

## Apparate.

**R. Fänder**, *Gußeiserne emaillierte Trockenschränke*. In den neuen gußeisernen, innen und außen säurebeständig emaillierten *Trockenschränken* ist die Temp. eine konstantere als in Trockenschränken aus Eisenblech. Diese Trockenschränke werden von der Firma WARMBRUNN, QUILTZ & Co., Berlin NW. 40, angefertigt. (Chem.-Ztg. 37. 1349. 4/11. Berlin.) JUNG.

**J. J. Polak**, *Spritzkugel zur Dampfdistillation*. Die Dampfdistillation im Fraktionierkolben ist mit vielen Umständen verbunden. Diese werden bei Gebrauch einer Spritzkugel, deren Konstruktion sich aus der Fig. 44 ergibt, vermieden. — Die Vorrichtung ist von J. C. TH. MARIUS, Utrecht, zu beziehen. (Chemisch Weekblad 10. 870. 27/9. Leiden. Reichsbureau zur Untersuchung von Handelswaren.) SCHÖNFELD.

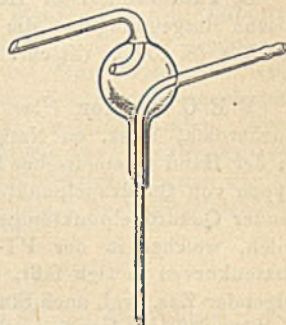


Fig. 44.

**Raoul Bayeux**, *Neuer mikrometrischer Gasverteiler für intravenöse Injektionen*. Beschreibung eines App. für subcutane oder intravenöse  $O_2$ -Injektionen (vgl. S. 66 u. 524), der eine leicht regulierbare Injektionsgeschwindigkeit von 0—120 ccm pro Std. besitzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 792—93. [3/11.\*]) GUGGENHEIM.

**Paul Verbeek**, *Über die Messung des Über- und Unterdruckes (Zuges) und die Geschwindigkeit von Gasen und Gasgemischen*. Es werden zunächst mehrere bekannte Manometer, besonders eingehend einige Differentialmanometer beschrieben, und ferner das neue *Präzisions-Differentialmanometer* und das neue *Präzisions-Kontrollmanometer*, die vom Vf. konstruiert worden sind. Das Differentialmanometer besitzt eine Skala, die nicht empirisch geeicht, sondern in  $\frac{1}{5}$  cm eingeteilt ist. Dagegen ist das Kontrollmanometer mit einer im voraus berechneten Skaleneinteilung versehen, die den Gasdruck direkt in mm Wassersäule angibt. Verbindet man beide Manometer mit einem gemeinsamen Saug- oder Druckrohr, so ist man in der Lage, einen Faktor zur Umrechnung der Differentialmanometerskala auf eine Wassersäule zu ermitteln. Bezüglich der Formeln für das Differentialmanometer und das Kontrollmanometer, sowie der Gebrauchsanweisung für beide App. muß auf das Original verwiesen werden. Die App. sind direkt vom Vf., Dresden-A., Schnorrstr. 60, oder von der Firma WILLY MANGER, Ingenieurges. m. b. H., Dresden 16, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 37. 1338—39. 1/11. u. 1361—62. 6/11.) JUNG.

**F. Löwe**, *Das Zuckerrefraktometer*. Nach kurzer Besprechung der Grundlagen der refraktometrischen Zuckerbestimmung, wird der App. an Hand einer Abbildung XVII. 2.

beschrieben (vgl. PAAR und KRAISY, S. 1265). (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 671—72. 7/11. [6/10.] Jena.) RÜHLE.

Adolf Jolles, *Azotometer zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs, der Harnsäure und der Purinbasen im Harn*. An Hand einer Abbildung wird das Azotometer von Jolles-Göckel zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs, der Harnsäure und der Purinbasen (vgl. Österr. Chem.-Ztg. 6. 509; C. 1904. I. 417) genau beschrieben u. die damit gemachten Erfahrungen werden mitgeteilt. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 16. 293—94. 1/11. Wien.) FÖRSTER.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Tammann, *Über Herrn A. Smits „neue Theorie der Allotropie“*. II. Polemische Entgegnung auf die Antwort von SMITS (S. 1007) zu dem ersten Aufsatz des Vfs. (S. 1006). (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 753—54. 7/10. [1/8.]) GROSCHUFF.

F. E. C. Scheffer, *Über Quadrupelpunkte*. (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 25/6. 1910. 229; 28/9. 1912. 446) Vf. stellt an der Hand schematischer Figg. theoretische Betrachtungen über die verschiedenen Typen von Quadrupelpunkten in binären Systemen an. Dabei gelangt Vf. zu folgender Quadrupelpunktsregel: Der Raum zwischen zwei stabilen Dreiphasenkurventeilen, welcher in der PT-Projektion keine metastabile Verlängerung von Dreiphasenkurven in sich faßt, umfaßt die Koexistenzen von Phasen von aufeinanderfolgender Zus. (vgl. auch SCHREINEMAKERS, Ztschr. f. physik. Ch. 82. 59; C. 1913. I. 1256); oder anders formuliert: deutet man die Phasen, nach ihren Konzentrationswerten geordnet, durch 1, 2, 3 und 4 an, dann liegt der Winkel ohne metastabile Verlängerung zwischen den Dreiphasenlinien  $1 + 2 + 3$  und  $2 + 3 + 4$ . Diese Regel kann man einerseits dazu verwenden, um, falls die Konzentrationen der koexistierenden Phasen bekannt sind, festzustellen, welche Quadrupelpunkte möglich, und welche unmöglich sind, andererseits, um aus den Bestst. der Dreiphasenlinien die Reihenfolge der Konzentrationen abzulesen. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 707—27. 7/10. [18/8.] Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

W. Reinders, *Die Verteilung eines suspendierten Pulvers oder eines kolloid gelösten Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln*. Der Inhalt des ersten Teiles dieser Abhandlung ist im wesentlichen nach Chemisch Weekblad 10. 700 auf S. 1097 referiert. Zu ergänzen sind die Resultate bezüglich des *Verhaltens von Kolloiden*. Geprüft wurden kolloidales Gold zwischen Butylalkohol, anderen Alkoholen, Bzl., Ä., CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub> mit W., Silber (Kollargol) zwischen Paraffinöl, Amylalkohol, Isobutylalkohol, CCl<sub>4</sub>, Bzl. und Ä. mit W., Ferrihydroxyd, Arsentrisulfidol, Wolframtrioxydsol, kolloides Selen, Tellur und kolloider Kohlenstoff (chinesische Tusche).

Verschiedene dieser Suspensionskolloide verhalten sich beim Schütteln mit einer zweiten Fl. den Suspensionen ähnlich. Von allen drei möglichen Fällen — der kolloidale Stoff bleibt im ersten Dispersionsmittel oder er kommt auf die Trennungsfläche oder er geht gänzlich in die zweite Fl. ein — finden sich Beispiele. Mehrmals aber wurde beobachtet, daß nicht das ganze Kolloid sich entweder an die Grenze oder in einer der beiden Fl. ansammelte, sondern zum Teil in eine der zwei Fl. (meistens das erste Dispersionsmittel), zum Teil in die Grenze kam. Diese Erscheinung wird dadurch erklärt, daß entweder der Endzustand noch nicht erreicht war, indem die beiden Fl. noch nicht lange genug geschüttelt wurden (z. B. bei Verss. mit Paraffinöl) oder dadurch, daß die kolloiden Teilchen nicht

uniform sind. Der Fall der Ausscheidung an der Grenze kommt häufig vor, und man kann durch geeignete Wahl der zweiten Fl. die meisten Suspensionskolloide an die Grenzfläche bringen. Es liegt hierin ein Mittel, die kolloide Natur einer Lsg. zu erkennen. Das Haften an der Oberfläche kann auch an der Grenze einer Fl. und eines festen Körpers auftreten, und viele Fälle, welche als *Adsorptionen* beschrieben worden sind, kann man mit mehr Recht als *Adhäsion* bezeichnen. Der Vf. führte eine Anzahl solcher Fälle aus der Literatur an. Nimmt man an, daß Kontinuität besteht zwischen kolloiden und molekularen Lsgg., so muß auch Kontinuität sein zwischen Adhäsion und Adsorption. — Bei Gold wurde ein verschiedenes Verhalten beobachtet, je nachdem eine rote oder braungelbe Lsg. benutzt wurde, was wohl einem Unterschied im Dispersionsgrad zugeschrieben werden muß. (Kolloid-Zeitschrift 13. 235—41. November. [4/8.] Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule Delft.)

BLOCH.

J. Livingston B. Morgan und Edward C. Stone, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze*. XII. *Die Tropfengewichte gewisser organischer Flüssigkeiten und die Oberflächenspannungen und die aus ihnen berechneten Capillaritätskonstanten*. (XI. vgl. S. 1415.) Von nachstehend verzeichneten 22 organischen Fll. sind bei verschiedenen Temp. die Tropfengewichte bestimmt worden. Auch werden jeweils die Gleichungen mitgeteilt, welche die Veränderung der Oberflächenspannung mit der Temp. u. der aus ihr berechneten Capillaritätskonstanten wiedergeben. Für alle untersuchten Fll. sind die kritischen Temp.  $t_c$  nach der Gleichung:

$$t_c = \frac{w(M/d)^{2/3}}{K_B} + t_0 + 6$$

berechnet, wo  $w$  das Tropfengewicht ist,  $d$  die D. der Fl. bei der Beobachtungstemp.  $t_0$ ,  $M$  das Formelgewicht der Substanz. Nach einer früheren MORGANSchen Definition sind Stoffe, welche bei allen Temp. einen konstanten Wert der so berechneten  $t_c$  zeigen, nicht assoziiert.

*Methylpropylketon*.  $w = 29,598 - 0,1130 t$ ;  $\gamma_t = 25,976 - 0,1026 t$ ;  $\alpha_t^2 = 6,423 - 0,01904 t$ . — *Paraldehyd*.  $w_t = 29,623 - 0,1188 t$ ;  $\gamma_t = 27,686 - 0,1110 t$ ;  $\alpha_t^2 = 5,578 - 0,176 t$ . — *Äthylnitrat*.  $w_t = 31,733 - 0,1315 t$ ;  $\gamma_t = 29,658 - 0,1229 t$ ;  $\alpha_t^2 = 5,335 - 0,1638 t$ . — *Nitromethan*.  $w_t = 41,230 - 0,1523 t$ ;  $\gamma_t = 38,534 - 0,1423 t$ ;  $\alpha_t^2 = 6,761 - 0,01794 t$ . — *Butylalkohol*.  $w_t = 27,122 - 0,8437 t$ ;  $\gamma_t = 25,348 - 0,0788 t$ ;  $\alpha_t^2 = 6,291 - 0,0148 t$ . — *Isobutylalkohol*.  $w_t = 25,218 - 0,0802 t$ ;  $\gamma_t = 23,569 - 0,025 t$ ;  $\alpha_t^2 = 5,908 - 0,0141 t$ . — *Allylalkohol*.  $w_t = 28,354 - 0,0925 t$ ;  $\gamma_t = 26,499 - 0,0864 t$ ;  $\alpha_t^2 = 6,237 - 0,01522 t$ . — *Ameisensäure*.  $w_t = 41,053 - 0,1097 t$ ;  $\gamma_t = 38,368 - 0,1025 t$ ;  $\alpha_t^2 = 6,299 - 0,0112 t$ . — *Propionsäure*.  $w_t = 29,742 - 0,1142 t + 0,000196 t^2$ ;  $\gamma_t = 27,797 - 0,1067 t + 0,000183 t^2$ ;  $\alpha_t^2 = 5,504 - 0,01309 t$ . — *Buttersäure*.  $w_t = 29,705 - 0,10495 t + 0,0001117 t^2$ ;  $\gamma_t = 27,762 - 0,0981 t + 0,000104 t^2$ ;  $\alpha_t^2 = 5,721 - 0,01376 t + 0,0000016 t^2$ . — *Isobuttersäure*.  $w_t = 28,042 - 0,100 t$ ;  $\gamma_t = 26,208 - 0,0935 t$ ;  $\alpha_t^2 = 5,568 - 0,01615 t$ . — *Isovaleriansäure*.  $w_t = 28,091 - 0,09035 t$ ;  $\gamma_t = 26,253 - 0,0844 t$ ;  $\alpha_t^2 = 5,608 - 0,0133 t$ . — *o-Toluidin*.  $w_t = 44,797 - 0,1208 t$ ;  $\gamma_t = 41,867 - 0,1129 t$ ;  $\alpha_t^2 = 8,422 - 0,01621 t$ . — *p-Toluidin*.  $w_t = 40,924 - 0,0988 t$ ;  $\gamma_t = 38,277 - 0,0924 t$ ;  $\alpha_t^2 = 7,816 - 0,01338 t$ . — *Formamid*.  $w_t = 62,338 - 0,0848 t$ ;  $\gamma_t = 58,306 - 0,7927 t$ ;  $\alpha_t^2 = 10,341 - 0,00693 t$ . — *Dimethylnitrosamin*.  $w_t = 42,380 - 0,1300 t$ ;  $\gamma_t = 39,639 - 0,1216 t$ ;  $\alpha_t^2 = 7,905 - 0,0177 t$ . — *Acetophenon*.  $w_t = 43,626 - 0,1243 t$ ;  $\gamma_t = 40,805 - 0,1162 t$ ;  $\alpha_t^2 = 7,983 - 0,0171 t$ . — *Benzophenon*.  $w_t = 48,827 - 0,1151 t$ ;  $\gamma_t = 45,669 - 0,1076 t$ ;  $\alpha_t^2 = 8,290 - 0,01384 t + 0,00000891 t^2$ . — *Äthylpropyläther*.  $w_t = 22,404 - 0,1146 t$ ;  $\gamma_t = 20,955 - 0,1072 t$ ;  $\alpha_t^2 = 5,670 - 0,02213 t$ . — *Acetal*.  $w_{30} = 22,349$ ;  $w_{40} = 21,326$ ;  $w_{50} = 20,322$ . — *Furfural*.  $w_t = 47,407$

$-0,1305 t$ ;  $\gamma_t = 44,341 - 0,1221 t$ ;  $\alpha_t^2 = 7,675 - 0,01504 t$ . — *Anethol.*  $w_t = 39,420 - 0,1087 t$ ;  $\gamma_t = 36,871 - 0,1016 t$ ;  $\alpha_t^2 = 7,399 - 0,0149 t$ .

Nach der MORGANSchen Definition sind nur drei von den untersuchten Substanzen nicht assoziiert, nämlich Acetal, Äthylpropyläther und o-Toluidin. — In einigen Fällen wurde gefunden, daß  $t_c$  mit der Beobachtungstemp. abnimmt. Ein Grund dafür konnte nicht gefunden werden. Benzophenon wurde bis  $39^\circ$  unter seinen E. untersucht, um festzustellen, ob die unterkühlte Fl. irgendwelche Anormalitäten aufweist. Es wurden solche aber nicht beobachtet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1505—24. Okt. [24/7.] Columbia Univ. Lab. of Physical Chemistry.)

LEIMBACH.

Ernst Küster, *Beiträge zur Kenntnis der Liesegangschen Ringe und verwandter Phänomene.* Vf. ist in Übereinstimmung mit LIESEGANG (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 181; C. 1913. I. 2191) zu dem Resultat gekommen, daß es sich bei dem LEDUCSchen Irisphänomen um Schrumpfung u. dadurch bedingte Faltung u. radiale Zerreißung einer sehr zarten Oberflächenhaut handelt. — Eine Zonenbildung in Kolloiden läßt sich auch durch äußere Rhythmen herbeiführen; z. B. treten polarisierte Zonen auf, wenn beim Eindiffundieren von Silbernitratlg. in ungereinigte oder Dichromatgelatine in regelmäßigen Intervallen belichtet wird, während bei parallelen Dunkelverss. die B. von Zonen ausbleibt. Die Tatsache, daß polarisierte Zonen sowohl als Ausdruck „innerer“ als auch infolge äußerer Rhythmen zustande kommen können, dürfte für viele biologische Fragen von Bedeutung sein. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 13. 192—94. Oktober. [4/8.] Bonn.) HÖHN.

K. Grinakowski, *Zur Frage über die Ursache der anormalen linearen Kristallisationsgeschwindigkeit bei überkalteten kristallinischen Stoffen.* Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit (KG.) überkalteter, reiner Stoffe steigt anfänglich mit wachsender Unterkühlung, bleibt dann eine gewisse Zeit konstant und sinkt schließlich asymptotisch. Ein solches Verhalten der KG. wird nach TAMMANN normal bezeichnet. Bei gewissen Stoffen aber fehlt das stationäre Gebiet der KG., dieselbe erreicht entweder ein Maximum und fällt dann langsam mit steigender Unterkühlung, oder aber es ist nur ein Steigen der KG. zu beobachten (anormale KG.). Nach TAMMANN (VAN BEMMELEN-Festschr. 297; C. 1911. I. 1175) verhalten sich anormal bezüglich der KG. diejenigen Stoffe, welche Polymerisationserscheinungen aufweisen, u. welche in fester Form in verschiedenen polymorphen Modifikationen auftreten können. In fl. Zustände enthalten solche Stoffe mindestens zwei Arten von Molekülen. Für diejenigen Fl., für welche die lineare KG. normal verläuft, und welche nichtassoziert sind, ist der Wert des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie  $\frac{d\gamma}{dt} \left( \frac{M}{v} \right)^{2/3} > 2$ , für Stoffe mit anormaler KG. ist obige Relation  $< 2$ .

Vf. bestimmt die molekulare Oberflächenenergie und die lineare KG. folgender Stoffe: Benzophenon,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Erythrit, Acetanilid, Dinitrophenol, m-Chlornitrobenzol, m-Bromnitrobenzol, Monochloressigsäure, Antipyrin, Benzil u.  $\text{Fe}_2(\text{NO})_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Die lineare KG. der letzten zwei Stoffe ist normal, dagegen diejenige der ersteren anormal. Die Bestst. der Oberflächenspannung der überkalteten Fl. sind durch Messung der capillaren Steighöhe ausgeführt worden; die hierzu benutzten App., welche denjenigen von RAMSAY und von KISTIAKOWSKY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 34. 70; C. 1902. I. 1289) mit gewissen Veränderungen nachgebildet waren, werden beschrieben (Abbildungen im Original). In der folgenden Zusammenstellung bedeuten  $r$  = Radius der Capillare,  $D$ .<sup>4</sup> = Dichte bezogen auf  $4^\circ$  und den luftleeren Raum,  $a^2$  = Capillaritätskonstante,  $T$  = Temp.,  $h$  = korr. Steig-

höhe,  $K = \frac{\Delta \gamma (Mv)^{3/2}}{\Delta t}$  und  $\gamma =$  Oberflächenspannung. *Benzophenon*. Zwei polymorphe Formen:  $T = 11,5^\circ$ ;  $r = 0,0123$ ;  $h_{\text{korr.}} = 6,401$ ;  $a^2 = 0,07873$ ;  $\gamma = 42,92$ .  $T = 70,1^\circ$ ;  $r = 0,0123$ ;  $h_{\text{korr.}} = 5,722$ ;  $a^2 = 0,07038$ ;  $D^4 = 1,0658$ ;  $\gamma = 36,84$ ;  $K = 2,76$ ; maximale KG.  $56,49 \frac{\text{mm}}{\text{Min.}}$ . — *Erythrit*,  $C_4H_{10}O_4$ . Zwei Modifikationen bekannt. Im Intervall von  $76,6-31,2^\circ$  arbeitete Vf. mit der undurchsichtigen Modifikation, deren KG. kleiner ist als der durchsichtigen. Bei einem Durchmesser des Rohres von  $1,68 \text{ mm}$  betrug die maximale KG.  $12,8 \frac{\text{mm}}{\text{Min.}}$ . Capillare Größen:  $T = 115,3^\circ$ ;  $r = 0,130 \text{ cm}$ ;  $h_{\text{korr.}} = 4,492$ ;  $\gamma = 36,85$ ;  $K = 1,20$ .  $T = 133,0^\circ$ ;  $r = 0,01415 \text{ cm}$ ;  $h_{\text{korr.}} = 5,517$ ;  $D^4 = 1,2738$ ;  $\gamma = 48,77$ ;  $K = 1,13$ . Die Capillaritätskonstante ist hier abhängig vom Durchmesser der Capillare. Diese Anomalie kann erklärt werden durch die Zers. des Präparates und die Erhöhung der Viscosität. — *Acetanilid*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5O_2$ . Zwei polymorphe Formen. Es fehlt ein Gebiet stationärer KG. Capillare Größen:  $T = 86,0^\circ$ ;  $r = 0,119 \text{ cm}$ ;  $h_{\text{korr.}} = 5,804$ ;  $D^4 = 1,0540$ ;  $\gamma = 35,68$ ;  $K = 1,88$ .  $T = 118,0$ ;  $r = 0,119 \text{ cm}$ ;  $h_{\text{korr.}} = 5,499$ ;  $D^4 = 1,0250$ ;  $\gamma = 32,88$ ;  $K = 1,86$ . — *1,2,4-Dinitrophenol*,  $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$ . Nur eine Form vorhanden. Die KG. steigt mit wachsender Unterkühlung. Capillare Größen:  $T = 91,0^\circ$ ;  $r = 0,0125$ ;  $h_{\text{korr.}} = 5,084$ ;  $D^4 = 1,4589$ ;  $\gamma = 45,44$ ;  $K = 2,07$ .  $T = 121^\circ$ ;  $r = 0,0125$ ;  $h_{\text{ber.}} = 4,797$ ;  $D^4 = 1,4281$ ;  $\gamma = 42,01$ ;  $K = 2,52$ . — *m-Chlornitrobenzol*,  $C_6H_4(NO_2)Cl$ . Die KG. der stabilen Modifikation besitzt ein Maximum und fällt alsdann mit der Unterkühlung, der labilen Modifikation steigt kontinuierlich mit der Überkaltung. Capillare Größen:  $T = 58,6^\circ$ ;  $r = 0,01435 \text{ cm}$ ;  $h_{\text{korr.}} = 4,057$ ;  $D^4 = 1,3275$ ;  $\gamma = 37,86$ ;  $K = 2,02$ .  $T = 24,6^\circ$ ;  $r = 0,01435 \text{ cm}$ ;  $h_{\text{korr.}} = 4,345$ ;  $D = 1,3640$ ;  $\gamma = 41,65$ ;  $K = 2,02$ . — *m-Bromnitrobenzol*,  $C_6H_4(NO_2)Br$ . Zwei polymorphe Formen. Die Anomalie der KG. besteht darin, daß das Maximum der KG. sehr nahe beim F. liegt. Capillare Größen:  $T = 70,9^\circ$ ;  $r = 0,01245$ ;  $h_{\text{korr.}} = 3,994$ ;  $D^4 = 1,6393$ ;  $\gamma = 39,94$ ;  $K = 2,58$ .  $T = 35,2^\circ$ ;  $r = 0,01245$ ;  $h_{\text{korr.}} = 4,269$ ;  $D^4 = 1,6865$ ;  $\gamma = 43,93$ ;  $K = 2,47$ . — *Monochloressigsäure*,  $CH_2Cl \cdot CO_2H$ . Drei polymorphe Formen. Besitzt kein Maximum der KG. Capillare Größen:  $T = 58,8^\circ$ ;  $r = 0,01304 \text{ cm}$ ;  $h_{\text{korr.}} = 3,715$ ;  $D^4 = 1,3762$ ;  $\gamma = 32,66$ ;  $K = 1,44$ .  $T = 70,1^\circ$ ;  $r = 0,01304$ ;  $h_{\text{korr.}} = 3,624$ ;  $D^4 = 1,3630$ ;  $\gamma = 31,56$ ;  $K = 1,22$ . — *Antipyrin*,  $C_{11}H_{12}ON_2$ . Nur eine Form. Besitzt ein Maximum der KG. Capillare Größen:  $T = 120,0^\circ$ ;  $r = 0,0123$ ;  $h_{\text{korr.}} = 5,389$ ;  $D^4 = 1,0815$ ;  $\gamma = 35,10$ ;  $K = 2,13$ .  $T = 140^\circ$ ;  $r = 0,0123$ ;  $h_{\text{korr.}} = 5,214$ ;  $D^4 = 1,0671$ ;  $\gamma = 33,54$ ;  $K = 2,11$ . — *Natriumthiosulfat*,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Drei polymorphe Formen. Die Frage bezüglich der anormalen KG. dieses Salzes stößt auf Schwierigkeiten, weil dasselbe sich leicht zersetzt. Zwei polymorphe Modifikationen sind bekannt, die Existenz der dritten, „opaleszierenden“ Modifikation ist nicht erwiesen. Die capillare Steighöhe dieses Stoffes ist sehr wenig von der Temp. abhängig, was der Vf. auf die Vergrößerung der inneren Reibung zurückführt; die Bestst. der Viscosität sind mit einem OSTWALDsehen Viscosimeter ausgeführt worden: bei den Temp.  $58,5^\circ$ ,  $48,35^\circ$ ,  $35,35^\circ$ ,  $24,5^\circ$  und  $11,5^\circ$  betrug die innere Reibung  $\eta \frac{g}{\text{cm}^2 \text{sec}}$   $0,16224$ ,  $0,23865$ ,  $0,45063$ ,  $0,82989$  und  $2,2442$ . Capillare Größen für das opaleszierende  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ :  $T = 58,7^\circ$ ;  $r = 0,0131 \text{ cm}$ ;  $h_{\text{korr.}} = 8,829$ ;  $a^2 = 0,1156$ ;  $D^4 = 1,6597$ ;  $\gamma = 94,1$ ;  $K = 1,02$ .  $T =$

24,4;  $r = 0,0131$ ;  $h_{\text{korr.}} = 8,904$ ;  $a^2 = 0,1166$ ;  $D \cdot 1,6836$ ;  $\gamma = 96,28$ ;  $K = 0,47$ . Für das nicht opaleszierende Salz:  $T = 58,7^\circ$ ;  $h_{\text{korr.}} = 8,979$ ;  $r = 0,0126$  cm;  $a^2 = 0,1131$ ;  $D \cdot 1,6597$ ;  $\gamma = 92,26$ ;  $K = 2,70$ .  $T = 35,2^\circ$ ;  $r = 0,0126$  cm;  $h_{\text{korr.}} = 9,184$ ;  $a^2 = 0,1157$ ;  $D \cdot 1,6736$ ;  $\gamma = 94,96$ ;  $K = 2,90$ . — *Ferrinitrat*,  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Die KG. des frisch hergestellten Salzes verhält sich normal, bei älteren Präparaten verändert sich dieselbe.

Bei den Bestst. der inneren Reibung überkalteter Schmelzen des  $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  wurden bei den Temp.  $0,3^\circ$ ,  $20,6^\circ$  und  $50,5^\circ$  die Werte  $\eta \frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{sec}}$  zu 6,0336, 1,0653 und 0,2234 gefunden. Capillare Größen:  $T = 9,6^\circ$ ;  $r = 0,0145$  cm;  $h_{\text{korr.}} = 5,724$ ;  $D \cdot 1,7064$ ;  $\gamma = 69,42$ ;  $K = 2,55$ .  $T = 65,3^\circ$ ;  $r = 0,0145$ ;  $h_{\text{korr.}} = 5,60$ ;  $D \cdot 1,6429$ ;  $\gamma = 63,35$ ;  $K = 10,76$ . Im Intervall von  $50,6$ – $65,3^\circ$  tritt eine Zers. des Salzes ein. — *Benzil*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Eine polymorphe Form. KG. ist normal; capillare Größen:  $T = 102,5^\circ$ ,  $r = 0,0118$  cm;  $h_{\text{korr.}} = 5,204$ ;  $D \cdot 1,0903$ ;  $\gamma = 32,81$ ;  $K = 2,83$ . Die Annahme von TAMMANN, daß die anormale KG. durch die Polymerisation bedingt ist, ist als nicht stichhaltig gefunden worden, denn die anormale KG. zeigen sowohl assoziierte, wie normale Stoffe. Es ist möglich, daß die Anomalien der KG. durch äußerst geringe Spuren von Verunreinigungen bedingt sind, welche die Umwandlungen monotroper Formen in enantiotrope, wie auch die Umwandlung der verschiedenen Krystallformen ineinander beschleunigen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1210–48. 18/9. [15/3.] Tomsk. Technologisches Inst. Anorg. u. Phys.-chem. Lab.)

FISCHER.

#### Ernst Wilke, *Über eine neue Wasserstoffelektrode und ihre Verwendbarkeit.*

Bei der Messung von elektromotorischen Kräften in zähen organischen Fl. erwies sich die gewöhnliche Wasserstoffelektrode als ungenau, weil die Diffusion des Gases innerhalb der Fl. sehr gering ist. Vf. hat diese Schwierigkeit durch Konstruktion einer neuen Elektrode beseitigt. Diese besteht aus einem dünnwandigen Capillarrohr aus Platin oder Palladium, welches mit  $\text{H}_2$  unter hohem Druck gefüllt wird. Der  $\text{H}_2$  diffundiert dann durch die Wand und bestimmt das Potential der Elektrode. Um dauernd konstante Werte zu erhalten, muß man den Druck konstant halten und alle Verunreinigungen des  $\text{H}_2$  sorgfältig ausschließen. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 857. 1/11. [5/8.\*] Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft Breslau-Heidelberg.)

SACKUR.

H. P. Cady und H. O. Lichtenwalter, *Chemische Reaktionen und elektrische Leitfähigkeit nichtwässriger Lösungen.* Durch qualitative Leitfähigkeitsmessungen an Lsgg. von ölsauerm Kupfer in Toluol, von brassinsauerm Blet, melissinsauerm Kupfer und Silber, linolsauerm Barium in Benzol wird festgestellt, daß auch für nichtwss. Lsgg. die Dissoziationstheorie gilt. Auch Polarisationserscheinungen wurden in diesen Lsgg. nachgewiesen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1434–40. Oktober. [25/7.] Lawrence, Kansas. Univ. of Kansas.)

LEIMBACH.

Charles A. Kraus und William C. Bray, *Eine allgemeine Beziehung zwischen der Konzentration und der Leitfähigkeit ionisierter Stoffe in wechselnden Lösungsmitteln.* Es wird vorgeschlagen, die Beziehung zwischen Konzentration und Leitfähigkeit elektrolytischer Lsgg. durch die allgemeine Gleichung:

$$(c \gamma)^2 / c(1 - \gamma) = K + D(c \gamma)^m$$

auszudrücken, worin  $c$  die Konzentration ist,  $\gamma$  das Verhältnis der Leitfähigkeiten

$A$ :  $A_0$ ,  $K$ ,  $D$  u.  $m$  aber Konstanten. In hinreichend verd. Lsgg. ist der Ausdruck mit  $(c \gamma)^m$  gegenüber  $K$  zu vernachlässigen, u. die Gleichung nähert sich dem einfachen Massenwirkungsgesetz als Grenzfall. In konz. Lsgg. ist  $K$  zu vernachlässigen gegenüber  $D(c \gamma)^m$ , u. die Gleichung nimmt die Form der STORCHSchen Gleichung an. Für  $m > 1$  geht die molekulare Leitfähigkeit durch ein Minimum, während für  $m < 1$  die Leitfähigkeit mit wachsender Konzentration stetig abnimmt. An der Hand von Beispielen werden graphische Methoden beschrieben, bei denen die Konstanten der allgemeinen Verdünnungsgleichung zweckmäßig nach den Versuchsdaten geschätzt werden. — Auch wird eine Methode mitgeteilt, bei der das Massenwirkungsgesetz ohne Annahme eines Wertes für  $A_0$  geprüft wird.

Die herangezogenen experimentellen Unterss. erstrecken sich auf folgende Lsgg.: Lsgg. von  $\text{KNH}_2$ ,  $\text{AgJ}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaJ}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{TeNO}_3$ ,  $\text{NaBrO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaBr}$  als anorganischen Elektrolyten, von Thiobenzamid, *o*-, *m*- und *p*-Methoxybenzolsulfonamid, Benzolsulfonamid, *m*-Nitrobenzolsulfonamid, Trinitrobenzol, Trinitranilin, *m*-nitrosulfonsaurem Kalium, *o*-Nitrophenol, Phthalimid, Methylnitramin, Cyanacetamid, Nitrourethanammonium, Natriumnitromethan als organischen Elektrolyten, ferner von Cyaniden der Schwermetalle  $\text{AuCN}$ ,  $\text{AgCN}$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  in fl. Ammoniak. Lsg. von  $\text{KJ}$  in fl.  $\text{SO}_2$ . Lsgg. von  $\text{NaJ}$  in Propylalkohol, Aceton, Acetophenon, Methyläthylketon, Pyridin, Isobutylalkohol, Acetessigester, Isoamylalkohol,  $\text{LiBr}$  in Aceton,  $\text{NaSCN}$  in Acetessigester,  $\text{LiJ}$  in Isoamylalkohol.

Lsgg. von Triäthylammoniumchlorid, Acetamid, Methylcyanid, Resorcinol, Blausäure, Toluylsäure, Diäthyläther, Propionsäure, Essigsäure, Benzoesäure, Buttersäure, Methylalkohol, Ameisensäure, Äthylalkohol, Butylalkohol in fl.  $\text{HCl}$ , Lsgg. von Triäthylammoniumchlorid, Thymol, Methylcyanid, Acetamid, Aceton, *m*-Kresol, *o*-Nitrotoluol, Benzoesäure, Essigsäure, *m*-Toluylsäure, *p*-Toluylsäure, Buttersäure, *o*-Toluylsäure, Diäthyläther, *p*-Kresol, Resorcinol, *o*-Kresol, Methylalkohol, Allylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Propylalkohol, Phenol in fl.  $\text{HBr}$ , Triäthylammoniumchlorid, Benzoesäureäthylester, Diäthyläther in fl.  $\text{HJ}$ ; Triäthylammoniumchlorid, Nicotin in fl.  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{CsCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CuCl}$  in Mercurichlorid;  $\text{KJ}$  in fl. Jod;  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{LiCl}$  in Äthylamin;  $\text{AgNO}_3$  in Amylamin;  $\text{NH}_4\text{J}$ ,  $\text{AgNO}_3$ , Pyridinhydrobromid, Anilinhydrobromid,  $\text{LiJ}$  in Anilin; Pyridinhydrobromid, Anilinhydrobromid in Methylanilin;  $\text{LiBr}$ , Pyridin, Dimethylanilin, Anilin in Essigsäure;  $\text{LiBr}$ , Anilin, Pyridin in Propionsäure;  $\text{KCl}$  in  $\text{W}$ .

Es konnte gezeigt werden, daß die allgemeine Gleichung sich sehr vielen Leitfähigkeitsdaten für Lsgg. in fl. Ammoniak anpaßt. Werte der Konstanten  $K$ ,  $D$ ,  $m$  und  $A_0$  sind berechnet worden. Die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz ließen sich schätzen bei Ionenkonzentrationen zwischen 0,001- und 0,0001-n. Je kleiner die Ionisation der Elektrolyten, um so höher ist die Gesamtkonzentration, bis zu welcher dem Massenwirkungsgesetz merklich gefolgt wird. Mittels der Überführungszahlen von FRANKLIN und CADY ist die Ionenleitfähigkeit einer beträchtlichen Zahl Ionen in fl.  $\text{NH}_3$  berechnet und mit der Leitfähigkeit derselben Ionen in  $\text{W}$  verglichen worden. Die allgemeine Gleichung paßt auch für Lsgg. in fl.  $\text{SO}_2$ . Die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf verd. Lsgg. starker Elektrolyte in nichtwss. Lsgg., einschließlich den höheren Alkoholen, ist auf graphischem Wege untersucht worden, und es wurde gefunden, daß es bis zu Ionenkonzentrationen zwischen 0,0001- und 0,001-n. innerhalb der Versuchsfehler gilt, aber daß bei höheren Konzentrationen meßbare Abweichungen auftreten. Die Grenzionenkonzentration ist angenähert dieselbe für Lsgg. eines gegebenen Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln und für verschiedene, starke und schwache, Elektrolyten in demselben Lösungsmittel.

Im Fall von konz. Lsgg. in Lösungsmitteln mit geringer ionisierender Kraft unterscheidet sich  $1 - \gamma$  nicht sehr von der Einheit, u. im Vergleich zu der Änderung von  $\gamma$  mit der Konzentration ist die Änderung von  $1 - \gamma$  zu vernachlässigen. Unter diesen vereinfachenden Annahmen geht die allgemeine Gleichung in die Form über:  $c \Lambda^2 = P(c \Lambda)^m$ , wenn  $\gamma$  ersetzt wird durch das Leitfähigkeitsverhältnis  $\Lambda / \Lambda_0$ , und  $P$  eine Konstante ist, welche  $\Lambda_0$  einschließt. Da  $\Lambda_0$  keinen Ausdruck in dieser Gleichung findet, kann die allgemeine Gleichung ohne Kenntnis des Wertes dieser Konstanten geprüft werden. Bei 67 Lsgg. mit 12 Lösungsmitteln ist gefunden worden, daß diese Gleichung für alle Fälle gilt, wo verbindliche Daten vorhanden sind. Die Werte von  $P$  und  $m$  sind abgeleitet und zusammengestellt worden.

Die allgemeine Gleichung ist auf wss. Lsgg. starker Elektrolyte anwendbar. Sie gibt also die gemessene Leitfähigkeit von KCl-Lsgg. zwischen 0,001- u. 2,0-n. innerhalb 0,1% wieder. Um aber diese Übereinstimmung auch in verdünnteren Lsgg. zu erhalten, ist es nötig, für  $\Lambda_0$  den Wert 128,3 statt des gewöhnlich angenommenen 130,1 zugrunde zu legen. Es scheint überhaupt sehr wahrscheinlich, daß die bisher für richtig angesehenen  $\Lambda_0$ -Werte für alle binären Elektrolyte um 1–2% zu hoch sind, wohl infolge der Tatsache, daß beim Extrapolieren für  $\Lambda_0$  ein willkürliches Verdünnungsgesetz angenommen worden ist, statt des Massenwirkungsgesetzes.

Für Salze von höherem Valenztyp ist eine Prüfung der allgemeinen Gleichung wegen des Mangels an genauen Angaben und wegen der Schwierigkeiten, welche sich aus der B. von Zwischenionen ergeben, zurzeit unausführbar. Doch ist anzunehmen, daß für sie dieselbe allgemeine Beziehung gilt wie für binäre Elektrolyte. Bei der Erörterung der Beziehung zwischen der ionisierenden Macht eines Lösungsmittels und den Werten der Konstanten  $K$ ,  $D$  u.  $m$  ergibt sich, daß mit Abnahme der DE. der Wert für  $K$  sich Null nähert, daß  $D$  einen konstanten Wert 0,35 annimmt, der nur kleine Veränderungen erleidet, wenn die DE. unter 22 sinkt, und daß  $m$  wächst u. sich einem Wert  $> 2$  nähert. Die auffallende Leitfähigkeit von konz. Lsgg. in Lösungsmitteln von niedriger DE. rührt von dem großen Wert von  $D$  her.

Die wichtigsten Ergebnisse der Unters. vom theoretischen Standpunkt aus sind, daß alle Lsgg. binärer Elektrolyte demselben Verdünnungsgesetz gehorchen, daß das Massenwirkungsgesetz bei großen Verdünnungen gilt, daß die Abweichung vom Massenwirkungsgesetz bei höheren Konzentrationen eine Funktion der Ionenkonzentration ist, und daß für einen gegebenen Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln der Verlauf der Leitfähigkeitskurve durch die DE. des Lösungsmittels bestimmt ist. Schließlich hat sich gezeigt, daß die Grundhypothese von ARRHENIUS, nach der die Ionisation durch das Leitfähigkeitsverhältnis  $\Lambda / \Lambda_0$  gemessen wird, in Übereinstimmung mit den beobachteten Tatsachen steht, nicht nur in sehr verd. Lsgg., sondern auch in konz. Lsgg. bis hinauf zu mehr als normal, wenn die Viscositätsänderungen mit in Rechnung gezogen werden. Eine Erklärung der Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz kann in den zwischenwirkenden Kräften gesucht werden, welche von den geladenen Teilchen, den Ionen, im Inneren der Lsg. ausgehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1315–1434. Oktober. [16/8.] Boston. Research Lab. of Physical Chemistry of the Massachusetts Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

A. Doroschewski und S. Dwozanczyk, *Über die Verteilung des Lösungsmittels zwischen den gelösten Stoffen. I. Die elektrische Leitfähigkeit und der Brechungsindex der Gemische wässriger Salzlösungen der Alkalimetalle.* Nach der Ansicht der Vff. ist die Frage bezüglich der Isohydrie der Lsgg. (gleiche Konzen-



trationen der Ionen) nicht genügend begründet, 1. weil das Verhältnis der Leitfähigkeiten  $\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$  nicht als genauer Ausdruck für den Dissoziationsgrad betrachtet werden kann. 2. Bei der Berechnung von  $\alpha$  hat MAC GREGOR (Philos. Magazine 41. 276) und seine Schüler z. B. für  $\lambda_{\infty}$  nicht diejenige Größe genommen, welche heute als richtig gilt (für NaCl—1030 statt 1025). 3. Bei der Extrapolation von  $\lambda_{\infty}$  nach der Methode von MAC GREGOR können Fehler vorkommen auch bei Anwendung noch so großen Maßstabes. Vf. bestimmen mit möglichster Genauigkeit die Leitfähigkeiten der Gemische von  $KCl + NaCl$ ;  $KNO_3 + NaNO_3$ ;  $K_2CO_3 + Na_2CO_3$ ;  $K_2SO_4 + Na_2SO_4$  bei 18° und gelangen zu folgenden Schlüssen. Daß die Leitfähigkeit der Gemische der Salze von Alkalimetallen übereinstimmend mit dem Versuch berechnet werden kann unter der Annahme, daß isohydrische Lsgg. solche gleichäquivalenter Konzentrationen sind. Die Formel von BARMWATER für die Leitfähigkeit der Gemische mehrerer Elektrolyte:  $K = m_1 x_1 \eta_{\infty 01} + m_2 x_2 \eta_{\infty 02} + m_3 x_3 \eta_{\infty 03} \dots$ , bei welcher  $m_1, m_2$  u.  $m_3$  die Grammäquivalente des Elektrolyts im Liter,  $\eta_{\infty}$  die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bedeuten (Ztschr. f. physik. Ch. 28. 424; C. 99. I. 1009), kann als spezieller Fall aus dem Gesetz der Isohydrie abgeleitet werden. Dieselbe ist für diejenigen Mischungen anwendbar, für welche auch die Verdünnungsformel dieses Autors gilt. Diese Verdünnungsformel gilt nur für die Salze  $RCl$  und  $RNO_3$  und ist ungenau für  $R_2SO_4$  und  $R_2CO_3$ . Im Intervall von  $v = 10-100$  werden für die Salze  $R_2SO_4$  und  $R_2CO_3$  empirische Formen für die Berechnung der Leitfähigkeit gegeben. Die Bedingungen der Isohydrie können nicht ganz genau durch das Experiment festgelegt werden und, es gelingt nur, diejenigen Größen anzugeben, innerhalb welcher die Verdünnungen schwanken. Von den möglichen Bedingungen für die Existenz der Isohydrie scheint diejenige am wahrscheinlichsten zu sein, welche annimmt, das in den Lsgg. der Alkalisalze stabile Systeme gebildet werden, in welchen jedes Salzmolekül von der gleichen Wassermenge umgeben ist. Die Brechungsindices verdünnter Lsgg. von K- und Na-Salzen sind bei gleichen Anionen u. gleichäquivalenten Konzentrationen gleich. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1174—1209. 20/9. [13/5.] Moskau. Zentral-Lab. des Finanzministeriums.)

FISCHER.

