2. II. 579—90. September.) HÖHN.

Paul Kraus, *Die Lichtechtheit der Körperfarben aus Teerfarbstoffen*. Vf. hat eine größere Zahl von mit Teerfarbstoffen hergest. Pigmentaufstrichen (z. T. reine Pigmente, z. T. verd. mit Bariumsulfat, Wasserfarben auf holzfreiem Papier) auf ihre Lichtechtheit geprüft und teilt die Resultate tabellarisch mit. Die Lichtechtheit der Pigmentfarbstoffe erwies sich fast durchweg als gut; einige der unters. Farbstoffe zeigen dieselbe Echtheit wie die besten Mineralfarben. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2193—96. 25/10. [24/8.] Tübingen.) HÖHN.

Robert Strebinger, *Über Lackbildungen des p-Nitrobenzolazo- β -naphthols mit Aluminium- und Antimonverbindungen*. Die unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten Fällungsverss. mit p-Nitranilinrot und Aluminium- bzw. Antimonverbb. ergaben, daß eine nennenswerte Lackbildung in keinem Fall eintrat. Die Vorzüge des Naphthol LC bzw. die Bedeutung der Mitwanwendung von Brechweinstein bei der Naphtholpräparation sind also durch andere Momente als Lack-

bildung bedingt. (Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2196—2200. 25/10. [24/6.] Brünn. Lab. f. chem. Technologie d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

J. M. Eder, *Spitzertypic contra Stigmatypie*. (Vgl. S. 391.) Nochmals eine Erwiderung auf die letzte Veröffentlichung STRECKERS (S. 1754). (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 943—45. 1/11. [28/9.]) SACKUR.

L. H. Baekeland, *Phenolformaldehydkondensationsprodukte*. Vf. bespricht ausführlich die besonders von ihm genauer untersuchten harzartigen *Kondensationsprodd.*, welche bei der direkten *Einw. von Phenol auf Formaldehyd*, bei der *Einw. von Formaldehyd* oder ihm ähnlich wirkenden Körpern (Paraform, Hexamethylentetramin usw.) auf *Phenolalkohole* u. *Saliretinharze* entstehen u. die als Bakelit, Novolak usw. beschrieben worden sind, erörtert die bei ihrer Darst. sich abspielenden Prozesse u. weist schließlich auf ihre vielseitige Verwendbarkeit für industrielle Zwecke hin. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 737—43. Oktober. [Sept.*]; Chem.-Ztg. 36. 1245—49. 24/10.; Moniteur scient. [5] II. 2. 781—90. Dezbr. Yonkers, N. Y.) HELLE.

H. Dautriche, *Über einige Eigenschaften der drei Sprengstoffe Pikrinsäure, Trinitrotoluol und Trinitrobenzol*. Die Unters. erstreckte sich hauptsächlich auf sprengtechnische Daten, wie Detonationsgeschwindigkeit und Sprengkraft. Die bei Best. der Kompressibilität ermittelten Grenzdichten betragen bei *Pikrinsäure* 1,76, *Trinitrotoluol* 1,62, *Trinitrobenzol* 1,67. (Mém. pond. salp. 16. 27—39; nach Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 401—4. 15/10.) HÖHN.

Konrad Adolf Nitzelnadel, *Versuche über die Verwendbarkeit aus Sulfitcellulose und Strohstoff hergestellter Nitrocellulosen*. Vf. hat eine Anzahl von *Sulfit- u. Sulfat-(Strohstoff)-cellulosen* auf ihre Verwendbarkeit zur Darst. von *Nitrocellulose* im Vergleich mit *Baumwolle* geprüft. Unters., Präparierung und Nitrierung des Ausgangsmaterials, Stabilisierung u. Unters. der erhaltenen Nitrocellulosen werden ausführlich beschrieben. — Die angewandten Cellulosen zeigten besonders hinsichtlich des Cellulose- u. Aschengehaltes charakteristische Unterscheidungsmerkmale. Bei der Best. des Cellulosegehaltes zeigte sich, daß die technische Cellulose chemisch angreifbarer ist als *Baumwolle*, daß sie mehr Verunreinigungen oder Nichtcellulosekörper enthält als letztere. Strohstoff ergibt noch schlechtere Resultate als Sulfitcellulose. Auch der Aschengehalt ist am größten beim Strohstoff, am niedrigsten bei *Baumwolle*; ebenso spricht die Kupferzahl für Bevorzugung der *Baumwolle* zu Nitrierzwecken. Sie beträgt bei Stroh- u. Sulfitcellulose 1,5—3.