A. Woitaschewski, Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit der Gemische zweier Elektrolyte. Nach den Bestst. von MIOLATTI und PIZZIGELLI (Journ. f. prakt. Ch. 77. 417; C. 1908. I. 26) und COSTACHESCU und APOSTOI (Ann. scient. Univ. Jassy 7. 101; C. 1912. I. 1978) zeigen die Kurven der spezifischen Leitfähigkeit beim Hinzufügen zu der Lsg. eines Stoffes diejenige eines anderen in wachsender Konzentration, falls Komplexb. in der Lsg. eintritt, einen Knick. (In den Diagrammen werden die spezifischen Leitfähigkeiten der Mischung als Ordinaten und die Konzentration der zweiten Komponente in Gramm-Mol. pro Gramm-Mol. der ersten als Abszissen aufgetragen). Vf. wiederholt auf Veranlassung von SPERANSKI die von obigen Forschern ermittelten Werte der spezifischen Leitfähigkeiten folgender Gemische: 1.  $MgCl_2$  u.  $NH_4Cl$ ; 2.  $MgCl_2$  und  $KCl$ ; 3.  $MgCl_2$  und  $HCl$ ; 4.  $MgCl_2$  und  $KBr$ ; 5.  $Al_2(SO_4)_3$  und  $K_2SO_4$ , ohne jedoch einen Knick auf der Leitfähigkeitskurve konstatieren zu können. Ferner wurden noch Gemische von  $CdJ_2$  und  $KJ$  geprüft, welche bekanntlich Komplexe in der Lsg. bilden, ohne daß jedoch eine Unstetigkeit der Leitfähigkeitskurve zu verzeichnen wäre. Diese Abweichungen von den Messungen COSTACHESCU und APOSTOI werden darauf zurückgeführt, daß die Fehler der Messungen dieser Autoren zu groß waren, indem sie Widerstandsgefäße von sehr kleiner Kapazität wählten und mit kleinen Flüssigkeitsmengen operierten. Nachweislich betragen diese Fehler bis zu 4,2%. Indem Vf. das Massenwirkungsgesetz auf die B. von Komplexen in Lsg. anwendet und die entsprechenden Berechnungen

anstellt, gelangt er zu dem Schluß, daß Unstetigkeiten der Leitfähigkeitskurve nur dann auftreten können, wenn die Komponenten sich restlos zu einem Komplex vereinigen. Das jedoch dieses nur in seltenen Fällen eintritt, und die Komplexb. nur teilweise erfolgt, so wird die Kurve der spezifischen Leitfähigkeit konkav zur Abszisse verlaufen, was an dem Beispiel der Gemische von  $\text{CdJ}_2$  und  $\text{KJ}$  bewiesen wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1429—50. 20/9. Kiew. Phys.-Chem. Lab. der Höheren Frauenkurse.)

FISCHER.

**Geo. W. Heimrod**, *Zerlegung hochkomplizierter chemischer Verbindungen im schwankenden magnetischen Kraftfeld*. ROSENTHAL hatte beobachtet (Sitzungber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 20; C. 1908. I. 589), daß durch die Einwirkung wechselnder Magnetfelder Umsetzungen hoch molekularer Verbb. eintreten, z. B. *Hydrolyse von Stärke*. Dem Vf. ist es bei Wiederholung der Verss. ROSENTHALS nicht gelungen, diesen Befund zu bestätigen. Es wurden alle erdenklichen Vorichtsmaßregeln angewendet u. alle physikalischen Bedingungen weitgehend variiert. Die Geschwindigkeit der Verzuckerung von Stärke, wie sie durch  $\text{H}^+$ -Ionen oder Diastase hervorgerufen wird, wird durch Wechselfelder im Intervall von 200 bis 900 Unterbrechungen pro Sekunde nicht im mindesten beeinflußt. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 812—16. 15/10. [11/8.] Hannover. Inst. f. Elektrochem. Techn. Hochschule.)

SACKUR.

**M. v. Laue**, *Röntgenstrahlinterferenzen*. (Physikal. Ztschr. 14. 1075—79. — C. 1913. II. 1268. 1843.)

BYK.

**W. Friedrich**, *Röntgenstrahlinterferenzen*. (Vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 52. 58; C. 1913. I. 1387, sowie S. 1267). Nachzutragen ist: In der Theorie steckt neben der Wellenlänge der Röntgenstrahlen noch die Gitterkonstante des Krystals als Unbekannte. Solange die letztere nicht anderweitig bestimmt ist, bleiben die erschlossenen Wellenlängen unsicher. An der folgenden Diskussion beteiligen sich Schaefer (Anregungen betreffend Bestst. der Gitterkonstante) v. Kowalski, Rinne (vom kristallographischen Standpunkt), Wegscheider, O. Lehmann (f. Krystalle), Pohl (Möglichkeit der Best. der Gitterkonstante mit Hilfe von Beugungsspalten). (Physikal. Ztschr. 14. 1079—87. 15/11. [September.] München. Wien. Naturforscherversammlung.)

BYK.

**W. H. Bragg und W. L. Bragg**, *Die Reflexion von X-Strahlen durch Krystalle*. (Vgl. W. L. BRAGG, Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 43; C. 1913. I. 1323). Da Röntgenstrahlen von manchen Krystallspaltflächen in der Art reflektiert werden, daß die ionisierende Wrkg. des reflektierten Strahls zu seiner Erkennung dienen kann, so haben Vf. eine Art Spektrometer gebaut, bei dem das Beobachtungsferrrohr durch eine Ionisationskammer ersetzt ist. Je nach dem Einfallswinkel des Strahlenbündels erhält man reflektierte Bündel von verschiedener Intensität. Dabei zeigen sich unabhängig von der Natur des reflektierenden Krystals drei Maxima, die allerdings für verschiedene Krystalle bei verschiedenen Werten des Einfallswinkels liegen. Es wurden bezgl. ihrer Reflexion untersucht Steinsalz (zwei kristallographisch verschiedene Flächen), Kaliumferrocyanid, Calcit, Pyrit, Zinkblende, Kaliumbichromat. In Verb. mit der Kenntnis der Abstände der Atome im Krystallgitter gestatten diese Verss. eine Abschätzung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen, die sich z. B. bei  $\text{NaCl}$  für die Strahlen des mittleren Reflexionsmaximums zu  $1,78 \cdot 10^{-8}$  cm ergibt, bezw. bei einer etwas abweichenden Auffassung der Krystallstruktur gleich der Hälfte hiervon. Die von LAUE und FRIEDRICH aus den Photographien der Krystalle gefundenen Werte (vgl. W. FRIEDRICH, le Radium 10. 47; C. 1913. I. 1387) sind erheblich kleiner. Die Frequenzen der drei Röntgenstrahl-

gattungen stehen in arithmetischer Progression. (Proc. Royal Soc. London. Serie A 88. 428—38. 1/7. [7/4.] Leeds, Univ.; Cambridge. Trinity College.) ВУК.

Nikol Schilow und Eug. Timtschenko, *Physikalisch-Chemische Studien an photographischen Entwicklern. III. Hydrochinon als Induktor.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 19. 268; C. 1913. I. 1595.) Die Arbeit von PINNOW (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 289; C. 1913. I. 1567) hat die Anschauung der Vff. vollständig bestätigt. Zur weiteren Prüfung wird der Reaktionsmechanismus der gemeinsamen Oxydation von Sulfit u. Hydrochinon, einer gekoppelten Reaktion, studiert. Ferner wurde der Vers. gemacht, daß Hydrochinon durch andere Reduktionsmittel, nämlich Arsenit, Hydroxylamin und Hydrazin, zu ersetzen. Arsenit wirkt lediglich als Acceptor für Sauerstoff, ohne sich an der B. der komplexen Verb. zu beteiligen. Hydroxylamin und Hydrazin neigen zur B. komplexer Verb. Ersteres läßt sich auch zur langsamen photographischen Standentwicklung verwenden. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 816—19. 15/10. [16/8.] Kaiserl. Techn. Hochschule Moskau. Lab. der anorg. Chemie.) SACKUR.

E. Oettinger, *Optik des gesamten Spektrums.* Bericht über Fortschritte vom 1. Januar bis 31. Juli 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 173—86. 1/11.) BLOCH.

H. Deslandres und L. d'Azambuja, *Gesetze bezüglich der Struktur der Bandenspektren und der Störungen ihrer arithmetischen Reihen.* Die Bandenspektren bestehen aus zahlreichen, sehr nahe aneinander liegenden Linien, die in der Weise angeordnet sind, daß sich Dupletts, Triplets und kompliziertere Gruppen wiederholen. Die verschiedenen Gesetze, welche der Wiederholung zugrunde liegen, lassen sich in folgender Formel zusammenfassen:

$$N = f(n^2, p^2) + (m + \alpha)^2 + B(n + \beta)^2 + \varphi(p^2).$$

Hierin ist  $N$  die Schwingungszahl,  $f$  eine noch nicht bestimmte Funktion,  $\varphi$  eine Funktion, die in gewissen Fällen die Form  $C(p + \gamma)^2$  annimmt;  $B, C, \alpha, \beta, \gamma$  sind Konstanten,  $m, n, p$  sind aufeinanderfolgende ganze Zahlen. Als Typus der Bandenspektren kann die „zweite Gruppe“ der Banden des Stickstoffs gelten, an der verschiedene Regelmäßigkeiten erkannt wurden. Die Linien einer und derselben Bande und die Banden eines und desselben Spektrums lassen sich in Serien teilen, deren Intervalle in arithmetischer Folge wachsen. Zwei spezielle Werte von  $n$  und  $p$  geben den Kopf einer Bande, und die aufeinanderfolgenden Werte von  $m$  geben die Bande selbst. In dem Fall der von den Vff. untersuchten Stickstoffbandengruppe hat  $p$  fünf Werte, die in Verbindung mit zwölf Werten von  $n$  fünf Bandenserien ergeben, welche sich in arithmetischer Progression folgen. Jede Bande bildet zwei Tripletgruppen von Linien. Außer in numerischen Beziehungen drückt sich die Einteilung des Bandenspektrums in natürliche Serien auch in eigenartigen Störungen der Linienserien aus, die in der Verminderung oder im Verschwinden oder in der Verdopplung gewisser Serienlinien bestehen und im allgemeinen mit einer Verschiebung der Serienlinien in bezug auf die genauen Intervalle zusammenfallen. Die Gesetzmäßigkeit dieser Störungen findet sich nicht nur in der zweiten Stickstoffgruppe, sondern auch bei der „negativen Gruppe“ des Stickstoffs und andern Bandenspektren. Näheres darüber im Original, dem auch ein Spektrogramm der zweiten Bandengruppe des Stickstoffs beigelegt ist. (C. r. d. l'Acad. des Sciences 157. 671—78. [27/10.\*].) BUGGE.

Josef Maria Eder, *Messungen im ultravioletten Funkenspektrum von Metallen nach dem internationalen System (Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, C, Ca, Cd, Cu, Pb, Sb,*

*Sn, Sr, Tl, Zn.* (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 13. 20—40. November. — C. 1913. II. 568.) FÖRSTER.

**G. Muchin**, *Fluiditätsmessungen an Lösungen.* Der Vf. hat eine Reihe von Verss. angestellt, um eine von DRUCKER und KASSEL gefundene Relation über die Fluidität von Mischungen zu prüfen (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 382; C. 1911. I. 1395). Die Verss. wurden nach der üblichen Methode an folgenden Stoffen und ihren Mischungen ausgeführt: *Benzol, Paraldehyd, Essigsäure, Aceton, Hexan, Nitrobenzol, Äthylalkohol, l. Amylalkohol.* In einigen Fällen erwies sich diese Relation als gültig, in anderen nicht. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 819—21. 15/10. [21/8.] 864. 1/11. Leipzig. Phys. Chem. Inst. d. Univ. Charkow.) SACKUR.

**H. v. Wartenberg**, *Thermochemie.* Bericht über Veröffentlichungen vom April 1913 bis Oktober 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 187 bis 194. 1/11.) BLOCH.

**G. Tammann**, *Über die Schmelzwärme.* (Vgl. Krystallisieren u. Schmelzen [1903], S. 207; Ztschr. f. anorg. Ch. 53. 446; C. 1907. II. 118; Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1911. 325. 527; 1912. 807; C. 1911. II. 1092; 1912. I. 1076; Ann. der Physik [4] 37. 975; C. 1912. I. 1649; Ztschr. f. physik. Ch. 81. 187; 82. 176; C. 1913. I. 586; 1381; KÖRBER, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1912. 1; C. 1912. I. 1274; Ann. der Physik [4] 37. 1014; C. 1912. I. 1650.) Entsprechend der grundverschiedenen Änderungen der Verdampfungswärme auf der Dampfdruckkurve u. der Schmelzwärme auf der Schmelzkurve ist die Entstehung dieser Wärmen eine verschiedene. Die Theorie der Verdampfung betrachtet die *Verdampfungswärme*  $l_p$  normaler Fll. als Summe zweier Arbeitsgrößen (Arbeit gegen äußere und gegen innere Kräfte, in calorischem Maße gemessen):  $l_p = A_a + A_i$ . Bei der *Schmelzwärme*  $r_p$  kommt dazu noch die Energiedifferenz der Moleküle im isotropen und im anisotropen Zustand  $\Delta E$  und die Differenz der potentiellen Energie ungeordneter und geordneter Molekularanordnung  $\Delta II$ , sowie für assoziierte Fll. die die Assoziationsänderung begleitende Wärme  $\Delta x \cdot W_a$ , worin  $x$  der Assoziationsgrad und  $W_a$  die Summe der äußeren und inneren Assoziationswärmen bedeuten:  $r_p = A_a + A_i + \Delta E + \Delta II + \Delta x \cdot W_a$ . Beim maximalen F. der Schmelzkurve verschwindet die Volumdifferenz der isotropen und anisotropen Phase, so daß man für norm. Fll. erhält:  $r_{p, tm} = \Delta E + \Delta II$ . Berechnungen früherer Versuche an Ä., Methylalkohol, Bzl. zeigen, daß bei  $p=0$  die innere Arbeit  $A_i$  nur ein geringer Bruchteil der gesamten Schmelzwärme  $r_{p=0}$  ist, daß also der Hauptteil der Schmelzwärme auf die Summe  $\Delta E + \Delta II$  entfällt. Macht man weiter die wahrscheinliche Annahme, daß  $\Delta II$  nur einen Bruchteil von  $\Delta E$  ausmacht (da schon die innere Kontraktionsarbeit bei der Krystallisation gegenüber der Schmelzwärme verschwindet), so besteht die Schmelzwärme  $r_{p=0}$  hauptsächlich aus  $\Delta E$ . Fordert man für das Gleichgewicht zweier Phasen die Gleichheit der kinetischen Energien in beiden Phasen, so wird  $\Delta E$  mit der Energieaufnahme beim Isotropwerden der anisotropen Moleküle identisch. Da auch der Polymorphismus und besonders die Existenz verschiedener Formen derselben Krystallgruppe zeigt, daß die Art der Anisotropie nicht fest mit dem Mol. verbunden ist, so kommt man zu dem Schluß, daß nur der Krystallzustand durch die Anisotropie der Moleküle ausgezeichnet ist, weil bei der Krystallisation eine Energiemenge abgegeben wird, die nur durch einen speziellen, der Krystallisation eigentümlichen Vorgang gedeckt werden kann. An Messungen von A. H. RICHARD MÜLLER zeigt Vf. weiter, daß sowohl die innere Arbeit  $A_i$ , als auch der Einfluß des Raumgitters von sekundärer Bedeutung für die Schmelzwärme ist, u. daß die

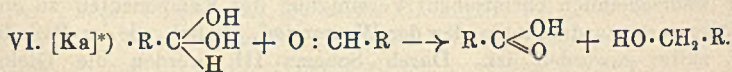
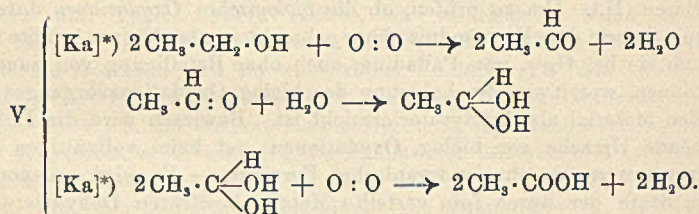
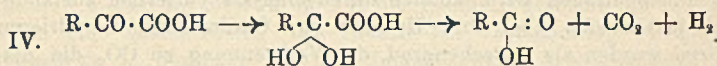
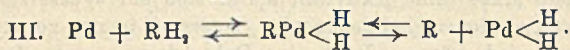
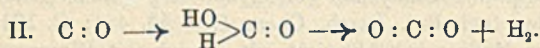
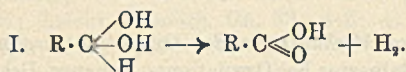
Hauptänderungen der Energie einzig und allein durch die Energieänderung im Mol. selbst beim Übergang aus seinem anisotropen in seinen isotropen Zustand bedingt wird.

Von CROMPTON (Chem. News 58. 237; C. 1903. II. 1409) und WALDEN (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 718; C. 1908. II. 1801) ist eine Regel über die *Änderung der molekularen Entropie beim Schmelzen* gefunden worden, welche auch dahin formuliert werden kann, daß die Änderung der molekularen Entropie beim Schmelzen für n. Fl. von der chemischen Zus. in weiten Grenzen unabhängig ist, sich aber bei metallischen Stoffen wesentlich von den Werten für nicht metallische Stoffe unterscheidet. Eine statistische Zusammenstellung von 157 Stoffen zeigt, daß die WALDENSche Regel für n. Fl. in vielen Fällen zutrifft. Die dissoziierten und assoziierten Fl. haben molekulare Entropieänderungen, welche für die ersten sehr viel größer (16,0—123 cal.) als die n. sind, während sie für die zweiten sehr viel kleiner (11,0—2,3 cal.) sein können. Bezüglich der weiteren Diskussion über die Abhängigkeit der Entropieänderung von der Natur der Moleküle muß auf das Original verwiesen werden. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1913. 335—56. 5/9. [24/5.\*]; Ztschr. f. physik. Ch. 85. 273—96. 11/11. [11/8.]) GROSCHUFF.

Heinrich Wieland, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. Palladiumschwarz* kann allgemein als Katalysator bei Oxydations-, genauer *Dehydrierungsprozessen* benutzt werden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 484; C. 1912. I. 993); es verliert dabei in dem Maße seine Aktivität, als es sich mit Wasserstoff sättigt. Auch scheinbar echte Oxydationen, bei denen also Sauerstoff in das zu oxydierende Molekül hineingetragen wird, können durch eine Dehydrierung zustande kommen. *Aldehyde* lassen sich über ihre Hydrate zur Carbonsäure dehydrieren (I.); für *Kohlenoxyd* wurden als Zwischenprod. der Verbrennung zu CO<sub>2</sub> die *Ameisensäure* nachgewiesen (II.). Um zu prüfen, ob die *biologischen Oxydationen* durch die Dehydrierungstheorie dem Verständnis näher gebracht werden können, mußte festgestellt werden, ob sie bei Ggw. von Palladium auch ohne Beteiligung von Sauerstoff verlaufen können, womit eine Nachahmung des biolog. Oxydationsvorganges mit einem zellfremden Material als Katalysator erreicht ist. Bewiesen wird die Dehydrierung als treibende Ursache von biolog. Oxydationen erst beim vollgültigen Ersatz des Palladiumschwarzes durch ein organisches Ferment. — Es wird angenommen, daß die erste Stufe der durch fein verteilte Metalle bewirkten Dehydrierung sich in einer (wahrscheinlich chemischen) Vereinigung der Komponenten zu einer labilen Additionsverb. ausdrückt, in der der Wasserstoff, ähnlich wie im Palladiumwasserstoff, aktiv geworden ist. Durch Schema III. werden die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Hydrokörper RH<sub>2</sub> und Dehydrokörper R anschaulich gemacht; die getrennt geschriebenen H-Atome bedeuten aktiven Wasserstoff. Bei den organ. Fermenten fehlt die Phase  $R + Pd \left\langle \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right.$  wahrscheinlich meistens.

I. Die Verbrennung der Kohlenhydrate. Mit sauerstofffreiem Palladiumschwarz wurde schon bei Bluttemp. (ca. 40°) eine ziemlich rasch verlaufende *Dehydrierung des Traubenzuckers* bewirkt, wobei von Anfang an reichliche B. von *Kohlendioxyd* auftrat. Ein Weiterschreiten der Rk., die durch zunehmende Sättigung des Metalls mit H verlangsamt wurde, wird erreicht, indem man den abgespaltenen Wasserstoff an Chinon oder Methylenblau bindet. Es ist also möglich, bei Ausschluß von Sauerstoff den Traubenzucker mit Hilfe von Palladiumschwarz allein, oder mit ihm und chinoiden Verb. als Wasserstoffakzeptoren, bei niedrigen Temp. weitgehend zu verbrennen. Bei Verwendung von *Chinon* bei der Dehydrierung des Traubenzuckers zeigt die bald erfolgende Krystallisation von *Chinhydrin*, daß der abgespaltene H zur B. von Hydrochinon verwandt wird. Me-

thylenblau wird sehr rasch entfärbt. Bei einem quant. Verf. mit Methyleneblau entsprach das gebildete  $\text{CO}_2$  einer Totalverbrennung der angewandten Glucose von 14%. Die *Verbrennung mit Methyleneblau* läßt sich nicht zu Ende führen, da von einer gewissen Konz. des Leukomethyleneblaus an die Hydrierung des Farbstoffs durch die entgegengesetzte Rk., die Dehydrierung des Leukosalzes, zum Stillstand gebracht wird. Bei der *dehydrierenden Verbrennung der Glucose mit Sauerstoff* (gemeinsam mit K. Schwarz ausgeführt) wurden in 10%ig. Lsg. bei 40° innerhalb 80 Stdn. über 20% verbrannt. Da *Gluconsäure* noch schneller als Glucose dehydriert wird, wird angenommen, daß beim Zerfall der Traubenzuckermoleküle die jeweils entstehende Oxycarbonsäure in die Ketocarbonsäure übergeführt wird, die dann in  $\text{CO}_2$  und den nächst niederen Aldehyd oder unter weiterer Dehydrierung direkt in  $\text{CO}_2$  und die nächst niedere S. zerfällt. Milchsäure wurde bei der Traubenzuckerverbrennung nicht gefunden. Die Dehydrierung der *Milchsäure* führt zur *Brenztraubensäure*, während Pd den Wasserstoff aufnimmt. Bei Ausführung der Dehydrierung bei 40–50° unter Fortnehmen des H durch Schütteln mit O, wobei neben größeren Mengen *Kohlendioxyd Essigsäure* angetroffen wurde, läßt sich die Rk. zur *präparativen Darst. von Brenztraubensäure* verwenden.



\*) [Ka] zeigt Mitwirkung eines Katalysators bei der Rk. an.

II. Die Oxydasen. *Phenol, m-Kresol, Guajacol, Pyrogallol* u. *Anilin* lassen sich durch Palladiumschwarz, bei Ausschluß von Sauerstoff, auch bei Ggw. von Methyleneblau dehydrieren. Phenol liefert hierbei einen braunen, amorphen Körper, wohl ein Oxydationsprod. des p-Diphenols; Guajacol ein rotes, amorphes Pulver; die Dehydrierung von Pyrogallol lieferte rotes *Purpurogallin*, bei gleichzeitiger Verwendung von Methyleneblau wurde ein tiefgrüner unl. Farbstoff erhalten. Aus Anilin wurde ein violetter unl. Dehydrokörper erhalten. Das Ausbleiben der Dehydrierung von Tyrosin und Harnsäure durch Palladium erklärt sich dadurch, daß die Funktion der spezifischen Oxydase mit der eines hydrolisierenden Enzyms gepaart ist.

*Äthylalkohol* ließ sich ohne jede Spur von Sauerstoff bei Ggw. von Methyleneblau oder Chinon durch das Ferment der Essigsäurebakterien direkt in *Essigsäure* überführen, wobei genau so viel Essigsäure entstand, als dem reduzierten Farbstoff

entsprach. Diese Tatsache beweist, daß die *Essigsäuregärung* nicht durch Aktivierung des Sauerstoffs, sondern durch Dehydrierung hervorgerufen wird. Unter Benutzung dieser Erfahrungen wird für die Essigsäuregärung das Schema V. aufgestellt. *Acetaldehyd* kann ebenfalls mit Methylenblau zu Essigsäure dehydriert werden. *Methylalkohol* und *Formaldehyd* werden erheblich langsamer vergoren. *Traubenzucker* wird durch Essigsäureferment und Methylenblau sehr energisch dehydriert, wobei beträchtliche Mengen von Kohlendioxyd auftreten.

III. Die reduzierenden Fermente. Bei Auffassung der Oxydationsvorgänge als Dehydrierungen verlieren die *Reduktionsfermente* ihre Sonderstellung. Bewiesen wurde dies an dem *Schardingerschen Reduktionsferment der Milch*, in dessen Ggw. Methylenblau durch Aldehyde reduziert wird. Bei Ersatz des Farbstoffs durch molekularen Sauerstoff vermittelt das Ferment in gleicher Weise die Dehydrierung des Aldehyds, so daß die Wrkg. einer Oxydase vorliegt. *Salicylaldehyd* wurde ebenso wie durch Methylenblau, so auch durch molekularen Sauerstoff zu *Salicylsäure* oxydiert, d. h. dehydriert. — In roher, sorgfältig im Vakuum von aller Luft befreiter Milch wurde Salicylaldehyd schon für sich z. T. in Salicylsäure übergeführt, was auf die Wrkg. der *Aldehydmutase* von PARNAS (Biochem. Ztschr. 28. 274; C. 1910. II. 1668) zurückgeführt wird. Da bei Ggw. von Luft die gebildete Salicylsäuremenge um ein Drittel größer war, ist sichergestellt, daß auch der Sauerstoff an der Rk. beteiligt ist. In der Mutasewrkg. ist eine besondere Form der Dehydrierungsrk. zu sehen, indem dabei ein zweites Molekül Aldehyd für den durch das Ferment gelockerten Wasserstoff als Acceptor benutzt wird (vgl. Schema VI.). — Mit der Dehydrase der Milch gelang es nicht, molekularen Wasserstoff zu aktivieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3327—42. 8/11. [10/10.] München. Chem. Lab. der kgl. Akad. d. Wissensch.) FÖRSTER.

C. Paal und Arthur Karl, *Über den Einfluß von Fremdstoffen auf die Aktivität der Katalysatoren. II. Versuche mit Palladium als Wasserstoffüberträger.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1013; C. 1911. I. 1786). Metalle, die auf Palladium antikatalytisch wirken, heben unter den gleichen Versuchsbedingungen, auch in Gestalt ihrer Oxyde, Hydroxyde und Carbonate, die wasserstoffaktivierende Wrkg. des auf ihnen niedergeschlagenen Palladiums auf. Die Palladinierung der Verb. geschah durch Behandlung mit Palladochlorid in wss., ganz schwach salzsaurer Lsg. bei Zimmertemp. oder ganz gelinder Wärme nicht über 40—50°, wobei sich das Palladiumhydroxydul auf den in Pulverform angewandten Katalysatorträgern als dünne festhaftende, bräunlichgelbe Schicht niederschlug. Die Überführung in elementares Palladium geschah mit abgewogenen gut mit Ä. durchfeuchteten Mengen des Pulvers in einem Schüttelgefäß bei Durchleiten von reinem Wasserstoff. Die Reduktion zu Palladium vollzieht sich nach kurzer Zeit bei Zimmertemp., kenntlich an der Graufärbung der Pulver. Palladiniertes basisches Bleicarbonat vernichtet wie das Metall selbst unter allen Umständen die katalytische Wrkg. des Palladiums. Palladiniertes Cadmiumcarbonat, Zinkoxyd, Zinkcarbonat, Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd sind, wie die palladinierten Metalle, bei gewöhnlichem Druck entweder garnicht oder nur in geringem Grade befähigt, Wasserstoff auf ungesättigte organische Verb. zu übertragen, während bei Überdruck u. erhöhter Temp. eine wenn auch geringe Wasserstoffaktivierung stattfindet. Bei Verwendung von palladiniertem Eisenhydroxyd wurde neben dem Fett auch das Eisenhydroxyd zum größten Teil zum Oxydul reduziert. Mit palladiniertem Magnesiumoxyd verläuft unter sonst gleichen Beding. der Reduktionsprozeß noch energischer als beim Metall, was wohl auf die größere Oberflächenentwicklung des ersteren zurückgeführt werden muß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3069—74. 25/10. [2/10.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

**W. S. Millar**, *Über die hemmende Wirkung kleiner Wassermengen bei der Diazoessigesterzeretzung in alkoholischen Lösungen. I.* (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 129—69. 28/10. [9/7.] Heidelberg. Chem. Univ. Lab. — C. 1912. II. 480.) SACKUR.

**H. Braune**, *Über die hemmende Wirkung kleiner Wassermengen bei der Diazoessigesterzeretzung in alkoholischen Lösungen. II.* (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 130 bis 210. 28/10. [9/7.] Zürich. Eidgen. Techn. Hochschule. — C. 1912. II. 480.) SACKUR.

**H. C. S. Sneathlage**, *Einfluß von Neutralsalzen auf katalytische Reaktionen in verschiedenen Lösungsmitteln.* (Ztschr. f. physik. Chem. 85. 211—62. 28/10. [9/7.] Karlsruhe. Phys. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule. — C. 1912. II. 480.) SACKUR.

## Anorganische Chemie.

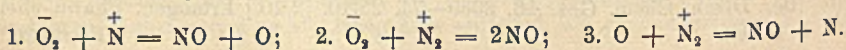
**Eritz Ephraim**, *Chemische Komplexverbindungen.* Bericht über Fortschritte vom 1. Juli 1912 bis 1. Juli 1913. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 195—208. 1/11. BLOCH.

**F. E. C. Scheffer**, *Das System Schwefelwasserstoff-Wasser.* (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 734—45. — C. 1911. I. 1339 u. II. 1769.) GROSCHUFF.

**M. Amadori**, *Mischbarkeit im festen Zustand von Nitraten, Sulfaten und Carbonaten bei höherer Temperatur.* (Vgl. S. 338.) Im Gegensatz zu den Mischungen von Sulfaten und Carbonaten ist die gegenseitige Löslichkeit im festen Zustand zwischen je einem Sulfat oder Carbonat einerseits und einem Nitrat andererseits verschwindend oder sehr klein, und zwar gilt das sowohl für die Li-, wie für die K- und Na-Salze. Die Nitrate krystallisieren sowohl mit den Carbonaten, wie mit den Sulfaten in einfachen Eutekticis, die fast zu 100% aus dem Nitrat bestehen, und bei einer Temp., die nur 3—10° unter dem F. des Nitrats liegt. Wie zwischen Sulfaten und Carbonaten bilden sich auch zwischen Nitraten und Carbonaten, sowie zwischen Nitraten und Sulfaten keine Verb. beim F., noch auch bei niedriger Temp. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 332—37. 5/10. [23/9.] Padua. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

**L. Bruner**, *Über Selen- und Tellurwasserstoff als Säuren.* Es wurde zunächst die Beweglichkeit des Hydroselenanions bestimmt, und zwar aus der Leitfähigkeit des entsprechenden Na-Salzes; es ergab sich bei 25°  $v_{\text{HSe}} = 70,5$ . Dann wurde aus der Leitfähigkeit der wss. Lsg. von Selenwasserstoff dessen erste Dissoziationskonstante zu  $K = 1,7 \cdot 10^{-4}$  ermittelt. Für Tellurwasserstoff gelang es noch nicht, definitive Werte zu erhalten, da seine Lsgg. außerordentlich unbeständig sind und sehr rasch oxydiert werden. Doch kann man schätzen, daß die Dissoziationskonstante etwa  $10^{-2}$  beträgt. Innerhalb der 6. Gruppe des periodischen Systemes nimmt also der Säurecharakter der Wasserstoffverb. mit steigendem Atomgewicht stark zu. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 861. 1/11. [5/8.\*] Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft Breslau-Krakau.) SACKUR.

**W. W. Strong**, *Die Oxydation von Stickstoff und Sauerstoff.* Vf. stellt die möglichen Rkk. zusammen, welche zur B. von  $\text{O}_3$  u. von  $\text{NO}$  Anlaß geben können, u. wählt folgende als die wahrscheinlichsten aus: zur B. von  $\text{Ozon}$ :  $\bar{\text{O}}_2 + \overset{+}{\text{O}} = \text{O}_3$ ; zur B. von *Stickoxyd*:





Bei Atmosphärendruck gilt wahrscheinlich die Rk. 2. Es werden dann noch einige Unterss. mitgeteilt, welche sich mit Coronaentladungen beschäftigt haben. Näheres im Original. (Amer. Chem. Journ. 50. 204—12. Oktober.) LEIMBACH.

A. Koenig und E. Elöd, *Zur Frage der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen*. Die Vf. wenden sich nochmals gegen die Erwiderung von FRANZ FISCHER und EMIL HENE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 603; C. 1913. I. 1178) auf die kritische Betrachtung KOENIGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 132; C. 1913. I. 597) über den Chemismus der Stickoxydb. im Hochspannungsbogen. Zur Klarstellung der Frage haben die Vf. jetzt Versuche mit Gleichstromlichtbogen gemacht. Der hierzu benutzte App., der demjenigen von FISCHER und HENE ähnelt, ist im Original an der Hand einer Zeichnung erklärt. Die Versuchsergebnisse werden in einer Tabelle mitgeteilt. Es zeigt sich, daß trotz des relativ großen Abstandes der Zumischungsstelle vom Bogen und trotz Anwendung von Gleichstrom eine teilweise Diffusion des Zumischungsgases in den Bogenraum nicht ganz zu vermeiden ist, was sich daraus ergibt, daß die auf das Hauptgas bezogene Stickoxydmenge um so größer ist, je sauerstoffreicher das Zusatzgas ist. Der Wattverbrauch des Bogens bei konstanter Stromstärke zeigt keine merkbare Abhängigkeit von der Natur des Zumischungsgases. Das Wattmeter vermag nach den hier mitgeteilten Verss. der Vf. die geringen Mengen des in den Bogenraum diffundierten Sauerstoffs, welche nach dem Massenwirkungsgesetz bereits eine deutliche Erhöhung der Stickoxydkonzentration bewirken, nicht anzuzeigen.

Zu den Verss. mit stillen Entladungen bemerken die Vf., daß der von SCHÖNBEIN herrührende Gedanke der Stickoxydb. aus Ozon und Stickstoff bereits von CARIUS zugunsten der Vorstellung aufgegeben worden ist, daß Aktivierung beider Komponenten (Stickstoff und Sauerstoff) Bedingung für eine Rk. derselben miteinander ist. Das von FISCHER und HENE beobachtete blaue Leuchten im Ozonrohr, welches, wie spektroskopisch erkennbar ist, vom ionisierten Stickstoff, nicht vom Sauerstoff stammt, spricht dagegen, daß die Entladung nur den Sauerstoff modifiziert. Die Vf. sind der Meinung, daß mit den von FISCHER u. HENE benutzten Versuchsanordnungen ein Beweis für ihre Annahme, daß es für die Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen nur auf die Aktivierung des Sauerstoffs ankommt, nicht erbracht werden kann. Die Verss. der vorliegenden Arbeit mit Gleichstrombogen zeigen deutlich, daß die chemische Wrkg. des hinter dem Bogen zugemischten Gases stets darauf beruhte, daß ein Teil desselben infolge turbulenter Gasbewegung im Entladungsraum in diesen eindringen konnte, so daß der Bogen nun auf ein anderes Gasgemisch wirkte. War die Vermischung im Bogenraum vermieden, so wirkte das Zusatzgas lediglich als Verdünnungsmittel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2998—3008. 25/10. [31/7.] Karlsruhe i. B. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Alfred Stock und Erich Stamm, *Zur Kenntnis der Phosphormodifikationen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3527; C. 1913. I. 217). Bei der Darst. des *Hittorfschen Phosphors* ist es vorteilhaft, die elektrolytische Auflösung des P-haltigen Bleiregulus mit nur 1—2 Amp. vorzunehmen, damit die Phosphorkristalle möglichst wenig durch Pb verunreinigt werden. Das so erhaltene Prod. leitet den elektrischen Strom nicht; hiervon abweichende Ergebnisse älterer Autoren dürften durch den Pb-Gehalt zu erklären sein. Es liegt kein Grund vor, den HITTORFSchen P „metallischen Phosphor“ zu nennen. Andererseits sollte man nur den aus dem Innern des Metallregulus in kristallisierter Form herausgelösten roten P als HITTORFSchen bezeichnen, nicht aber die bei seiner Darst. außerhalb und an der Oberfläche des Pb abgeschiedenen, nicht einheitlichen Präparate. Ob der phosphore

pyromorphique von JOLIBOIS mit dem HITTORFschen chemisch identisch ist, läßt sich vorläufig nicht entscheiden; dagegen spricht, daß der pyromorphe P erheblich weniger flüchtig ist, als der gewöhnliche rote. HITTORFscher P verdampft jedoch bei tieferen Temp. als letzterer. HITTORFscher P, in einem evakuierten zur Hälfte kalt gehaltenen Rohr auf 280° erhitzt, verflüchtigt sich in wenigen Tagen, während gleiche Mengen roter P unter diesen Umständen nur spurenweise verdampfen.

Bezüglich der Einheitlichkeit der Schmelze des farblosen Phosphors stellten Vff., entgegen den Angaben von SMITS, DE LEEUW, fest, daß der F. des P auch nach vorherigem Erwärmen des P auf 100° und schnellem Abschrecken praktisch unverändert bleibt. — Eine große Zahl von Verss. widmete man der Schmelzung des roten Phosphors, die im geschlossenen Rohr, und zwar ziemlich unabhängig von der verwendeten P-Modifikation, bei etwa 600° erfolgt. Die Beobachtungen sprechen für die Annahme, daß der P bei seinem zweiten F. (erster: 44°) nicht einheitlich ist, sondern aus mehreren Modifikationen besteht. Bis 710° verändert sich die gelbe Schmelze nicht merklich; beim Abkühlen färbt sie sich bei einer von Vers. zu Vers. wechselnden Temp., dunkler gelb und scheidet bald danach roten, bei der hohen Temp. schwarz aussehenden P aus. Der E. liegt viel niedriger als der F. und ist weit abhängiger von der Geschwindigkeit der Temperaturänderung, aber auch von unreproduzierbaren Einflüssen. Meist erfolgte das vollständige Undurchsichtigerwerden der Schmelze bei 525—540°, bisweilen erst bei 435°. Die Dunkelgelbfärbung der Schmelze ist wohl durch die der Ausscheidung fester Teile vorangehende B. einer kolloidalen Lsg. zu erklären. Zweifellos verläuft der Schmelz- und Erstarrungsprozeß nicht wie bei einheitlichen Substanzen, sondern wie bei Lösungen. In der Nähe von 545° gelingt es leicht die dunkle Ausscheidung und die klare Schmelze stundenlang nebeneinander zu halten. Übrigens ist der P bei der Temp., bei welcher er undurchsichtig wird, noch durchaus nicht ganz fest. Sicher ist, daß der zweite F. des P unter dem Einflusse leicht verschiebbarer Gleichgewichte zwischen verschiedenen P-Modifikationen steht.

Von großer Bedeutung für die Aufklärung des Zusammenhanges zwischen den P-Modifikationen ist die Frage, ob der aus rotem P entstehende Dampf sich von dem Dampfe des farblosen P unterscheidet. Nach ARCTOWSKI (Ztschr. f. anorg. Ch. 12. 225) soll der rote P schon bei 100° als solcher flüchtig sein. Häufig wiederholte Verss. zeigten indes, daß keine Art roten Phosphors, sofern sie frei ist von farblosem P, im Laufe vieler Tage bei 100°, selbst bei 200° merklich flüchtig ist. Die von ARCTOWSKI beobachteten Krystalle dürften aus farblosem P, vielleicht auch aus dem Oxyd  $P_4O_6$  bestanden haben; beide Stoffe röten sich im Licht. Roter P, den man aus der einen erhitzten Hälfte eines evakuierten zugeschm. Glasrohrs bei 280—400° in die andere, kalt gehaltene Hälfte destilliert, kondensiert sich stets zum kleinen Teil als roter P. Immer waren die Destillate gelblich bis gelbrot gefärbt. HITTORFscher P gab bei 300—350° ganz farblose Destillate. Da der gewöhnliche P-Dampf ( $P_4$ -Moleküle) bei der Abkühlung von den genannten Temp. nur farblosen P liefert, dürfte der Dampf des roten P Moleküle anderer Art, offenbar solche des roten P enthalten. Wahrscheinlich ist die Konzentration dieser Moleküle hier außerordentlich klein; der aus rotem P entstehende Dampf wird zum allergrößten Teil aus  $P_4$  bestehen.

Trotz vieler und mühevoller Verss. gelang es bei den Unterss. über die B. des roten Phosphors aus überhitztem Phosphordampf zunächst nicht, reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Vff. beschreiben an Hand von Figuren die verwendeten Apparate. Zuerst destillierte man den P im Vakuum, später in einem indifferenten Gasstrom (N). — Bei 120 mm und 900° sind nur 10½% des P-Dampfes in die kleineren Moleküle  $P_2$  dissoziiert. Es wurde festgestellt, daß sich bei der

B. des roten P aus überhitztem P-Dampf mehr P in roter Form niederschlagen kann als dissoziiert war, d. h., daß sich offenbar auch  $P_4$ -Moleküle an der B. der Moleküle des roten P beteiligen. Man kann die Gleichung schreiben:  $xP_2 + yP_4 = P_{2x+4y}$ . Die Hitze wirkt spaltend auf die  $P_4$ -Moleküle; andererseits bildet sich bei der Abschreckung stark erhitzten P-Dampfes von niedrigem Druck fast nur roter P. So erklärt es sich, daß man dort, wo P bei hoher Temp. entsteht, z. B. bei der Zers. der Phosphorwasserstoffe oder der Phosphorsulfide und bei der Reduktion der Phosphorhalogenide, immer hauptsächlich roten P neben wenig farblosem bekommt.

Während flüssiger farbloser P oberhalb  $250^\circ$  rasch in die rote Modifikation übergeht, wandelt sich P-Dampf bei  $300^\circ$  nur sehr langsam in roten P um. Wird ein evakuiertes Quarzrohr, welches so wenig P enthält, daß dieser bei  $200^\circ$  vollständig verdampft, auf  $1000^\circ$  erhitzt u. dann im Dunkeln langsam auf Zimmertemp. abgekühlt, so scheidet sich der P farblos ab. Hält man das Rohr jedoch, nachdem es hoch erhitzt war, andauernd auf  $300^\circ$ , so überzieht sich die Wandung mit rotem P; die Hauptmenge des P bleibt indessen farblos. — Vf. haben eine große Zahl von Vers. hierüber angestellt; unter gleichen Verhältnissen ausgeführte Vers. lieferten oft ziemlich abweichende Ergebnisse. Die Menge des in gleichen Zeiten entstandenen roten P ist den Gefäßoberflächen annähernd proportional; dementsprechend bildet sich an rauhen Flächen mehr roter P. Während bei höheren Drucken eine langsame Abnahme der Menge des roten P mit sinkendem Druck wahrzunehmen ist, hört die B. des roten P, und zwar sprunghaft, ganz oder fast ganz auf bei Drucken unter etwa einer halben Atmosphäre (Tabelle im Orig.). — Bei einer anderen Versuchsreihe verwendete man so viel farblosen P, daß er auch bei  $300^\circ$  noch in fl. Form, und zwar in wechselnden Mengen vorhanden war. Hier verwandelt sich der bei  $300^\circ$  fl. gebliebene P außerordentlich schnell in roten. Die Anwesenheit des letzteren vergrößert die Geschwindigkeit der Abscheidung des roten P aus dem Dampf. Je mehr roter P vorhanden ist, um so schneller erfolgt der Übergang des P-Dampfes in roten P.

Der rote P, welcher nachträglich aus dem Dampf entsteht, scheidet sich augenscheinlich auf dem schon vorhandenen ab und verkleinert dessen Poren (Kompaktwerden des erst lockeren P). Vielleicht hängt die bekannte Dichtenvergrößerung beim Erhitzen des gewöhnlichen roten P hiermit zusammen. — Die Tatsache des plötzlichen Aufhörens der B. des roten P unterhalb eines gewissen Drucks deutet darauf hin, daß die Diskontinuität durch die Erreichung eines Sättigungsdrucks bedingt wird, und zwar des Sättigungsdrucks des sich abscheidenden roten P. Die Auffassung, es handle sich bei dem Gleichgewicht zwischen dem roten P und dem von ihm bei höheren Temp. entw. Dampf um einen ähnlichen Vorgang wie z. B. bei der Verdampfung des W., ist unhaltbar geworden, seitdem die Verschiedenheit der Moleküle des farblosen P von demjenigen des roten bewiesen ist. Der aus rotem P gebildete Dampf enthält größtenteils  $P_4$ -Moleküle. Es ist anzunehmen, daß der rote P zunächst als solcher verdampft, also einen aus Molekülen von rotem P bestehenden Dampf bildet, und daß die Moleküle dann zum Teil weiter dissoziieren unter B. von Molekülen  $P_4$  und  $P_2$ . Die Dissoziation in  $P_2$  kann nur außerordentlich klein sein. Sicher ist wohl, daß die Langsamkeit der B. und Verdampfung des roten P durch kleine Reaktionsgeschwindigkeiten zu erklären ist, und daß die eigentliche Verdampfung (B. eines Dampfes von rotem P) ebenso schnell vor sich geht wie bei anderen Stoffen. Offenbar ist die Tension des roten P sehr klein, viel kleiner als der gemessene Dampfdruck. Mit abnehmendem Druck u. steigender Temp. verschiebt sich das Gleichgewicht  $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$  zugunsten von  $P_2$ , das Gleichgewicht  $xP_2 + yP_4 \rightleftharpoons P_{2x+4y}$  zuungunsten des roten P. Wenn beide Gleich-

gewichte an der B. des roten P beteiligt sind, wird manche zunächst merkwürdige Erscheinung verständlich; immerhin bedürfen noch manche Unstimmigkeiten in der Literatur der Aufklärung. Die von JOLIBOIS ermittelten *Dampfdrucke des roten Phosphors* sind erheblich zu klein; der P wurde viel zu kurze Zeit auf konstante Temp. erhitzt, um schon den richtigen Enddruck zu geben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3497—3513. 8/11. [24/10.] Breslau. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)  
JOST.

**M. Centnerszwer**, *Verdampfung des Phosphors im Sauerstoff und anderen Gasen*. Nach JUNGFLEISCH (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 444; C. 1905. I. 851) tritt die *Leuchterscheinung des Phosphors* in reinem Sauerstoff deswegen nicht ein, weil sich derselbe mit dem Phosphor ohne Leuchten zu  $P_2O_3$  verbindet. Das bekannte Leuchtphänomen schreibt dieser Forscher nicht der Phosphoroxydation, sondern der Oxydation des  $P_2O_3$  zu. Der hemmende Einfluß verschiedener Gase und Dämpfe auf die Phosphoroxydation wird von anderen Autoren dahin erklärt, daß diese Gase und Dämpfe vom Phosphor aufgelöst werden und an seiner Oberfläche eine schützende fl. Haut bilden, welche eine Verdampfung und Oxydation verhindert. Eine derartige Erklärungsweise ist vom theoretischen Standpunkt aus unwahrscheinlich, weil nach dem DALTONSchen Gesetz der Dampfdruck einer Substanz in jenem Gase ebenso groß sein muß wie im leeren Raum. Da es immerhin möglich ist, das in diesem Fall das Gesetz eine Ausnahme bildet, hat Vf. unternommen um zu prüfen 1. ob das DALTONsche Gesetz in bezug auf den Phosphor gültig ist, und 2. die Dampfdrucke des Phosphors bei niederen Temp. zu bestimmen. Ein bestimmtes Volumen des Gases (*Sauerstoff,  $CO_2$ , Wasserstoff, Leuchtgas*) wurde über eine gewogene Menge des Phosphors (drei kleine Stäbchen von 0,4 cm Durchmesser und 6 cm Länge, welche sich im Glühschiffchen aus Porzellan in einem Glasrohr befanden) bei einer bestimmten Temp. geleitet und von Zeit zu Zeit der Gewichtsverlust derselben ermittelt. Das Volumen des durchgeleiteten Gases wurde mit einer Gasuhr von J. PINTSCH in Berlin bestimmt, welche eine Genauigkeit der Ablesung bis 15 cem zuließ. Der P war sorgfältig durch Destillation und Waschen mit  $H_2SO_4$  und  $K_2Cr_2O_7$ , dann mit  $HNO_3$  und W. gereinigt. Bei den Verdampfungsversuchen in  $H_2$ ,  $CO_2$  und Leuchtgas wurden die P-Stäbchen zuvor mit Filtrierpapier abgetrocknet; gewogen wurden sie zusammen mit den Porzellanschiffchen in gut verschlossenen Glasröhrchen in einer  $CO_2$ -Atmosphäre. Da sich diese Stäbchen jedoch beim Hereinbringen in eine Sauerstoffatmosphäre entzündeten oder aber weiter leuchteten, so wurden sie für diese Verss. einzeln in konischen Pyknometern mit eingeschliflenen, durchbohrten Stopfen gewogen. Die Pyknometer waren mit W. bei 25° vollständig gefüllt. Aus den Pyknometern kamen die P-Stäbchen in die Glasröhre, welche vollständig mit W. angefüllt war. Dann wurde das W. durch Sauerstoff verdrängt und das feuchte Gas im langsamen Strom über den nassen P durchgeleitet. Unter diesen Versuchsbedingungen kam der P bei 20° beim tagelangen Durchleiten des Sauerstoffes niemals zum Leuchten und zur Oxydation; wohl aber traten dort, wo der mit Phosphordämpfen gesättigte Sauerstoff in die Luft herauskam, leuchtende Nebel auf.

Die zahlreichen Verss. zeigten, daß: 1. der Phosphor in seinem Sauerstoff verdampft und hierbei dem DALTONSchen Gesetz folgt. 2. Diejenigen Gase u. Dämpfe (Methylalkohol, Äthyljodid usw.), welche die Oxydation des Phosphors verhindern, sind ohne Einfluß auf seine Verdampfung. 3. Die hemmenden Katalysatoren rufen keine dauernde Veränderung des P hervor. 4. Die *Partialdrucke des P*. betragen bei 20°: in *Wasserstoff* 0,0253 mm; in *Sauerstoff* 0,251 mm; in  $CO_2$  0,312 mm; in *Leuchtgas* 0,0242 mm; in *Luft + Jodbenzol* 0,0253 mm. Am stärksten hemmend auf die Oxydation des P wirken alle organischen Jodide, und es stand die Frage offen, ob nicht diese Wrkg. dem freien Jod zukommt, welches durch eine Zers. der

Dämpfe dieser Verbb. entsteht. Entsprechende Verss. zeigten, daß in Ggw. der Joddämpfe das Phosphorstäbchen momentan erlischt, jedoch beim Zutritt frischer Luft eine allmähliche „Erholung“ des P eintritt, welche mit „intermittierendem“ Leuchten Hand in Hand geht. Der P färbt sich jedoch unter dem Einfluß der Joddämpfe braun, während bei Ggw. der Alkyljodide keine Braunfärbung bemerkbar ist. Ein bemerkenswertes Resultat lieferte ein Vors., in welchem die Luft mit Dämpfen des  $\text{CHCl}_3$  gesättigt war. Das  $\text{CHCl}_3$  zeigt eine sehr schwache Wrkg. Anfangs hört das Phosphorleuchten auf. Nach einiger Zeit „gewöhnt sich“ jedoch der P an das Gift und fährt fort zu leuchten. Unter anderen Fll., welche in derselben Weise qualitativ untersucht wurden, fanden sich einige, welche eine positive katalytische Wrkg. auf die P-Oxydation ausüben. Es sind *Diphenylamin* und *Nitrobenzol*. Bringt man auf ein Phosphorstäbchen einige Tropfen einer dieser Fll., so wird das Leuchten erheblich verstärkt, und nach einigen Minuten tritt gewöhnlich eine *Selbstentzündung des P* ein. (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 99—112. 14/10. [15/7.] Riga. Polytechnisches Inst. Phys.-Chem. Lab.) FISCHER.

F. Bergius, *Die Anthracitbildung*. Der Vortr. hat früher gezeigt (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 660; C. 1912. II. 1260), daß man beim Erhitzen von *Cellulose* unter Druck ein Prod. erhält, welches mit der natürlichen Steinkohle identisch ist; es gelang jedoch niemals, auch durch länger dauernde Verss., den Kohlenstoffgehalt über 84% zu steigern. Steigert man dagegen bei konstanter Temp. (340°) den Druck ganz außerordentlich, so geht die Verkohlung weiter. Durch einen Druck von 5000 kg/qcm wurde ein C-Gehalt von 89% erreicht; das entstehende Prod. ähnelt auch in seiner physikalischen Beschaffenheit dem natürlichen Anthracit. Das bei der Pressung entstehende Gas besteht im wesentlichen aus Methan, neben etwas Kohlenoxyd und Wasserstoff. Auch geologische Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß in der Natur der Anthracit nur durch die Einw. sehr hoher Drucke entsteht. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 858—60. 1/11. [5/8.\*] Vortr. Breslau. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellsch. Hannover.) SACKUR.

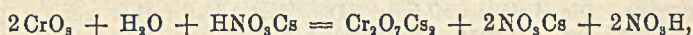
H. von Wartenberg, *Über die Reduktion der Kieselsäure*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 71—87. 28/11. [28/9.] 1912. Berlin. Physik. Chem. Inst. d. Univ. — C. 1912. II. 1186.) SACKUR.

J. Stark, *Über das dreiatomige Wasserstoffmolekül nach Hypothese und Erfahrung*. Eine gelegentliche Bemerkung von TAFEL (Ztschr. f. Elektrochem. 18. 74) veranlaßt den Vf., auf die Möglichkeit eines Moleküls  $\text{H}_3$  einzugehen, wie sie von seiner Valenztheorie gefordert wird. Zunächst muß jedoch betont werden, daß auch nach dieser Theorie der Zusammenhalt eines solchen Moleküls nicht so fest zu sein braucht wie der der zweiatomigen Molekeln. Daß solche Molekel tatsächlich existieren können, wird durch die Unters. der Kanalstrahlen (J. J. THOMSON) sehr wahrscheinlich gemacht, da in diesen geladene Teilchen vorkommen, deren  $m/e = 3$  ist. Die Annahme eines neuen Elementes vom Atomgewicht 3 erscheint unwahrscheinlich. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 862—63. 1/21. [19/9.] Aachen. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Paul Rohland, *Die Einwirkung von Hydroxylionen auf Silicate*. (VAN BEMMELN-Festschrift 26; C. 1911. I. 1086.) Das Maßgebende ist die Konzentration der Hydroxylionen (vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 11. 193; C. 1913. I. 57; Biochem. Ztschr. 49. 447; C. 1913. I. 1722; ferner S. 172). Bei sehr geringer Konzentration der Hydroxylionen ist ihr Einfluß auf die Ausflockung der Kaolin-Emulsion gleich Null; mit wachsender Konzentration wird er größer bis zu

einem Maximum, nach welchem er allmählich wieder abnimmt oder gleich bleibt. Wie Kaolin werden auch Tone und andere Silicate (Zeolithe, Zement, Trasse, Talke) durch Hydroxylionen ausgeflockt. Tone, die besonders stark auf Hydroxylionen reagieren, zeigen hohen Glühverlust (7,42—13,40%). Bei der Ausflockung findet gleichzeitig eine kolloidchemische Konstitutionsänderung statt, die mit einer Volumvergrößerung verbunden ist. Die vorher kompakten Teilchen haben eine farnkrautartige Gestalt erhalten, die später allerdings wieder verschwindet. Die Einw. der Hydroxylionen spielen bei folgenden technischen, bezw. technisch-landwirtschaftlichen Prozessen eine Rolle: dem *Kolloidtonreinigungsverfahren für Fabrik- und städtische Abwässer* (Chem. Ind. 39. 143; C. 1910. I. 1298); der *Kaolinschlammerei*, der *Mergelung des Ackerbodens* (S. 172). (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 138 bis 142. 2/10. [2/6.] Stuttgart. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Duffour, *Über die Krystallgestalt der Nitrate des Caesiums und Rubidiums. Caesiumnitrat*. Die Krystalle wurden durch Verdunstenlassen aus nitratreichen Dicaesium-Dichromatmutterlaugen, erhalten nach:



gewonnen u. fielen dadurch auf, daß sie zwei ganz verschiedene Symmetrien aufzuweisen schienen; die einen waren hexagonale Prismen, abgegrenzt durch Pyramiden wie beim Quarz, die andern abgeplattete Prismen von würfelartigem oder wenigstens tetragonalem Habitus. Die goniometrische Unters. ergab, daß beide Typen dieselben Flächen aufweisen, u. daß rhomboedrische Symmetrie mit würfelartiger Grundform herrscht. — *Rubidiumnitrat* ist orthorhombisch, wie JAEGER bereits richtig erkannt hat, ohne jedoch auf die Würfelgestalt des Krystallnetzes hinzuweisen. Vf. geht auf diesen würfelartigen Grundcharakter näher ein. (Bull. Soc. franç. Minéral 36. 136—43. Mai-Juni) ETZOLD.

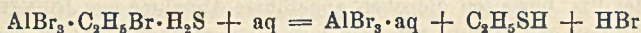
Edward Curtis Franklin, *Kaliumammoniummagnesat, Mg(NHK)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub>*. Bei der Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1501; C. 1913. I. 889 u. a.) gelang dem Vf. die Darst. einer Verb. Kaliumammonomagnesat der Formel Mg(NHK)<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub> oder Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2KNH<sub>2</sub>, das neue Salz gehört zu dem Ammoniaksystem des Vfs. (vgl. Amer. Chem. Journ. 47. 298; C. 1912. II. 15). Es wurde erhalten bei der Einw. einer Lsg. von Kaliumamid in fl. Ammoniak 1. auf ein Halogensalz des Magnesiums, 2. auf ein Aquosalz des Magnesiums, 3. auf ein Ammonosalz des Magnesiums, 4. auf metallisches Magnesium nach folgenden Gleichungen:

1.  $\text{MgJ}_2 + 4\text{KNH}_2 = \text{Mg}(\text{NHK})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{KJ}$ .
2.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{KNH}_2 = \text{Mg}(\text{NHK})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{KNO}_3$ .
3.  $(\text{CH}_3\text{CONH})_2\text{Mg} + 4\text{KNH}_2 = \text{Mg}(\text{NHK})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{CH}_3\text{CONHK}$ .
4.  $\text{Mg} + 2\text{KNH}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{Mg}(\text{NHK})_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{H}$ .

Das Kaliumammonomagnesat ist ein feines, krystallines Pulver, das in fl. Ammoniak nur swl. ist. Lsgg. von Ammoniumjodid, Ammoniumnitrat u. Acetamid verwandeln es bezw. in Magnesiumjodid, Magnesiumnitrat und Magnesiumammonoacetat. Unter der Einw. von fl. W. oder Wasserdampf ist es rasch hydrolysiert zu Mg(OH)<sub>2</sub>, KOH u. NH<sub>4</sub>OH. Auf 100° kann es ohne NH<sub>3</sub>-Verlust erhitzt werden. Es ist nicht explosiv. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1455—64. Oktober. [9/7.] Washington D. C. Hygienic Lab., Public Health Service.) LEIMBACH.

W. Plotnikow, *Über die Verbindungen von Aluminiumbromid mit Schwefelwasserstoff und organischen Bromiden. Synthese von Mercaptanen*. V. (Vgl. Journ.

Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 163; C. 1907. III. 133). 1. *Aluminiumbromid und Schwefelwasserstoff*.  $H_2S$  verbindet sich mit  $AlBr_3$  beim Überleiten von  $H_2S$  über geschmolzenes  $AlBr_3$ . Um reine Krystalle der Verb. zu erhalten, ist es vorteilhafter,  $H_2S$  über eine Lsg. von  $AlBr_3$  in  $CS_2$  zu leiten. Es scheiden sich farblose Krystalle der Verb.  $AlBr_3 \cdot H_2S$  aus. F.  $84^\circ$ . Durch Feuchtigkeit wird sie zers., unter B. von  $HBr$  und  $H_2S$ ; 11. in *Äthylbromid*. Bei Versuchen, den  $CS_2$  durch  $C_2H_5Br$  als Lösungsmittel zu ersetzen, zeigte es sich, daß  $C_2H_5Br$  selbst mit  $AlBr_3$  und  $H_2S$  eine Verb. bildet. 2. *Aluminiumbromid, Schwefelwasserstoff und Äthylbromid*. Wird in eine 40%ig. Lsg. von  $AlBr_3$  in  $C_2H_5Br$  ein trockener Strom  $H_2S$  eingeleitet, so erwärmt sich die Lsg. stark, und nach dem Erkalten scheiden sich schneeweiße Krystalle aus, welchen nach dem Auswaschen mit  $C_2H_5Br$  und Verdampfen des Restes von  $C_2H_5Br$  im Vakuumexsiccator die Zus.  $AlBr_3 \cdot C_2H_5Br \cdot H_2S$  zukommt. F.  $81^\circ$  im zugeschmolzenen Capillarrohr; 1. in  $C_2H_5Br$  und  $CHCl_3$ , unl. in  $CS_2$ . Die Krystalle u. die Lsg. verbreiten an der Luft den Geruch nach *Mercaptan*; durch Feuchtigkeit werden sie sehr leicht zers. Metallisches  $Zn$  und  $Al$  entwickeln aus den Lsgg. in  $C_2H_5Br$  Wasserstoff. Bei der Elektrolyse mit Pt-Elektroden wird an der Kathode Wasserstoff entwickelt. Durch Zers. der Verb. mit Eiswasser wird nach der Gleichung:



in fast theoretischer Ausbeute *Äthylmercaptan*,  $C_2H_5SH$ , erhalten. 3. *Aluminiumbromid, Schwefelwasserstoff und Bromäthylen*. Beim Einleiten von  $H_2S$  in eine Lsg. von  $AlBr_3$  in Äthylenbromid scheidet sich ein Öl aus, welches beim Waschen mit  $CS_2$  zur Krystallisation gebracht werden kann. Besser krystallisiert die Verb., wenn man Bromäthylen zu einer Lsg. von  $AlBr_3$  in  $CS_2$  zugibt und dann  $H_2S$  einleitet, wobei  $C_2H_4Br_2$  u.  $CS_2$  in gleichen Gewichtsverhältnissen angewandt werden. Wird die Rk. in der Kälte vorgenommen, so bilden sich gleichfalls zwei Schichten, wobei die untere schnell zu Krystallen erstarrt. Zus. der Verb.  $AlBr_3 \cdot C_2H_4Br_2 \cdot H_2S$  zers. sich bei  $200^\circ$ , ohne zu schmelzen; hellgelbe Krystalle. Beim Zers. mit W. bildet sich ein übelriechendes Öl. 4. *Aluminiumbromid, Schwefelwasserstoff und Bromoform* reagieren miteinander unter B. einer krystallinischen komplexen Verb., deren Zus. höchstwahrscheinlich die folgende ist.  $AlBr_3 \cdot CHBr_3 \cdot H_2S$ . Beim Zers. mit W. resultiert ein blaßgelbes, amorphes Pulver, welches in den üblichen Lösungsmitteln unl. ist, und das Vf. für ein *Kondensationsprod. der Thioameisensäure* hält. An der Luft scheidet diese Verb.  $H_2S$  aus. Den sich bei obigen Rkk. bildenden komplexen Verb. wird nach dem Vorgehen von WERNER die Konstitution, z. B.:  $[Al \cdot C_2H_5Br \cdot H_2S]Br_3$ ,  $[Al \cdot C_2H_5Br \cdot H_2S \cdot Br]Br_2$  oder  $[Al \cdot C_2H_5Br \cdot H_2S \cdot Br_2]Br$  zugeschrieben. Zum Schluß werden die Ansichten des Vfs. über die hier vorkommenden katalytischen Rkk. behandelt; dieselben lassen sich dahin zusammenfassen, daß bei der Verwirklichung einer katalytischen Rk. 1. im gegebenen Medium solche Atome und Molekeln vorhanden sein müssen, welche dem Charakter ihrer Schwingungen und dem Zustand ihrer ungesättigten Elektronen nach zur Komplexbildung fähig sind, und daß 2. in demselben Medium eine andere Art von Molekülen vorkommen muß, welche beim Zusammentreffen mit der Wirkungssphäre des gebildeten komplexen Ions dessen Zers. bewirkt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1162—73. 18/9. Kiew. Polytechn. Inst. Phys. Chem. Lab.)

FISCHER.

A. Schubnikow, *Einfluß des Übersättigungsgrades der Lösung auf die äußere Form der aus diesen Lösungen sich ausscheidenden Alaukrystalle*. Der Zweck der Arbeit ist, zu beweisen, daß, wie bereits von JOHNSEN (Wachstum und Auflösung der Krystalle. Leipzig 1910) ausgesprochen wurde, die Form der Krystalle von der Übersättigung abhängig ist. Die vom Vf. ausgeführten Verss. sind sowohl mit rein

wss. Lsg. bei 23° wie mit Lsgg. in 9,3% ig. HCl bei 20° ausgeführt worden. Die Züchtung der Krystalle bestand darin, daß von den anfänglich kleinen Krystallen die am meisten symmetrischen auf einer Fläche des Krystalls (z. B. derjenigen des Oktaeders) gewachsenen weiter in der übersättigten Lsg. gezüchtet wurden, jedoch nur bis zu einer Größe, daß die Übersättigung sich nicht stark verändern konnte. Auf 2 l der Lsg. kamen drei Krystalle, welche bis zum Gewicht von 2 g wuchsen. Die Konzentration der Lsg. wurde durch Titration mit Ba(OH)<sub>2</sub> unter Zusatz von Seignettesalz und Phenolphthalein ermittelt. Bei den salzsauren Lsg. diente zur Konzentrationsbest. ein empfindliches Areometer. Der Vf. unterscheidet zwei Arten der *Symmetrie der Krystalle*, nämlich die äußere Symmetrie, welche sich in der Gleichheit der Flächen einer und derselben Form offenbart, und die innere Symmetrie, welche in der Gleichheit der Flächenwinkel zum Vorschein kommt. Wird die Übersättigung erniedrigt, so wird die innere Symmetrie erhöht, und die äußere erniedrigt. Aus stark übersättigten Lsgg. werden auffallend regelmäßige, aber nicht homogene (mit Einschlüssen der Mutterlauge) Krystalle erhalten, dagegen aus weniger übersättigten Lsgg. sehr homogene (durchsichtige), aber unsymmetrische Krystalle. Diese Erscheinungen werden auf die Wrkg. der Konzentrationsströme, welche von der Oberfläche der wachsenden Krystalle aufsteigen, zurückgeführt. Die Verss. des Vfs. beweisen die oben angeführte Annahme von JOHNSEN, denn bei der *Krystallisation von Alaun* aus rein wss. Lsg. ergaben sich bei den Übersättigungen 5,1, 4,1, 2,7, 2,0 und 1,2 (Gramme in 100 cem Lsg.) folgende Summen der Flächen der Krystalle: 11, 14, 17, 23, 26. Ein Krystall, bestehend aus der unvollständigen Kombination eines Hexaeders und Oktaeders, geht über in eine volle Kombination von Hexaeder, Oktaeder und Rhombendodekaeder. Hieraus wird folgende Schlußfolgerung gemacht: Wenn die Wachstumsgeschwindigkeit der einzelnen Flächen dem *Gesetz von Nernst*  $V = KC$  ( $V$  Wachstumsgeschwindigkeit,  $C$  Übersättigung und  $K$  eine Konstante) gehorchen würde, und falls  $K$  nach den Ausführungen von ANDREJEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 397; C. 1908. II. 633) für alle Flächen des Krystalls denselben Wert hätte, so müßte, falls die Löslichkeit und somit die Übersättigung der verschiedenen Flächen verschieden ist, die Relation  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{KC_1}{KC_2}$  gegen 1 konvergieren, und die verschiedenen Flächen hätten die Möglichkeit, gleichzeitig aufzutreten. Bei großen Übersättigungen müssen Krystalle mit einem größeren Flächenreichtum auftreten als bei kleinen, was jedoch mit den Messungen von ANDREJEW nicht übereinstimmt. Auf die weiteren Ausführungen und Messungen des Vfs., welche mehr speziell kristallographisches Interesse besitzen, kann nur hingewiesen werden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1913. [6] 817—28. 15/10. [Mai] Moskau. Städtische Univ. von SCHANIAWSKI. Fischer.)

George Shannon Forbes und Edward Payson Bartlett, *Die Zunahme im Oxydationspotential des Dichromations am Platin als Folge der Wirkung gewisser reduzierender Mittel. Eine erprobte Methode für die elektrometrische Titration von Ferrosalzen.* Gewisse reduzierende Mittel wie Ferrosalze, arsenige Säure, Chromosulfat, Stannochlorid, Kaliumferrocyanid erhöhen das Oxydationspotential des Dichromations am Pt um Beträge bis zu  $\frac{2}{10}$  Volt, das Potential wächst weiter bis zum Endpunkt der Rk. und ist am höchsten, wenn die Dichromatkonzentration am geringsten ist. Ein letzter Tropfen des 0,1-n. reduzierenden Mittels rückt das Potential um  $\frac{1}{2}$  Volt herunter. Die Dauer der Wrkg. schwankt je nach dem reduzierenden Mittel von wenigen Sekunden bis viele Stunden. Chloride haben offenbar infolge einer Nebenreaktion keine lange Wrkg. Auf diese Erscheinung ist eine Methode gegründet, um Dichromate und Ferrosalze zu titrieren. Auch wird ein



hierzu geeigneter App. beschrieben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1527—38. Oktober. [14/8.] Cambridge. Mass. HARVARD Univ.) LEIMBACH.

Nils Carli, *Über die Adsorption von kolloidem Eisenhydroxyd. Tierkohle adsorbiert kolloides Eisenhydroxyd, und zwar, soweit untersucht, direkt proportional der Kohlenmenge und unabhängig vom Volumen der Lsg. u. der in der Lsg. vorhandenen Kolloidmenge. Kaolin übt auf kolloides Eisenhydroxyd keine Wrkg. aus.* (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 263—72. 28/10. [18/7.] Stockholm. Biochem. Lab. der Hochschule.) GROSCHUFF.

Fritz Ephraim, *Über die Natur der Nebenvalenzen. V. Der Einfluß des Anions auf die Beständigkeit komplexer Kationen.* (Forts. von S. 402.) Vf. bestimmte durch Tensionsmessungen die Temp., bei denen *Nickelamminsalze* verschiedener SS. ihr  $\text{NH}_3$  verlieren. Im allgemeinen vermögen die Nickelsalze starker SS.  $\text{NH}_3$  fester zu binden als die schwacher. In Übereinstimmung mit den Anschauungen von ABEGG u. BODLÄNDER über die Natur komplexer Verbb. besteht ein annähernder Parallelismus zwischen der Säurestärke u. der Avidität zu  $\text{NH}_3$ . Die Reihenfolge der *Zersetzbarkeit der Nickelhexammine* läuft der Reihenfolge der Dissoziation der Ammoniumsalze annähernd parallel. Je höher die Dissoziations-temp. ist, desto mehr nimmt im allgemeinen die Schwerlöslichkeit in W. zu.

*Nickelhexamminnitrat*,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ , aus wasserfreiem  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  u. gasförmigem  $\text{NH}_3$ . Absol. Dissoziationstemp. bei 760 mm Druck (im folgenden absol. Diss.-Temp.)  $465,5^\circ$ ; Bildungswärme (im folgenden Q) 17,0 Cal. — *Nickelhexamminchlorat*,  $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$  (blaue, glänzende Krystalle), fällt beim Einleiten von  $\text{NH}_3$ -Gas in eine sehr konz.  $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2$ -Lsg., besonders bei Zusatz von A. Bei  $170^\circ$  tritt tiefergehende Zers. ein. Absol. Diss.-Temp.  $478^\circ$  (extrapoliert); Q 17,5 Cal. — *Nickelhexammindithionat*,  $\text{NiS}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{NH}_3$ . Absol. Diss.-Temp.  $459,5^\circ$ ; Q 16,8 Cal. — *Nickelpentamminthiosulfat*,  $\text{NiS}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{NH}_3$ . Aus konz. wss. Lsg. von Nickelthiosulfat erhält man durch Sättigen mit  $\text{NH}_3$ , besonders bei Zusatz von A., die *Verbindung*  $\text{NiS}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (blaue, glänzende Blättchen), welche durch Erhitzen in trockenem  $\text{NH}_3$ -Gas alles W. verliert u. in rotvioletttes Pentammin übergeht. Färbt sich beim Glühen infolge tieferer Zers. schwarz. Absol. Diss.-Temp.  $415,5^\circ$ ; Q 15,0 Cal. — *Nickelhexammin-tetrathionat*,  $\text{NiS}_4\text{O}_6 \cdot 6\text{NH}_3$  (weißliche, ölige Trübung, die sich sehr bald in weißlichviolette Nadelchen verwandeln; zers. sich an feuchter Luft und zerfließt); auf Zusatz von A. zu der mit  $\text{NH}_3$  gesättigten Nickel-tetrathionatlösung; spaltet oberhalb  $130^\circ$  nicht nur  $\text{NH}_3$  ab, sondern wird unter Sulfidbildung schwarz. Absol. Diss.-Temp.  $406,5^\circ$ ; Q 14,7 Cal. — *Nickelpentamminnitrit*,  $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2 \cdot 5\text{NH}_3$  (rotviolett), aus Nickel-tetramminnitrit u.  $\text{NH}_3$ -Gas, geht an der Luft schnell wieder in das kirschrote Tetrammin über. Absol. Diss.-Temp.  $389,5^\circ$ ; Q 13,8 Cal. — *Nickelhexamminrhodanid*,  $\text{Ni}(\text{CNS})_2 \cdot 6\text{NH}_3$ , aus Nickel-tetramminrhodanid u.  $\text{NH}_3$ -Gas. Absol. Diss.-Temp.  $307,5^\circ$ ; Q 10,8 Cal. — *Nickelhexamminhypophosphit*,  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{NH}_3$  (rötlichviolett), aus wasserfreiem Nickelhypophosphit bei langsamer  $\text{NH}_3$ -Zuleitung (bei rascher wird die M. infolge Zers. schwarz); zers. sich bei  $60^\circ$  unter Gasentw. Absol. Diss.-Temp. ca.  $368^\circ$  (extrapoliert); Q 10,8 Cal. — *Nickelhexamminformiat*,  $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 6\text{NH}_3$  (violett), aus Nickel-tetramminformiat u.  $\text{NH}_3$ -Gas. Absol. Diss.-Temp.  $308,5^\circ$ ; Q 10,8 Cal. — *Nickel-tetramminformiat*,  $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3$  (hellblau), aus wasserfreiem Nickelformiat und  $\text{NH}_3$ -Gas. Absol. Diss.-Temp.  $418^\circ$ ; Q 15,1 Cal. — *Nickelacetat und NH<sub>3</sub>*. Nickelacetat läßt sich nicht völlig unzers. Die entwässerte M. nimmt ca. 5 Mol.  $\text{NH}_3$  auf, indem sich wahrscheinlich ein *Tetrammin* bildet, das mechanisch größere Mengen  $\text{NH}_3$  aufnimmt. Absol. Diss.-Temp.  $356,5^\circ$ ; Q 12,7 Cal. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3103—13. 25/10. [18/9.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Wilhelm Biltz und Bruno Fetkenheuer, *Über Ammoniakverbindungen der Nickelhalogenide.* (Vgl. BILTZ, Ztschr. f. physik. Ch. 82. 688; C. 1913. I. 2092.) Die im Gleichgewicht mit Ammoniakgas zwischen den Hexamminen und den wasserfreien Salzen existenzfähigen Nickelhalogenammoniakverbindungen suchen Vff. durch Aufnahme von Konzentrationstemperaturkurven (Isobaren) u. Konzentrationsdruckkurven (Isothermen) zu ermitteln und durch Drucktemperaturkurven (Tensionskurven) zu charakterisieren. — Zur Aufnahme der Isobaren wurde  $\text{NH}_3$  bei Atmosphärendruck über gewogenes Hexammin, das sich in einem Porzellanschiffchen in einem durch einen HERAEUSSchen Widerstandsofen auf bestimmte Temp. erhitzten Verbrennungsrohr befand, geleitet, bis bei der betreffenden Temp. keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Zur Vermeidung des Temperaturgefälles im Ofen wurde der Raum zwischen Verbrennungsrohr und Ofenrohr durch einen Füllkörper aus massivem Kupfer ausgefüllt. Zur Aufnahme der Isothermen wurde die gewogene Probe im Vakuum in einem Dampfbade von Anilin (179°) oder Thymol (230°) bis zur Druckkonstanz erhitzt, gewogen und nach abermaligem Evakuieren wieder bis zur Druckkonstanz erhitzt u. s. f. Die Tensionskurven wurden in der üblichen Weise aufgenommen; als Heizquelle diente ein HERAEUSScher Tiegelofen, dessen Hohlraum ebenfalls mit einem Füllkörper aus Kupfer ausgefüllt war. Die Hexamminproben wurden auf nassem Wege hergestellt und nach dem Waschen mit A. und Äther durch Erhitzen in  $\text{NH}_3$ -Gas innerhalb ihres Beständigkeitsgebietes getrocknet.

1. *Nickelchloridammoniakverbindungen.* Hexammin,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ , (blauviolett) existiert bei 710 mm bis 175°; Diammin,  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , (hellgrün) bis 311°; Monammin,  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ , (hellgelb) bis ca. 373°. Ein Pentammin (EPHRAIM, Ztschr. f. physik. Ch. 81. 513; C. 1913. I. 1159) wurde nicht erhalten. Bei dem Abbau des Monamins zu wasserfreiem Nickelchlorür,  $\text{NiCl}_2$ , (hellbraungelb), erfolgt eine geringe Zers. (B. eines weißen Sublimats, sowie schwarzer Pünktchen von Ni oder Nickelnitrid.) — 2. *Nickelbromidammoniakverbindungen.* (Vgl. BILTZ, l. c.) Ein Monammin wurde nicht gefunden. Wasserfreies Nickelbromür ist braun. — 3. *Nickeliodidammoniakverbindungen.* Die Isobare ließ sich infolge Zers. der Ammine nicht aufnehmen. Hexammin,  $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  (blauviolett), färbt sich in der Nähe der Abbautemp. an der Luft grün, existiert bis 235,5° bei 760 mm; Diammin,  $\text{NiI}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , (h. dunkelbraun, k. hellbraun), bis 333° bei 760 mm. Wasserfreies Nickeljodür ist schwarz. Ein Tetrammin (RAMMELSBURG) wurde nicht erhalten.

Zur Thermochemie der Nickelhalogenammoniakverbindungen. Aus den Tensionsmessungen ziehen Vff. einige thermochemische Folgerungen und kontrollieren sie durch calorimetrische Verss. Die VAN'T HOFFsche Isochore ist zwar für Versuchsfehler viel empfindlicher, im Prinzip aber der NERNSTschen Nahrungsformel überlegen. Die nach der Formel von NERNST berechneten  $Q$ -Werte sind um 2–3 cal.

	Lösungswärme bei 15°		Dissoziationswärme $Q$			Wärmetönung $U$		
	in $\text{NH}_3$ (D. <sup>15</sup> 0,987)	in HCl (0,178%)	gefunden		berechn. nach NERNST	gefunden		berechnet nach VAN'THOFF
			in $\text{NH}_3$	in HCl		in $\text{NH}_3$	in HCl	
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	–9,8 Cal.	44,3 Cal.	14,3	14,5	16,5	13,7	13,9	14,2
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	13,9 „	19,5 „	18,8	19,0	21,6	18,2	18,4	—
$\text{NiCl}_2 \cdot \text{NH}_3$	24,3 „	17,8 „	—	21,6	24,4	—	21,0	—
$\text{NiCl}_2$	—	18,7 „	—	—	—	—	—	—

zu hoch, während der nach VAN'T HOFF berechnete  $U$ -Wert gut mit dem gefundenen übereinstimmt. Die Übereinstimmung der Versuchsdaten mit dem NERNST-

schen Theorem wird besser, wenn man die DE FORCRAND-NERNSTsche Regel zugrunde legt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **83**. 163—76. 2/10. [28/7.] Clausthal i. H. Lab. d. Bergakademie.) GROSCHUFF.

Wilhelm Biltz, *Über den thermischen Abbau der Kobaltiake*. (Vgl. BILTZ und FETKENHEUER, vorsteh. Ref.) *Chloropentamminkobaltchlorid* (Purpurekobaltchlorid) kann durch thermischen Abbau von *Hexamminkobaltchlorid* (oder *Luteokobaltchlorid*; bis 215° bei 710 mm NH<sub>3</sub>-Druck stabil; läßt sich aus Kobaltchlorid nach der von JACOBSEN für das Nitrat verwendeten Methode der Oxydation mit ammoniakal. Silberlsg. herstellen; vgl. H. u. W. BILTZ, Übungsbeispiele aus der anorganischen Chemie, 2. Auflage [1913] S. 166) dargestellt werden. Bei der systematischen Verfolgung des Abbaues traten noch andere Stufen auf; auch beim *Hexamminkobaltbromid*, *Hexamminkobaltphosphat* und *-sulfat* zeigte sich ähnliches. Sämtliche Abspaltungsrk. verlaufen sehr langsam, schlecht reproduzierbar u. nicht vollständig umkehrbar. Alle Ausgangs- u. Zwischenprodd. erwiesen sich teils bei dynamischen Durchströmungs- teils bei statisch-manometrischen Verss. als instabil. Gebiete stabiler Existenz konnten für sie überhaupt nicht aufgefunden werden. Bei sehr langer Versuchsdauer konnte in allen geprüften Fällen auch bei den verhältnmäßig niedrigen Temp. des beginnenden Abbaues eine Reduktion zu Kobaltosalz erreicht werden, die entweder, wie beim Phosphat vollkommen war oder zu Gemischen von Pentamminalz, Kobaltosalz und Ammoniumchlorid oder schließlich zu Verb. dieser Komponenten führte. Die Kobaltiake gehören nach Vf. zu den thermisch instabilen Stoffen ähnlich den organischen Stoffen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **83**. 177—92. 2/10. [28/7.] Clausthal i. H. Chem. Lab. d. Bergakademie.) GROSCHUFF.

J. N. Pearce und T. E. Moore, *Gleichgewicht im System: Kobaltchlorid und Pyridin*. Vf. haben das System Kobaltchlorid-Pyridin vom Standpunkte der Phasenregel aus bei Temp. zwischen -50,3 u. +100° geprüft. Aus der in Figur 45 wiedergegebenen Kurve sind die ermittelten Gleichgewichtsverhältnisse zu ersehen. Bei -50,3 bis +15° ist die Verbindung  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  als feste Phase beständig, zwischen 15 und 70° die Verbindung  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , zwischen 70 und 90° die Verbindung  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , während bei Temp. zwischen 90° und dem Kp. der gesättigten Lsg.  $\text{CoCl}_2$  die beständige feste Phase darstellt. Die Verb.  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  sind schon von REITZENSTEIN (LIEBIGS Ann. **282**. 267; C. **95**. I. 87) dargestellt worden.  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  schm. bei 195—200°. Die FF. der beiden anderen Verb. konnten nicht bestimmt werden, weil diese Verb. beim Erhitzen unter Atmosphärendruck zu schnell Pyridin abgeben.

Bei der Bestimmung des Kobalts nach den bekannten Methoden wirkt die Gegenwart von Pyridin störend. Dies ist nicht der Fall, wenn das Kobalt in der folgenden Weise titrimetrisch bestimmt wird. Die gewogene Probe der Lsg. wird im Wägegöläschen im Luftbade auf ca. 120° erhitzt, bis der Geruch nach Pyridin verschwunden ist. Dann wird die Probe in ein Becherglas übertragen, in 50%ig. A. gel. und durch überschüssige Oxalsäure Co als Oxalat gefällt. Nach ca. 30 Min. langem Stehen bei

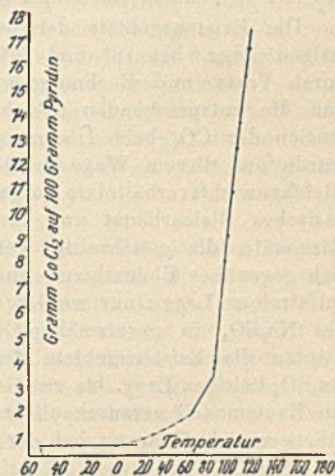


Fig. 45.

Zimmertemp. ist im Filtrat Co durch Ammoniumsulfid nicht mehr nachweisbar. Das Oxalat wird abfiltriert und mit 50%ig. A. gewaschen, bis im Filtrat Oxalsäure durch Kalkwasser nicht mehr nachweisbar ist. Dann wird das Filter mit dem Nd. bei 100° getrocknet, bis der Alkohol vollkommen verdunstet ist, und das Oxalat durch verd.  $H_2SO_4$  (1 : 3) aus dem Filter herausgelöst. Nach gutem Auswaschen des Filters wird die Lsg. von Kobaltsulfat und Oxalsäure auf ca. 300 ccm verd., fast zum Sieden erhitzt und direkt mit n. Kaliumpermanganat titriert. Wenn die Lsg. genügend verd. ist, ist es trotz der Rosafärbung der Kobaltlg. nicht schwierig, den Endpunkt zu bestimmen. (Amer. Chem. Journ. 50. 218—31. Okt. [Juli.] The State Univ. of Iowa. Phys.-Chem. Lab.)

ALEXANDER.

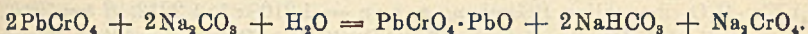
Friedrich Auerbach und Hans Pick, *Das Verhalten von Bleicarbonat, basischem Bleicarbonat und Bleisulfat in wässrigen Lösungen kohlenaurer Alkalien.* Zur Klärung der Frage nach dem Schicksal von Bleifarben im menschlichen Darm wurde von den Vff. zunächst das Verhalten der bezeichneten Bleiverbb. gegenüber den Lsgg. kohlenaurer Alkalien untersucht. Bleicarbonat wird durch Lsgg. von Kaliumcarbonat in basisches Bleicarbonat, dieses durch Lsgg. von Kaliumhydrocarbonat in neutrales Bleicarbonat übergeführt. Diese beiden entgegengesetzten Rkk. führen zu einem Gleichgewicht, bei dem beide Bleicarbonate nebeneinander beständig sind. Das Mischungsverhältnis von Kaliumcarbonat und Kaliumhydrocarbonat in der Gleichgewichtslsg. verschiebt sich mit steigender Gesamtalkalkonzentration nach höherem Carbonatgehalt, mit steigender Temp. nach höherem Hydrocarbonatgehalt. Gegenüber Natriumcarbonat und Natriumhydrocarbonat verhalten sich die beiden Bleicarbonate ebenso, solange die gesamte Na-Konzentration 0,07-n. nicht übersteigt. Bei höherem Na-Gehalt bildet sich dagegen unter bestimmten Bedingungen basisches Natriumbleicarbonat von der Zus.  $NaPb_2(CO_3)_2OH$ , das mit steigendem Na-Gehalt immer beständiger wird.

Die Existenzgebiete der beiden Bleicarbonate und des Doppelsalzes in derartigen Lsgg. bei 18° und 37° wurden bis zur Gesamt-Na-Konzentration 0,25-n. durch Verss. und Rechnung ermittelt, durch graphische Darst. veranschaulicht und die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten berechnet. Die Dissoziations-tension der  $CO_2$  beim Übergang von Bleicarbonaten zu basischen Bleicarbonaten wurde auf diesem Wege bei 18° zu etwa 0,1 mm Hg gefunden. Auf Grund der Gleichgewichtsverhältnisse ergaben sich einfache Darstellungsverf. für reines basisches Bleicarbonat und für basisches Natriumbleicarbonat. Lsgg. der Na-Carbonate, die gleichzeitig wechselnde Mengen von  $Na_2SO_4$  enthalten, verhalten sich gegenüber Bleicarbonat und basisches Bleicarbonat qualitativ ebenso wie die sulfatreinen Lsgg.: nur werden die Gleichgewichtskonzentrationen durch die Ggw. des  $Na_2SO_4$  in gesetzmäßiger Weise verändert. Durch Verss. und Rechnung wurden die Existenzgebiete der beiden Bleicarbonate und des Doppelsalzes in  $Na_2SO_4$ -haltigen Lsgg. bis zur Gesamt-Na-Konzentration 0,25-n. ermittelt und durch ein Raummodell veranschaulicht. Die Erkenntnis dieser Gleichgewichtsverhältnisse führte zur Aufklärung bei der Umsetzung von Bleisulfat mit Lsgg. kohlenaurer Alkalien.

Bleisulfat und Natriumhydrocarbonatlg. geben Bleicarbonat, Natriumsulfatlg. und freie  $CO_2$ . Diese Rk. ist umkehrbar, so daß sie durch  $CO_2$  von hinreichendem Druck in Natriumsulfatlgg. suspendiertes Bleicarbonat übergeführt werden kann. Die entsprechenden Gleichgewichte wurden durch Verss. und Rechnung zahlenmäßig ermittelt. Unter Benutzung der sämtlichen Gleichgewichtskonstanten wurden die Löslichkeitsprodd. des Bleicarbonats, des basischen Bleicarbonats und des basischen Natriumbleicarbonats berechnet. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 45. 113—65.)