Beim Aschengehalt der Nitrocellulosen fällt ebenfalls der hohe Gehalt des Strohstoffs auf. Der Stickstoffgehalt der hergest. Hitzecellulosen zeigt, daß sich mit Sulfitcellulose ebenso hohe, wenn sich nicht noch höhere Stickstoffgehalte erzielen lassen, wie mit *Baumwolle*; Strohstoff ergibt einen niedrigeren Stickstoffgehalt. — Bei der Best. der Löslichkeit in Äther-Alkohol machte sich der niedrige Wert einer Nitrocellulose aus Sulfitzellstoff bemerkbar, während die Löslichkeit der aus *Baumwolle* erhaltenen Nitrocellulose bedeutend größer war; im allgemeinen ist die Löslichkeit der aus technischen Cellulosen hergest. Nitrocellulosen ziemlich groß. — Bei der Unters. der Stabilität spaltete Strohstoffnitrocellulose, wenn auch nicht ungleichmäßig, die größten Mengen N ab; im übrigen aber spalteten die meisten Nitrocellulosen derartig geringe Mengen N ab, daß sie den behördlichen Anforderungen genügt hätten. Beim Abeltest ergibt *Baumwolle* die längste Testzeit, dann Sulfitcellulose, zuletzt Strohstoff. Die größte Ausbeute ergab *Baumwolle* u. eine Sulfitcellulose, die niedrigste Strohstoff, u. eine andere Sulfitcellulose.

Sulfitcellulose dürfte sich also zur Herst. von Nitrocellulose wohl eignen, nicht

aber Strohcellulose. Als Nachteile der Sulfitcellulose gegenüber Baumwolle hinsichtlich ihres Verh. bei der Nitrierung sind zu nennen, die größere Löslichkeit in Ä.-A., die niedrigeren Verpuffungstemp. und Ausbeuten; auch ist es sehr schwer, Holzcellulose so vorzubereiten, daß sie in trockenem Zustand in einzelnen Fasern aufgelöst ist, da sonst die Nitrierung nur mit größter Vorsicht vor sich gehen kann. Durch die Darst. von Zellstoffwrkk. ist übrigens dieses Problem gelöst. — Als Ursache der abwärts gehenden Klimax Baumwolle > Sulfitcellulose > Strohcellulose sind die Strukturverhältnisse, besonders aber der Reinheitsgrad der Cellulosen anzunehmen. Ein definitives Urteil über Verwendbarkeit von technischer Cellulose zur Nitrierung in der Großindustrie ist erst nach Verss. in größerem Maßstab möglich. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 257—60. 1/7.; 301—5. 1/8.; 339—43. 1/9.; 384—87. 1/10.; 409—11. 15/10.) HÖHN.

Ettore Bravetta, *Eine Anwendung der theoretischen Konstanten auf das Ballist.* Die Berechnung der charakteristischen Daten eines Pulvers aus Zus., Zersetzungsgleichung, Potential, Initialenergie etc. wird am Beispiel eines *Ballistits* durchgeführt. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7. 381—84. 1/10.; 405—9. 15/10. Turin.) HÖHN.

Louis Mennier, *Die Abwässer der Gerbereien und Weißgerbereien und ihre Reinigung. I.* Nach einer zusammenfassenden, allgemeinen Besprechung des gegenwärtigen Standes der Abwässerbehandlung geht Vf. auf sein Thema ein u. bespricht zunächst die teilweise Reinigung der Abwässer von Gerbereien u. Weißgerbereien. Es sollen dabei 2 Fragen beantwortet werden: 1. ob es im Hinblick auf die Reinigung vorteilhaft ist, die verschiedenen, täglich entstehenden Abwässer einer solchen Fabrikanlage zu vereinigen u. 2. ob es ein einfaches und wohlfeiles Verf. gibt, die Reinigung einer solchen Mischung der Tagesabwässer für die seltenen Fälle, in denen eine solche Reinigung möglichst weitgehend sein soll, durchzuführen. Vf. prüft diese Fragen durch Unters. verschiedener typischer solcher Abwässer, als erstes ein Abwasser aus einer Sohlledergerberei, das weder Chromverbb., noch Farbstoffe enthält. Es zeigt sich dabei, daß sich durch die Mischung der verschiedenen entstehenden Abwässer miteinander bereits gegenseitige Ausfällungen, trotz des verhältnismäßig beschränkten Gebrauches von Chemikalien, bilden. (Forts. folgt.) (Collegium 1912. 268—80. 6/7. [25/5.]) RÜHLE.

Bibliographic.

- Herzenstein, A.**, Beiträge zur Kenntnis der Valenz des Kohlenstoffs. Zürich 1911. 8. 53 SS. mit 2 Figuren. Mark 2.
- Reverdin, Frédéric**, Analyse des matières colorantes organiques. Extrait du Compte-Rendu de la commission internat. d'analyses au VIII^{ème} Congrès de Chimie appl. tenu à New-York en Sept. 1912, et resolutions adoptées à ce Congrès. Genève et Bâle. GEORG & Co. 8. 56 SS. Mark 1,50.
- Zentralblatt, Chemisches.** Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Generalregister über die Jahrgänge 1907—1911, bearbeitet von I. Bloch. Teil I: Autorenregister. Berlin 1912. gr. 8. 642 SS.
- Zörnig, H.**, Tabelle zur mikroskopischen Bestimmung der offizinellen Drogenpulver. Berlin 1912. gr. 8. VII u. 54 SS. Leinenband. Mark 2,40.