Oktober. Berlin. Kaiserl. Gesundheitsamt; Ztschr. f. Elektrochem. 19. 827—30. 1/11. [5/8.\*] Vortr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellschaft Breslau.) PROSKAUER.

**Friedrich Auerbach und Hans Pick**, *Das Verhalten von Bleichromat und basischem Bleichromat in wässrigen Lösungen kohlenaurer Alkalien*. Es wurde das Verhalten von Bleichromat und basischem Bleichromat, sowie von Bleicarbonat gegenüber verd. Lsgg. von Natriumcarbonat, Natriumhydrocarbonat, Natriumchromat und deren Gemischen untersucht. Bleichromat wird durch verd. Sodalsg. in rotes basisches Bleichromat übergeführt; die Rk. macht bei einem Gleichgewicht Halt, das sich mit steigender Verdünnung und steigender Temp. zugunsten der rechten Seite der Gleichung verschiebt:



Umgekehrt gibt rotes basisches Bleichromat mit Lsgg. von Natriumhydrocarbonat und Natriumchromat neutrales Bleichromat, doch werden dabei nicht vollkommen dieselben Gleichgewichtszustände erreicht wie bei der ersteren Rk. Die Umsetzung von Bleichromat und Sodalsg. zu Bleicarbonat tritt nur in Ggw. erheblicher Mengen von Hydrocarbonat in der Lsg. ein, da anderenfalls nach der erstgenannten Rk. basisches Bleichromat gebildet wird; sie führt zu einem auch durch die umgekehrte Rk. erreichbaren Gleichgewichtszustand. Das Existenzgebiet der beiden Bleichromate und des Bleicarbonats in Lsgg. der genannten Natriumsalze wurde für 18° und die Gesamtnatriumkonzentrationen 0,1-n. und 0,05-n. durch Vers. festgelegt, durch graphische Darst. veranschaulicht und die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten berechnet. Aus diesem und den ermittelten Gleichgewichtskonstanten wurden die Existenzgebiete der Bleichromate und Bleicarbonate auch für Lösungsgemische vom Gesamtnatriumgehalt 0,2-n. berechnet und graphisch dargestellt. Mit Natriumhydrocarbonatlg. reagiert Bleichromat ähnlich wie Bleisulfat gemäß:  $\text{PbCrO}_4 + 2\text{NaHCO}_3 + \text{PbCO}_3 = \text{PbCO}_3 + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Die Rk. ist umkehrbar, sie macht unter sonst gleichen Bedingungen bei viel niedrigeren  $\text{CO}_2$ -Drucken Halt als die entsprechende Umsetzung des Bleisulfats. Ihre Gleichgewichtskonstante bei 18° wurde rechnerisch ermittelt und durch Näherungsverss. hinreichend bestätigt. Unter Benutzung der gefundenen Gleichgewichtskonstanten wurden die Löslichkeitsprodd. des neutralen und des basischen Bleichromats berechnet. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 45. 166—90. Oktober. [Juni.] Berlin. Chem. Lab. des Kaiserl. Gesundheitsamtes.) PROSKAUER.

**Friedrich Auerbach und Hans Pick**, *Die Bleiabgabe schwerlöslicher Bleisalze an Natriumhydrocarbonat enthaltenden Lösungen*. Bleicarbonat, Bleichromat und basisches Bleichromat geben beim Schütteln mit verdünnten Lsgg. von Natriumdicarbonat, auch in Ggw. von NaCl und freier Kohlensäure, bei 37° nur 0,3 bis höchstens 4,6 mg Blei an 1 l der Lsg. ab. Danach ist im menschlichen Organismus die Aufnahme gesundheitlich bedenklicher Bleimengen durch die Wrkg. von Pankreassaft und Darmsaft auf die genannten Bleiverbb. nicht zu befürchten. Die maß-analyt. Best. kleiner Bleimengen nach Fällung als Bleichromat läßt sich auch bei hohem Salzgehalt der Lsg. anwenden, wenn man das Blei zuvor als Bleisulfid abtrennt. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 45. 191—96. Okt. [Juni.] Berlin. Chem. Lab. d. Kais. Gesundheitsamtes.) PROSKAUER.

**A. Duffour**, *Beitrag zur Kenntnis der komplexen Oxalsäurederivate des Iridiums*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. de France s. C. 1909. II. 1630; 1910. II. 548; 1911. II. 127. 193; 1912. II. 1264.) (Vgl. auch VÉZES und DUFFOUR, Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 869; 7. 507; C. 1909. II.

1629; 1910. II. 548.) Nachzutragen ist folgendes. *Trikaliumiridotetrachloroxalat*,  $[\text{Ir}(\text{Cl}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{K}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , orthorhombische Prismen,  $a:b:c = 0,6251:1:0,5362$ , wird erst gegen  $170^\circ$  wasserfrei, ll. in W., unl. in A. und  $\ddot{\text{A}}$ ., beständig gegen Oxalsäure, wird durch Dikaliumoxalat in Iridodichlordioxyalat verwandelt. — *Tri-thalloiridotetrachloroxalat*,  $[\text{Ir}(\text{Cl}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Tl}_3$ , aus dem K-Salz und Thallonitrat, mikrokristallinisches, kastanienbraunes, schwach doppelbrechendes Pulver. — *Triargentiiridotetrachloroxalat*,  $[\text{Ir}(\text{Cl}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)]\text{Ag}_3$ , hellbraunes, amorphes Pulver, welches bei langer Berührung mit reinem W. langsam kristallinisch wird, licht- und luftbeständig, unl. in W., A. und  $\ddot{\text{A}}$ ., ll. in  $\text{NH}_3$ .

*Trirubidiumiridodichlordioxyalat*,  $[\text{Ir}(\text{Cl}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Rb}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , monokline Krystalle,  $a:b:c = 1,2018:1:1,2073$ ,  $\beta = 79^\circ 7'$ . — *Tricaesiumiridodichlordioxyalat*,  $[\text{Ir}(\text{Cl}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Cs}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , monokline Blättchen,  $a:b:c = 1,2108:1:1,2212$ ,  $\beta = 79^\circ 0'$ . — *Triammoniumiridodichlordioxyalat*,  $[\text{Ir}(\text{Cl}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2](\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , monokline Krystalle,  $a:b:c = 1,1897:1:1,1724$ ,  $\beta = 78^\circ 19'$ . — *Triargentiiridodichlordioxyalat*,  $[\text{Ir}(\text{Cl}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Ag}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , monokline Krystalle,  $a:b:c = 1,5428:1:0,7812$ ,  $\beta = 65^\circ 54'$ .

Die *Iridooxalsäure*,  $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{H}_3 + n\text{H}_2\text{O}$ , bildet eine gelbe, amorphe, in W. ll., in A. und  $\ddot{\text{A}}$ . fast unl. M., in der rechtwinklige Blättchen und Prismen eingebettet sind. — Versetzt man eine möglichst konz. Lsg. des neutralen K-Salzes,  $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}_3$ , mit konz. HCl, so erhält man lange, gelbe, doppelbrechende, in W. zl., in HCl-haltigem W. schwerer l. Nadeln des Monokaliumsalzes,  $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{KH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , in dem möglicherweise ein Doppelsalz von der Zus.  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{KH} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  vorliegt. Das Salz zerfällt nämlich beim Kochen der wss. Lsg. in Oxalsäure und  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{KH}$ , bei der Behandlung mit einem Mol. KOH in  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{KH}$  und Monokaliumoxalat; auf Zusatz von  $\text{BaCl}_2$  bildet es das Salz  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{BaH}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , auf Zusatz von  $\text{AgNO}_3$  Silberoxalat.

*Monobariumiridoaquohydroxydioxyalat*,  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Ba} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , erhalten auf Zusatz eines l. Ba-Salzes zu dem roten Dikaliumsalz,  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , oder durch Neutralisieren der Iridoaquohydroxydioxyalsäure oder des sauren K-Salzes derselben mit  $\text{BaCO}_3$ , oder durch Neutralisieren des sauren Ba-Salzes dieser S. mit KOH, goldgelbe, monokline Prismen, zl. in W., unl. in A. und  $\ddot{\text{A}}$ . — *Monokaliumiridoaquohydroxydioxyalat*,  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{KH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , monokline Krystalle,  $a:b:c = 1,2543:1:1,4159$ ,  $\beta = 70^\circ 32'$ . — *Saures Bariumiridoaquohydroxydioxyalat*,  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{BaH}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , erhalten auf Zusatz eines l. Ba-Salzes zur Lsg. des korrespondierenden Monokaliumsalzes, oder des isomeren, grünen Monokaliumsalzes,  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}$ , oder der Iridoaquohydroxydioxyalsäure, oder des Monokaliumiridotrioxalats,  $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{KH}_2$ , goldgelbe Rhombendodekaeder, die sich am Licht bräunen, wl. in k. W., unl. in A. und  $\ddot{\text{A}}$ . — *Iridoaquohydroxydioxyalsäure*,  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{H}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , monokline Krystalle,  $a:b:c = 0,5031:1:1,2388$ ,  $\beta = 76^\circ 5'$ .

Von der Gruppe der *Iridodihydroxydioxyalate* konnte nur das Ag-Salz dargestellt werden. Die korrespondierende S. und deren K-Salz scheinen nicht zu existieren. *Triargentiiridodihydroxydioxyalat*,  $[\text{Ir}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Ag}_3$ , aus dem Dikaliumiridoaquohydroxydioxyalat und  $\text{AgNO}_3$  in k. wss. Lsg., bräunlichrotes, mikrokristallinisches Pulver, fast unl. in W., setzt sich mit KCl zum roten Dikaliumiridoaquohydroxydioxyalat, dem Ausgangsmaterial, mit HCl zur Iridoaquohydroxydioxyalsäure um. (Ann. Chim. et Phys. [8] 30. 169—240. Oktober. 433—84. Nov.) DÜSTERBEHN.

S. Shemtschuhny, *Die Arsenverbindungen des Cadmiums*. Diese Verbb. sind noch nicht der Gegenstand einer systematischen Unters. gewesen, die diesbezüglichen Arbeiten tragen einen präparativen Charakter, und die Zus. der erhaltenen Verbb. variiert mit der Arbeitsmethode. Als Methode zur *Darstellung der Arsen-Cadmiumverbb.* wendet der Vf. das unmittelbare Zusammenschmelzen der Kompo-

menten, unter einer Schicht von  $\text{LiCl} + \text{KCl}$  (40,5 Mol  $\text{KCl}$ , F.  $352^\circ$ ), wobei ein Abbrennen des Arsens fast nicht stattfindet, an. In einem Falle wurden 77,7 g  $\text{Cd}$  mit 120 g  $\text{As}$  zusammengeschmolzen, wobei 195,8 g der Legierung erhalten wurden. Die erhaltenen *Arsenide* sind bezüglich hoher Temp. ziemlich beständig, und sogar das Arsenid  $\text{CdAs}_2$  (F.  $621^\circ$ ) kann unter einer Schicht von  $\text{LiCl} + \text{KCl}$  umgeschmolzen werden. Noch beständiger ist  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  (F.  $721^\circ$ ). Zur Aufnahme der Schmelzkurven wurden die Legierungen in doppelten Graphittiegeln von MORGAN geschmolzen. Die Messung der Temp. geschah mit einem selbstregistrierenden Pyrometer nach N. KURNAKOW. Die Empfindlichkeit des Apparates wurde so gewählt, daß 1 mm der Skala 2,3–2,85° entsprechen. Die erhaltenen Resultate sind graphisch aufgetragen worden (Atomprozente  $\text{Cd}$  als Abszissen, Temperaturen als Ordinaten).

$\text{As}$  ist nur sehr wenig in geschmolzenem  $\text{Cd}$  löslich. Die Erniedrigung des F. des  $\text{Cd}$  durch  $\text{As}$  ließ sich nicht nachweisen, da aber der erste Haltepunkt bei  $319^\circ$  liegt, d. h. um  $1,5^\circ$  niedriger als der F. des reinen  $\text{Cd}$ , so kann man auf die Existenz des eutektischen Punktes im Konzentrationsgebiet 0–1,24 At.-%  $\text{As}$  schließen. Auf Grund der Messungen der Atomdepression des  $\text{Cd}$  von HEYCOCK u. NEVILLE (Journ. Chem. Soc. London 61. 899; C. 92. II. 1063) liegt der eutektische Punkt bei 0,3 At.-%  $\text{As}$ . Beginnend mit diesem Eutektikum steigt die Schmelztemperaturkurve steil nach oben. Die Abkühlungskurven der Legierungen mit weniger als 18,27 At.-%  $\text{As}$  weisen zwei Haltepunkte auf; die erste von ihnen liegt bei veränderlichen Temp. je nach der Zus. u. entspricht der Ausscheidung der Krystalle des Diarsenides  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , die zweite bei konstanter Temp.  $319^\circ$  entspricht der Krystallisation des Eutektikums. Von 18,27 At.-%  $\text{As}$  an ist noch ein weiterer Haltepunkt zu verzeichnen entsprechend der Temp.  $578^\circ$  und der B. einer polymorphen Modifikation des  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . Bei 40 At.-%  $\text{As}$  und  $721^\circ$  erreicht die Kurve ein Maximum im distektischen Punkt entsprechend der Zus.  $\text{Cd}_2\text{As}_3$ . Den eutektischen Haltepunkt der Abkühlungskurven kann man bis zu 39,38 At.-%  $\text{As}$  beobachten. Bei der Unters. der Mikrostruktur der Legierungen dieses Astes der Kurve sieht man die Krystalle des  $\text{Cd}_2\text{As}_3$  in der eutektischen Masse bestehend aus fast reinem  $\text{Cd}$ . Die Krystalle haben sehr viel Einschlüsse. In den Legierungen, welche der Zus. 40 At.-%  $\text{As}$  sehr nahe kommen, ist die Menge der eutektischen Masse sehr gering. Eine geringe Erhöhung des  $\text{As}$ -Gehaltes (40,25 At.-%  $\text{As}$ ) bedingt das Auftreten eines neuen Eutektikums. Die Masse derselben wird durch  $\text{HNO}_3$  schwieriger geätzt als das Arsenid u. kann als helle Umhüllung der dunklen  $\text{Cd}_2\text{As}_3$ -Krystalle wahrgenommen werden. Beginnend mit dem distektischen Punkt (40 At.-%  $\text{As}$ ) sinkt die Kurve bis zu einem Gehalt von 62,5 At.-%  $\text{As}$ . In diesem Gebiet bestehen drei Haltepunkte. Der erste entspricht der Ausscheidung der ersten Krystalle von  $\text{Cd}_2\text{As}_3$ , der zweite wird durch den Übergang dieser Verb. in die zweite Modifikation des  $\text{Cd}_2\text{As}_3$  bedingt, der dritte Haltepunkt entspricht dem Eutektikum, wobei die größte Länge desselben bei 62,5 At.-%  $\text{As}$  liegt. Durch Mikrophotographien wird auch dieser Teil der Kurve erläutert. Im festen Zustande bei Temp. unter dem F. bilden sich keine Verb. Nach Überschreitung des eutektischen Punktes 55,5 At.-%  $\text{As}$  und  $610^\circ$  tritt ein zweiter distektischer Punkt auf entsprechend der Ausscheidung des *Monocadmiumarsenides*,  $\text{CdAs}_2$ , ( $621^\circ$ ). Auch hier sind die Mikrophotographien der Dünnschliffe der erhaltenen Legierungen angegeben. Des weiteren bestimmt Vf. die DD. derjenigen Legierungen, von welchen auch die Mikrophotographien angefertigt waren. Da die optische Unters. ergab, daß in den Legierungen mit 0–30 At.-%  $\text{As}$  bei der Abkühlung die leichteren Krystalle von  $\text{Cd}_2\text{As}_3$  nach oben schwimmen, so wurden dieselben vor der Best. auf ev. vorhandene Höhlungen untersucht. Die Impfung der erhaltenen Legierungen übt einen bemerkbaren Einfluß auf die D., denn die

geimpften Legierungen zeigen eine um 0,02—0,06 geringere D. als nichtgeimpfte, was auf die B. des leichteren  $CdAs_2$ , zurückgeführt wird. Die Kurve der  $DD$  ( $DD$  als Ordinaten, At.-% As als Abszissen) weist einen deutlichen Knickpunkt bei 40 At.-% As auf, bei der Zus. 66,6 At.-% As treten gleichfalls wahrnehmbare Knickpunkte auf. Die  $DD$ . von  $Cd_3As_2$  und  $CdAs_2$  betragen 6,25 und 5,86. Was die Härte der erhaltenen Legierungen anbetrifft, so erweist sich am härtesten  $CdAs_2$ , sie ist gleich  $3\frac{1}{2}$ —4 nach der Skala von MOOS, und somit ist die Verb. härter als die härteste Komponente As. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1137 bis 1155. 20/9. [Januar.] St.-Petersburg. Polytechn. Inst. Chem. Lab.) FISCHER.

## Organische Chemie.

W. Krestinski und K. Kriworotko, *Über das Diisobutenyl aus Tribromisobutan*. Ein Diisobutenyl,  $C_4H_8$ , =  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C < \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ , entsteht aus 145 g Tribromisobutan [ $CH_2Br \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$ ] u. 20 g Mg in äth. Lsg. unter Kühlung; Kp. 113—114°;  $D_{20}^{20}$  0,7512,  $n_D^{20}$  = 1,4309. — Verbindung  $C_8H_{16}Br_2$  =  $(CH_3)_2CBr \cdot (CH_2)_2CBr(CH_3)_2$ , aus Diisobutenyl mit HBr bei Zimmertemp.; Krystalle aus PAE., F. 68°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 946—49. 20/8. [März.] Petersburg. Chem. Lab. d. Forstinstituts) FRÖHLICH.

Ch. Moureu, P. Th. Muller und J. Varin, *Magnetische Refraktion und Rotation der Acetylenverbindungen*. (Vgl. MOUREU, Ann. Chim. et Phys. [8] 7. 536; C. 1906. I. 1407.) Es wurde im Anschluß an die Arbeiten von MOUREU über die Refraktion und Dispersion der Acetylenverb. die magnetische Refraktion und Rotation dieser Verb. bestimmt, um so die Rückwirkung der Vereinigung der dreifachen Bindung und der negativen, bezw. ungesättigten Radikale auf die magnetische Rotation studieren zu können. Aus den experimentellen Daten, welche an folgenden Verb. bestimmt wurden: Önanthyliden, Capryliden, Acetylendiacetal, Hexylpropionsäure, Phenylpropionsäure, Amylpropionsäureäthylester, Hexylpropionsäureäthylester, Hexylpropionsäurepropylester, Phenylpropionsäuremethylester, Phenylpropionsäureäthylester, Acetyldi-carbonsäureester, Acetylphenylacetylen, Propionylphenylacetylen, Butyrylphenylacetylen, Isovalerylphenylacetylen, Caproylphenylacetylen, Benzoylphenylacetylen, Amylpropionsäureamid, Phenylpropionsäureamid, lassen sich folgende Schlüsse ziehen. In Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen von MOUREU (l. c.) ruft die Nachbarschaft der dreifachen Bindung mit einer negativen oder ungesättigten Gruppe in der aliphatischen Reihe eine mehr oder minder erhebliche Erhöhung der Refraktion hervor, die in der aromatischen Reihe durch die direkte Nachbarschaft der dreifachen Bindung und der Phenylgruppe noch bedeutend verstärkt wird. Die Rotation wird qualitativ in der gleichen Richtung beeinflusst wie die Refraktion, ausgenommen beim Acetylendiacetal, welches eine Erniedrigung der Rotation zeigt. Indessen ist die magnetische Rotation dem wechselseitigen Einfluß der ungesättigten Radikale und der dreifachen Bindung gegenüber weit empfindlicher als die Refraktion. Diese Empfindlichkeit tritt besonders in der aromatischen Reihe hervor. — Die magnetische Rotation hängt in hohem Maße von der Konstitution des Moleküls ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 679—82. [27/10.\*]; 892. [10/11.\*]) DÜSTERBEHN.

F. E. C. Scheffer, *Das System Äther-Wasser*. Zur Stütze theoretischer Unterss. von VAN DER WAALS über die Gestalt der kritischen Linie in binären Systemen, bei welchen beim Dreiphasengleichgewicht die Konzentration der Dampfphase



zwischen den der koexistierenden Fl. liegt, teilt Vf. *Dampfdruckbestimmungen im System Äther-Wasser* zur Best. der kritischen Linie zwischen dem kritischen Punkt des Ä. und dem kritischen Endpunkt mit. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 84. 728—33. 7/10. [18/8.] Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

A. Faworski, *Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Alkoholen und Mineralsäuren. Oxoniumverbindungen der Alkohole mit Halogenwasserstoffen.* Anschließend an frühere Beobachtungen, gemeinsam mit W. Mokiewski (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 30. 904; C. 99. I. 592), hat Vf. recht stabile Verb. vom Diisopropylcarbinol, Äthyltertiärbutylcarbinol und Isopropyltertiärbutylcarbinol mit Halogenwasserstoffsäuren von der allgemeinen Zus.:  $(ROH)_2HX$  erhalten ( $X = Cl, Br, J$ ); bei niedrigeren Temp. wurden teilweise Verb. von der Zus.:  $ROH \cdot HX$  erhalten.

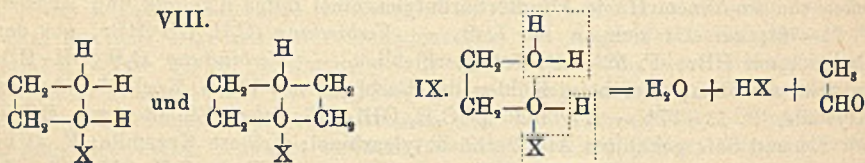
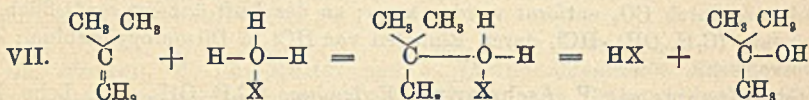
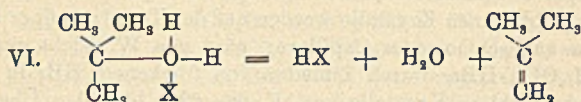
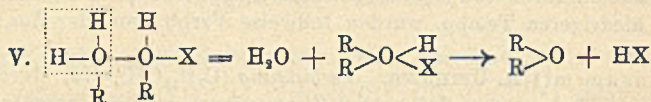
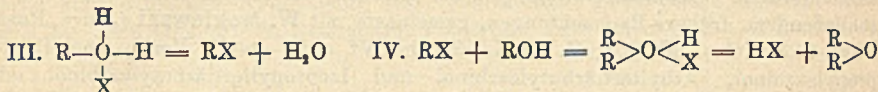
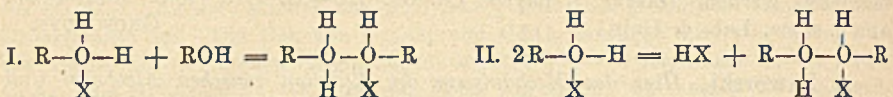
Gemeinsam mit A. Umnowa. *Verbindung*  $(C_7H_{15}OH)_2 \cdot HJ$ , durch Einleiten von gasförmiger Jodwasserstoffsäure bei Zimmertemp. in Diisopropylcarbinol; die ausfallenden, gelbbraunen Krystalle werden auf der Tonplatte über KOH getrocknet; F. 77—78° in zugeschnmolzener Capillare; wird von W. leicht gespalten. — *Verbindung*  $(C_7H_{15}OH)_2 \cdot HBr$ , durch Einleiten von trockenem HBr in gekühltes Diisopropylcarbinol; farblose Krystalle vom F. 68—69°; hält den Überschuß von HBr zurück, der durch  $CO_2$  entfernt werden kann; an der Luft äußerst zerfließlich. — *Verbindung*  $(C_7H_{15}OH)_2 \cdot HCl$ , durch Einleiten von HCl in Diisopropylcarbinol; sehr hygroskopisch.

Gemeinsam mit P. Aschmarin. *Verbindung*  $(C_7H_{15}OH)_2 \cdot HJ$ , beim Einleiten von trockenem HJ in Äthyltertiärbutylcarbinol unter Kühlung und Mischen; F. 74—76°; zersetzt sich an der Luft. — *Verbindung*  $(C_7H_{15}OH)_2 \cdot HBr$ , aus dem Carbinol mit HBr; F. 52—54°; sehr zerfließlich. — *Verbindung*  $C_7H_{15}OH \cdot HBr$ , entsteht wie oben, aber beim Kühlen des Carbinols mit Eis u. Kochsalz; farblose Krystalle, F. 13—17°. — *Verbindung*  $(C_7H_{15}OH) \cdot HCl$ , durch Einleiten von HCl in mit Eis und Salz gekühltes Äthyltertiärbutylcarbinol; farblose Krystalle; F. 23 bis 25°. — *Verbindung*  $(C_7H_{15}OH)_2 \cdot HCl$ , entsteht aus der Verb.  $C_7H_{15}OH \cdot HCl$  beim Durchleiten von  $CO_2$  unter Eiskühlung; wird fest bei Kühlung mit fester  $CO_2$  und Äther.

Gemeinsam mit E. Fritzmann. *Verbindung*  $(C_8H_{17}OH)_2 \cdot HJ$ , aus Isopropyltertiärbutylcarbinol mit HJ unter Eiskühlung; F. 78—80°; zersetzt sich sehr leicht. — *Verbindung*  $(C_8H_{17}OH)_2 \cdot HBr$ , aus dem Carbinol mit HBr unter Eiskühlung; farblose, krystallinische M.; F. 77—78°; sehr zersetzlich.

Aus den beobachteten Resultaten zieht Vf. den Schluß, daß das erste Einwirkungsprod. von S. auf das Carbinol vom Typus:  $ROH \cdot HX$  ist, welches sich dann weiter mit 1 Mol. Carbinol verbindet (I.), oder die entstandene Oxoniumverb. zerfällt (II.). Für zweiwertige Alkohole, für die Vf. früher Additionsverb. beschrieben hat, ergeben sich ähnliche Formeln. Vf. verallgemeinert diese Beobachtung: Es könne diese Rk. zwischen Alkoholen u. SS. öfters vorkommen u. zur Erklärung vieler Erscheinungen herangezogen werden, wobei natürlich, je nach dem Charakter des Alkohols, je nach den Konzentrationsbedingungen der S. und Temp., Verschiedenheiten auftreten können. Die Entstehung von Halogenverb. wäre dann folgende (III.), bei Überschuß von S. u. entsprechender Temp. Die Entstehung von Äthern läßt sich nach IV. oder V. deuten. Sekundäre Alkohole zerfallen leicht in Äthylenkohlenwasserstoffe und W., wie z. B. nach VI. Auch Hydratationserscheinungen, wie sie von BUTLEROW z. B. (LIEBIGS Ann. 189. 75) beobachtet wurden, lassen sich als eine umkehrbare Rk. deuten (VII.), wobei Oxoniumverb. des Wassers mit S. angenommen werden. Eine Hydratation von  $\alpha$ -Oxyden (vgl. PRILESHAJEW,

Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1410; C. 1911. I. 1279) in Ggw. von Spuren einer S. läßt sich analog erklären. Für Oxoniumverbb. von Glykolen nimmt Vf. z. B. folgende Formeln in Anspruch (VIII.). Die Entstehung von Aldehyden und



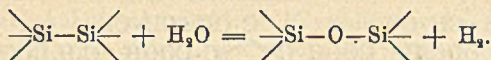
Ketonen ließe sich nach IX. auffassen, wie das Vf. an mehreren anderen Beispielen noch erläutert (Pinakon und Pinakolin). (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 490 bis 495. 17/9. Petersburg. Chem. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

Jean Nivière, Über eine neue Darstellung des Epichlorhydrins. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 969—71. 20/10.—5/11. — C. 1913. II. 345.) DÜSTERBEHN.

A. Reyhler, Beiträge zur Kenntnis der Seifen. (Kolloid-Zeitschrift 13. 252 bis 254. November. [16/8.] Delft. — C. 1913. II. 1376.) BLOCH.

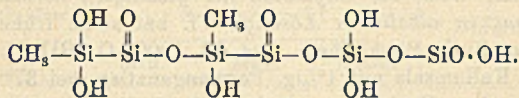
Geoffrey Martin, Wasserstoff entwickelnde organische Siliciumverbindungen aus Siliciumhexachlorid und Methylmagnesiumbromid und -jodid. Durch Umsetzung von 1 oder 2 Mol. Methylmagnesiumbromid mit 1 Mol. Siliciumhexachlorid oder aber von 1 Mol. Methylmagnesiumjodid mit 1 Mol.  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  wurde ein Körper der annähernden Zus.  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{H}_6$  erhalten (vgl. dazu S. 943). Durch Änderung der Versuchsbedingungen ergaben sich Substanzen der annähernden Zus.  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_6\text{O}_8\text{H}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_5\text{Si}_6\text{O}_{11}\text{H}$  und  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_6\text{O}_7\text{H}_2$ . Die aus diesen Körpern durch verd. KOH entwickelte Menge Wasserstoff ist anscheinend umso kleiner, je größer die Zahl der im Molekül solcher Verbb. vorhandenen Methylgruppen ist. Das von BYGDÉN (Ber. Dtach. Chem. Ges. 45. 709; C. 1912. I. 1368) beschriebene Hexamethylsilicoäthan,  $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ ,

das gleichfalls im Laufe der Verss. erhalten wurde, entwickelt mit KOH keinen Wasserstoff, reagiert also nicht im Sinne des Schemas:



Hiernach scheint die Fähigkeit, sich im angegebenen Sinne mit Alkalien umzusetzen, nur dann vorhanden zu sein, wenn die miteinander verknüpften Siliciumatome gleichzeitig mit einer ausreichenden Zahl von sauerstoffhaltigen Komplexen in Verbindung stehen.

Experimentelles. Durch Zusammengeben von 1 Mol.  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  mit 1 Mol. *Methylmagnesiumjodid* in trockenem Ä. wurde ein nach dem Auswaschen mit Ä. Bzl., Chlf., PAe. u.  $\text{CS}_2$  gelbes, amorphes Pulver der ungefähren Zus.  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_6\text{H}_{12}\text{O}_8$  erhalten, das pro g mit KOH 118 ccm H entwickelte; die vom Rückstand abfiltrierte äth. Lsg. ergab beim Eindampfen einen nach dem Waschen in oben beschriebener Weise gelben, festen Körper der Zus.  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{H}_4$ , der pro g mit KOH 29 ccm H entwickelt; die von diesem abgetrennte äth. Lsg. ergab nach dem Abdestillieren 2 Fraktionen, von denen die eine bei 150—154°, die andere bei 200—210° destillierte. Die bei 150—154° sd. Verb. zers. sich beim Eingießen in W. unter Entw. von Wärme und scheidet dabei einen in KOH unl., Si-haltigen, gelben Körper ab. — Durch Zusammengeben von *Methylmagnesiumbromid* mit *Siliciumhexachlorid* in trockenem Ä. bei Eiskühlung und 4-stdg. Erwärmen nach dem Nachlassen der ersten Rk. wurde eine feste, rahmfarbige M. erhalten, die bei Verwendung von 1 oder 2 Mol.  $\text{MgCH}_3\text{Br}$  auf 1 Mol.  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  immer die annähernde Zus.  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{H}_8$  zeigte; sie entwickelte pro g 102—118 ccm Wasserstoff; nach der entwickelten Menge H ist auf je 3 Siliciumatome eine Si-Si-Bindung vorhanden, etwa der Formel:

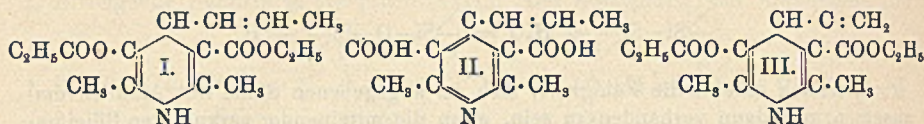


Die Ausbeute an unl., mit KOH Wasserstoff entwickelnden Verbb. war, übereinstimmend mit den Erfahrungen von BYGÐÉN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2642; 45. 709; C. 1911. II. 1430; 1912. I. 1368) bei Anwendung von  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  bei weitem geringer, als bei Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  mit  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ .

Die von dem bei Einw. von  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  mit  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  erhaltenen rahmfarbigen Körper abfiltrierten Ätherauszüge enthalten die Gesamtmenge der flüchtigen *Methylsiliciumchloride* vom Typus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6(\text{CH}_3)$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3)_2$  usw. Aus den zwischen 105—120° übergelenden Fraktionen wurde durch Durchschütteln mit W. und Extraktion der wss. Lsg. mit Ä. *Hexamethylsilicoäthan*,  $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ , rein erhalten; schm. unscharf zwischen 11,5 u. 12,5°; Kp.<sub>760,5</sub> 112—112,5°; farblose Fl. von eigenartigem Geruch; verbrennt als Fl. ziemlich ruhig mit helleuchtender Flamme, in Dampfform explosionsartig unter lebhaftem Aufblitzen von weißem Licht; wird von k., konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und k., konz. KOH nicht angegriffen; h., konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wirkt ein; beim Eindampfen der Lsg. scheidet sich Kieselsäure aus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3289—95. 8/11. [22/9.] London. Birkbeck College.) FÖRSTER.

E. Grischkewitsch-Trochimowski und J. Pawlowska, *Über die Kondensation ungesättigter Aldehyde mit Ammoniak und Acetessigester*. 2. Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1377; C. 1911. I. 637.) *Dimethylpropenyl-dihydropyridindicarbonsäureester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}$  (I), entsteht aus Crotonaldehyd, Acetessigester und  $\text{NH}_3$  in alkoh. Lsg. unter Kühlung, wie üblich; Ausbeute 73%. Nadeln aus A.; F. 145—145,5°; wl. in Ä.; eine Verseifung des Esters gelang nicht.

—  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -(2)-propenylpyridindicarbonsäureester,  $C_{16}H_{21}NO_4$ , durch Oxydation vom obigen Dimethylpropenyldihydropyridindicarbonsäureester in alkoh. Lsg. mittels



$N_2O_3$ ; Kp.<sub>71</sub> 208—209°; dickflüssige, gelbliche Fl.; ll. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; D.<sup>16,4</sup><sub>4</sub> 1,0762;  $n_D^{16,5} = 1,5065$ . — Nitrat, Prismen aus Ä.; F. 85,5°; l. in A., Bzl., Aceton, W.; wl. in Chlf., Ä. — Jodhydrat,  $C_{16}H_{21}NO_4HJ$ , Prismen; F. 137 bis 140° unter Zers.; l. in A.; wl. in W. — Chloroplatinat,  $C_{22}H_{44}O_8N_2 \cdot PtCl_6$ , orangefarbige Prismen aus A.; F. 177,5—178°; ll. in h. A.; wl. in W., Ä. —  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -(2)-propenylpyridin- $\beta, \beta$ -dicarbonsäure (II.), aus dem Ester durch Verseifen mittels alkoh. KOH bei längerem Kochen; krystallinische M.; F. 205° unter Zers. — Ag- $C_{12}H_{11}O_4N$ , weißes, amorphes Pulver. — Chlorhydrat,  $C_{12}H_{11}O_4N \cdot HCl$ , krystallinisches Pulver, F. 220° unter Zers. — Chloroplatinat,  $(C_{12}H_{11}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , orangefarbige Krystalle; F. 225° unter Zers.

Nach der trockenen Dest. der Säure mit  $Ca(OH)_2$ , konnte aus dem übergegangenem Destillat  $\alpha, \alpha, \gamma$ -Trimethylpyridin, Kp. 172—175°, isoliert werden, das durch seine Doppelsalzverbb. mit dem synthetischen identifiziert wurde. — Dimethylvinylidihydropyridindicarbonsäureester,  $C_{12}H_{21}O_4N$  (III.); aus Acetessigestern, Acrolein und Ammoniak; F. 86—87°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 935—46. 20/8. [März.] Kiew. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

E. Przewalski, Über die Oxydation der gesättigten normalen Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Vf. hat seine früheren Unters. fortgesetzt (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 1000; C. 1911. II. 1914). Önanthensäure wurde als Kaliumsalz mit 1%ig. Permanganatlg. bei 37° oxydiert während 12—18 Stdn., aus dem Reaktionsprod. konnten isoliert werden: 1. Adipinsäure, F. 151—152°, 2. Ketonsäure,  $C_7H_{13}O_3$  [ $CH_3(CH_2)_4CO \cdot CO_2H$ ?], F. 51—52°, ll. M., 3. Glutarsäure, F. 96—97°, 4. Verbindung  $C_7H_{12}O_6$  [Dioxyptandicarbonsäure,  $C_6H_8(OH)_2(CO_2H)_2$ ?], 5. Bernsteinsäure, Oxalsäure, Valerian-, Butter-, Propionsäure.

Die Oxydation der n-Caprönsäure wurde wiederholt unter obigen Bedingungen, wobei auch hier Glutarsäure gefunden wurde. — n-Valeriansäure wurde mit 1%ig. Permanganatlg. bei Zimmertemperatur während 10 Tagen behandelt; isoliert wurden: Oxalsäure, Bernsteinsäure u. Propionsäure; bei 37° geht die Oxydation schneller vor sich; es wurden erhalten: Propion-, Butter-, Essig(?), Oxal- u. Bernsteinsäure. — n-Buttersäure wird bei Zimmertemp. äußerst langsam oxydiert, bei 37° war die Oxydation in 10 Tagen beendet; mit 0,5%ig. Permanganatlg. bei Wasserbadtemp. ist die Rk. in 5—6 Stdn. fertig; isoliert wurden: Oxal- u. Propionsäure. Bei der Oxydation nach BERTHELOT konnten nachgewiesen werden: Propion-, Isoäpfel-, Oxal-,  $\beta$ -Oxybuttersäure. — Propionsäure wird bei Zimmertemp. sehr langsam angegriffen, schneller bei 37°, bei 100° in einigen Stdn.; isoliert wurden:  $CO_2$ , Oxalsäure und Oxypropionsäure. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 891—905; Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 495—501. 21/3. Moskau. Org. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

Robert Meldrum, Erstarrungs- und Schmelzpunkte von Mischungen von Stearin- und Ölsäure. Die Genauigkeit der DALICANSchen Methode und der Schmelzpunktbestimmungsmethode mit dem Kugelthermometer wurde an Mischungen von Stearin- und Ölsäure nachgeprüft. Der Erstarrungspunkt wurde wie folgt bestimmt: Ein

Rohr von 7 Zoll Länge und 1 Zoll Breite wird zu  $\frac{3}{4}$  mit der Probe beschickt und mit einem durchlöchernten Stöpsel verschlossen. Die Probe wird auf  $10^\circ$  über den Erstarrungspunkt abgekühlt und, sobald die Krystallisation beginnt, umgerührt, bis das Thermometer nicht mehr sinkt. Jetzt wird das Thermometer  $1\frac{1}{2}$  Zoll über dem Boden des Gefäßes befestigt und die Ablesung vollendet. F. der Ölsäure war  $8^\circ$ , der Stearinsäure  $54,8^\circ$ . Es werden bestimmt die Erstarrungspunkte bei der Methode des konstanten Umrührens. Man bekommt nach der Methode sehr übereinstimmende Werte. Die Genauigkeit nimmt jedoch mit dem Sinken des Erstarrungspunktes ab. Weiter wurden bestimmt die Erstarrungspunkte bei der gleichen Versuchsanordnung, ohne zu rühren. Es ergibt sich aus den beiden im Original angegebenen Tabellen, daß die Resultate bei beiden Methoden in bezug auf Genauigkeit die gleichen sind. Die Steigung ist jedoch bei der Methode des konstanten Umrührens größer, u. die Erstarrungspunkte sind also höher; je schneller die Abkühlung erfolgt, desto größer ist die Steigung. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die II. Methode die richtigen Werte gibt.

Schmelzpunkte mit der Kugelthermometermethode von Mischungen von Stearin- und Ölsäure. Das Thermometer wird in die auf  $10^\circ$  über den F. abgekühlte M. eingetaucht, auf  $0^\circ$  abgekühlt und in einem Rohr von  $\frac{3}{4}'' \times 7''$  befestigt, das Rohr in ein mit W. gefülltes Becherglas gebracht und das W. umgerührt. Es ergab sich, daß es auf den F. ohne Einfluß ist, ob man die geschmolzene M. schnell oder langsam abkühlt; der F. hängt nur von der Dicke der Schicht u. davon ab, ob die Kugel des Thermometers mit dem Fett gleichmäßig überzogen ist. Die Schmelzpunkte sind in der Tabelle I. zusammengestellt:

Tabelle I.

Ölsäure %	Stearinsäure %	Schmelzpunkt			Differenz für je 10% Ölsäure
		Min.	Max.	Mittel	
0	100	55,4	55,8	55,6	—
10	90	53,8	54,0	54,0	1,6
20	80	52,1	52,6	52,3	1,7
30	70	49,8	50,4	50,1	2,2
40	60	47,5	47,8	47,6	2,5
50	50	45,2	45,3	45,3	2,3
60	40	42,0	42,5	42,3	3,0
70	30	37,8	38,2	38,1	4,2
80	20	32,8	33,4	33,0	5,1

Tabelle II.

	Min.	Max.	Mittel	Genauigkeitsgrenze
Kugelthermometer . . . . .	55,4	55,8	55,6	$0,4^\circ$
U-Rohr . . . . .	54,6	55,5	55,2	$0,9^\circ$
Gerades Rohr . . . . .	53,8	54,5	54,1	$0,7^\circ$
Capillarrohr . . . . .	54,8	55,6	55,2	$0,8^\circ$

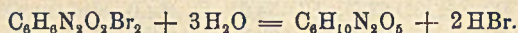
Aus dem Vergleich der im Original befindlichen Tabellen ergibt sich, daß die Differenz zwischen dem Erstarrungspunkt und dem F. bis 40% Ölsäure abnimmt; für diese Mischung sind die beiden Werte gleichgroß; bei einer weiteren Zunahme des Ölsäuregehaltes steigt die Differenz wieder.

Zum Schluß beschreibt der Vf. eine neue Methode zur Best. des F.: Ein U-Rohr von 12 cm Länge, 2,5 mm Breite und 1 mm Dicke wird derart mit dem Fett gefüllt, daß die Höhe der Fettschicht in dem einen Schenkel 6 cm, im anderen 4 cm beträgt. Die Temp., bei der das Fett sich in beiden Schenkeln gleich hoch stellt,

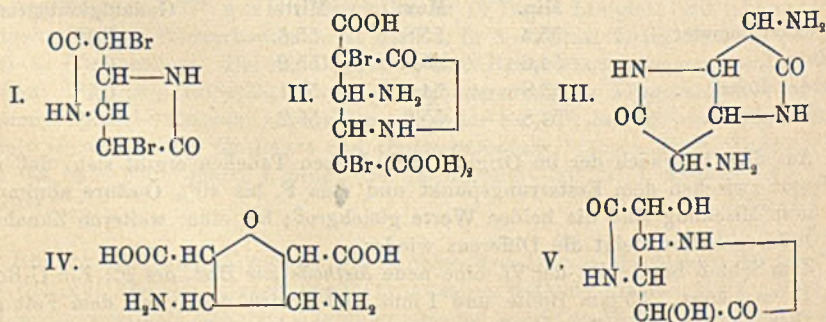
wird als der F. angenommen. Die Genauigkeitsgrenze bei dieser Methode (für Stearinsäure) = 0,7°. Es wurden noch Bestst. des F. in einem geraden Rohr von 12 cm Länge, 2,5 mm Breite und 1 mm Dicke ausgeführt. Der obere Teil des Röhrchens wird mit der M. beschickt und als F. die Temp. angenommen, bei der das Fett in dem Röhrchen sinkt. Die Methoden ergaben (für Stearinsäure) die Werte in Tabelle II. Mit dem Kugelthermometer erhält man die genauesten Werte. (Chem. News 108. 199—201. 24/9.) SCHÖNFELD.

**H. T. F. Rhodes**, *Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der Elektrolyse einer Lösung von Natriumstearat*. Bei der Elektrolyse einer Lsg. von 3 g Na-Stearat in 100 ccm W. mit einem Strom von 0,3 Ampère während 14 Stdn. erhielt Vf., nachdem er das Gemisch 1 Woche stehen ließ, mit W. verd. und filtrierte, eine dem Paraffinwachs ähnliche M. In der Lsg. konnten KW-stoffe erst nach längerem Stehen nachgewiesen werden, wahrscheinlich infolge der feinen Verteilung, in der sich die Stoffe gleich nach der Elektrolyse befinden. Die Resultate, die sich nur auf zwei Fälle beziehen, sind wenig befriedigend. (Chem. News 108. 201. 24/9.) SCHÖNFELD.

**Wilhelm Traube und Arthur Lazar**, *Über Tetraaminoadipinsäure und  $\beta,\beta'$ -Diamino- $\alpha,\alpha'$ -dioxadipinsäure*. (Vgl. TRAUBE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4121; C. 1903. I. 135.) Durch 1—2-stdg. Erhitzen von  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\beta,\beta'$ -diaminoadipinsäuredilactam (I.) mit alkob. Ammoniak unter Druck auf 105° wurde Tetraaminoadipinsäuredilactam (III.) erhalten, das auch bei Einw. alkob. Ammoniaks auf  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\beta,\beta'$ -diaminoadipin- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäuremonolactam (II.) entsteht. Bei gemäßigter Einw. des Ammoniaks auf die letztgenannte Verb. resultiert unter Austausch nur eines Bromatoms gegen Amin u. Abspaltung eines Mol. W. u. zweier Mol. CO<sub>2</sub>  $\alpha,\beta,\beta'$ -Triamino- $\alpha'$ -bromadipinmonocarbonsäuredilactam, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br. — Bei Einw. einer 45%ig. Lsg. von Dimethylamin auf Dibromdiaminoadipinsäuredilactam entsteht neben dem leichter l.  $\alpha,\alpha'$ -Tetramethyltetraaminoadipinsäuredilactam eine schwerer l. Verb. nach der Gleichung:



Durch Anlagerung von W. und Austausch des Broms gegen Hydroxyl, bezw. Sauerstoff hat sich ein *Furanderivat*, die  $\beta,\beta'$ -Diaminotetrahydrofuran- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure (IV.), gebildet. Diese verliert bei Einw. von konz. HNO<sub>3</sub> vier Wasserstoffatome; außerdem wurde eine Carboxylgruppe durch die Nitrogruppe ersetzt. Es gelang nicht, durch Einw. von salpetriger S. die Diaminotetrahydrofurandicarbonsäure, die strukturell in naher Beziehung zur Isozuckersäure steht, in eine Dioxytetrahydrofurandicarbonsäure überzuführen.



Das Silbersalz des  $\beta,\beta'$ -Diamino- $\alpha,\alpha'$ -dibromadipin- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäuremonolactams

spaltet bei längerem Erwärmen mit W. das Brom als AgBr ab. Auf Grund der Analyse seines sauren Silbersalzes ist anzunehmen, daß der derart erhaltene all., bromfreie Körper das  $\beta, \beta'$ -Diamino- $\alpha, \alpha'$ -dioxadipin- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäuremonolactam darstellt. Durch Erhitzen des Monolactams, wobei  $\text{CO}_2$  abgespalten wird, entsteht  $\beta, \beta'$ -Diamino- $\alpha, \alpha'$ -dioxadipinsäuredilactam (V.). Die Darst. von Tetraoxyadipinsäure aus letzterem durch Einw. von salptryger S. gelang nicht.

Experimentelles. *Tetraaminoadipinsäuredilactam*, sternförmig angeordnete, kurze, dicke Nadelchen; Sulfat; wl. in h. W. (0,177 : 100), A. und Ä.; Nitrat, Blättchen; leichter l. in W.; Chlorhydrat, farblose, prismatische Nadelchen. Chloroplatinat, wl. in W., hexagonale Pyramiden aus 10%ig. HCl. Pikrat, farnkrautähnliche Gebilde aus h. W.; das Dilactam reagiert in sd., wss. Lsg. mit Kaliumcyanat unter B. eines Prod. der Zus.  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_6\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , in dem die beiden Aminogruppen in zwei Harnstoffgruppen übergeführt sind; farblose Nadeln; swl. in h. W.; fast unl. in A. und ähnlichen Lösungsmitteln; aus der Lsg. in verd. HCl fällt der Körper beim Verdünnen mit W. wieder aus. —  $\alpha, \beta, \beta'$ -Triamino- $\alpha'$ -bromadipinmonocarbonsäuredilactam; erhalten aus dem  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\beta, \beta'$ -diaminoadipin- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäuremonolactam durch 3–4-stdg. Erhitzen mit der 20-fachen Menge alkoh. Ammoniaks auf 80–90° als Ammoniumsalz, aus dessen wss. Lsg. das Dilactam durch 50%ig. Essigsäure in Nadeln erhalten wird; unl. in A. und ähnlichen organischen Lösungsmitteln; verkohlt bei 280°, ohne zu schm.; wird in h. Lsg. durch Behandlung mit Zinkstaub entbromt. Silbersalz, feine, farblose Nadeln; Bariumsalz, aus ammoniakalischer Lsg. mit  $\text{BaCl}_2$ . Säuresalze des Lactams entstehen durch Erwärmen mit Mineralsäure u. Stehenlassen der Lsg. Bromhydrat, Prismen aus verd. HBr, wl. in überschüssigem HBr, spaltet in wss. Lsg. sofort HBr ab.

$\beta, \beta'$ -Diamino- $\alpha, \alpha'$ -tetrahydrofurandicarbonsäure, tetragonale Prismen aus W.; beginnt bei 210° sich gelb zu färben und schm. bei 230° unter totaler Zers.; wl. in k. W., leichter l. in h. W. mit alkal. Rk.; ll. in verd. SS.; wird aus der Lsg. in SS. durch Ammoniak und Alkalien wieder ausgefällt. Nitrat, federförmige Krystalle aus verd. A., die sich bei 180° stürmisch zers. Die Salze mit anderen Mineralsäuren sind sehr zerfließlich. —  $\alpha$ -Nitro- $\beta, \beta'$ -diaminofuran- $\alpha'$ -carbonsäure, feine, zu sternförmigen Gebilden vereinigte Nadelchen, zers. sich beim Erhitzen über 300° plötzlich unter Ausstoßung roter Dämpfe und Verkohlungs, ohne zu schm.; reagiert in wss. Lsg. schwach sauer; ll. in ätzenden Alkalien; unl. in Ammoniak; fällt aus den alkal. Lsgg. durch Mineralsäuren aus. —  $\alpha, \alpha'$ -Tetramethyltetraaminoadipinsäuredilactam,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ , rhombische Krystalle, beginnt bei 243° sich zu verfärben und schm. bei 252° unter völliger Zers.; ll. in W. mit alkal. Rk., schwerer l. in A. Chlorhydrat, feine, lange Nadeln, zu büschelförmigen Aggregaten vereinigt, aus verd. A.; Pikrat, sechsseitige Blättchen aus A.; Chloroplatinat, rechteckige Tafeln; Sulfat, rhombische Prismen; Oxalat, lange, prismatische Nadeln. — *Dilactam der  $\beta, \beta'$ -Diamino- $\alpha, \alpha'$ -dioxadipinsäure*, große, tetragonale Prismen mit aufgesetzten Pyramiden; zwl. in k. W., fast unl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3438–50. 8/11. [20/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Carl G. Schwalbe, *Die chemischen Eigenschaften reiner Baumwollcellulose*. Zum Teil schon publiziert (SCHWALBE, ROBINOW, Ztschr. f. angew. Ch. 24. 256; C. 1911. I. 974; vgl. auch SCHWALBE, SCHULZ, S. 2034). Die Widerstandsfähigkeit einer *Baumwollcellulose* gegen Hydrolyse etc. hängt wesentlich von ihrer Vorbehandlung ab, so daß Forschungsergebnisse, die an den Handelsformen der Baumwolle gewonnen wurden, nicht ohne weiteres für wirklich reine Baumwollcellulose gelten. Charakteristisch für reine Baumwolle ist das sehr niedrige Reduktionsvermögen, daneben möglichst kleiner Aschengehalt u. geringe Alkalilöslichkeit. — *Hydrocellulosen* u. *Oxycellulosen* sind nicht identisch, wenn sich auch in ihren Rkk.

nur graduelle Unterschiede finden. Eine Unterscheidung gelingt durch folgende Probe: Kocht man eine Hydrocellulose mit Alkali, so zeigt das Filtration nach ca.  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen stärkeres Reduktionsvermögen als eine nur gleichgroße Probe des Ausgangsmaterials; kocht man aber Oxycellulose in gleicher Weise, so reduziert das Filtrat weit geringer als das Ausgangsmaterial. — Aus reiner Baumwollcellulose dargest. Hydrocellulosen zeigten sehr deutliches Absorptionsvermögen für Kupfersulfat.

Gegenüber Salzlösungen besitzt Baumwollcellulose ein je nach der Natur des Salzes und dem Reinheitsgrad der Cellulose mehr oder minder ausgeprägtes Spaltungsvermögen. Charakteristisch ist das Verhalten gegen Aluminiumsalze. Unter gleichen Versuchsbedingungen betrug der Gehalt an Al bei reiner Baumwolle 0,017% bei Verbandswatte 0,043%, bei Sulfitzellstoff 0,08—0,12%. Für den Grad der Aufnahme ist die Konz. sehr bedeutungsvoll; bei Sulfitzellstoff vergrößert Bewegung der Lsg. oder der Cellulose die Aufnahme von Al. — v. WEIMARN, der behauptet, daß Baumwollcellulose von Neutralsalzlösungen auch ohne Vorbehandlung mit SS. gelöst wird, wenn man die quellende Wrkg. des Salzes durch hohe Temp. u. Druck begünstigt, hat zu seinen Verss. wahrscheinlich Filtrierpapier oder Verbandswatte benutzt; reine Baumwolle zeigte nach 3-stdg. Erhitzen mit Kochsalzlösung auf 180° noch keine Anzeichen für beginnende Lösung, dagegen war die Hydrolyse weiter fortgeschritten als beim Erhitzen mit W. allein. Das Färbevermögen des üblichen Baumwollkattuns wird durch Erhitzen mit konz. Kochsalzlösung auf 120° nicht beeinflußt. Auch eine quellende Wrkg. der Salze im Färbebad hat sich bis jetzt nicht nachweisen lassen. (Färber-Ztg. 24. 433—37. 15/10. [17/9.\*] Eberswalde. Vortrag vor der Fachgruppe für Chemie der Färber- und Textilindustrie des Ver. Deutscher Chem. Breslau.) HÖHN.

**W. Manchot und P. Woringner**, *Über die Einwirkung von Aminen auf Nitroprussidnatrium*. (Über kohlenoxydbindende Eisensalze II.) Vor kurzem (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2869; C. 12. II. 1907) ist gezeigt worden, daß bei der Einw. von  $\text{NH}_3$  auf Nitroprussidnatrium das Dinatriumammoniumsalz u. event. sekundär das Trinatriumsalz des Ferropentacyanammins entsteht, die die Fähigkeit besitzen, Kohlenoxyd aufzunehmen. Die Vff. haben jetzt mit Hilfe von Aminen noch mehr Verb. desselben Typus dargestellt, teils durch direkte Einw. von Aminen auf Nitroprussidnatrium, teils durch Verdrängung des Ammoniaks in den Ferropentacyanamminsalzen.

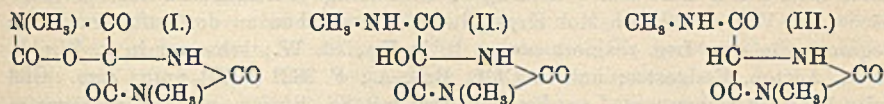
*Trinatriumferropentacyanmethyamin*,  $\text{Na}_3[\text{FeCy}_5, \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3]$ . Aus Nitroprussidnatrium, Natriumacetat u. Methyamin. Gelbes, krystallinisches Pulver. Hydroxylamin in alkal. Lsg. färbt rot. Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  grünlichblauen, mit  $\text{CuSO}_4$  braunen Nd. Absorbiert  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{O}_2$  leicht und schnell. Liefert mit Kohlenoxyd Trinatriumferropentacyankohlenoxyd,  $\text{Na}_3[\text{FeCy}_5, \text{CO}]$ . *Dinatriumferropentacyanäthylendiamin*,  $\text{Na}_2(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2)[\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2, \text{FeCy}_5]$ . Aus Nitroprussidnatrium u. Äthylendiamin. Gelbe Kristalle. Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  grünlichblauen, mit  $\text{CuSO}_4$  violettbraunen Nd. Absorbiert in essigsaurer Lsg.  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  u.  $\text{O}_2$ . *Trinatriumferropentacyanpyridin*,  $\text{Na}_3[\text{FeCy}_5, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$ . Aus Trinatriumferropentacyanammin u. Pyridin. Gelbe Nadeln. L. in Methylalkohol, wird aus dieser Lsg. durch Äthylalkohol gefällt. Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  grünblauen, mit  $\text{CuSO}_4$  braunvioletten, mit  $\text{CO}(\text{NO})_2$  grünen Nd., mit Hydroxylamin und  $\text{NaOH}$  beim Erhitzen Rotfärbung. Absorbiert  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{O}_2$ , ersteres unter B. von Ferropentacyankohlenoxyd. Bei der Einw. von  $\text{NO}$  entsteht Nitroprussidsalz der Ferrostufe und ein dunkelbraunvioletter Nd., der Pyridin und Stickoxyd enthält. Mit Sauerstoff tritt Oxydation ein. Die Gewinnung von Ferriverbb. durch Oxydation von Ferropentacyankohlenoxydsalzen ist bisher nicht gelungen. Beim Erwärmen von Trikaliumferropentacyankohlenoxyd mit Chlor-



kalklg. tritt stürmische Sauerstoffentwicklung ein, wahrscheinlich unter intermediärer B. eines Superoxyds. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3514—21. 8/11. [27/10.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

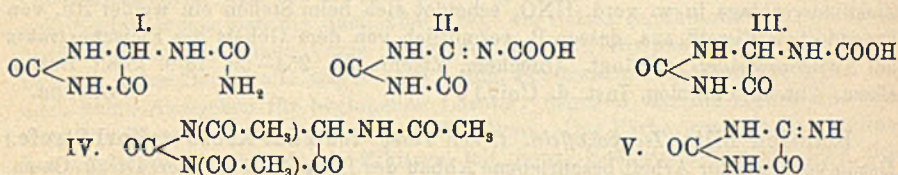
E. Salkowski, *Über die Fällung der Purinbasen durch Zinksalze aus Fleischextrakt und Harn* (vgl. S. 428). Aus einer 10%ig. Lsg. von *Fleischextrakt* wurde, nach Befreiung von Phosphorsäure mit  $\text{CaCl}_2 + \text{NH}_3$  und Neutralisation des Filtrats mit  $\text{HCl}$ , durch *Chlorzinklsg.* bei neutraler oder schwach alkal. Rk. ein ziemlich reichlicher Nd. erhalten. Aus ihm wurde durch Lösen in verd. h.  $\text{HNO}_3$  und etwas Harnstoff, Abkühlen und Zusatz von  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. *Hypoxanthinsilber* ausgeschieden. Es soll weiter untersucht werden, ob die durch Zinksalze erhaltenen Ndd. nur Gemische der Zinkverb. der Purinbasen und Albumosen sind, oder ob sie Komplexverb. darstellen, aus denen erst durch Einw. der Salpetersäure Purinbasen frei werden. Die vorgängige Ausfällung der Phosphorsäure ist entbehrlich; die Ausfällung der Purinbasen ist einigermaßen vollständig. Aus der Lsg. des Zinkniederschlags in w. verd.  $\text{HNO}_3$  scheidet sich beim Stehen ein weißer Nd. von koaguliertem Eiweiß aus, dessen B. vermutlich von dem Gehalt des Fleischextrakts an Nucleoproteiden abhängt. (Biochem. Ztschr. 55. 254—59. 18/9. [3/8.] Berlin. Chem. Abt. d. Patholog. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Heinrich Biltz, *Isoapokaffein*. (Nach Verss. von Paul Krebs u. Karl Strufe.) Der in vorliegender Arbeit beschriebene Abbau des Isoapokaffeins (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1618; C. 1910. II. 299) beweist, daß es als 3,7-Dimethylkaffolid (I.) aufzufassen ist. — Da ein 3,7-Dimethylkaffolid keinesfalls bei der Oxydation aus 1,3,7-Trimethylharnsäure oder 1,3,7-Trimethylxanthin entstehen kann, so kann sich seine B. aus Kaffein nur durch einen komplizierteren Bildungsmechanismus erklären. Vf. nehmen an, daß die bei der Oxydation von Kaffein und 1,3,7-Trimethylharnsäure entstehenden Spaltstücke Dimethylalloxan und Methylharnstoff im weiteren Verlaufe der Rk. zu einem Gemische von Apokaffein und Isoapokaffein wieder zusammentreten, nebenher geht eine direkte Oxydation von Kaffein oder 1,3,7-Trimethylharnsäure zu Apokaffein. Damit steht im Einklange, daß kein Isokaffein entsteht, wenn Kaffein schnell oxydiert wird.



IV. V. *3-Methyl-5-oxihydantoin-5-carbonsäuremethylamid (Isokaffursäure)*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$  (II.), B. aus Isoapokaffein in h. W. beim Eindampfen auf dem Wasserbade; vierseitige Prismen mit dachförmiger Endigung, aus W., beginnt bei  $180^\circ$  zu sintern u. schm. bei  $191^\circ$  (k. Th.) unter Aufschäumen; ll. in W., Eg., A., weniger in Essigester, Aceton, Chlf. — *3-Methylhydantoin-5-carbonsäuremethylamid*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$  (III.), B. aus Isoapokaffein mit rauch. HJ (D. 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbade; vierseitige, rechteckig endigende Prismen, aus A., F.  $240^\circ$  (k. Th.) ohne Zers.; ll. in W., Eg., weniger in A., noch weniger in Aceton, Essigester, unl. in Ä. — *3-Methylhydantoin-5-carbonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$  (IV.), B. aus 3-Methylhydantoin-5-carbonsäuremethylamid mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in W. bei  $80^\circ$ ; Täfelchen von rhombischem Umriß, aus W., F.  $130^\circ$  (Zers.); ll. in W., A., wl. in Aceton, Essigester, unl. in Ä., Chlf. — *3-Methylhydantoin* (V.), B. aus 3-Methylhydantoin-5-carbonsäure beim Erhitzen bis auf  $190^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3407—10. 8/11. [17/10.] Kiel u. Breslau. Chem. Univ.-Inst.) BUSCH.

Heinrich Biltz und Erhard Giesler, *Über den Abbau des Allantoins zu Hydroxonsäure und über eine neue Synthese des Allantoins*. Vff. zeigen in vorliegender Arbeit, daß die von PONOMAREW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 2156; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 11. 46) als *Hydroxonsäure*,  $C_5H_9O_7N_3$ , beschriebene, aus Allantoxansäure (II.), dem Oxydationsprod. des Allantoins (I.), durch Reduktion erhaltene Verb. die Dihydroallantoxansäure,  $C_4H_5O_4N_3$  (III.) ist. — Die Dihydroallantoxansäure konnte durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Triacetyl-5-aminohydantoin (IV.), und dieses in das 5-Aminohydantoin übergeführt werden. Dies ließ sich mit Kaliumcyanat wieder in das Allantoin überführen, wodurch die Konstitution aller dieser Stoffe erwiesen war. Nicht mit gleicher Sicherheit steht die Formel des Allantoxaidins V. fest, das bei dem Vers., die Allantoxansäure aus ihren Salzen frei zu machen, entsteht. Wenn auch in ihr die Bildungsweise am besten zum Ausdruck kommt, ist aus ihr weniger die merkwürdige Aufspaltbarkeit zu Biuret und Biuretderivaten zu erklären, für die vielleicht die benachbarte Doppelbindung 5—6 die Verlassung ist.



Experimenteller Teil. *Allantoxansäures Kalium*,  $C_4H_5O_4N_3K$  (vgl. II.), B. aus roher Harnsäure durch Oxydation in verd., wss.-alkal. Lsg. mit  $KMnO_4$  zu Allantoin (aus W., F. 238—240° am kurzen Thermometer unter Zers.) und Versetzen der eiskalten Lsg. von Allantoin in 12%ig. KOH mit  $KMnO_4$ ; vierseitige, meist zugespitzte Nadeln, aus sd. W., u. Mk., färbt sich von ca. 260° an gelblich, von ca. 290° ab braun und zers. sich wenig oberhalb 360°; Löslichkeit in sd. W. ca. 6, bei Zimmertemp. nach VAN EMBDEN 0,86; nicht merklich l. in A. und den sonstigen üblichen Lösungsmitteln. — *Allantoxaidin*,  $C_5H_9O_7N_3$  (V.?), B. aus 5,85 g allantoxansäurem K in 150 cem h. W. mit 29,3 cem  $\frac{1}{1}$ -n.  $H_2SO_4$  bei Wasserbadtemp. und Einkochen unter Unterdruck auf dem Wasserbade; sechsseitige Prismen mit schräger Endfläche, aus W.; enthält ein Mol. Krystallwasser, das schon an der Luft fortzugehen beginnt; die wss. Lsg. reagiert sauer; ll. in Eg., sd. W.; schwerer in k. W.; wl. in A., Aceton, Essigester; unl. in Chlf., Bzl., Ä.; F. 282° (k. T.) unter Zers. Gibt beim Erhitzen seiner wss. Lsg. für sich oder mit SS. Biuret und Ameisensäure. — *Formylacetylbiuret*,  $C_6H_7O_4N_3 = HOC \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  (?), B. aus Allantoxaidin mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler; Blättchen von rhombischem Umriß, aus Essigester und Chlf., beginnt bei 176° zu sintern, F. 184—185° (k. Th.); ll. in W., A., Aceton, Essigester; wl. in Chlf., Bzl., swl. in Ä. Gibt nicht die Biuretrk.; wohl aber nach dem Kochen mit 5%ig.  $H_2SO_4$ . — 5-Aminohydantoin konnte durch Reduktion aus Allantoxaidin nicht erhalten werden; mit rauch. HJ oder mit HCl und Sn wurden nur Prodd. weitgehender Zers. erhalten.

*Hydroxonsäure (Dihydroallantoxansäure)*,  $C_4H_5O_4N_3$  (III.), B. aus allantoxansäurem K mit W. und 3%ig. Natriumamalgam; längliche, sechsseitige Blättchen, u. Mk., aus der wss. Lsg. des Rohprod. beim Kochen mit Tierkohle und Zusatz von etwas HCl; Löslichkeit in sd. W. 1, swl. in k. W., kaum l. in A., unl. in den üblichen organ. Lösungsmitteln; bräunt sich von ca. 270° an, wird dunkel bei ca. 280°, zers. sich bei schneller Temperatursteigerung gegen 310°; ist recht beständig gegen HJ, wird erst bei 130—140° damit weitgehend gespalten. —  $C_4H_4O_4N_3K$ : vierseitige Prismen, färbt sich von 290° ab gelb, ist bei ca. 310° schwarz u. zers. sich lebhaft gegen 333°. —  $C_4H_4O_4N_3(NH_4)$ : Nadelchen, bräunt sich von ca. 280°

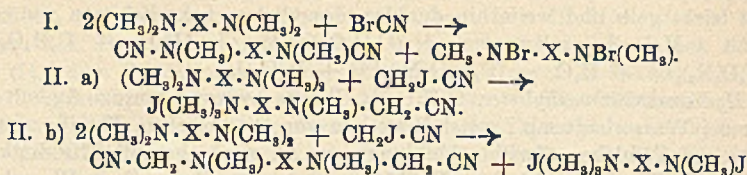
ab, wird gegen  $290^\circ$  braunschwarz, sintert weiterhin, bleibt bis gegen  $340^\circ$  ungeschm.; recht reichlich l. in h. W., wl. in k. W. —  $C_4H_4O_4N_3Ag$ : färbt sich am Licht leicht gelb und weiterhin dunkler, desgleichen beim Erhitzen von ca.  $90^\circ$  ab; enthält 1 Mol. Krystallwasser. —  $(C_4H_4O_4N_3)_2Mg + 4H_2O$ . —  $C_4H_4O_4N_3Na$ . —  $(C_4H_4O_4N_3)_2Ba + H_2O$ . —  $(C_4H_4O_4N_3)_2Pb + \frac{1}{2}H_2O$ .

*Hydroxonsäuremethylester*,  $C_6H_7O_4N_3$ , B. aus Hydroxonsäurem Ag mit  $CH_3J$  im Rohr bei Wasserbadtemp.; meist Blättchen von rhombischem Umriß, mitunter fast rechteckige Täfelchen (Zwillungsbildung), aus A., wird oberhalb  $270^\circ$  dunkler, fängt bei  $273^\circ$  (k. Th.) an zu sintern, F.  $275^\circ$  (k. Th.) unter Zers.; ll. in W., wl. in A. u. Aceton, swl. in Essigester, fast unl. in Bzl., Chlf., Ä.; wird durch Erwärmen mit verd.  $NH_3$ -Lsg. leicht verseift. Entsteht auch aus Hydroxonsäure u. HCl-haltigem Methylalkohol. — *Athylester*,  $C_6H_9O_4N_3$ , B. aus Hydroxonsäure und wasserfreiem A. am Rückflußkühler mit trockenem HCl; fast rechteckige Täfelchen, deren Ecken gelegentlich abgeschrägt waren, so daß langgezogene, sechseckige Blättchen vorlagen, aus A., F.  $277^\circ$  (k. Th.) unter Zers., wl. in A. — Die Hydroxonsäureester werden durch wss.  $NH_3$ -Lsg. schon bei Zimmertemp. verseift, durch alkoh.  $NH_3$ -Lsg. aber bei Zimmertemp. nicht verändert, desgleichen nicht beim Erhitzen im  $NH_3$ -Strom auf  $220^\circ$ ; andererseits gelang es auch nicht, Allantoin direkt in Hydroxonsäure überzuführen, weder durch Erhitzen mit 20%ig. HCl, noch mit alkoh. HCl, noch mit salpetriger S.

*1,3,6-Triacetyl-5-aminohydantoin*,  $C_9H_{11}O_5N_3$  (IV.), B. aus Hydroxonsäure mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; fast rechteckige Täfelchen mit teilweise oder völlig abgeschrägten Ecken, so daß sie häufig rhombischen Umriß zeigen, aus Aceton + Ä., längliche Prismen mit dachförmigem Ende, aus Bzl., sintert von  $173^\circ$  ab, F.  $184-185^\circ$  (k. Th.), bräunt sich bei ca.  $230^\circ$ , zers. sich gegen  $245^\circ$ ; ll. in Aceton, weniger in Essigester, wl. in Chlf., A., wobei es sich verändert, swl. in Bzl. oder Ä. Am besten führt man das Rohprod. erst durch Erwärmen mit A. in Diacetylaminohydantoin über und acetyliert dies dann wieder zur Triacetylverb. — *1,6-Diacetyl-5-aminohydantoin*,  $C_7H_9O_4N_3$ , B. aus der Triacetylverb. durch Abbrauchen mit A.; Blättchen von rhombischem Umriß, aus A. oder Aceton, sintert schwach von  $227^\circ$  ab, stärker bei  $235^\circ$ ; F.  $240-241^\circ$  (k. Th.); sl. in Aceton, weniger in A., Essigester, wl. in Bzl., Chlf., kaum l. in Ä.; gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die Triacetylverb. — *Salzsaures 5-Aminohydantoin*,  $C_5H_6O_2N_3Cl$ , B. aus reinem Triacetylaminohydantoin beim Eindampfen mit konz. HCl; meist achteckige Blättchen, aus HCl-haltiger Lsg. rechteckige aus A., sechseckige aus A. + Aceton, schäumt auf bei  $218-222^\circ$  (k. Th.), bräunt sich gegen  $240^\circ$ , wird gegen  $290^\circ$  unter erneuter Gasentw. dunkel; sl. in W., ll. in Methylalkohol, etwas schwerer in A., wl. in Eg., Essigester, kaum l. in Chlf., unl. in  $CCl_4$ , Bzl., Aceton, Ä. — Die freie Base ließ sich bisher aus dem salzsauren Salz nicht gewinnen; bei Einw. von  $Ag_2O$  entstand unl. 3-Silber-5-aminohydantoin. Das salzsaure 5-Aminohydantoin gibt mit Kaliumcyanat in W. Allantoin. Eine Umsetzung mit Rhodankalium oder mit Phenylisocyanat gelang nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3410—25. 8/11. [17/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

J. v. BRAUN und O. KRUBER, *Zur Kenntnis der sterischen Hinderung bei tertiären aromatischen Aminen*. Nach den Unterss. von v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2108. 2151; C. 1908. II. 694. 702) verläuft die Rk. zwischen Bromcyan und tertiären aromatischen Monoaminen,  $X \cdot N(CH_3)_3$ , bei sterisch unbehindertem Stickstoff in wenigen Augenblicken unter Wärmeentwicklung, wird aber bei Ggw. eines o-Substituenten erst bei längerem Stehen oder mehrstündigem Erwärmen erzwungen. Eine Umsetzung von o-substituierten Monoaminen mit Jodacetonitril (v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2130; C. 1908. II. 699) tritt auch in der Wärme nicht

ein. Die Rkk. mit Bromcyan und Jodacetonitril, die bei Diaminen von der Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{X}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$  nach den Gleichungen:



verlaufen, werden zum Nachweis der sterischen Hinderung bei tertiären Diphenylmethanbasen benutzt. Es werden untersucht: 1. 4,4'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan, 2. 4,4'-Tetramethyldiamino-5,5'-dimethyldiphenylmethan, 3. 4,4'-Tetramethyldiamino-6,6'-dimethyldiphenylmethan, 4. 2,2'-Tetramethyldiamino-5,5'-dimethyldiphenylmethan, 5. 4,4'-Tetramethyldiamino-5-methyldiphenylmethan, 6. 4,4'-Tetramethyldiamino-6-methyldiphenylmethan, 7. 4,2'-Tetramethyldiamino-5'-methyldiphenylmethan, 8. 4,4'-Tetramethyldiamino-5,6'-dimethyldiphenylmethan, 9. 4,2'-Tetramethyldiamino-5,5'-dimethyldiphenylmethan und 10. 4,2'-Tetramethyldiamino-6,5'-dimethyldiphenylmethan, sowie 4,4'-Tetramethyldiamino-5-chlordiphenylmethan und 4,2'-Tetramethyldiamino-5'-chlordiphenylmethan. Von diesen Aminen geben die in beiden Kernen o-substituierten (2, 4, 9) weder die Rk. mit Bromcyan, noch die mit Jodacetonitril, dagegen zeigen die nur in einem Kern o-substituierten (5, 7, 8, 10) die Rkk. genau so gut, wie die sterisch garnicht behinderten (1, 3, 6), und zwar reagieren sie mit beiden Hälften des Moleküls. Die Verss. bestätigen die Beobachtungen, die bei der Darst. der Jodmethylate aus Tetramethyldiaminodiphenylmethanbasen bei früheren Unterss. gemacht worden sind.

Am Dimethyl-m-toluidin und dem Dimethyl-m-chloranilin wird festgestellt, daß die m-Substitution zum Stickstoff auf die Umsetzung mit Bromcyan und Jodacetonitril nur geringen Einfluß ausübt. — *m-Tolylmethylcyanamid*,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CN}$ . Aus Dimethyl-m-toluidin und Bromcyan neben m-Tolyltrimethylammoniumbromid. Gelbes Öl,  $\text{Kp}_8$  142—144°. — *m-Tolyltrimethylammoniumbromid*,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Br}$ . Verflüchtigt sich bei ca. 200°, ohne zu schmelzen; wl. in k. A. — *m-Chlorphenylmethylcyanamid*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CN}$ . Krystalle aus A., F. 72°; gibt bei der Verseifung das *Monomethyl-m-chloranilin*, das sich auf diesem Wege zweckmäßig darstellen läßt. — *Methylcyanomethyl-m-toluidin*,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ . Aus Dimethyl-m-toluidin und Jodacetonitril neben dem bei 177° schm. *m-Tolyltrimethylammoniumjodid*. Gelbes Öl,  $\text{Kp}_9$  158°. — *m-Chlorphenyltrimethylammoniumjodid*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{J}$ . Aus m-Chloranilin und Jodacetonitril neben dem *Methylcyanomethyl-m-chloranilin*. F. 187°, wl. in A. — *Methylcyanomethyl-m-chloranilin*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ . Fl.,  $\text{Kp}_9$  175—180°. — 4,4'-Tetramethyldiamino-5,6'-dimethyldiphenylmethan,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^4\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_6\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_6[\text{N}(\text{CH}_3)_2]^4$ . Aus 4-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol, Dimethyl-m-toluidin und  $\text{ZnCl}_2$ . Gelbes Öl,  $\text{Kp}_{10}$  244 bis 246°. — *Dijodmethylat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{J}_2$ , F. 232—234°; wl. in A. — 4,2'-Tetramethyldiamino-5,5'-dimethyldiphenylmethan,  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2$ . Aus 2-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol, Dimethyl-o-toluidin und  $\text{ZnCl}_2$ .  $\text{Kp}_{11}$  218—222°. — *Pikrat*, F. 95°; wl. in A. — *Dijodmethylat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{J}_2$ . Blättchen aus A., F. 195°. — 4,2'-Tetramethyldiamino-5,4'-dimethyldiphenylmethan,  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_2$ . Aus 2-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol, Dimethyl-m-toluidin und  $\text{ZnCl}_2$ .  $\text{Kp}_{12}$  230—235°. — *Dijodmethylat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{J}_2$ . F. 209°; wl. in A. — Die Umsetzung der Basen mit Bromcyan erfolgt bei 90° u. ist durch eine Grün- bis Braunfärbung der Reaktionsmasse kenntlich. Zur Umsetzung der Basen mit Jodacetonitril erwärmt man das Gemisch auf dem Wasserbade; bei eintretender Rk. wird die M. dickflüssig u. erstarrt meist zu einem Glas.

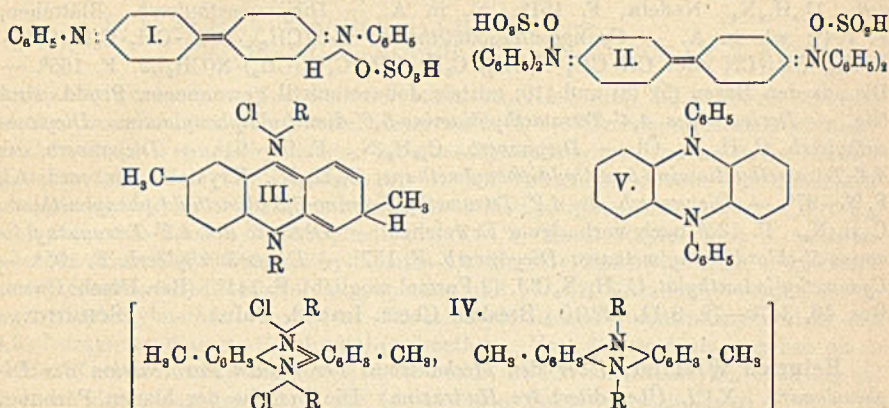
*Derivate des 4,4'-Tetramethyldiamino-6,6'-dimethyldiphenylmethans. Dicyanverb.,*

[CN·N(CH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. Blättchen, F. 130°; wl. in A. — *Dicyanomethylverb.*, [CN·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. Nadeln, F. 134°; wl. in A. — *Cyanomethyljodmethylat*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(J)·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)·N(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CN. Blättchen aus A., F. 143°. — *Dijodmethylat*, F. 243°. — *Derivate des 4,4'-Tetramethyldiamino-6-methyldiphenylmethans*. *Dicyanverb.*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>. Krystalle, F. 125°. — *Jodmethylat*, F. 205°. — *Derivate des 4,2'-Tetramethyldiamino-5'-methyldiphenylmethans*. *Dicyanverb.*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>. Nadeln, F. 151°; wl. in A. — *Dicyanomethylverb.* Blättchen, F. 104°; wl. in A. — *Cyanomethyljodmethylat*, J·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)·N(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CN oder CN·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>3</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>J. F. 165°. — Die aus den Basen (5), (8) und (10) mittels Jodacetonitril gewonnenen Prodd. sind ölig. — *Derivate des 4,4'-Tetramethyldiamino-5,6'-dimethyldiphenylamin*. *Dicyanomethylverb.*, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub>. Öl. — *Dicyanverb.*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>. F. 90–91°. — *Dicyanverb. des 4,4'-Tetramethyldiamino-5-methyldiphenylmethans*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>. Krystalle aus verd. A., F. 96–97°. — *Dicyanverb. des 4,2'-Tetramethyldiamino-6,5'-dimethyldiphenylmethans*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>. F. 120° nach vorherigem Erweichen. — *Derivate des 4,2'-Tetramethyldiamino-5'-chloridiphenylmethans*. *Dicyanverb.* F. 157°. — *Dicyanomethylverb.* F. 105°. — *Cyanomethyljodmethylat*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>ClJ. (2 Formel möglich). F. 141°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3470–79. 8/11. [22/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Heinrich Wieland, *Über den Mechanismus der blauen Farbreaktion des Diphenylamins*. (XVI. Über tertiäre Hydrazine.) Die Ursache der blauen Färbung, die in mineral-sauren Lsgg. von Diphenylamin durch Oxydationsmittel erzeugt wird, ist von dem Vf. früher auf die B. eines sauren Sulfats des Diphenyldihydrophenazoniums, von KEHRMANN und MICEWICZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2641; C. 1912. II. 1538) dagegen auf die eines chinoiden Diphenylbenzidinderivats (I.) zurückgeführt worden. Letztere Erklärung ist im Prinzip die richtige. Es wurde bisher angenommen, daß Diphenylamin bei der Farbenrk. zu Tetraphenylhydrazin oxydiert werde, das sich dann zu Diphenylbenzidin umlagere. Diphenylamin läßt sich nun in schwach schwefelsaurem Eg. mittels Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zu dem blauen Farbstoff oxydieren, u. aus dieser Lsg. durch Reduktion ohne Nebenprodd. Diphenylbenzidin gewinnen. Tetraphenylhydrazin gibt unter gleichen Bedingungen, ohne Oxydationsmittel, nur geringe Mengen von Diphenylbenzidin neben wenig löslichen amorphen Prodd. Der abweichende Reaktionsverlauf bei dem Tetraphenylhydrazin u. Diphenylamin beweist, daß Tetraphenylhydrazin bei der blauen Farbenrk. nicht als Zwischenprod. auftritt. *Triphenylamin* zeigt ebenso wie Diphenylamin die blaue Farbenrk. mit Oxydationsmitteln, wobei es zu den chinoiden Salzen des Tetraphenylbenzidins (II.) oxydiert wird. Da in diesem Falle nur die p-Stellungen der beiden Benzolkerne als direkte Angriffspunkte in Betracht kommen können, so dürfte das gleiche zweifellos auch bei der Oxydation des Diphenylamins in saurer Lsg. der Fall sein. Die Korrektur, die KEHRMANN und MICEWICZ an der von dem Vf. aufgestellten Chinolimoniumformel (III.) für die Salze der Perazine angebracht haben, ist richtig. Die Salze sind n. halbchinoid (s. Formel IV.). Daß die Chlorhydrate auch bei Ausschluß von Luftsauerstoff entstehen, ist auf die oxydierende Wrkg. der benutzten, äth. HCl zurückzuführen. Bei Anwendung von gasförmiger HCl und bei Ausschluß von Luft bleibt die B. der farbigen Salze aus. Der Vf. hält für die neben Diphenylamin bei der Selbstzers. des Tetraphenylhydrazins entstehende *Verb.* C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>4</sub> die von ihm aufgestellte Diphenyldihydrophenazinformel (V.), die von KEHRMANN u. MICEWICZ angezweifelt wird, für zutreffend. Verss., das Diphenyldihydrophenazin zu synthetisieren, waren bisher erfolglos.

Das *Diphenylbenzidin*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, entsteht, wenn man Diphenylamin in Eg. + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oxydiert und in die erhaltene blaue Lsg. Zinkstaub einträgt. — Trägt man eine Bzl.-Lsg. in Tetraphenylhydrazin

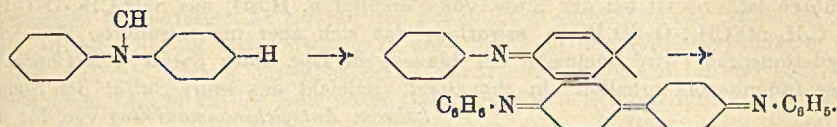
in Eg. +  $H_2SO_4$  ein, so erhält man nach vorübergehender Rotfärbung eine blaue Lsg., die bei der Reduktion Diphenylamin und amorphe Substanzen neben wenig Diphenylbenzidin liefert (vgl. das folgende Ref.). — *Tetraphenylbenzidin*,  $(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5)_2$ . Beim Eintragen von Zinkstaub in die Lsg., die man aus Triphenylamin in Eg. mittels  $Na_2CrO_7$  in Essigsäure erhält. Hellgelbe Nadeln aus Bzl. + A., F. 226°; ll. in Chlf., zl. in h. Bzl., weniger l. in Ä., wl. in Eg. u. A.



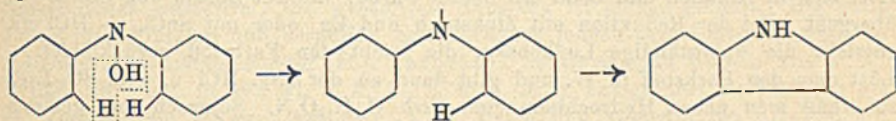
Die Lsgg. sind gelb und fluorescieren blau. Löst sich in konz.  $H_2SO_4$  farblos. Oxydationsmittel rufen sofort die tiefblaue Farbe hervor, die auch die Lsg. des Triphenylamins geben. Oxydiert man die verd. Eg.-Lsg. mit sehr wenig Bichromat, so entsteht das von PICCARD (S. 358) beschriebene merichinoide, gelbe Salz. Weitere Oxydation führt zu einem grünstichigen Blau. — *Symm. Diphenyl-o-phenylen-diamin*,  $C_6H_4(NH \cdot C_6H_5)_2$ . Beim Kochen von o-Aminodiphenylamin, Jodbenzol und Nitrobenzol in Ggw. von Kupferbronze. Doppelpyramiden aus Eg., F. 152,5°; zl. in Ä., Bzl., h. A., Eg., sll. in Chlf.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit schwach hellblauer Farbe, die wohl auf eine geringfügige Verunreinigung zurückzuführen sein dürfte. Nitritzusatz gibt eine grünstichige Blaufärbung. Die essigsäure Lsg. wird durch Bichromat gelbgrün gefärbt. — Die Kondensation des Brenzcatechins mit Anilin in Ggw. von  $CaCl_2$  und  $ZnCl_2$  führt zum o-Oxydiphenylamin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3296—3303. 8/11. [8/10.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)  
SCHMIDT.

Heinrich Wieland und Carl Müller, *Über das Diphenylhydroxylamin und über einige Farbreaktionen, die mit der blauen Diphenylaminreaktion zusammenhängen.* XVII. (Vgl. das vorhergehende Ref.) Diphenylhydroxylamin u. asymm. Diphenylhydrazin geben mit konz.  $H_2SO_4$  direkt die Diphenylaminrk. Die Aufklärung dieser Rk. macht die Unterss. der chemischen Vorgänge auch bei jenen erwünscht unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das p-Dianisylamin, das nicht zu einem Benzidinderivat oxydiert werden kann, ebenso wie Diphenylamin die blaue Farbenrk. zeigt. — Da Diphenylhydroxylamin mit konz.  $H_2SO_4$  auch bei starker Kühlung mit explosionsartiger Heftigkeit reagiert, war eine Verdünnung der S. erforderlich. Die Rk. verläuft verschieden, je nachdem man W. oder Eg. als Verdünnungsmittel anwendet. Trägt man Diphenylhydroxylamin in eine auf  $-20^\circ$  abgekühlte, 77%ig.  $H_2SO_4$  ein, so werden aus dem Reaktionsgemisch neben wenig Diphenylamin und einem hochmolekularen grünen Farbstoff bis zu 70% Diphenylbenzidin erhalten. Damit ist die Erklärung für die blaue Färbung gegeben. Die B. des Diphenylbenzidins aus Diphenylhydroxylamin kann nicht über das Tetraphenylhydrazin gehen, das man sich aus Diphenylhydroxylamin und dem bei der

Rk. sich bildenden Diphenylamin entstanden denken könnte; denn wenn man der  $H_2SO_4$  von Anfang an Diphenylamin im Überschuß zusetzt, erhöht sich nicht die Ausbeute an Diphenylbenzidin, man gewinnt vielmehr das Diphenylamin unverändert zurück. Das blaue, chinoide Diphenylbenzidinsalz entsteht zweifellos aus dem Diphenylhydroxylamin durch direkte Wasserabspaltung unter B. eines zweiwertigen Restes, der sich dann polymerisiert:



Gibt man eine Lsg. von Diphenylhydroxylamin in Eg. zu der auf  $-20^\circ$  gekühlten, konz.  $H_2SO_4$ , so erhält man Carbazol neben reichlichen Mengen *p*-Oxydiphenylamin. Die B. des Carbazols führt nicht über das *o*-Oxydiphenylamin, da diese Verb. unter gleichen Bedingungen kein Carbazol liefert. Die Wasserabspaltung aus dem Diphenylhydroxylamin muß auch hier direkt erfolgen entsprechend dem Schema:

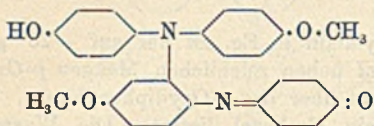


Das *p*-Oxydiphenylamin entsteht unter der katalytischen Einw. der  $H_2SO_4$  auf das Hydroxylamin.

Die blaue Färbung, die beim Eintragen von Diphenylhydrazin in konz.  $H_2SO_4$  entsteht, ist auf die intermediäre B. von Diphenylhydroxylamin zurückzuführen, das dann in das chinoide Sulfat des Diphenylbenzidins umgewandelt wird. Trägt man das Hydrazin in die auf  $-16^\circ$  gekühlte  $H_2SO_4$  ein, so läßt sich aus der Lsg. reichlich *Diphenylbenzidin* isolieren, daneben über 60% der Theorie Ammoniak. Das Diphenylhydrazin wird also schon durch eiskalte  $H_2SO_4$  rasch an der Stickstoffbindung gespalten. Daß das Diphenylbenzidin bei der Spaltung des Diphenylhydrazins aus zunächst entstandenem Diphenylhydroxylamin hervorgeht, wird durch die gleichzeitige B. von *p*-Oxydiphenylamin bewiesen. Als drittes Reaktionsprod. findet sich in geringer Menge *o*-Aminodiphenylamin vor. — *p*-Oxydiphenylamin. Gibt in HCl mit  $FeCl_3$  eine sehr unbeständige, goldgelbe Färbung. — *o*-Oxydiphenylamin. Gibt in HCl mit  $FeCl_3$  eine Rotfärbung. Die farblose Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  färbt sich mit Nitrit gelb. — *o*-Aminodiphenylamin. Gibt in HCl mit  $FeCl_3$  zunächst eine blutrote Färbung und dann einen braunroten Nd. — Die anfangs blaugrüne, bald grün werdende Färbung, die bei dem Eintragen von *p*-Ditolylhydrazin in gekühlte, konz.  $H_2SO_4$  entsteht, rührt ebenfalls von dem Hydroxylamin her, da sich einerseits Ditolylhydroxylamin in konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe löst, und andererseits bei der Zers. des Hydrazins beinahe in der gleichen Menge wie oben  $NH_3$  abgespalten wird. Die weitere Veränderung des Hydroxylamins hat sich nicht aufklären lassen. Das Auftreten von reichlichen Mengen *Ditolylamin* unter dem Reaktionsprod. läßt auf eine intramolekulare Oxydation des Ditolylhydroxylamins schließen. — Tetraphenyl- und *p*-Tetratolylhydrazin lösen sich in konz.  $H_2SO_4$  mit rotvioletter Farbe, die schnell in das gleiche Blau übergeht, das der Lsg. des Diphenylhydrazins eigen ist. Die vorübergehenden Anfangsfärbungen sind den chinoiden Salzen des Hydrazinsystems zuzuschreiben, die blaue Farbe kommt auf Grund einer Spaltung zustande, die analog der des Diphenylhydrazins verläuft, da hier an Stelle von  $NH_3$  Diphenylamin und Ditolylamin gefunden werden. Vermut-

lich wird das aus Tetraphenylhydrazin mit konz.  $H_2SO_4$  entstehende Diphenylbenzidin zum Teil auf Grund einer hydrolytischen Spaltung aus Diphenylhydroxylamin aufgebaut.

p-Ditolylamin gibt in konz.  $H_2SO_4$  mit Nitrit und anderen Oxydationsmitteln keine charakteristische Färbung. Beim p-Dianisylamin tritt jedoch eine Farbrk. auf, die auf die Oxydation des Amins zu einem chinoiden Oxoniumsalz zurückzuführen ist. So ist bei der Einw. von Persulfat u.  $H_2SO_4$  das Salz  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : C_6H_4 : O(CH_3) \cdot O \cdot SO_3H$  zu erwarten, das sich aber nicht isolieren läßt. Als Oxydationsprod. wird vielmehr ein blaues, in Lsg. rotes Sulfat von Charakter eines Indophenols erhalten; in ihm liegt vielleicht das saure Sulfat des dimolekularen Anisylchinonmonimins vor, für das mit Vorbehalt die nebenstehende Formel aufgestellt wird. — Verb.  $(C_{13}H_{13}O_2NS)_2$ .



Aus dem p-Dianisylamin in Eg. mittels konz.  $H_2SO_4$  und K-Persulfat. Blaue Kristalle; ll. in A., wl. in W., sonst unl.; die

Lsgg. sind rot gefärbt und zers. sich bald unter Braunfärbung u. B. von Chinon. Löst sich in Alkalien und Soda mit blauer Farbe, die auf Zusatz von SS. in Rot übergeht. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. oder mit  $SnCl_2 + HCl$  etc. entsteht die unbeständige Leukobase, die leicht den Farbstoff zurückbildet. — Löst man den Farbstoff in W. und gibt dann zu der Lsg.  $HCl$  u. wss.  $SO_3$ -Lsg., so erhält man neben Hydrochinon eine Verb.  $C_{10}H_{13}O_2N$ . Schwach rosa gefärbte Blättchen aus Ä., F.  $117,5^\circ$ ; ll. in A.; zl. in Ä., Bzl., sd. W.; wl. in Gasolin, Lg.; sll. in verd.  $HCl$ . Scheint beim Lösen in W. sich zu zers. Läßt sich diazotieren. Reduziert ammoniakalische Ag-Lsg. Zers. sich beim Lösen in  $NaOH$ . Gibt in verd.  $HCl$  mit Bichromat eine rote Färbung. Wird durch  $FeCl_3$  nach u. nach rot gefärbt. Die farblose Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  nimmt auf Zusatz von Nitrit eine rotbraune Färbung an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3304—14. 8/11. [10/10.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SCHMIDT.

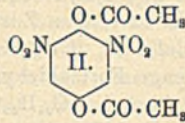
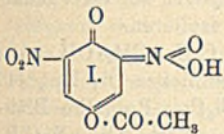
G. Stadnikow, *Zur Frage der Oxoniumverbindungen*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1219; C. 1913. I. 21.) Vf. bringt teilweise neue Resultate zum Beweis für die Richtigkeit der früher mitgeteilten Ansicht über den Reaktionsmechanismus der Zers. von Ätheraten durch W. — Das Ätherat aus Magnesium, Äthyljodid u. Benzhydrylbutyläther in äth. Lsg. gab bei der Unters. folgendes: 1. 2,5% Ätherat zersetzen sich beim Kochen unter B. von Äthylen; 2. 50% Ätherat gaben mit W. Benzhydrylbutyläther, wobei 18,5% der Oxoniumverb. unter B. von Äthan u. Äthylen zerfallen; 3. 23% Ätherat gibt Tetraphenyläthan; 4. 24% geben 1,1-Diphenylpropan u. Butylalkohol.

Das Ätherat aus Mg, Methyljodid und Benzhydrylbutyläther in äth. Lsg. gab folgendes: 1. 42% des Ätherats gaben bei der Zers. mit W. Benzhydrylbutyläther, wobei 39% davon Methan lieferten; 2. 42% Ätherat gaben Tetraphenyläthan. — Die Zers. des Ätherats aus Benzhydrylisoamylester, Mg und Propyljodid, wobei die Herst. sowohl nach TSCHELINGEW wie nach GRIGNARD vorgenommen wurde, lieferte mit W. im ersten Falle Propan u. Wasserstoff neben Benzhydrylisoamyläther, im zweiten Falle Propylen, Propan, Wasserstoff und Benzhydrylisoamyläther. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2496—2503; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1391—1414. 27/9. [Mai.] Moskau. Chem. Zentrallab. d. Finanzministeriums.) FRÖHLICH.

M. M. Richter, *Über Nitrochinhydrone*. Durch Einführung negativer Substituenten in das Chinonmolekül wird die Chinhydronebildung erschwert, bezw. ganz verhindert (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3603; C. 1911. I. 305). Das Nitro-



hydrochinon ist zur Chinhydronbildung noch befähigt, das 2,6-Dinitrohydrochinon nicht. Das von HESSE (LIEBIGS Ann. 200. 245) und NIETZKI (LIEBIGS Ann. 215. 134) durch Nitrieren von Hydrochinondiäacetat hergestellte gelbe 2,6-Dinitrohydrochinondiäacetat (F. 96°) hat sich als das Monoacetat,  $C_8H_6O_7N_2$  (I), erwiesen. Das daraus durch Essigsäureanhydrid erhaltene wahre Diäacetat,  $C_{10}H_8O_8N_2$  (II), ist weiß. — Nitrochinhydron,  $C_{12}H_8O_8N = C_6H_4O_2 \cdot HO \cdot C_6H_3(OH) \cdot NO_2$ , aus den Komponenten in wasserfreiem Ä., Spuren von Feuchtigkeit verhindern das Entstehen der Verb., in der Aufsicht fast schwarze, in der Durchsicht dunkelrote Krystalle, F. 89 bis 90°, bei 84° bereits schwache Zers., riecht stark nach Chinon und geht bei mehrtägigem Liegen an der Luft unter Chinonverlust in Nitrohydrochinon über.



*aci-2,6-Dinitrohydrochinonace-*

*tat* (I),  $C_8H_6O_7N_2$  (I), nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus A., F. 95,6°. K-Salz, rote Nadeln aus wenig W. Ba-Salz,  $Ba(C_8H_6O_7N_2)_2$ , gelb, swl. in Wasser. Na-Salz,

$NaC_8H_5N_2 + 3H_2O$ , ponceaurote Nadeln, wird schon unter dem Einfluß des direkten Sonnenlichtes wasserfrei, die wasserfreie Substanz ist orange gefärbt. Die Salze ähneln den Pikraten und verpuffen beim Erhitzen jedoch schwächer als diese. — 2,6-Dinitrohydrochinondiäacetat (II), farblose, lichtbrechende Nadeln aus h. A., F. 135–136°; unl. in W., wl. in k. A., ll. in h. A. u. Essigsäure; verhält sich bei der Verbrennung schwach explosiv; l. in freien und kohlen-sauren Alkalien mit blauvioletter (B. von Dinitrohydrochinon), in  $KNO_3$  mit roter Farbe (B. von Monoacetat). — 2,6-Dinitrohydrochinon-1-benzoat-4-acetat,  $C_{15}H_{10}O_8N_2$ , aus dem Monoacetat (I) und Benzoylchlorid in Bzl. in Ggw. von etwas Pyridin; Nadeln aus h. A., F. 128–129°; unl. in W., wl. in k. A., mäßig l. in h. A., ll. in Bzl. — Dinitrohydrochinon und sein Monoacetat geben mit Aminen (Anilin, Toluidin etc.) auch in wss. Lsg. farbige Verb. — Anilinverb. des 2,6-Dinitrohydrochinons,  $C_{11}H_{11}O_8N_3$ , dunkelrote Nadeln, F. 102–103° unter Zers.; ll. in Ä. u. A.; läßt sich unzers. aus W. umkrystallisieren. — Anilinverb. des *aci-2,6-Dinitrohydrochinon-4-acetats*,  $C_{14}H_{13}O_7N_3$ , orange Nadeln aus A., F. 120° unter Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3434–38. 8/11. [25/10.] Karlsruhe i. B. Privatlab.)

CZENSNY.

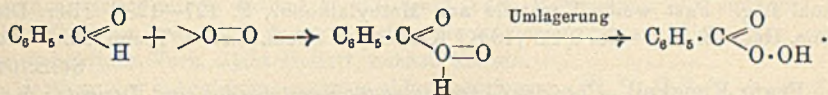
J. v. Braun und O. Kruber, *Tertiäre Derivate des o- und p-Aminobenzylalkohols. III.* (Vgl. S. 1967.) Die B. von Aminobenzylalkoholen bei der Einw. von Formaldehyd wird bei folgenden Basen: den drei Dimethylchloranilinen, dem p-Bromanilin, dem Methylbenzylanilin, dem Dimethyl- und Diäthyl-m-toluidin, dem Dimethylbrom-m-toluidin und dem Dimethylcumidin untersucht. — Dimethyl-m-toluidin gibt mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Formaldehyd, wie bereits REITZENSTEIN und RUNGE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 71. 57; C. 1905. I. 1020) festgestellt haben, in einer 90% übersteigenden Ausbeute Tetramethyldiaminoditolylmethan (F. 82°; Kp.<sub>10</sub> 253–256°), das zweckmäßig durch Dest. des Rohprod. im Vakuum isoliert wird. Der Dimethylaminomethylbenzylalkohol,  $(CH_3)_2N^+ \cdot C_6H_5(CH_2)_2(CH_2 \cdot OH)^-$ , wird unter diesen Bedingungen nur in geringer Menge gebildet, entsteht aber reichlicher bei Verwendung der zehnfachen Menge Formaldehyd. Gelbes Öl, Kp.<sub>10</sub> 138–142°. — Pikrat. Nadeln aus A., F. 145–146°. —  $C_{20}H_{25}O_2N_4Cl_4Pt$ . Nadeln, F. 178°; l. in k. W. — m-Nitrobenzylverb.,  $C_{17}H_{18}O_4N_2$ , F. 64°; zwl. in A. — Tetraäthyl-diaminoditolylmethan,  $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_5(CH_2)_2CH_2]_2$ . Aus Diäthyl-m-toluidin u.  $\frac{1}{2}$  Mol. Formaldehyd. F. 54–55°; Kp.<sub>10</sub> 260–266°. — Diäthylaminomethylbenzylalkohol,  $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_5(CH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$ . Aus Diäthyl-m-toluidin u. überschüssigem Formaldehyd. Öl; zers. sich beim Destillieren. — Pikrat,  $C_{18}H_{22}O_8N_4$ . F. 100–103°; wl. in A. — Verb.  $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_5Cl]_2CH_2$ . Aus Dimethyl-m-chloranilin, Formaldehyd ( $\frac{1}{2}$  Mol.)

und HCl. Krystalle aus A., F. 96—97°; Kp., 272—276°. — *Pikrat*. Rotgelbes Krystallpulver, F. 130—133°; wl. in A. — *PtCl<sub>4</sub>-Salz*. Zers. sich von 230° ab; wl. in W. — *Verb* [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl]<sub>2</sub>CH·OH. Aus der Diphenylmethanverb. mittels PbO<sub>2</sub>. Farblos; F. 121°; l. in w. Eg. mit blauer Farbe. — *Zweifach gechlortes Leukomethylviolett*, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl]<sub>2</sub>CH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Aus dem Hydrol und Dimethylanilin in saurer Lsg. Glänzende Krystalle, F. 193°; wl. in A. — *4-Dimethylamino-6-chlorbenzylalkohol*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl·CH<sub>2</sub>OH. Aus Dimethyl-m-chloranilin und überschüssigem Formaldehyd in schlechter Ausbeute. Gelbes Öl, Kp., 156 bis 160°. — *Pikrat*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Cl, F. 150°; ll. in w. A. — *PtCl<sub>4</sub>-Salz*. Krystalle aus W., F. 184°. — Methylbenzylanilin setzt sich mit Formaldehyd unvollkommen um. Der zu erwartende Aminoalkohol CH<sub>3</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·OH sd. im Vakuum um 230° unter Zers. und läßt sich nicht in reinem Zustande isolieren.

*2-Dimethylamino-5-isopropylbenzylalkohol*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)·CH<sub>2</sub>·OH. Aus Dimethyleumidin und der 5-fachen Menge Formaldehyd. Gelbliches Öl, Kp., 140 bis 144°. — *Pikrat*. F. 118—119°; ll. in A. — C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pt. Rotgelbe Blättchen aus W., F. 187°. — *Jodmethylat*. F. 147°; sll. in W. — *Verb*. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>. Aus dem Aminoalkohol, N-Phenylpiperidin und ZnCl<sub>2</sub>. Zähes Öl, Kp., 260—266°. — *PtCl<sub>4</sub>-Salz*. Krystalle, F. 219—220°. — *2-Dimethylamino-5-chlorbenzylalkohol*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ONCl. Aus Dimethyl-p-chloranilin, Formaldehyd u. HCl neben der 2-Dimethylamino-5-chlorbenzoesäure. Gelbes Öl, Kp., 158—160°. — *Pikrat*. F. 152°; wl. in A. — *Jodmethylat*. F. 137°; ll. in A. — *2-Dimethylamino-5-chlorbenzoesäure*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl·CO<sub>2</sub>H. — C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, HCl. F. 172—173°; sll. in A. — C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pt, F. 190°. — *Verb*. [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>2</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. Aus dem Dimethylaminochlorbenzylalkohol und Dimethyl-p-chloranilin. Krystalle aus Holzgeist, F. 151°. — *Verb*. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>2</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sup>5</sup>·CH<sub>2</sub>·<sup>1</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4</sup>. Aus dem Dimethylaminchlorbenzylalkohol und Dimethylanilin. Krystalle aus Methylalkohol, F. 144°. — *Pikrat*. Gelbe Blättchen aus A., F. 165°. — *Jodmethylat*, C<sub>9</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>ClJ, F. 195°; wl. in A. — *2-Dimethylamino-5-brombenzylalkohol*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br·CH<sub>2</sub>·OH. Aus Dimethylamino-p-bromanilin u. Formaldehyd neben der entsprechenden Carbonsäure. Kp., 160—170°. — *Pikrat*. F. 153°; wl. in A. — *Dimethylbrom-m-toluidin*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>3</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sup>6</sup>(CH<sub>3</sub>)<sup>4</sup>. Durch Bromieren des Dimethyl-m-toluidins in Eg. F. 55°; Kp., 146—148°; zers. sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck. — *Jodmethylat*, F. 177°. — Die Angabe von WURSTER und RIEDEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1800; C. 79. 710), daß die durch Bromieren vom Dimethyl-m-toluidin entstehende Base bei 98° schmilzt und bei 297° sd., ist unrichtig u. wohl durch falsches Ausgangsmaterial bedingt. — *Verb*. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>3</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sup>6</sup>(CH<sub>3</sub>)<sup>4</sup>(CH<sub>3</sub>·OH)<sup>4</sup>. Aus dem Dimethylbromtoluidin, Formaldehyd und HCl (neben der Carbonsäure). Kp., 168—172°. — *Pikrat*. Blättchen, F. 150°. — *Nitroverb.*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>3</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sup>6</sup>(NO<sub>2</sub>)<sup>5</sup>(CH<sub>3</sub>)<sup>4</sup>(CH<sub>2</sub>·OH)<sup>4</sup>. Gelbe Krystalle, F. 83°; unl. in verd. SS. — *4-Dimethylamino-5-chlorbenzylalkohol*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ONCl. Aus Dimethyl-o-chloranilin, der doppelten Gewichtsmenge Formalin u. HCl. Kp., 168—170°. — *Pikrat*, F. 130°; wl. in A. — *PtCl<sub>4</sub>-Salz*. F. 168°; ll. in h. W. — *Jodmethylat*. F. 119°; ll. in A. — *Nitroverb.*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl, F. 80°. — *Verb*. [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>4</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. Aus Dimethyl-o-chloranilin u. 1/2 Mol. Formaldehyd oder aus dem 4-Dimethylamino-5-chlorbenzylalkohol u. Dimethylamino-o-chloranilin. Zähes Öl, Kp., 258—260°. — *Dinitroverb.*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Gelb, F. 144°; wl. in verd. SS., l. in A. — *Verb*. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>4</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl<sup>3</sup>·CH<sub>2</sub><sup>1</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4</sup>. Aus dem Aminoalkohol und Dimethylanilin. Fl., Kp., 248 bis 250°. — *Pikrat*, F. 166—167°. — *Dijodmethylat*, C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Krystalle aus W., F. 201°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3460—70. 8/11. [22/10.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

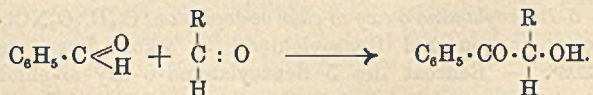
SCHMIDT.

*Autoxydation aromatischer Aldehyde.* (Mit E. Hene und J. Prodrum.) Diphenylketen reagiert mit methoxy- und dimethylaminosubstituierten aromatischen Verbb. leichter als mit den nicht substituierten. Ein analoges Verhalten zeigt das Oxalylchlorid bei der Einw. auf carbonylhaltige Körper. Diese Beobachtungen wurden dadurch erklärt, daß die Methoxy- bezw. Dimethylaminogruppe die ungesättigte Natur des Carbonyls verstärkt. Hiernach sollten die methoxy- u. dimethylaminosubstituierten Verbb. auch in anderen Fällen reaktionsfähiger sein. Die Vff. haben nun das Verhalten aromatischer Aldehyde bei der Autoxydation untersucht, indem sie Sauerstoff auf *Benzaldehyd*, *p-Oxybenzaldehyd*, *p-Methoxybenzaldehyd* und *p-Dimethylaminobenzaldehyd* bei 80°, bezw. 131° einwirken ließen. Aus den Verss. ergibt sich, daß der Dimethylaminobenzaldehyd viel weniger autoxydabel ist als der Anisaldehyd, und dieser wieder weniger als der Benzaldehyd. Die Resultate sind also gerade umgekehrt als erwartet; sie lassen sich aber mit der obigen Betrachtung über die ungesättigte Natur der Carbonylgruppe und ihre Beeinflussung durch auxochrome Gruppen leicht vereinigen. Nimmt man an, daß entsprechend der Auffassung von BAEYER u. VILLIGER die Aldehydgruppe sich unter Abdissozieren des Wasserstoffs addiert, u. daß unter Berücksichtigung der bei der Autoxydation der Ketene gemachten Beobachtungen der Sauerstoff asymmetrisch angelagert wird, so ist der Oxydationsverlauf zu formulieren:



Hiernach ist zu erwarten, daß der gegen Diphenylketen u. Oxalylchlorid sehr reaktionsfähige Dimethylaminobenzaldehyd viel weniger autoxydabel ist als der sonst reaktionsträge Benzaldehyd; an der stark ungesättigten Carbonylgruppe des Dimethylaminobenzaldehyds wird das Wasserstoffatom sehr viel fester gebunden sein, als an der gesättigteren Carbonylgruppe des Benzaldehyds; im letzteren Fall wird also der Wasserstoff viel leichter zur Anlagerung an das Sauerstoffmolekül befähigt sein, als im ersteren. Demnach ist zu erwarten, daß von den drei *Methoxybenzaldehyden* die o-Verb., die das ungesättigste Carbonyl enthält, die geringste Autoxydationsfähigkeit zeigt, u. die m-Verb. mit relativ gesättigtem Carbonyl am stärksten autoxydiert wird. Der Vers. bestätigt diese Annahme. Antiauxochrome Gruppen schwächen den ungesättigten Charakter der Carbonylgruppe, sollen also die Autoxydationsfähigkeit steigern. Antiauxochrom wirkt die Einführung eines Säurerestes in eine Hydroxyl- oder Aminogruppe. Tatsächlich ist auch der *p-Acetoxybenzaldehyd*, der eine gesättigte Carbonylgruppe enthält, stark autoxydabel im Gegensatz zum Oxy- u. Methoxybenzaldehyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3530—35. 8/11. [16/8.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

H. Standinger, *Über die Autoxydation organischer Verbindungen. II. Beziehungen zwischen Autoxydation und Benzoinbildung.* (Mit E. Hene.) Die in dem vorhergehenden Referat erörterte Anschauung über den Autoxydationsverlauf bei aromatischen Aldehyden, wird durch das Verhalten dieser Aldehyde bei der Benzoinbildung bestätigt. Die Benzoinbildung kann mit der Autoxydation in Parallele gesetzt werden und ist als eine Anlagerung der Aldehydgruppe an das Carbonyl aufzufassen:



Ein zur Benzoinbildung befähigter Aldehyd muß neben einem relativ ungesättigten Carbonyl ein relativ bewegliches Wasserstoffatom aufweisen. Dimethylaminobenzaldehyd gibt, obwohl das Carbonyl stark ungesättigt ist, kein Benzoin, da es dem Wasserstoff an Reaktionsfähigkeit fehlt. Günstig ist das Verhältnis nur beim Benzaldehyd, Anisaldehyd und *p*-Chlorbenzaldehyd. Nach der obigen Auffassung ist die B. eines gemischten Benzoins aus zwei verschiedenen Aldehyden zu erwarten, wenn der eine Aldehyd ein genügend bewegliches Wasserstoffatom, der andere eine stark ungesättigte Carbonylgruppe besitzt. So gibt der Dimethylaminobenzaldehyd mit Benzaldehyd, bezw. *p*-Chlorbenzaldehyd das *p*-Dimethylaminobenzoin,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , bezw. das *p*-Chlor-*p'*-dimethylaminobenzoin. — *p*-Dimethylaminobenzoin,  $C_{16}H_{17}O_2N$ . Beim Kochen von Benzaldehyd und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in alkoh. Lsg. mit einer wss. Lsg. von KCN. Fast weiße Krystalle aus Methylalkohol, F. 163—164°. — Benzoyltetramethyldiaminodiphenylmethan,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . Aus Dimethylaminobenzoin, Dimethylanilin u.  $POCl_3$ . Schwachgelbe Nadeln aus Aceton, F. 162—163°; ist luftempfindlich; gibt in Essigsäure mit  $PbO_2$  eine Blaufärbung. — Dimethylaminobenzil,  $C_{16}H_{15}O_2N$ . Aus dem Dimethylaminobenzoin in h. A. mittels FEHLINGScher Lsg. Gelbgrüne Krystalle aus A., F. 115—116°. — *p*-Chlor-*p'*-dimethylaminobenzoin,  $C_{16}H_{16}O_2NCl$ . Aus *p*-Chlorbenzaldehyd, *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, KCN in wss. alkoh. Lsg. Fast weiße Krystalle aus Methylalkohol, F. 127—128°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3535—38. 8/11. [16/8.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

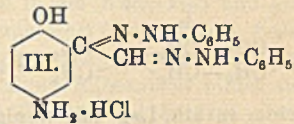
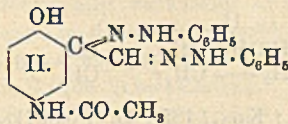
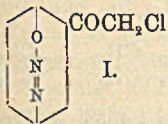
Franz Kunckell, Über das 5-Acetamino-o-oxyacetophenon und Derivate. 5-Acetamino-o-oxyacetophenon,  $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5(COCH_3)(OH)(NH \cdot COCH_3)$ , aus Phenacetin, Acetylchlorid und  $AlCl_3$  in Ggw. von  $CS_2$ , stark lichtbrechende, monokline Krystalle aus A., F. 165°, ll. in sd. A., swl. in Chlf. u. Ä. — 5-Amino-o-oxyacetophenon,  $C_8H_9O_3N$ , aus dem vorhergehenden Prod. und sd., 20%ig. HCl, gelbgrüne Nadeln aus A., F. 105°, ll. in A. und Ä.  $C_8H_9O_2N \cdot HCl$ , weiße Blättchen aus W., F. 155° unter Zers., ll. in Wasser.  $(C_8H_9O_2N)_2H_2SO_4$ , F. 150°. Phenylhydrazon,  $C_{16}H_{17}O_3N_3$ , gelbliche Nadeln aus A., F. 107°. Oxim,  $C_{10}H_{12}O_3N_3$ , weiße Nadeln aus A., F. 160°. — Nitroderivat des 5-Acetamino-o-oxyacetophenons,  $C_{10}H_{10}O_5N_3$ , aus dem obigen Acetaminoketon und konz.  $HNO_3$  in stark gekühlter Eg.-Lsg., gelbe Nadeln aus A., F. 170°. — Na-Verb. des 5-Acetamino-o-oxyacetophenons,  $C_{10}H_{10}O_3NNa$ , citronengelbe Blättchen, F. 225° unter Zers., ll. in W., wl. in A. — 5-Acetamino-o-äthoxyacetophenon,  $C_{12}H_{15}O_3N$ , aus dem vorhergehenden Na-Derivat und Jodäthyl in alkoh. Lsg., weiße Nadeln aus verd. A., F. 155°, ll. in A. Chlorhydrat des 5-Amino-o-äthoxyacetophenons,  $C_{10}H_{13}O_2N \cdot HCl$ , weiße, sich am Licht rot färbende Schuppen aus konz. HCl, F. 215°. — Phenylhydrazon des 5-Acetamino-o-äthoxyacetophenons,  $C_{18}H_{21}O_3N_3$ , bräunliche, leicht zers. Nadeln aus A., F. 180°. — Mononitroacetamino-o-äthoxyacetophenon,  $C_{12}H_{14}O_5N_3$ , gelbrote Nadeln aus A., F. 125°.

5-Acetamino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenon,  $C_{10}H_{10}O_3NCl = C_6H_5(COCH_2Cl)(OH)(NH \cdot COCH_3)$ , aus Phenacetin, Chloracetylchlorid u.  $AlCl_3$  in Ggw. von  $CS_2$  bei Sonnenbelichtung, gelbliche, die Schleimhäute stark reizende Nadeln aus A., F. 190°, wl. in Ä. — 5-Amino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenon,  $C_8H_9O_3NCl$ , gelblichgrüne, die Schleimhäute sehr stark reizende Nadeln aus A., F. 135°.  $C_8H_9O_2NCl \cdot HCl$ , weiße Blättchen, F. 210° unter Zersetzung. — Mononitroacetamino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenon,  $C_{10}H_9O_5N_3Cl$ , gelbe Nadeln aus A., F. 160°, ll. in A., schwerer in Ä., zers. sich an der Luft. — 5-Benzoylamino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenon,  $C_{15}H_{13}O_3NCl$ , aus 5-Amino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenon und Benzoylchlorid in alkoh. Lsg., weiße Krystalle aus Bzl., F. 203°. — Benzoat des 5-Benzoylamino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenons,  $C_{22}H_{16}O_4NCl$ , aus Benzoylamino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenon und Benzoylchlorid bei

170°, Krystalle aus A., F. 166—167°, unl. in Alkali. — Oxim des 5-Acetamino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenons,  $C_{10}H_{11}O_3N_2Cl$ , derbe, wasserhelle Krystalle, F. 195°, ll. in A., unl. in Ä. und Bzl., l. in  $NH_3$  u. Natronlauge mit schwachgelber Farbe. — Oxim des 5-Benzoylamino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenons,  $C_{12}H_{13}O_3N_2Cl$ , weiße Blättchen aus Ä., F. 197°, ll. in A., etwas schwerer in Chlf., Ä. und Bzl. — Oxim des Mononitro-5-acetamino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenons,  $C_{10}H_{10}O_6N_3Cl$ , gelbe Krystalle aus Holzgeist, F. 230° unter Zers., l. in A. und Holzgeist, swl. in Ä., l. in Alkalien mit hellrötlicher Farbe unter Abspaltung des Chlors.

Mononitro-5-amino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenon,  $C_9H_7O_4N_2Cl$ , aus dem Mononitro-5-acetaminoderivat und sd. 25%<sub>ig</sub>. HCl, purpurrote Nadelchen aus A., F. 145° unter Zers., ll. in A. und Ä.  $C_8H_7O_4N_2Cl \cdot HCl$ , glänzende Krystalle, zers. sich bei 210°, ohne zu schmelzen. — Mononitro-5-benzoylamino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenon,  $C_{14}H_{11}O_6N_3Cl$ , gelbe Nadelchen aus A., F. 190° unter Zers., ll. in A., schwerer in Ä. — *Diazoaminoverb. des 5-Aminooxychloracetophenons*,  $C_{14}H_{13}O_3N_3Cl$ , aus 5-Amino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenon und Diazobenzol in essigsaurer Lsg., goldgelbe Krystalle aus Bzl., F. 127°, ll. in A. u. sd. Bzl., fast unl. in Ä. — *Diazokörper des 5-Amino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenons*,  $C_8H_6O_4N_2Cl$  (I.), durch Diazotieren von 5-Amino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenon in salzsaurer Lsg. an Stelle der erwarteten Diazoverb., gelbe Krystalle aus sd. Bzl., zers. sich bei 140° unter Explosion, ohne zu schm., l. in h. A. und h. Bzl., unl. in Ä. und k. W., geht beim Kochen mit W. zunächst mit gelber Farbe in Lsg., um dann in roten Flocken wieder auszufallen, aus denen eine einheitliche Verb. nicht isoliert werden konnte.

Urethan des 5-Acetamino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenons,  $C_{17}H_{15}O_5N_2Cl$ , weiße Krystalle aus A., F. 139°, ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf. — Urethan des 5-Amino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenons,  $C_{22}H_{18}O_4N_3Cl = C_6H_5(COCH_2Cl)^1(O \cdot CO \cdot NHC_6H_5)^2(NH \cdot CO \cdot NHC_6H_5)^3$ , Krystalle aus absol. A., F. 204°, zwl. in A., Bzl. und Chlf., unl. in Ä. und Lg. — Bei der Einw. von 12 g Phenylhydrazin auf 5 g 5-Acetamino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenon bei 120° entsteht das Osazon,  $C_{22}H_{21}O_2N_6$  (II.), Nadeln aus Bzl.,



F. 223°, bei Anwendung von weniger als 12 g Phenylhydrazin und Erhitzen auf höhere Temp. eine Verb. vom F. 247° mit 14,9% N. — Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf 5-Amino-o-oxy- $\omega$ -chloracetophenon entsteht das Chlorhydrat des Osazons,  $C_{20}H_{20}ON_5Cl$  (III.), sehr unbeständige, rote Flocken, F. 205°. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 472—90. [10/8.] Rostock. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

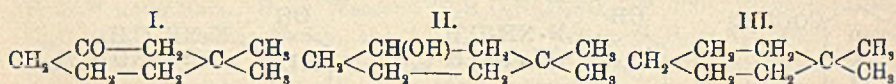
C. Schall, *Zur Elektrolyse in wasserfreiem Lösungsmittel (o-nitrobenzoesaures Kalium in o-Nitrobenzoesäure)*. In Fortsetzung früherer Verss. hat der Vf. (Ztschr. f. Elektrochem. 5. 256; C. 98. II. 1043) die in der Überschrift genannte Schmelze bei einer Temp. von ca. 165° elektrolysiert. Als Anodenraum diente eine PUKALLSche Zelle, um die sich die Kathode eng anlegte. Im Anodenraum entstanden nur Spuren von o-Nitrophenol, das Hauptprodukt ist eine bisher noch nicht vollständig definierte Masse, die sich mit Ä. in ein Harz u. gelbe Krystalle spalten läßt, welche wahrscheinlich aus *Di-o-dinitrophenyl* bestehen. Außerdem bleibt noch ein in Bzl. unl. Rückstand, der wahrscheinlich ebenfalls nicht einheitlich ist und als Prod. der anodischen Oxydation anzusehen ist. Bei der Elektrolyse in wss. Lsg. entstehen derartige Prodd. nicht. (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 830—32. 1/11. [6/8.] Vortr. Hauptversamml. Deutsche Bunsengesellsch. Breslau-Leipzig.) SACKUR.

**Emil Fischer**, *Synthese von Depsiden, Flechtenstoffen und Gerbstoffen*. Zusammenfassung der Resultate der Arbeiten des Vfs. zur Synthese von Depsiden, Flechtenstoffen und Gerbstoffen. Vortrag, gehalten auf der Naturforscherversammlung zu Wien am 23/9. 1913. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3253—89. 8/11.) FÖRSTER.

**J. Bougault**, *Isomerisierung der  $\beta, \gamma$ -ungesättigten  $\alpha$ -Oxysäuren in  $\gamma$ -Ketosauren*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 406—9. 1/11.; C. 1913. II. 1390.) DÜSTERBEHN.

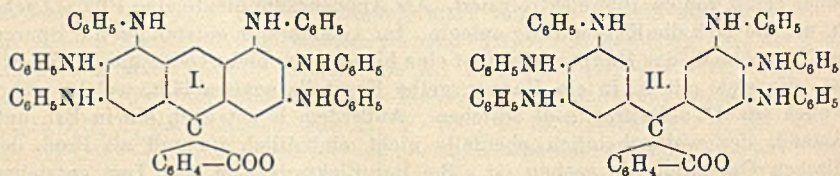
**J. Bougault**, *Über die Phenyl- $\gamma$ -oxycrotonsäure*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 39. 1301). Nachzutragen ist folgendes. Zur Darst. der Phenyl- $\gamma$ -oxycrotonsäure erhitzt man zweckmäßig eine Lsg. von 20 g Oxalsäure in 650 ccm W. mit 20 g Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure 8 Stdn. zum Sieden am Rückflußkühler: Ausbeute 6 g. Die gleiche S. bildet sich in einer Menge von 0,4 g, wenn man 5 g Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure 1 Stde., mit einem Gemisch von 100 ccm W. u. 10 ccm HCl, D. 1,17, zum Sieden erhitzt. Die Alkalisalze der Phenyl- $\gamma$ -oxycrotonsäure sind ll. in W. Das Acetat krystallisiert nicht. Brom wird von der genannten S. in Chloroformlsg. nur langsam unter B. komplexer Verbb. absorbiert. Schwache SS., wie Oxalsäure, und schwache Alkalien, z. B. Dicarbonate, isomerisieren die Phenyl- $\gamma$ -oxycrotonsäure nicht. Im Gegensatz zur Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure verbindet sich die Phenyl- $\gamma$ -oxycrotonsäure leicht mit Disulfit. Bei sehr langem Erhitzen der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure mit einer wss. Lsg. von neutralem Na-Sulfit u. Na-Disulfit im Rohr auf 100° tritt auch diese S. teilweise in Rk., vermutlich nach vorausgegangener Umlagerung in das  $\gamma$ -Isomere. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 393—405. 1/11.) DÜSTERBEHN.

**N. Zelinsky und N. Lepeschkin**, *Über das gem.-Dimethylhexamethylen*. Vf. beschreibt eine Methode zur D. von gem.-Dimethylhexamethylen. — *Dimethyl-1,1-cyclohexanol-5*,  $C_8H_{16}O$  (II.), durch Reduktion von gem.-Dimethylcyclohexanon (I.) mit



Natrium in äth. Lsg. mit wenig W.; Kp.<sub>764</sub> 185°, D.<sup>18</sup>, 0,9071,  $n_{18} = 1,4558$ . — *Verbindung* (Jodid) aus obigem Dimethylcyclohexanol mit Jodwasserstoffsäure (D. 1,96) bei 100° 3 Stdn. lang; Kp.<sub>13</sub> 100—102°. — *gem.-Dimethylhexamethylen*,  $C_8H_{16}$  (III.) aus obigem Jodid durch Reduktion mit Zink-Palladium in Methylalkohol; K. 119,2 bis 119,7°, D.<sup>16</sup>, 0,7843, D.<sup>20</sup>, 0,7792,  $n_{16} = 1,4320$ ; gibt mit Brom in Ggw. von Aluminiumbromid *Tetrabrom-p-xylo*, F. 256°, wobei wohl eine Wanderung einer Methylgruppe stattfindet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 613—16. 20/5. [März.] Petersburg.) FRÖHLICH.

**W. Scharwin**, *Einwirkung von Anilin auf halogenierte Phthaleine*. Analog der Einw. von  $NH_3$  auf Oxyanthrachinone unter B. von wertvollen Aminoanthrachinonen



hat Vf. diese Rk. auf halogenierte Phthaleine ausgedehnt und ähnliche Prodd. erhalten. — *Hexaphenylhexaminofluoran*,  $C_{66}H_{42}O_6N_6$  (I.), entsteht beim Erhitzen von

Eosin mit Anilin im Rohr auf 180—200° 5 Stdn. lang; das Prod. wird mit Wasserdampf, verd. SS. und Alkalien gereinigt; zum Schluß wird in A. gelöst u. mit W. gefällt; dunkelviolettblaues, amorphes Pulver, ll. in A. und Essigsäure; l. in konz. HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — *Hexaphenylhexaminophthalophenon*, C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (II.), aus 10 g Tetra-bromphenolphthalein und 50 g Anilin wie oben; blauviolettes Pulver; Eigenschaften ähnlich der obigen Verb. — Ein halogeniertes *Hexaphenylhexaminofluoran* wurde auf ähnlichem Wege aus dem käuflichen Phloxin mit Anilin erhalten; blauviolettes Pulver. — Alle drei Verbb. färben Wolle und Seide dunkelviolettblau. Beim Sulfurieren mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (12% SO<sub>3</sub>) erhält man die Sulfosäuren. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 875—90. 20/8. Moskau. Färbereilab. d. Techn. Schule.)

FRÖHLICH.

D. Vorländer und Ernst Mittag, *Über Triphenylthiocarbinol*. Das Triphenylthiocarbinol wurde dargestellt, um die früher (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1845; C. 1903. II. 63 und frühere) abgeleitete Regel zu prüfen, nach welcher die reaktive Wrkg. der ungesättigten Gruppen auf anliegende Radikale in bestimmtem Abstände ein Maximum aufweist. Es wird erhalten durch Einw. von alkoh., mit Schwefelwasserstoff gesättigter Natriumalkoholatlg. auf *Triphenylmethylchlorid* (bei Nichtsättigung mit H<sub>2</sub>S führt die Wrkg. des A. hauptsächlich zur B. von Triphenylmethyläthyläther). Das Triphenylthiocarbinol, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C·SH, bildet farblose, prismatische Krystalle (aus absol. A.) vom F. 107°; beim Erhitzen über freiem Feuer zers. es sich unter H<sub>2</sub>S-Entw. und Gelb- u. Grünfärbung (Thiobenzophenonbildung?); es ist ll. in Bzl. u. Chlf., l. in k. Ä., Eg. u. PAe. — Ist in Übereinstimmung mit der angegebenen Regel kaum so sauer wie Schwefelwasserstoff oder Methylmercaptan; es löst sich in Alkali, wird aber aus alkoh.-alkal. Lsg. infolge hydrolytischer Spaltung des Alkalisalzes durch W. als freies Thiocarbinol gefällt, falls das Alkali nicht in größerem Überschuß vorhanden ist. In Alkalicarbonatlg. ist es wenig löslich. Es zeigt im Vergleich mit anderen Thioalkoholen eine gesteigerte Tendenz zur Abtrennung der SH-Gruppe. Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und mit Überchlorsäurelsg. entwickelt es schon in der Kälte H<sub>2</sub>S und geht in Triphenylcarbinol, bezw. in dessen Säureverb. (Perchlorat) über. Mit h. Essigsäureanhydrid und Eg. wird ebenfalls H<sub>2</sub>S abgespalten. Beim Kochen mit verd. Alkali erfolgt allmählich B. von Schwefelalkali. Mit alkoh. Silbernitrat bildet sich schon in der Kälte Ag<sub>2</sub>S und Triphenylcarbinol; das Thiocarbinol hat bei dieser Umsetzung die Eigenschaften eines Alkali- oder Erdalkalimetallhydrosulfids. — Die Bruchstelle zwischen C u. S ist ferner in den Methyl-, Acetyl- u. Benzoylderivaten des Thiocarbinols nachweisbar. Aus einer alkoh. Lsg. des Benzoyltriphenylthiocarbinols, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C·S·COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, gewinnt man mit Silbernitratlg. thiobenzoesaures Silber, AgS·COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, aus dem Methylderivat Methylmercaptansilber, AgS·CH<sub>3</sub>; k., konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> macht aus dem Methylderivat das Mercaptan selbst frei. Die Umsetzungen mit Silbersalzen finden ebenso in Lsgg. von Bzl., Ä. u. a. statt. Diese Rkk. zeigen, daß die Beziehungen des S zum C etwa die gleichen sind, wie die Beziehungen des Cl zum C im Triphenylchlormethan. Beim Durchleiten von trockenem H<sub>2</sub>S durch geschmolzenes Triphenylchlormethan bei 120—150° bildet sich nicht Triphenylthiocarbinol, es entweicht HCl und zurück bleibt ein Gemisch von Triphenylmethan und Schwefel.

Aus Triphenylthiocarbinol entstehen bei der Reduktion mit Na u. A. *Triphenylmethan* und Na<sub>2</sub>S, bei der Einw. von Cl in CCl<sub>4</sub> Triphenylmethylchlorid, bei der Einw. von Bromwasser Triphenylcarbinol. Doch ist es den Vf. auch gelungen, *Triphenylmethylschwefelchlorid*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C·S·Cl (gelbe, prismatische Krystalle vom F. 137°) u. *Triphenylmethylschwefelamin*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C·S·NH<sub>2</sub> (F. 122—124°), zu erhalten. — Mit absol.-alkoh. Hg(CN)<sub>2</sub> entsteht das Hg-Salz des Thiocarbinols (Nadeln). — *Triphenylmethylthioacetat*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C·S·COCH<sub>3</sub>; mit Acetylchlorid und Pyridin dar-

gestellt; Nadeln (aus h. A.); F. 139—141°. — *Triphenylmethylthiobenzoat*,  $(C_6H_5)_3C \cdot S \cdot COC_6H_5$ ; Nadeln (aus A.); F. 185°. — *Methyltriphenylmethylsulfid*,  $(C_6H_5)_3C \cdot S \cdot CH_3$ ; Krystalle (aus Methylalkohol); F. 105—106°; ll. in Bzl., Chlf. und Aceton, wl. in A. — *Triphenylmethyldisulfid*,  $(C_6H_5)_3C \cdot S \cdot S \cdot C(C_6H_5)_3$ ; aus Triphenylmethylthiocarbinolalkali in A. mit Sulfurylchlorid; Nadeln (aus Toluol); zers. sich unter Gelbfärbung bei etwa 140°; F. etwa 155°; färbt sich bei weiterem Erhitzen grün; l. in Chlf. u. Bzl., wl. in A. u. Ä., swl. in PAe.; ist in mancher Hinsicht unbeständiger als das Thiocarbinol; liefert in  $CCl_4$  mit Cl Triphenylmethylechlorid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3450—60. 8/11. [15/10.] Chem. Inst. Univ. Halle a/S.) BLOCH.

**J. Gadamer**, *Über mercurierte Naphthalinabkömmlinge*. Wird das saure Na-Salz der *1,8-Aminonaphthol-4,6-disulfosäure (K-Säure)* unter geeigneten Bedingungen mit Mercuriacetat behandelt, so entsteht ein rotgefärbter, mercurierter Körper, der nicht in die DIMROTHsche Klassifizierung paßt; er wird durch Schwefelammon geschwärzt, durch Natronlauge und Kochsalzlg. entfärbt. Die Zus. des mercurierten Körpers ist keine konstante; es gelingt, dem Mol. der S. mehrere Atome Hg einzuverleiben, ohne dadurch die Eigenschaften des Mercuripräparates wesentlich zu beeinflussen. An sich und in schwach mineralaurer Lsg. ist das Präparat rot, in stark essigsaurer Lsg. gelb gefärbt. — Um Aufschluß über die obwaltenden Verhältnisse zu erlangen, hat Vf. einerseits in der K-Säure die OH- und  $NH_2$ -Gruppen ganz oder teilweise unschädlich gemacht und diese Derivate dann auf ihre Mercurierbarkeit hin untersucht, andererseits einfacher gebaute Naphthalinderivate auf ihr Verhalten gegen Mercuriacetat geprüft. Hierbei ergaben sich folgende Tatsachen. — 1. Steht OH oder  $NH_2$  in  $\beta$ -Stellung, so ist die feste Einführung von Hg in den Kern erschwert und nur für ein Hg-Atom in o-Stellung möglich. — 2. Steht OH oder  $NH_2$  in  $\alpha$ -Stellung, so können 2 Hg-Atome in o- und p-Stellung zu ihnen eintreten. Die Verb. als solche sind gegen Schwefelammon beständig, jedoch neigen sie dazu, unter dem Einfluß entsäuernder Mittel gefärbte chinonartige Verb. zu bilden, die dann leicht mit Schwefelammon reagieren. — 3. Versucht man, in die nach 1. oder 2. dargestellten Verb. noch mehr Hg einzuführen, so muß unterschieden werden zwischen Naphthol- und Naphthylaminderivaten. a) Die Naphtholsulfosäurederivate scheiden mit Natronlauge das noch hinzugefügte überschüssige Hg als Oxyd wieder aus. b) Die Naphthylaminderivate geben auf Zusatz von Hg-Acetat gelbe Lsgg., die mit Natronlauge tief rot werden, ohne daß  $HgO$  ausfällt. Weiterer Zusatz von Natronlauge entfärbt nicht; Schwefelammon fällt  $HgS$  aus. — 4. Der Eintritt von Sulfosäuregruppen macht die Mercuriverbb. unbeständiger.

Die Tatsache, daß das Hg in den einzelnen Verb. verschieden leicht durch Schwefelammon abgespalten werden kann, und daß eine mercurierte Verb., die beständig gegen Schwefelammon ist, sofort unbeständig gegen dieses Reagens wird, wenn man den elektronegativen Rest am Hg in bestimmter Weise modifiziert, ohne daß dadurch an den Valenzverhältnissen das geringste geändert wird, ist nach der formalen Valenzlehre unverständlich, wird aber durchaus einleuchtend, wenn man eine Teilbarkeit der Affinität in kleinere Einheiten als die Valenzen, in sogenannte Affinitätsstrahlen, welche etwa den KAUFMANNschen Valenzlinien entsprechen, annimmt. — Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 627—31. 24/10. Vortr. a. d. Hauptvers. in Breslau am 17/9.)

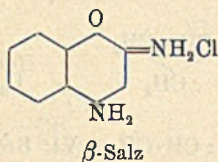
DÜSTERBEHN.

**O. Miller**, *Untersuchung des salzsauren Salzes des Diiminonaphthols. III.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1418; C. 1911. I. 1216.) In der früheren Arbeit des Vf. ist angegeben worden, daß die Krystallisation des *Diiminonaphtholchlorhydrates* sowohl aus reinem W. wie aus A. zu dem gleichen Produkt führt. Nunmehr zeigt Vf., daß diese beiden Salze eine verschiedene Löslichkeit in 50% A.



aufweisen. Beide Salze erweisen sich auch als verschieden bei der Hydratation, indem das aus W. kristallisierte scheinbar ein binäres Prod. darstellt, welches zu *Amino- $\alpha$ -naphthachinon* u. *Oximinonaphthol* führt, während das aus A. kristallisierte Salz als ein binäres Prod. erscheint, und bei der Hydratation *Amino- $\alpha$ -naphthochinon*,  *$\alpha$ -Oximinonaphthol* und  *$\beta$ -Oximinonaphthol* bildet. Das aus W. kristallisierte Salz ist weniger l. in 50%ig. A. wie das aus A. kristallisierte, wobei die Differenz der Löslichkeit mit steigender Temp. geringer wird. Es ist dem Vf. gelungen, zu zeigen, daß beide Modifikationen des Salzes als besondere Adsorptionskomplexe aufzufassen sind, und zwar eines molekulardispersen Systems. Dieselben bilden wahrscheinlich eine kontinuierliche Reihe von Verb., deren HCl-Gehalt von 0 bis zur Grenzkonzentration 1 Mol. HCl variieren kann.

Bezüglich der *Konstitution des HCl-Salzes des Diiminonaphthols* ist Vf. der Ansicht, daß bei der Salzbildung nicht der Aminostickstoff C—NH<sub>2</sub>, sondern der-



jene der Iminogruppe C=NH in Rk. tritt unter B. der Azidamino-  
gruppe C=NH<sub>2</sub>Cl. Dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Salz wird die nebenstehende Konstitution zugeschrieben. Hierfür spricht der Umstand, daß Naphthochinonderivate mit einer NH<sub>2</sub>-

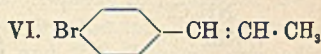
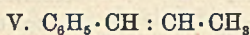
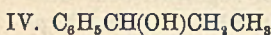
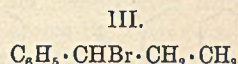
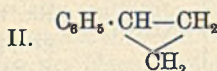
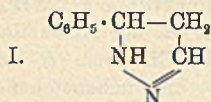
Gruppe und ohne NH-Gruppe mit SS. keine Salze geben. Die Salzbildung tritt dagegen leicht ein, falls eine NH-Gruppe zugegen ist, wobei in dem Salz alle Eigenschaften der Iminoverbb. erhalten bleiben, unter anderem auch die leichte Abspaltbarkeit der Iminogruppe beim Erwärmen mit W. und SS.

Im Verlauf der Arbeit wurden vom Vf. noch folgende Salze des Diiminonaphthols hergestellt: 1. *Diiminonaphtholsulfat*, (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·4 H<sub>2</sub>O. Rote Nadeln, wenig l. in A., ll. in W.; 3,75 Mol. W. verliert die S. über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> den Rest bei 120°. 2. *Diiminonaphtholacetat*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O·(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, saures Salz. 50 g des Salzes in 525 g 95% A. gelöst, vom Rückstand abfiltriert und mit 45 g Eg. versetzt. An der Luft scheidet sich am Boden der Schale das reine saure Salz in Form roter, langer Nadeln ab. An den Wandungen des Gefäßes das unreine, neutrale Salz, von welchem es leicht getrennt werden kann. 3. *Diiminonaphtholacetat*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·n H<sub>2</sub>O, neutrales Salz. In unreinem Zustande neben dem sauren Salz, verliert das W. schon bei Zimmertemp. Rein u. wasserfrei als rotes Pulver erhältlich durch vorsichtiges Erwärmen des sauren Salzes auf 70°. Beim Erwärmen einer 1%ig. wss. Lsg. des neutralen Salzes auf 94° tritt nach 2½ Stdn. eine vollständige Zers. des Salzes ein, unter B. von  $\beta$ -Oximinonaphthol. Für die Darst. des  $\beta$ -Oximinonaphthols gibt Vf. folgendes Verf. an: 10 g des *Diiminonaphtholchlorhydrates* mit 10 g Natriumacetat werden in 1 l W. gelöst und 10 Stunden auf 60° u. 1 Stde. auf 94° erwärmt. Es bilden sich 4,5 g des  $\beta$ -Oximinonaphthols als lange, glänzende flache Nadeln von rotbrauner Farbe.  $\alpha$ -Oximinonaphthol besteht unter denselben Bedingungen aus kleineren u. weniger glänzenden Krystallen. Das  $\beta$ -Oximinonaphthol kristallisiert mit ½ Molekül Wasser. Löslichkeit der  $\beta$ -Verb. in 1 l W. bei 94° 0,9150 g u. der  $\alpha$ -Verb. 0,9809 g. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 580—608. 20/5. [16/2.] Moskau. Chem. Lab. d. Prochorow-Manufaktur.)

FISCHER.

N. Kishner, Über die Zersetzung von Pyrazolinbasen. Umwandlung von Zimtaldehyd in Phenylcyclopropan. (Vgl. frühere Mitteilungen Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1754; C. 1913. I. 706.) *Phenylpyrazolin* (I), aus Zimtaldehyd und Hydrazinhydrat in absol. A. in der Wärme; Kp.<sub>27</sub> 161—162°, Kp.<sub>761</sub> 268—271°. — *Phenylcyclopropan*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub> (II), aus obigem Phenylpyrazolin durch Erhitzen mit

festem KOH in Ggw. von platinieren Tonstücken; bei nicht extra gereinigter Base ist die Anwesenheit des Katalysators, ohne KOH, genügend; das Rohprod. wird mit Wasserdampf abgetrieben und mit 50%ig. Essigsäure behandelt;  $D_{15}^{15}$  0,9449,  $D_{20}^{20}$  0,9401,  $n_D^{15} = 1,5342$ ,  $Kp_{768}$  173,6°; beim Stehenlassen mit konz.  $H_2SO_4$  wird der KW-stoff bis zu einer festen M. polymerisiert; beim Schütteln mit verd.  $H_2SO_4$  (2 Tle.  $H_2SO_4$  und 1 Tl. W.) während 2 Tagen bildet sich quantitativ ein *dimeres Phenylcyclopropan*,  $C_{18}H_{20}$ ,  $Kp_{760}$  330—332°; dickfl.,  $D_{17}^{17}$  1,002,  $n_D = 1,5710$ . —  $\alpha$ -Brompropylbenzol,  $C_9H_{11}Br$  (III.), aus Phenylcyclopropan und HBr in essigsaurer Lsg. während 2 Tage bei Zimmertemp.;  $Kp_{43}$  129—130°;  $D_{16}^{16}$  1,3124;  $n_D = 1,5528$ . — *n*-Propylbenzol, aus  $\alpha$ -Brompropylbenzol mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 190° 8 Stdn.;  $Kp_{767}$  158—159°;  $D_{15}^{15}$  0,8795;  $D_{20}^{20}$  0,8625,  $n_D = 1,4915$ . — Beim Kochen des  $\alpha$ -Brompropylbenzols mit Kalilauge (20 g KOH in 100 ccm W.) während 5 Stdn. entsteht neben der *dimeren Verbindung* und



$\alpha$ -Phenylpropylen (V.) (siehe später) *sek. Phenylpropylalkohol* (IV.),  $Kp.$  217—221°. — *Phenyläthylketon*,  $Kp_{764}$  218°, entsteht aus obigem Phenylpropylalkohol durch Oxydation mit Chromsäuregemisch;  $F.$  19—20°;  $D_{15}^{15}$  1,0164;  $n_D = 1,5279$ ; *Semicarbazon*,  $F.$  180°. —  $\alpha$ -Phenylpropylen (V.),  $C_9H_{10}$ , aus  $\alpha$ -Brompropylbenzol bei der Dest. mit Chinolin;  $Kp_{750}$  176,5°;  $D_{15}^{15}$  0,9136;  $n_D = 1,5502$ . — *Verbindung*  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ , aus Phenylpropylen mit Brom in alkoh. Lsg. bei 0°; Nadeln aus A.,  $F.$  68°; gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure bei 200° *n*-Propylbenzol,  $Kp_{764}$  158,5—159°;  $D_{20}^{20}$  0,8621;  $n_D = 1,4917$ .

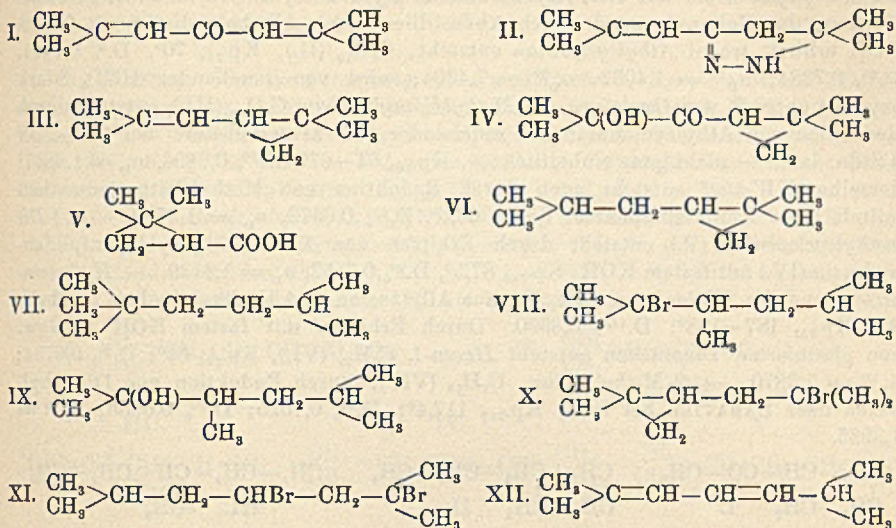
Bei der Bromierung des Phenylcyclopropan in absol. Eisessiglg. unter Kühlung geht Substitution und Addition vor sich unter Sprengung des Ringes. Aus dem Reaktionsprod. wurden isoliert: 1. *Verbindung*  $C_9H_{10}Br_2$  ( $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ ?), Prismen aus Methylalkohol;  $F.$  125°; geringe Ausbeute;  $Kp_{18}$  150—170°; 2. ein Gemisch von  $C_6H_4Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$  und  $C_6H_4Br \cdot CH : CH \cdot CH_3$ , vom  $Kp_{18}$  110 bis 145°; beim Erhitzen dieses Gemisches mit alkoh. KOH-Lsg. findet noch weitere Abspaltung von HBr statt unter B. von *p*-Bromphenylpropylen (VI.),  $Kp_{30}$  124°;  $Kp_{764}$  240—241°;  $D_{15}^{15}$  1,3147;  $n_D = 1,5692$ ; gibt bei der Oxydation mit verd.  $HNO_3$  *p*-Brombenzoesäure,  $F.$  254—255°, u. bei der Reduktion mit HJ im Rohr bei 200° 8 Stdn. lang *n*-Propylbenzol,  $Kp_{764}$  158,5—159,5°;  $D_{20}^{20}$  0,8599;  $n_D = 1,4899$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 949—57. 20/8. [23/1.] Tomsk. Organ. Lab. d. Technol. Inst.)

FRÖHLICH.

N. Kishner, *Über die Zersetzung von Pyrazolinbasen. Übergang von Phoron in 1,1-Dimethyl-2-isobutenylcyclopropan.* (Vgl. vorsteh. Ref.) *Verbindung* (II.) entsteht durch langsame Zugabe von 300 g geschmolzenem Phoron (I.) zu 150 g Hydrazinhydrat (90%ig.) unter Kühlung. — Beim Erhitzen der Base in kleinen Portionen mit festem KOH in Ggw. von platinieren Tonstücken entsteht neben geringen Mengen *Aceton* u. *Trimethylpyrazolin*,  $Kp_{768}$  160—161°, hauptsächlich *1,1-Dimethyl-2-isobutenylcyclopropan* (III.),  $C_9H_{16}$ ;  $Kp_{758}$  132°;  $D_{20}^{20}$  0,7677;  $n_D = 1,4420$ . — Aus dem Oxydationsprod. dieses KW-stoffs mit 1%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. in der Kälte konnten isoliert werden: 1. *Aceton*, 2. *Ketol*,  $C_9H_{16}O_2$  (IV.),  $Kp_{768}$  200°, dickfl., riecht ähnlich dem Terpeneol;  $D_{16}^{16}$  0,9377;  $D_{20}^{20}$  0,9347;  $n_D^{16,5} = 1,4500$ ;  $n_D^{20} = 1,4490$ . — *Semicarbazon*,  $C_9H_{16}ONNHCONH_2$ , Nadeln aus wss. Methylalkohol,  $F.$  127°. —

*Phenylurethanverbindung*,  $C_{16}H_{21}O_3NCO(NHC_6H_5)(O \cdot C_6H_5O)$ ; Nadeln aus verdünntem Methylalkohol, ll. in Bzl. u. Methylalkohol. 3. *1,1-Dimethylcyclopropan-carbonsäure*,  $C_6H_{10}O_2$  (V.);  $D_{18}^{20}$  0,8990;  $Kp_{751}$  198°;  $n_D = 1,4385$ .

*1,1-Dimethyl-2-isobutylcyclopropan* (VI.),  $C_9H_{18}$ , entsteht aus 1,1-Dimethyl-2-isobutenylcyclopropan durch gemäßigte Reduktion bei 125—170°; der KW-stoff,  $Kp_{760}$  125—126°, enthält jedoch als Beimischung den gesättigten KW-stoff *Trimethyliso-*



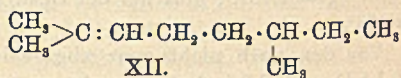
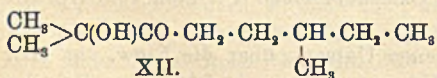
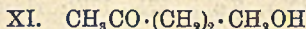
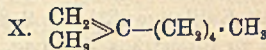
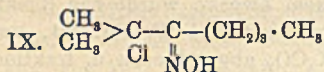
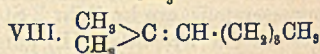
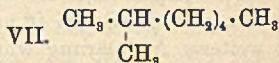
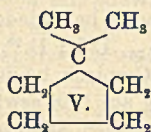
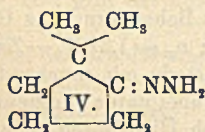
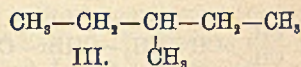
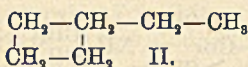
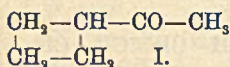
*amylmethan*,  $C_9H_{20}$  (VII.); dieser blieb noch bei wiederholter Behandlung des Gemisches mit konz.  $HNO_3$  bei 0° nach;  $Kp_{764}$  126°;  $D_{20}^{20}$  0,7082;  $n_D = 1,3987$ . — Zum Zwecke weiterer Aufklärung wurde das Gemisch beider KW-stoffe mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr 2 Stdn. lang auf 100° erwärmt, wobei unter Sprengung des Ringes ein *Bromid* (VIII.) entsteht, dessen Struktur durch Überführen in das entsprechende Carbinol bewiesen wird; zu diesem Zwecke wurde das Reaktionsprod. mit Kalilauge (2%ig.) 2 Stdn. erwärmt und mit viel W. versetzt, um das Carbinol zu lösen; aus der Lsg. wurde es mit  $K_2CO_3$  abgeschieden u. fraktioniert: *Dimethylisohexyl*,  $C_9H_{19}OH$  (IX.),  $Kp_{755}$  171—172°; riecht nach Pfefferminz;  $D_{20}^{20}$  0,8316,  $n_D = 1,4313$ ; gibt bei der Dest. mit Oxalsäure einen KW-stoff vom  $Kp.$  132 bis 133°.

Von den noch nicht ganz abgeschlossenen Unters. über die Einw. von HBr auf 1,1-Dimethyl-2-isobutenylcyclopropan (III.) entnehmen wir folgendes: Bei der Einw. von rauchender HBr auf den KW-stoff anfangs bei 0°, darauf 4 Stdn. bei gewöhnlicher Temp. entsteht die *Verbindung* (X.) (?),  $C_9H_{17}Br$ ,  $Kp_{31}$  94—96°,  $D_{20}^{20}$  1,1046; bei längerem Stehen mit HBr wird teilweise der Ring aufgespalten, und es entsteht ein Gemisch zweier Verbb.; ein völliger Übergang in ein *Bromid* (XI.) wird erreicht durch Behandlung des KW-stoffs mit HBr in Eisessigslg. bei Zimmertemp. während 3 Tage;  $Kp_{31}$  134—136°;  $D_{20}^{20}$  1,3846.

Beide Bromide (X. und XI.) gehen bei der Dest. mit Anilin in *2,6-Dimethylheptadien-2,4*,  $C_9H_{16}$  (XII.), über;  $Kp_{753}$  139—143°;  $D_{20}^{20}$  0,7482;  $n_D = 1,4470$  (nicht ganz einheitlich!); bei der Oxydation entsteht *Aceton*; durch Reduktion nach SABATIER bei 170° — *Isobutylisooamyl*,  $Kp_{758}$  133°;  $D_{20}^{20}$  0,7299;  $D_{20}^{20}$  0,7130;  $n_D = 1,4028$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 957—72. 20/8. [23/1.] Tomsk. Organ. Lab. d. Polytechn. Inst.)

FRÖHLICH.

N. Kishner, *Über die Zersetzung von Alkylidenhydrazinen*. (Vgl. vorstehendes Referat.) Umwandlung von Acetylcyclobutan in Äthylcyclobutan. *Acetylcyclobutan* (I.), durch langsame Zugabe von 45 g des Amids der Tetramethylen-carbonsäure zu 27 g Magnesium und 160 g Jodmethyl nach GRIGNARD unter sorgfältiger Kühlung; darauf kocht man 4 Stdn. und läßt 12 Stdn. stehen; weitere Aufarbeitung wie üblich; Kp.<sub>761</sub> 137—139°; Ausbeute 25 g. — *Hydrazinverbindung des Acetylcyclobutans* aus Acetylcyclobutan u. Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. durch Kochen; das Rohprod. wurde nach Abdestillieren des Alkohols direkt mit festem KOH erhitzt, wobei *Äthylcyclobutan* entsteht, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (II.), Kp.<sub>754</sub> 70°, D.<sub>0</sub> 0,7461, D.<sub>20</sub> 0,7284, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4032, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4004; wird von rauchender HNO<sub>3</sub> stark oxydiert unter B. von *Oxalsäure*. — *Methyläthylmethan*, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (III.), entsteht durch Reduktion von Äthylcyclobutan mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 210—220° 9 Stdn. lang — nicht ganz einheitlich —, Kp.<sub>766</sub> 64—67°, D.<sub>20</sub> 0,6896, n<sub>D</sub> = 1,3867; derselbe *KW-stoff* entsteht auch durch Reduktion von Methyläthyljodmethan mittels eines Kupferzinkpaares; Kp.<sub>766</sub> 62,5°, D.<sub>20</sub> 0,6672, n<sub>D</sub> = 1,3769. — *1,1-Dimethylcyclopentan* (V.) entsteht durch Erhitzen von 1,1-Dimethylcyclopentylidenhydrazin (IV.) mit festem KOH; Kp.<sub>760</sub> 87,5°, D.<sub>20</sub> 0,7552, n<sub>D</sub> = 1,4139. — *Hydrazinverbindung des Allylacetons*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus Allylacetone und Hydrazinhydrat in absol. A.; Kp.<sub>757</sub> 187—188°; D.<sub>17,6</sub> 0,8990. Durch Erhitzen mit festem KOH in Ggw. von platinirten Tonstücken entsteht *Hexen-1*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (VI.), Kp.<sub>766</sub> 64°; D.<sub>20</sub> 0,6734; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3870. — *2-Methylheptan* (VII.), durch Reduktion von Dimethylhexen nach SABATIER bei 180°; Kp.<sub>760</sub> 117,4°; D.<sub>16</sub> 0,7025; D.<sub>20</sub> 0,6985; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3935.

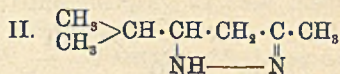
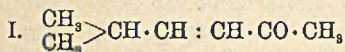


Die Hydrazinverb. des Methylheptenons gibt beim Erhitzen mit KOH *1,1-Dimethylhexen-1*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub> (VIII.), Kp.<sub>766</sub> 122,4°; D.<sub>20</sub> 0,7254; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4169. — *Nitrosochloridverb.*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>NOCl (IX.), aus Dimethylhexen und Amylnitrit mit rauchender HCl in Eg. F. 48—51°, lange Prismen aus Methylalkohol; ll. in h. Methylalkohol mit grüner Farbe, die beim Abkühlen verschwindet. — *Oxim* aus dem Nitrosochlorid (IX.) mittels Natriummethylat in methylalkoh. Lsg. durch Kochen; dickfl.; dieses Oxim gibt beim Kochen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Keton, Kp. 170—185°, das über die Hydrazinverb. und Zers. derselben mit KOH wieder *1,1-Dimethylhexen-1* gibt, so daß eine theoretisch zu erwartende isomere Verb. im Sinne von (X.) nicht erhalten wird.

*Hydrazinverbindung des Acetopropylalkohols* aus Acetopropylalkohol (XI.) und Hydrazinhydrat (90%ig.); zersetzt sich bei der Dest. unter vermindertem Druck;

gibt beim Erhitzen mit festem KOH *n*-Amylalkohol,  $C_5H_{11}OH$ ,  $Kp_{749}$  137,5—138°;  $D_{20}^{20}$  0,8162;  $n_D^{20} = 1,4101$ . — *Verbindung* (XII.) gibt mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. beim Kochen die entsprechende *Hydrazinverbindung* die ihrerseits beim Erhitzen mit festem KOH in Ggw. von platinieren Tonstücken einen ungesättigten KW-stoff gibt. *Verbindung*  $C_{10}H_{20}$  (XIII.),  $Kp_{757}$  163—164°;  $D_{20}^{20}$  0,7527;  $n_D^{20} = 1,4286$ ; identisch(?) mit dem KW-stoff, der durch Zers. des Hydrazons vom Citronellal erhalten wurde. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 973—86. 20/8. [16/3.] Tomsk. Organ. Lab. des Technolog. Inst.)  
FRÖHLICH.

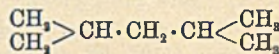
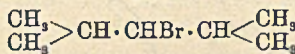
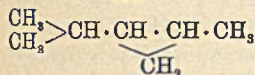
N. Kishner, *Über die Zersetzung von Pyrazolinbasen; Synthese des 1,2-Methylisopropylcyclopropan*. (Vgl. vorsteh. Ref.) *Isobutyridenacetone*,  $C_7H_{14}O$  (I.), durch Zufügen eines Gemisches von 200 g Isobutyraldehyd und 300 g Aceton zu Natronlauge (20 g NaOH in 800 ccm W.) unter Kühlung; darauf 12 Stunden lang unter öfterem Schütteln stehen lassen;  $Kp_{757}$  156°,  $D_{18,5}^{18,5}$  0,8484,  $n_D^{18,5} = 1,4394$ . Ausbeute 105 g. — *Semicarbazone*,  $C_7H_{12}NNH \cdot CONH_2$ , sechskantige Tafeln aus Methylalkohol, F. 162—163°. — *Methylisopropylpyrazolin*,  $C_7H_{14}N_2$  (II.), aus Isobutyridenacetone u. Hydrazinhydrat (90% ig.);  $Kp_{754}$  188,5—189,5°;  $D_{17}^{17}$  0,9081;  $n_D = 1,4640$ ; oxydiert sich schnell; seine heißen Dämpfe entzünden sich von selbst an der Luft.



III.

IV.

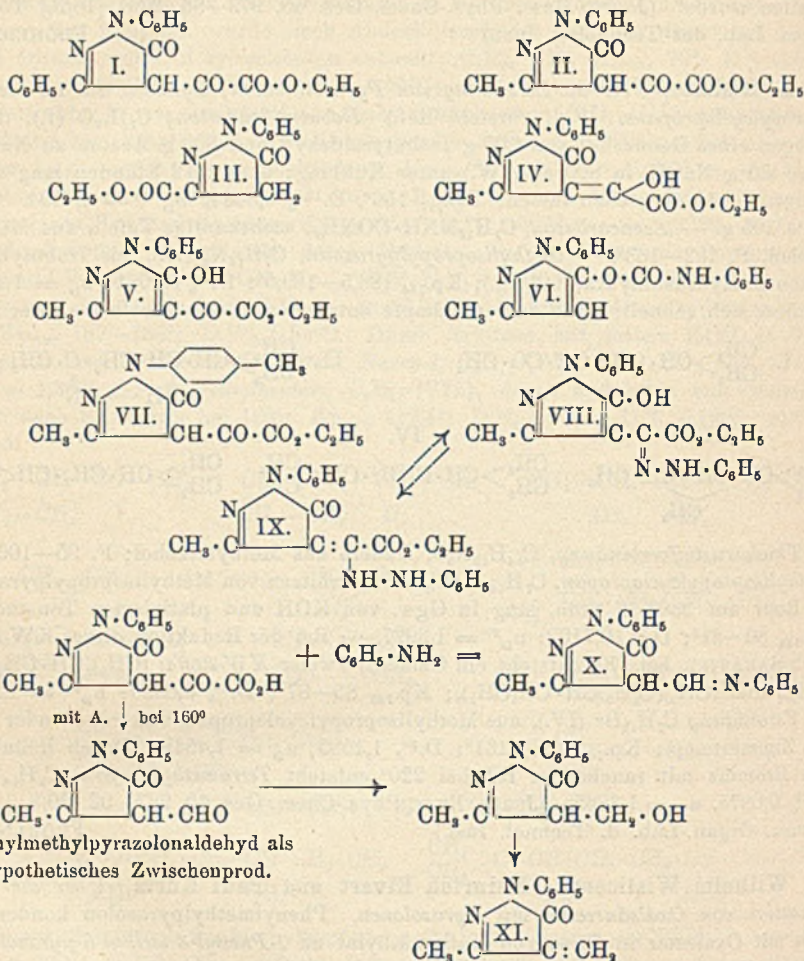
V.



— *Thioharnstoffverbindung*,  $C_{14}H_{19}N_2S$ , Nadeln aus Methylalkohol; F. 95—100°. — *Methylisopropylcyclopropan*,  $C_7H_{14}$  (III.), beim Erhitzen von Methylisopropylpyrazolin im Rohr auf 230° 12 Stdn. lang in Ggw. von KOH und platinieren Tonstücken;  $Kp_{749}$  80—81°;  $D_{20}^{20}$  0,7102;  $n_D^{20} = 1,3927$ . — Bei der Reduktion dieses KW-stoffs nach SABATIER bei 170° entsteht ein Gemisch zweier KW-stoffe:  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_2)_2$  und  $(CH_3)(C_2H_5)CH \cdot CH(CH_3)_2$ ;  $Kp_{765}$  85—87°;  $D_{20}^{20}$  0,6899;  $n_D^{20} = 1,3892$ . — *Verbindung*  $C_7H_{15}Br$  (IV.), aus Methylisopropylcyclopropan und rauchender HBr bei Zimmertemp.;  $Kp_{763}$  158—161°;  $D_{20}^{20}$  1,1585,  $n_D = 1,4548$ . Durch Reduktion des Bromids mit rauchender HJ bei 220° entsteht *Tetramethylpropan*,  $C_7H_{16}$  (V.),  $D_{20}^{20}$  0,6875,  $n_D = 1,3865$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 987—92. 20/8. [24/2.] Tomsk. Organ.-Lab. d. Technol. Inst.)  
FRÖHLICH.

Wilhelm Wislicenus, Heinrich Elvert und Paul Kurtz, *Über die Kondensation von Oxalsäureester mit Pyrazolonen*. Phenylmethylpyrazolon kondensiert sich mit Oxalester in Ggw. von Kaliumäthylat zu *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureester*, dessen Konstitution von den Vff. in Analogie mit der B. von 1,3-Diphenyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureester (I.) nach derselben Rk. zu II. angenommen wird. Das Phenylmethylpyrazolon verhält sich also analog dem Cyanessigester und einigen ähnlichen Verbb., welche ebenfalls trotz ihrer Enolisierungsfähigkeit ( $FeCl_3$ -Rk., B. einer Na-Verb.) sich mit Oxalester (und Ameisensäureester) kondensieren lassen. Dagegen wird durch weitere Verstärkung des sauren Charakters die Reaktionsfähigkeit beeinträchtigt oder verhindert; *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäureester* (III.) läßt sich nicht mehr kondensieren. Von den 3 für den Phenylmethylglyoxylsäureester möglichen Formeln (II., IV. und V.) bevorzugen Vff. V., da die Substanz nahezu farblos ist und mit  $FeCl_3$ , sowie mit Phenylisocyanat reagiert. Das *Phenylisocyanatanlagerungsprod.* ist farblos, wird beim Erhitzen ge-

spalten und gibt keine  $\text{FeCl}_3$ -Rk. mehr. Ein Prod. von denselben Eigenschaften wird auch durch Addition von *Phenylisocyanat* an *Phenylmethylpyrazolon* selber erhalten (VI.). Die Phenylhydrazone der beschriebenen Glyoxylsäureester treten meist in zwei verschiedenen Formen auf, fast farblos und intensiv gelb; letztere sind aber schwierig rein zu gewinnen, am besten noch beim 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureester (VII.). Nach Ansicht der Vf. handelt es



Phenylmethylpyrazonaldehyd als hypothetisches Zwischenprod.

sich wahrscheinlich um eine Isomerie im Sinne der Formeln VIII. u. IX., allerdings wäre auch eine geometrische Isomerie im Sinne von FORSTER u. ZIMMERLI (Journ. Chem. Soc. London 99. 432; C. 1911. I. 145) nicht ausgeschlossen. Auch bei der freien Phenylmethylpyrazolonyglyoxylsäure wurde eine derartige Isomerie der Hydrazone beobachtet. Beim Erhitzen der eben genannten Verb. mit Anilin entsteht unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung eine Anilverb. (X.), beim Erhitzen mit A. oder Methylalkohol im Rohr bei 160° das PELLIZZARISCHE 1-Phenyl-3-methyl-4-methylen-5-pyrazolon (LIEBIGS Ann. 255. 234) (XI.).

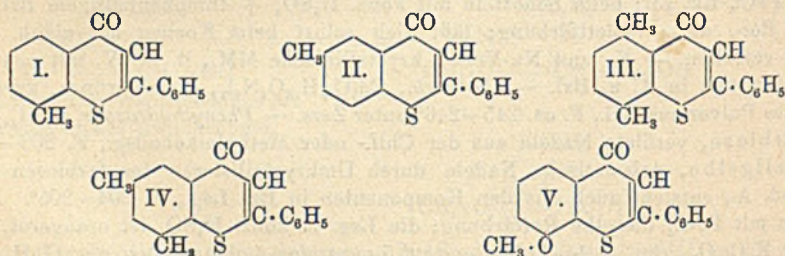
Experimenteller Teil. *Reinigung von K*: Die käuflichen Kugeln werden unter Ä, der einige Tropfen A. enthält, hin- und hergerollt, wodurch die braune

Kruste abfällt und das blanke Metall zutage tritt. — *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureester*,  $C_{14}H_{14}O_4N_2$  (II.), aus K und Oxalsäurediäthylester in absol. A. und Phenylmethylpyrazolon in Bzl.; gelblichweiße Nadeln aus Ä. oder Lg.; F. 81 bis 82°; ll. in den organ. Medien und in Sodalg.; wl. in W.; wird in Berührung mit W., z. B. beim Stehen in mit W. gesättigter äth. Lsg., leicht verseift; spaltet oberhalb 230° CO ab; die alkoh. Lsg. wird durch  $FeCl_3$  tiefrot; beim Schütteln mit thiophenhaltigem Bzl. und konz.  $H_2SO_4$  entsteht eine tiefrote Lsg. — K-Verb. (als Zwischenprod. bei der Darst. des Esters, s. d.), gelblichweiße Krystalle; zers. sich bei ca. 138—145°; l. in W. mit neutraler Rk.;  $FeCl_3$ -Rk. dunkelrot. — Cu-Verb.,  $Cu(C_{14}H_{13}O_4N_2)_2$ , grüne, undeutliche Krystalle aus A., F. 220—223° (Dunkelwerden oberhalb 200°). — Ammoniumsalz, gelbe, krystallinische M., F. 120—123° unter Gasentw., ll. in W. und A., sonst wl. — *Phenylisocyanatadditionsprod.*,  $C_{21}H_{19}O_5N_3$ , Nadeln aus Ä., F. 97°; zers. sich oberhalb des F. unter Abspaltung von Phenylisocyanat; wird bei längerem Aufbewahren gelb unter Erhöhung des F. — *Phenylisocyanatverb. des Phenylmethylpyrazolons, Carbanilid des 1-Phenyl-3-methyl-5-oxypyrazols*,  $C_{17}H_{15}O_3N_3$  (VI.), Nadeln aus Lg., F. 92—93°; sl. in Ä., unl. in W. — *Phenylhydrazon des Phenylmethylpyrazolonglyoxylsäureesters*,  $C_{20}H_{20}O_3N_4$  (VIII., bezw. IX.), fast farblose Nadeln aus A., F. 182—183°, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe, die durch etwas  $K_2Cr_2O_7$  in Grün übergeht; daneben entsteht ein gelber Körper, Blättchen, F. 186—188°. — *p-Bromphenylhydrazon*,  $C_{20}H_{19}O_3N_4Br$ , gelblichweiße Nadeln aus A., F. 213—214°. — *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure*,  $C_{12}H_{10}O_4N_2$ , gelblichweiße Nadeln aus verd. A., F. 236—238° unter Zers.; wl. in W., unl. in Bzl.; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit grüner, dann roter, zuletzt brauner Farbe, bei 200° entsteht unter Abspaltung des Oxalsäurerestes *Phenylmethylpyrazolonsulfosäure* (MÖLLENHOF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1941), beim Erhitzen der S. mit Anilin auf 150° entsteht das *Anilinderivat des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-aldehyds*,  $C_{17}H_{15}ON_3$  (X.), grünstichig gelbe Nadeln aus Bzl., F. 151 bis 152°. — *Phenylhydrazon der Phenylmethylpyrazolonglyoxylsäure*,  $C_{18}H_{16}O_3N_4$ , Nadeln aus A., F. 205—206°; Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird durch etwas  $K_2Cr_2O_7$  grün. — *1-Phenyl-3-methyl-4-methylen-5-pyrazolon*,  $C_{11}H_{10}ON_2$  (XI.), Krystalle aus A., F. 179—180°.

*1,3-Diphenyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureester*,  $C_{16}H_{16}O_4N_2$ , gelblichweiße, prismatische Nadeln aus Ä. oder Lg., F. 108—109°; ll. außer in Ä. und Lg.; l. in Sodalg.;  $FeCl_3$ -Rk. rot; beim Schütteln mit konz.  $H_2SO_4$  + thiophenhaltigem Bzl. entsteht Rot-, dann Violettfärbung; läßt sich selbst beim Kochen mit alkoh. KOH nicht verseifen. — K- und Na-Verb., krystallinische MM., ll. in W. mit neutraler Rk., fast unl. in Ä. u. Bzl. — *Cu-Verb.*,  $Cu(C_{16}H_{16}O_4N_2)_2$ , dunkelgrünes, krystallinisches Pulver aus Bzl., F. ca. 245—246° unter Zers. — *Phenylhydrazone*,  $C_{25}H_{24}O_3N_4$ , a) farblose, verfilzte Nadeln aus der Chlf.- oder Methylalkohollsg., F. 208—209°; b) hellgelbe, prismatische Nadeln durch Umkrystallisieren der farblosen Form aus sd. A., entsteht auch aus den Komponenten in Bzl.-Lsg., F. 204—205°. Beide geben mit  $FeCl_3$  dieselbe Rotfärbung; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist orangerot, wird durch  $K_2Cr_2O_7$  grün. — *1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureester*,  $C_{16}H_{16}O_4N_2$  (VII.), gelbliche Nadeln aus Lg., F. 87—88°; mit  $FeCl_3$  rot, mit thiophenhaltigem Bzl. + konz.  $H_2SO_4$  rot, dann violett. — K-Verb., gelbe Nadeln. — *1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure*,  $C_{18}H_{18}O_4N_2$ , verfilzte Nadeln aus Bzl., bezw. A., F. 218—219°. Das K-Salz bildet farblose Blättchen. — *Phenylhydrazone des 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureesters*,  $C_{21}H_{22}O_3N_4$ ; beide Formen entstehen gleichzeitig (Trennung s. Original), a) fast farblose Nadeln aus A., F. 195—196°; b) tiefgelbe Blättchen aus Chlf., F. 209—210°. — *Phenylhydrazon der 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäure*, beim Mischen der Komponenten in Bzl.-Lsg. scheidet sich zuerst ein *Phenylhydrazinsalz*,  $C_{19}H_{20}O_4N_4$ , ab; haarfeine Nadeln,

F. 201—202°;  $\text{FeCl}_3$ -Rk. rot; geht beim Umkrystallisieren aus viel h. A. über in das *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$ , gelbe, gebogene Krystallblättchen, F. 217°; l. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit gelber Farbe; durch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  wird die Lsg. grün. — *Diphenylhydrazon des 1-p-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-glyoxylsäureesters*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_4$ , gelbe Prismen aus A. oder Bzl., F. 137—138°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3395—3407. 8/11. [21/10.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) CZENSNY.

**Siegfried Ruhemann, Über die Thioflavone.** (Vgl. S. 782.) Es wird nun eine Reihe von Homologen und Analogen des Thioflavons beschrieben. Die zu ihrer Gewinnung erforderlichen Thiophenole wurden fast ausschließlich nach GATTERMANN (Ersatz des Diazorestes mittels  $\text{SO}_2$  und Cu durch die Sulfingruppe und Reduktion letzterer mit Zn u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dargestellt. Ihre Na-Verbb. vereinigen sich mit Phenylpropionsäureester und die Additionsprodd. werden durch SS. in die Arylthiozimtsäureester übergeführt. Diese ähneln in ihrem Verhalten den Aryloxyzimtsäureestern; sie lassen sich unter vermindertem Druck unzers. dest. u. bilden dickfl., langsam erstarrende Öle. Die gut krystallisierenden  $\beta$ -Arylthiozimtsäuren spalten beim Erhitzen  $\text{CO}_2$  ab und gehen in Arylthiostyrole über. Durch Behandlung mit  $\text{PCl}_5$  und darauf mit  $\text{AlCl}_3$  werden sie fast quantitativ in die *Thioflavone* übergeführt. Diese unterscheiden sich von den Flavonen wesentlich darin, daß ihre gelben Lsgg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keine Fluorescenz zeigen; ferner sind sie widerstandsfähiger gegenüber Alkalien, selbst gegen mehr als 50%ige KOH, eine Eigenschaft, welche sich zur Entfernung der ihnen öfters anhaftenden gelben Färbung verwerten läßt. Durch längeres Kochen des *Thioflavons* mit konz. Na-Äthylatlg. auf dem Wasserbad tritt jedoch eine dem Flavon ähnliche Zers. ein; unter Aufnahme von 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  zerfällt es unter reichlicher Harzbildung in zweierlei Richtung: es liefert auf der einen Seite neben Benzoesäure o-Acetylthiophenol,  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SH}$ , auf der anderen Acetophenon und o-Thiosalicylsäure,  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SH}$ . — Verss. zur Herst. von Chromonen aus Aryloxyfumarsäuren nach dem gleichen Verf. waren bisher erfolglos. Die Synthese des Thiochromons ist nicht möglich, weil der Phenylthiofumarsäureester durch Alkalien, selbst bei gewöhnlicher Temp., vollständig zers. wird. Nach neueren Verss. lassen sich die *Flavone* aus den Aryloxyzimtsäuren mit  $\text{PCl}_5$  und Bzl. allein, auch ohne  $\text{AlCl}_3$  herstellen.



**Experimenteller Teil.**  $\beta$ -o-Tolylthiozimtsäureester,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5): \text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ; aus o-Thiokresolnatrium mit Toluol und Phenylpropionsäureester; gelbliches, dickfl. Öl;  $\text{Kp.}_{12}$  230°; erstarrt nach einigen Wochen krystallinisch; geht mit alkoh. KOH über in  $\beta$ -o-Tolylthiozimtsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ ; Nadeln (aus h. A.); erweichen bei 148°; F. 160—161° (Aufschäumen); wl. in P Ae.; geht beim Erhitzen über in o-Tolylthiostyrol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{S} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5): \text{CH}_2$ ; gelbes Öl;  $\text{Kp.}_{12}$  183 bis 184°; aromatisch eigentümlich riechend; wird durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder KOH übergeführt in Acetophenon u. o-Thiokresol. — 8-Methylthioflavon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{OS}$  (I); aus o-Tolylthiozimtsäure, Bzl.,  $\text{PCl}_5$  und  $\text{AlCl}_3$ ; schwach gelbliche Nadeln (aus P Ae.); F. 124—125°.



—  $\beta$ -*p*-Tolythiozimsäureester; aus *p*-Thiokresolnatrium; gelbliche Prismen (aus PAe.); F. 77–78°; Kp.<sub>11</sub> 240–242°. —  $\beta$ -*p*-Tolythiozimsäure; Nadeln (aus A. + W.); F. 167° unter Aufschäumen; geht in Bzl. mit  $\text{PCl}_5$  u.  $\text{AlCl}_3$  über in 6-Methylthioflavon (II.); Nadeln (aus PAe.); F. 153–154°; ll. in Ä. u. h. A. —  $\beta$ -*p*-Xylythiozimsäure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S} = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ; aus *p*-Thioxylenol (Kp. 211–212°) entsteht der Ester als gelbes, dickfl. Öl; Kp.<sub>12</sub> 242°; die freie S. bildet Prismen (aus A. + W.) vom unscharfen F. 186–187°. Aus ihr kann dargestellt werden das 5,8-Dimethylthioflavon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{OS}$  (III.); Nadeln (aus PAe.); F. 133–134°; ll. in h. A. —  $\beta$ -*m*-Xylythiozimsäureester (IV.); aus *m*-Thioxylenol (Kp. 212–214°); hellgelbe Prismen (aus PAe.); F. 91–92°; Kp.<sub>12</sub> 242–244°. —  $\beta$ -*m*-Xylythiozimsäure (aus A.); F. 184° unter Aufschäumen und Übergang in *m*-Xylythioxytol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S} = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH}_2$ ; gelbes Öl; Kp.<sub>14</sub> 197–198°; aus der  $\beta$ -*m*-Xylythiozimsäure bildet sich auf die übliche Weise 6,8-Dimethylthioflavon (IV.); hellgelbe Nadeln (aus h. Alkohol); F. 152–153°. —  $\beta$ -[*o*-Methoxyphenylthio]-zimsäureester,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ; aus *o*-Methoxythiophenol; Nadeln (aus h. PAe.); F. 67–68°; Kp.<sub>12</sub> 246 bis 248°. —  $\beta$ -[*o*-Methoxyphenylthio]-zimsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ , Nadeln (aus A.); F. 148° unter Verlust von  $\text{CO}_2$ ; läßt sich überführen in 8-Methoxythioflavon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  (V.); Nadeln (aus PAe.); F. 129–130°; geht mit HJ (D. 1,7) bei 140° über in 8-Oxythioflavon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ ; gelbe Prismen (aus h. A.); F. 292° unter Zers.; die alkoh. Lsg. wird durch  $\text{FeCl}_3$  gelbrot gefärbt. — K-Verb., orangefarbene Nadeln. —  $\beta$ -[*p*-Methoxyphenylthio]-zimsäure; der aus *p*-Methoxythiophenol sich bildende Ester hat Kp.<sub>14</sub> 255–256°; die Säure bildet Prismen (aus h. A.); F. 217–218° unter  $\text{CO}_2$ -Entw.; läßt sich überführen in 6-Methoxythioflavon; Nadeln (aus Bzl.); F. 155–156° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3384–94. 8/11. [13/10.] Chem. Lab. Univ. Cambridge.)

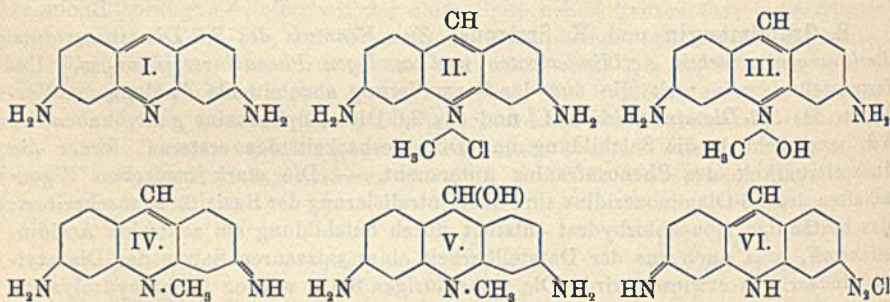
BLOCH.

E. Grandmougin und K. Smirons, *Zur Kenntnis des 3,6-Diaminoacridins. Beziehungen zwischen Acridinderivaten und analogen Phenazinverbindungen*. Um festzustellen, wie weit die aus der Formulierung abzuleitende Analogie im Verhalten des 3,6-Diaminoacridins (I) und des 3,6-Diaminophenazins geht, haben die Vff. hauptsächlich die Salzbildung und Diazotierbarkeit des ersteren, ferner die Diazotierbarkeit des Phenosafranins untersucht. — Die stark basischen Eigenschaften des 3,6-Diaminoacridins sind der Zentralisierung der Basizität zuzuschreiben; das beständige Monochlorhydrat entsteht durch Salzbildung am zentralen Acridinstickstoff, was auch aus der Darstellbarkeit eines salzsauren Salzes des Diacetyldiaminoacridins erwiesen wird. Die mehrsaurigen Salze werden leicht hydrolysiert, wenn sie auch etwas beständiger sind als die entsprechenden Safraninsalze; B. mehrsauriger Salze erfolgt nach den Farbenercheinungen auch beim Lösen der Base in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (blaßgelb mit stark grüner Fluorescenz, beim Verdünnen oder Erwärmen orange). — Alkylierung des Acridinstickstoffs übt auf die Farbe keinen Einfluß aus. Die konz. Lsg. des Trypaflavins (II.) gibt mit Alkali einen orangefelben Nd. der Iminbase IV., deren äth. Lsg. beim Durchschütteln mit W. die wahre, in W. mit der gleichen Farbe wie die Salze I. Ammoniumbase III. liefert; durch längeres Erwärmen einer Lsg. der wahren Base oder durch Zusatz von Alkali zu Trypaflavinlsgg. in der Wärme entsteht die Carbinolbase V. Das Absorptionsspektrum der Azoniumbase in wss. Lsg. entspricht im Ultraviolett völlig dem der Salze.

Diazotierung von I. in wss., schwach saurer Lsg. führt ausschließlich zu einer violetten Lsg. der Monodiazoverb., die mit Amylnitrit in alkoh. Lsg. auch kristallisiert zu erhalten ist und sich dann in eiskaltem W. mit rotvioletter Farbe löst; diese Färbung wird durch die Annahme einer *p*-chinoiden Umlagerung im Sinne der Formel VI. erklärt. Die Lsg. absorbiert in Grün (bei ca. 553  $\mu\mu$ ), während

die o-chinoiden Salze des Diaminoacridins, die gelb, höchstens orange gefärbt sind, nur im violetten, bezw. ultravioletten Bezirk Absorption aufweisen. Das Diazosalz VI. ist demnach ein Analogon des ebenfalls p-chinoiden Monodiazosafranins. Mit Resorcin,  $\beta$ -Naphthol, R-Salz etc. kuppelt die Monodiazolsg. zu rotbraunen bis rotvioletten Farbstoffen, die gut auf tannierte, auch auf ungebeizte Baumwolle ziehen. Beim Stehen oder Erwärmen der Monodiazolsg. entsteht ein brauner, unl., hochmolekularer Körper. — Zur Darst. der Bisdiazoverb. löst man 3,6-Diaminoacridin in konz.  $H_2SO_4$  und diazotiert mit überschüss.  $NaNO_2$ ; diese glatte Bisdiazotierbarkeit beweist, daß die dreisäurigen Salze des 3,6-Diaminoacridins o-chinoid konstituiert sind.

Daß sich in der blauen, ein p-chinoides Salz enthaltenden *Safraninlösung* nur eine Aminogruppe diazotieren läßt, wurde erneut dadurch bewiesen, daß sich beim Ersatz der Diazogruppe durch Jod ein *3-Amino-6-jodphenylphenazoniumjodid* erhalten ließ. Nach KEHRMANN, HAVAS u. GRANDMOUGIN (S. 1761) sind die grünen, dreisäurigen Safraninsalze Gemische von gelben, o-chinoiden, u. blauen, p-chinoiden Verb.; in Übereinstimmung damit steht, daß *Phenosafranin* in konz.  $H_2SO_4$  durch überschüss.  $NaNO_2$  oder Nitrosylschwefelsäure nur teilweise bisdiazotiert wird; bei tagelangem Stehen lagert sich dann die nicht diazotierte, p-chinoide Form langsam in die o-chinoide, bisdiazotierbare um, wobei die Farbe mehr und mehr in Gelb übergeht. — Der weitgehende Parallelismus zwischen den untersuchten Aminoacridinen u. den Aminophenazinen stützt die o-chinoide Formulierung des Acridins. Der farbaufhellende Einfluß der Methingruppe zeigt sich in der helleren Färbung der Acridinderivate gegenüber den entsprechenden Phenazinen; weiter bedingt die Methingruppe, daß Additionsreaktionen des Phenylphenazoniums oder Alkylphenylphenazoniums in der Acridinreihe nicht durchführbar sind.



Experimentelles. *Dichlorhydrat des 3,6-Diaminoacridins*,  $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ , aus dem Monochlorhydrat in sd. A. mit konz.  $HCl$ ; orangegelbe Nadelchen (Ann. Die *Halogenbestimmung* nach PRINGSHEIM läßt sich auf 20–30 Min. abkürzen, wenn man die nach Verbrennung mit  $Na_2O_2$  resultierende Lsg. mit  $HNO_3$  ansäuert, dann mit überschüss.  $AgNO_3$  versetzt und mit  $NH_4SCN$  zurücktitriert; die Resultate sind dann durchweg um ca. 0,2% zu niedrig). — *Tribromhydrat des 3,6-Diaminoacridins*,  $C_{13}H_{11}N_3 \cdot 3HBr$ , aus der Base in A. mit trockenem  $HBr$ -Gas; orange Krystalle. — *Monochlorhydrat des Diacetylaminoacridins*,  $C_{17}H_{15}O_2N_3 \cdot HCl$ , citronengelbe Kryställchen (aus A.). — Ausgangsprod. für die Darst. der Salze des *3,6-Diamino-10-methylacridiniums* (*Trypflavinsalze*) ist das durch kurzes Kochen von Diacetyldiaminoacridin mit Nitrobenzol, dann Zusatz von Dimethylsulfat bei  $150^\circ$  entstehende braungelbe Methylsulfat; beim Kochen derselben mit wss.  $HCl$  entsteht das *Dichlorhydrat*,  $C_{14}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$ ; metallglänzende, dunkelbraunrote Krystalle; gibt beim Erwärmen unter Abspaltung von  $HCl$  das beständige *Monochlorhydrat*,  $C_{14}H_{11}N_3 \cdot HCl$ , orange Nadeln (aus A.). Die übrigen Salze werden über das Mono-

chlorhydrat durch Aussalzen gewonnen. *3,6-Diamino-10-methylacridiniumbromid*,  $C_{14}H_{11}N_3 \cdot HBr$ , metallglänzende, bordeauxrote Blättchen. —  $C_{14}H_{11}N_3 \cdot HJ$ , orange Nadeln. —  $C_{14}H_{11}N_3 \cdot HNO_3$ , rotbraune Nadeln.

*Monoaminoacridin*,  $C_{13}H_{10}N_2$ , entsteht durch Diazotieren von Diaminoacridin mit 1 Mol.  $NaNO_2$  in  $H_2SO_4$  und Erwärmen mit überschüss. A. auf dem Wasserbad; orange-gelb (aus Bzl.-Lsg.), F.  $170^\circ$ , zll. in W. mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; ll. in verd. SS. mit mehr orange-gelber Farbe, zieht in dieser Form auf tannierte Baumwolle in Tönen, die den mit Phosphin erhältlichen sehr ähnlich sind. Gibt mit  $NaNO_2$  eine fast farblose Diazolsg. — Beim Eingießen der Diazoniumsulfatlg. in sd. A. resultiert Acridin. — *3-Jod-6-aminoacridin*,  $C_{13}H_9N_2J$ , aus monodiazotiertem Diaminoacridin mit KJ; orange Krystalle (aus A.), F.  $230^\circ$  unter Zers., gelb l. ohne Fluorescenz. — Die Tetrazolsg. gibt mit KJ *3,6-Dijodacridin*,  $C_{13}H_7N_2J_2$ ; dunkelbraune, metallglänzende Krystalle (aus Nitrobenzol), F.  $270^\circ$  unter Zers.; unl. in W., gelb l. in SS. — Zur Darst. von *3,6-Dijod-10-methylacridiniumsalzen* wird *3,6-Dijodacridin*, wie beim Diacetyldiaminokörper angegeben, methyliert; das in W. mit orange-gelber Farbe ll. Reaktionsprodukt gibt mit KJ das *3,6-Dijod-10-methylacridiniumjodid*,  $C_{10}H_{10}N_2J_3$ ; orange-gelber, krystallinischer Nd., zwl. in k. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3425 bis 3434. 8/11. [25/10.] Mülhausen i. E. Organ. Lab. d. höheren Chemieschule.)  
HÖHN.

J. W. van Iterson-Rotgans, *Die T-X-Kurve des Systems Benzol-Chinin* ist in nebenstehender Fig. 46 wiedergegeben. Darin bedeutet L das Lösungsmittel, I ist eine Verb.  $C_{30}H_{24}N_2O_2 \cdot C_6H_6$ , III wahrscheinlich  $3C_{30}H_{24}N_2O_2 \cdot 2C_6H_6$ , II ist eine kolloidartige Auflösung von Chinin u. Benzol. Die Entwicklung der Kurve, sowie alle Einzelheiten müssen im Original aufgesucht werden. (Chemisch Weekblad 10. 920—37. 18/10. [Sept.] Delft.)

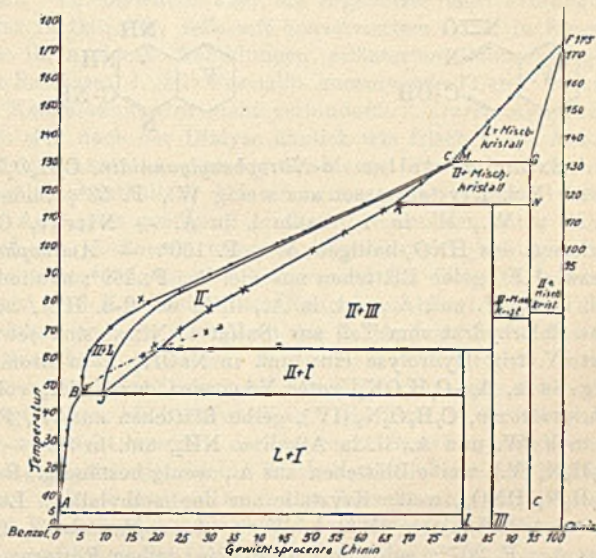
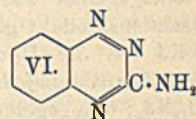
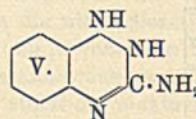
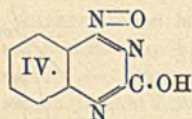
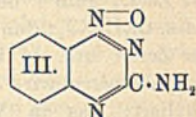
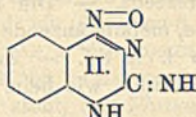
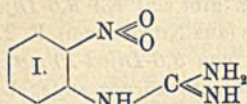


Fig. 46.

LEIMBACH.

Fritz Arndt, *Ringschluß zwischen Nitro- und Aminogruppe unter Bildung von Triazinen*. Beim Erwärmen von *o-Nitrophenylguanidin* (I.) in wss. Lsg. mit verd. Alkali tritt unter Wasserabspaltung Ringschluß zum *Aminophentriazoxin* (II., bezw. III.) ein, welches eine Azoxygruppe im Ring enthält. Durch  $HNO_3$  in  $HCl$ -, bezw.  $H_2SO_4$ -Lsg. erfolgt glatt Ersatz der Aminogruppe (s. Formel III.) durch Hydroxyl (B. von *Oxyphenetriazoxin*, IV.), die Verb. reagiert aber auch nach der Iminoformel II. (B. eines wenn auch nicht sehr beständigen Ag-Salzes). Der oben erwähnte Ringschluß zwischen Nitro- und Aminogruppe wird nur durch Alkalilauge, nicht durch Carbonate oder  $NH_3$ , auch nicht durch SS. bewirkt. Analog reagiert auch *o-Nitro-*

*phenylharnstoff* (B. von *Oxyphenotriazoxin*, IV.). Die Darst. des *o*-Nitrophenylguanidins geschah durch Zusammenschmelzen des betreffenden Amins mit überschüssigem Cyanamid, event. mit etwas A. als gemeinsames Lösungsmittel u. Behandeln des Prod. der Rk. mit überschüssiger konz. HCl, wobei der Überschuß des Cyanamids in *Harnstoff* übergeht. Die Rk. ist auch zur Darst. der anderen *stark negativ substituierten Guanidine* brauchbar. Durch Sn + HCl wird das Aminophentrioxazin reduziert zu *Dihydroaminophentriazin* (V.), welches stark reduzierende Eigenschaften hat (Silberspiegel), die freie Base (weiße Blättchen) färbt sich durch Autooxydation sofort gelb. Quantitativ findet diese Oxydation statt durch Kaliumferrieyanid in alkal. Lsg. Dabei entsteht *Aminophentriazin* (VI.). In diesem läßt sich ebenfalls die NH<sub>2</sub>-Gruppe durch OH, Cl usw. ersetzen.



Experimentelles. *o*-Nitrophenylguanidin, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (I.), orangegelbe Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser aus wenig W., F. 53°; bildet wasserfrei ein zähes Öl; ll. in w. W., sl. in A., kaum l. in Ä. — Nitrat, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>·HNO<sub>3</sub>, hellgelbe Prismen aus HNO<sub>3</sub>-haltigem W., F. 160°. — *Aminophentriazoxin*, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>4</sub> (II, bezw. III.), gelbe Blättchen aus viel A., F. 269°; sublimiert unter teilweiser Zers.; wl. in h. W. und A., unl. in Ä., ll. in w., 2-n. HCl, beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat zum Teil aus (Sulfat u. Nitrat sind schwerer l.), beim Verdünnen mit W. tritt Hydrolyse ein; unl. in NaOH, l. in Bromlauge mit roter Farbe. — Ag-Salz, Ag·C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>4</sub>, roter Nd., wird durch NH<sub>3</sub> vollständig zerlegt. — *Oxyphenotriazoxin*, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (IV.), gelbe Blättchen aus W., F. 219° unter Aufschäumen; l. in h. W. und A., ll. in Alkali u. NH<sub>3</sub>, unl. in SS. — *Dihydroaminophentriazin*, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (V.), weiße Blättchen aus A., wenig beständig. Beständiger ist das Nitrat, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>·HNO<sub>3</sub>, weiße Krystalle aus der methylalkoh. Lsg. durch Ä., F. 195—197° unter Aufschäumen; ll. in h. W. — *Aminophentriazin*, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (VI.), gelbe Nadeln aus A., F. 207°; sublimiert unzers. in gelben Flittern; ll. in w. A., schwerer in Ä.; stärker basisch als das Aminophentriazoxin, ll. in verd. SS. als Salz. — *o*-Nitrophenylcyanamid, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> = O<sub>2</sub>N·<sup>1</sup>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>2</sup>·NH·CN, aus *o*-Nitranilinrhodanid (aus *o*-Nitranilinchlorhydrat + Bleirhodanid) durch h. Alkalilauge über den nicht isolierbaren *o*-Nitrophenylthioharnstoff (es entsteht eine Additionsverb. mit PbCl<sub>2</sub>); das Reaktionsprod. wird aus der alkal. Lsg. durch konz. HCl abgeschieden. Hellgelbe Nadeln aus wenig A., F. 152°; wl. in h. W., leichter in A. und Ä., spielend l. in Alkali, Alkalicarbonat und NH<sub>3</sub> mit roter Farbe; besitzt schwach basische Eigenschaften, ll. in k., konz. HCl, wird beim Verdünnen der Lsg. unverändert wieder abgeschieden, unl. in verd., k. HCl, geht beim Kochen damit langsam in Lsg. unter B. von *o*-Nitrophenylharnstoff, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus W., F. 183—184°; ll. in h. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3522—30. 8/11. [23/10.] Breslau. Chem. Univ.-Lab.)

CZESNY.

## Physiologische Chemie.

Ludwig Pincussohn, *Physiologische Chemie. II.* Bericht über die Fortschritte von Januar 1912 bis Mai 1913 über Stoffwechsel, Fermente, Verschiedenes. (Fort-schr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie 8. 209—26. 1/11.) BLOCH.

W. B. Hardy, *Notiz über elektrische Potentialunterschiede in der lebenden Zelle.* Vf. beschreibt die Wrkgg., welche ein elektrisches Feld von 5—20 Volt pro ccm auf die histologischen Verhältnisse der Wurzelspitzenzellen von Zwiebeln ausübte, u. welche sich auf Wanderungsphänomene elektrisch geladener Zellkolloide zurück-führen lassen, vgl. hierzu HARDY, S. 403 u. KITE, S. 968. (Journ. of Physiol. 47. 108—11. 17/10. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens, *Untersuchung über Natur und Eigen-schaften von Hevea-Latex.* I. Teil. Physikalische Eigenschaften und Koagu-lation von Hevea-Latex. Vff. berichten über die Ergebnisse mkr. Prüfungen, die teils mit frischem Latex in Ostasien, teils mit konserviertem Latex in Europa ausgeführt wurden. Aus ihren durch Abbildungen erläuterten Beobachtungen ziehen Vff. die folgenden Schlüsse: 1. Mit Formalin konservierter Latex verhält sich anormal. Beginnende Koagulation wird nicht verhindert. 2. Durch Ammoniak konservierter Latex verhält sich nach der Dialyse ähnlich wie frischer. 3. Äußer-lich anscheinend unveränderter Latex kann eine große Menge von unter B. kleiner Aggregate assoziierter Kügelchen enthalten, bei einer nur geringen Anzahl freier Kügelchen. 4. Sobald die Aggregate genügend groß sind, setzt der Latex Rahm ab, besonders wenn er verd. ist. 5. Sowohl teilweise, wie vollständige Koagulation wird nur durch die Einw. sauer reagierender Körper auf die freien Kügelchen hervorgerufen. 6. Die Form und Kontinuität des Koagulum hängt ab von dem Verhältnis an freien Kügelchen und der Heftigkeit der durch den Säurezusatz in-duzierten Bewegungen. Diese kann resultieren in der B. mkr. Aggregate, sicht-barer Flöckchen oder eines kompakten Koagulum. 7. Kügelchen, die sich unter B. von Aggregaten vereinigt haben, sind unzertheilbar. Die Umrisse der einzelnen Teilchen können teilweise verwischt werden, das Aggregat bewahrt jedoch seine unregelmäßige Form. 8. Aggregate oder kleine Flöckchen, die sich auf Filtrier-papier sammeln lassen, können durch sanften Druck zum Zusammenhängen gebracht werden. 9. Castilloa- und Rambong-Lactices sind durch SS. nicht in demselben Sinne koagulierbar, wie Hevea-Latex. Sie bilden keine „Aggregate“, sondern große Kügelchen, durch Verschmelzung kleinerer, wobei dieser Prozeß dem Ineinander-fließen zweier Öltropfen gleicht. Diese Verschmelzung läßt sich in begrenztem Maße auch bei Hevea-Latex bei Ggw. von Ammoniak beobachten. 10. Unter ge-eigneten Bedingungen vermögen ganz schwache SS. und Salze eine Störung der BROWNSchen Bewegung ohne Koagulation hervorzurufen. 11. 0,15%ig. Essigsäure in geeigneter Verdünnung genügt zur vollständigen Koagulation von frisch dialy-siertem Latex. 12. Im Gegensatz zu PERKINS Feststellung erhöht die Verdünnung des Latex durch W. die Minimumkonzentration der zur Koagulation erforderlichen S. 13. Erhitzung des Latex mit SS. reduziert die zur Koagulation erforderlichen Menge und erhöht auch die maximale Menge. 14. Das zur Koagulation benötigte Säureminimum liegt niedriger bei Mineralsäuren als bei Essigsäure. 15. Das koagu-lierende Säuremaximum liegt höher bei der Essigsäure als bei Salzsäure, und viel höher noch als bei Schwefelsäure.

II. Teil. Chemische Untersuchung des Hevea-Latex. Es wurde die Zus. dreier Latexproben vor und nach der Dialyse ermittelt. Von dem 30,0, 22,0

und 25,8% betragenden Gesamtgehalt an festen Bestandteilen gingen 2,61, 1,65 u. 1,52% in das Dialysat über, von den 1,56, 1,21, 1,31% des Latex betragenden Proteinsubstanzen 0,30, 0,34 und 0,27%. Der infolge eines mehr konservativen Zapfverfahrens kautschukreichere Latex ist auch reicher an Gesamtprotein, aber nicht an diffusiblem Protein. Bezogen auf den Gesamtgehalt an festen Bestandteilen enthalten die drei Latices 5,2, 5,5 und 5,1% Gesamtprotein. Da mit Essigsäure koagulierter Heveakautschuk nach dem Waschen ungefähr 3% Protein enthält, kann aus den ermittelten Zahlen gefolgert werden, daß ungefähr die Hälfte der im Latex enthaltenen Proteinsubstanz von dem koagulierten, gewaschenen Hevea-Crêpe zurückgehalten wird. (Kolloid-Zeitschrift 13. 207—22. Oktober.)

ALEXANDER.

J. Mercier und J. Chevalier, *Cestrum Parqui*. *Botanische, chemische und physiologische Studie*. *Cestrum Parqui* ist ein in Südamerika, insbesondere in Chile einheimischer, von den Eingeborenen als Antipyreticum u. Sudorificans geschätzter Strauch. Nach einer eingehenden Beschreibung der morphologischen und anatomischen Eigenschaften des Strauches berichten Vff. über die Ergebnisse der chemischen und physiologischen Unters. — Isoliert wurde aus der Pflanze ein Alkaloid, das Parquin, und ein Glucosid. Letzteres, offenbar einer der Träger des unangenehmen Geruches der Pflanze, scheint eine oder mehrere Estergruppen zu besitzen und sich unter dem Einfluß der Enzyme zu hydratisieren, bezw. zu oxydieren unter B. von Valeriansäure u. eines neuen, bei der Hydrolyse keine Valeriansäure mehr abspaltenden Glucosids. Dieses neue Glucosid liefert bei seiner Hydrolyse einen Zucker und eine phytosterinartige Substanz. — Das *Parquin*,  $C_{21}H_{39}O_3N$  (?), wird durch Perkolieren der mit etwas gelöschtem Kalk vermischten Blätter mittels 95%ig. A. in einer Ausbeute von 0,8% erhalten und bildet in gereinigtem Zustande kleine, gelbliche Würfel von außerordentlich bitterem Geschmack, F. 180—181°, unl. in W., ll. in A., l. in Chlf., swl. in Ä., unl. in PAe. und Bzl. Das Parquin scheint wenig licht- und luftbeständig zu sein; die wss. Lsgg. der Salze färben sich rasch dunkelgelb. Die wss. Lsg. des Chlorhydrats gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine violette Färbung und mit den Alkaloidreagenzien Ndd. — Die an Fröschen, Meerschweinchen und Hunden ausgeführte physiologische Unters. des Parquins ergab, daß dieses Alkaloid ein Nerven- und Muskelgift ist und ähnliche Wrkgg. zeigt, wie Strychnin u. Atropin. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 584—603. Oktober.)

DÜSTERBEHN.

Zenon Wierchowski, *Studien über die Einwirkung von Maltase auf Stärke*. Ein von Diastase fast vollständig freies *Maltasepräparat* wurde aus Maismehl durch Extraktion mit W. erhalten; die Diastase geht in Lsg., der Rückstand zeigt reine *Maltasewrkg.* Läßt man dieses *Maltasepräparat* auf Stärke einwirken, so bleibt die Jodfärbung während des ganzen Verlaufs der Verzuckerung unverändert, und als einziges Spaltungsprod. entsteht Glucose. Eine Spur von Violett färbung bei der Jodrk. beruht auf der Wrk. eines minimalen Restes von Diastase. Schwach alkal. Rk. (mit Methylorange) begünstigt die *Maltasewrkg.* Unterbricht man die Verzuckerung bei ca. 40% Glucose, so kann man durch Alkoholfällung eine scheinbar dextrinartige Substanz gewinnen. Sie erweist sich bei näherer Unters. als gel. Stärke, ist also lediglich der noch nicht angegriffene Teil des Ausgangsmaterials. Bei erneuter Einw. der Maltase wird dieser Rest nahezu vollständig verzuckert, wobei bis zuletzt die Jodstärkereaktion positiv bleibt.

Die Maismaltase spaltet also alle drei Carbonylbindungen der Stärke, wie sie SYNIEWSKI (LIEBIGS Ann. 324. 202; C. 1902. II. 986) annimmt, mit gleicher Intensität, wobei keine Dextrine als Zwischenprodd. auftreten. (Biochem. Ztschr. 56. 209—19. 13/10. [9/9.] Lemberg. Mykolog. Inst. d. Techn. Hochsch.) RIESSER.

V. Grafe und V. Vouk, *Untersuchungen über den Inulinstoffwechsel bei Cichorium Intybus L. (Zichorie)*. III. Mitteilung. (Vgl. Biochem. Ztschr. 43. 424; 47. 320; C. 1912. II. 1669; 1913. I. 440.) Vf. berichten über ihre Erfahrungen bezügl. der Mobilisierung des Inulins im zweiten Vegetationsjahre der Zichorie. Wurzeln, die bei Temp. knapp über dem Gefrierpunkt des W. gehalten waren, zeigten eine erhebliche Abnahme des Inulins und eine Zunahme der Lävulose. Mehrtägiges Lagern bei normaler Temp. führt den Zuckergehalt wieder auf seine normale Höhe zurück, der Inulinbetrag ist aber nicht wieder erhöht. Dies Verhalten des Inulins weicht ganz von dem der Kartoffelstärke ab, deren Menge ebenfalls in der Kälte unter Zuckerbildung abnimmt, die aber bei nachträglichem Lagern in gewöhnlicher Temp. wieder zurückgebildet wird. Beim Austreiben der Wurzel wird zunächst das Reserveinulin mobilisiert, d. h. allmählich in Lävulose verwandelt, und zwar beginnt die Hydrolyse des Inulins schon bevor neue Sprossen auftreten. Das für den Verbrauch in den Blättern bestimmte Inulin der Wurzeln wird als Lävulose, also nach Hydrolyse, transportiert.

Die Ableitung des Inulins aus den Blättern erfolgt, wie früher gezeigt wurde, nachts nur in sehr geringem Umfang. Verss. an der stärkeführenden Pflanze Phaseolus vulgaris zeigen, daß auch die Stärke, entgegen der bisher üblichen Annahme, während der Nacht nicht in verstärktem Maße abgeleitet wird, sondern daß lediglich eine erhöhte Umwandlung in Glucose an Ort und Stelle stattfindet, deren Menge sich nachts erheblich vermehrt. (Biochem. Ztschr. 56. 249—57. 13/10. [16/9.] Wien. Pflanzenphysiol. Inst. d. K. K. Univ.)  
RIESSER.

Oskar Baudisch, *Über Nitrat- und Nitritassimilation*. (Vgl. u. a. BAUDISCH, MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 115; C. 1913. I. 942.) Der Vf. hat die früher in Zürich ausgeführten lichtchemischen Rkk. im Institut A. Mosso am Col d'Olen auf der Südseite des Monte Rosa in einer Höhe von 3000 m wiederholt und festgestellt, daß sie in dieser Höhe auffallend rascher verlaufen. Lichtchemische Prozesse, wie die Abspaltung von Sauerstoff aus Nitraten, kann man bedeutend lichtempfindlicher machen, wenn man  $\text{CO}_2$  in die Nitratlsg. einleitet. Das gleiche gilt auch für Nitritlsg. Diese Beobachtung dürfte ein pflanzenphysiologisches Interesse besitzen. Setzt man Stickoxyd in Ggw. von Formaldehyd oder Methylalkohol dem zerstreuten Tageslicht aus, so läßt sich nach wenigen Tagen Formhydroxamsäure nachweisen. Demnach sind auch Stickoxyde lichtempfindliche Gase, die unter der Einw. der strahlenden Energie in kohlenstoffhaltige Verb. eintreten können. Da Stickoxyd in Ggw. von W. u. gelbem P (als Katalysator) bei der Einw. des Tageslichtes Ammoniumnitrat, bei der des Quecksilberlichtes Ammoniumnitrit gibt, und andererseits bei der Belichtung von Luft in Ggw. von W. Stickoxyde entstehen, so scheint für Pflanzen mit einem Standort oberhalb 3000 m, für den der lichtchemische Effekt der Sonnenstrahlung annähernd gleich dem der benutzten Quecksilberlampe ist, die Möglichkeit der Verwertung des Luftstickstoffs gegeben. — Bei der Einw. des Tageslichtes auf  $\text{NH}_3$  in Ggw. von O entsteht salpetrige S.; es treten demnach bei der Einw. des Lichtes auf stickstoffsauerstoffhaltige Verb., sowohl Reduktions-, wie Oxydationsprozesse auf; es ist also auch auf diesem Wege möglich, die Nitroxylgruppe (NOH) durch Lichtenergie zu bilden. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 612—13. 17/10. [1/9.])  
SCHMIDT.

K. C. Neumann, *Über die Gewichtszunahme und den Zuckergehalt der Rübenwurzel in Böhmen in den drei letzten Jahren*. Es hat sich die Regel bestätigt, daß sich in normalen Jahren (1912 u. 1913) in der Rübe bis Ende Juli das erste, bis Ende August das zweite und bis Ende September das letzte Drittel sämtlichen geernteten Zuckers bildet, und daß in ungünstigen, hauptsächlich dürren Jahren

(1911) der normale wöchentliche Zuwachs von 6 g Zucker bei weitem nicht erreicht wird und kaum die Hälfte beträgt, und daß infolgedessen die Zuckerernte, wie dies in einer Tabelle zahlenmäßig nachgewiesen wird, entsprechend zurückbleibt. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 38. 72—74. November.) RÜHLE.

Frederick Keeble, E. Frankland Armstrong und W. Neilson Jones, *Die Bildung der Anthocyanpigmente der Pflanzen*. Teil VI. (Vgl. S. 1595 und 1596.) Die vorliegende Unters. der Vff. beschäftigt sich mit dem pigmentbildenden Glucosid der gelben Levkoje (*Cheiranthus cheiri*), mit dem Entstehen pigmentbildender Substanzen aus Glucosiden u. mit der Biochemie der mendelianischen Färbungen. Ihre Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die schwach gelbliche Farbe des Saftes der Blütenblätter der gelben Levkoje rührt von einer Mischung von *Hydroxyflavonglucosiden* her. Sie werden leicht hydrolysiert durch Erhitzen mit Mineralsäuren, etwas langsamer durch das Emulsin der Mandeln. Reduziert man das Prod. der Hydrolyse mit Zinkstaub und wenig HCl in alkoh. Lsg. und reoxydiert es darauf mit wenigen Tropfen  $H_2O_2$ , so erhält man ein rotes Pigment. Die Tatsache, daß Blumen, die einander ähnliche lösliche, gelbe Pigmente enthalten und daraus durch geeignete chemische Behandlung rote Pigmente bilden, legt die Entstehungsmöglichkeit von roten Mutationen bei ihnen nahe. Hydrolysiert man eine Mischung von *Arbutin*, dem Glucosid der Pyrus- und Ericaceenarten, und Glykokoll, und oxydiert man das Reaktionsprod. durch die im wss. Kleienextrakt enthaltene Oxydase, so erhält man eine intensiv rote Färbung. Vff. schließen daraus, daß die B. der Pigmente durch die Ggw. von Aminogruppen determiniert ist, und glauben, daß viele der Pigmente und Riechstoffe, die in reifen Früchten entstehen, durch Rkk. vom gleichen Typ gebildet werden. Sie teilen die Pflanzenpigmente folgendermaßen ein:

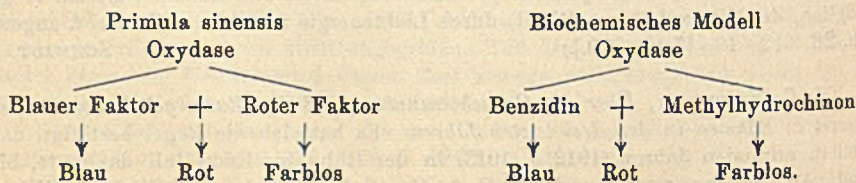
#### I. Plastische Pigmente.

- a) Chlorophyllpigmente enthalten . . . . . C, H, O, N  
 b) Carotinpigmente enthalten . . . . . C, H  
 c) Xanthophyllpigmente enthalten . . . . . C, H, O

#### II. Saftpigmente.

- a) Gelbe: Hydroxyflavonglucoside und Derivate . . . . . C, H, O  
 b) Rote: Prodd. der Oxydaseeinwirkung auf A. . . . . C, H, O  
 c) Rote u. braune: Entstehen durch Oxydation von Phenolen in Ggw. von Aminosäuren . . . . . C, H, O, N  
 d) Anthocyanpigmente (rot u. magenta): Entstanden aus Phenolen durch Oxydation mittels eines organ. Sauerstoffüberträgers . . . . C, H, O.

In Analogie zu II. d) steht das Verhalten des Methylhydrochinons, das in Ggw. einiger Tropfen Benzidinlsg. durch die Einw. der Kleienoxydase eine tiefrote u. dauernde Färbung ergibt, während Benzidin allein mit der Oxydase eine blaue Färbung ergibt. Vff. geben für das Verhalten der Pigmente von *Primula sinensis* folgendes Schema an:



Vff. stellen nun die Hypothese auf, daß bei MENDELSchen Reihen die höheren



Glieder einer Farbserie von Blüten ihren Ursprung dem Vorhandensein von spezifischen Substanzen in den niederen Gliedern verdanken, die als Sauerstoffacceptoren wirken und so die Pigmente der niederen Glieder reduzieren. Durch Sauerstoffabgabe entstehen die oxydierten Pigmente von spezifischer Färbung. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 87. 113—31. 16/10. [16/6.]) FRANCK.

Benjamin Moore und T. A. Webster, *Die Synthese durch Sonnenlicht in ihren Beziehungen zur Frage des Ursprungs der lebendigen Substanz. Synthese von Formaldehyd aus Kohlensäure und Wasser unter der Einwirkung anorganischer Kolloide als Überträger der Lichtenergie.* Eine kolloidale Lsg. von  $U_2O_3$ , dargestellt durch Dialyse eines Gemisches von Uraniumnitrat mit der geeigneten Menge Ammoniumnitrat, wurde in starker Verdünnung mit  $CO_2$  gesättigt u. in verschlossenem Glasrohr dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Die Konzentration des  $U_2O_3$  betrug nur 0,028%. Schon nach 1—2-tägiger Bestrahlung ergab das Destillat eine kräftige Rk. auf Formaldehyd mit den Reagenzien von SCHRYVER, von SCHIFF und von MULLIKEN. Im Dunkeln gehaltene Proben gaben stets negatives Resultat. Zerstreutes Tageslicht war innerhalb derselben kurzen Zeit unwirksam; Anwendung von kristallisiertem Uraniumnitrat blieb ebenfalls ohne Wrkg. Schaltete man zwischen Licht und Röhrchen eine Chlorophylllösung oder eine Lsg. von 50% ig. Chininsulfat, so erschien die Menge des gebildeten Formaldehyds vermehrt. Auch die Benutzung einer Uviol-Quecksilberlampe ergab, bei Anwendung von Quarzröhrchen, stark positives Resultat nach 12-stdg. Belichtung. Ganz analoge Ergebnisse wurden auch unter Anwendung einer mit  $CO_2$  gesättigten Lsg. kolloidalen Eisenhydroxyds, die 0,2—0,113%  $Fe_2O_3$  enthielt, erzielt. (Proc. Royal Soc. London 87. Serie B. 163—76. 16/10. [24/6.] Liverpool. JOHNSTON Biochem. Lab.) RIESSER.

A. Stutzer und S. Goy, *Der Einfluß der Beschattung des Tabaks auf verschiedene Bestandteile der Blätter.* Die in Nordamerika eingeführte Kultivierung des Tabaks unter einem Schattendach aus grobem Gewebe gab Anlaß zu Unterss. über Verteilung u. Menge der N-haltigen Bestandteile, insbesondere des *Nicotins*, sowie über die Aschenzus. in den Blättern beschatteter und nicht beschatteter Tabakpflanzen. Die Pflanzen wurden bei reichlicher N-Düngung (mit salpetersaurem Harnstoff) und K-Düngung gehalten und reichlich mit W. versehen.

Aus den Verss. ergeben sich folgende Schlußfolgerungen. Die Einw. des Sonnenlichtes ist für die B. des *Nicotins* in der Pflanze von Bedeutung. Die Beschattung setzt den Nicotingehalt der Blätter herab. Neben der Belichtung spielen noch andere Faktoren für die Nicotin-B. eine wesentliche Rolle. Reichliche N-Nahrung erhöht den Nicotingehalt; die Wrkg. der Wärme im gleichen Sinne ist bekannt. Aber auch die Wasserversorgung ist von Einfluß. Reichlicher Wassergehalt des Bodens erniedrigt den Nicotingehalt. Man kann also eine starke Nicotin-B. veranlassen, wenn das Sonnenlicht ungehinderten Zutritt hat, wenn die Temp. hoch, die N-Düngung reichlich u. der W.-Gehalt des Bodens mäßig ist. — Der Kaliegehalt der Pflanzen steigt erheblich bei zunehmender Beschattung; das würde eine Verbesserung der Qualität bedeuten. (Biochem. Ztschr. 56. 220—29. 13/10. [12/9.] Königsberg. Agrikult.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

L. C. Soula, *Der Mechanismus der Anaphylaxie.* (Vgl. S. 59.) Fett- und Seifenbestimmungen im Blut und Gehirn normaler und mit Urohypotensin behandelter Hunde und Kaninchen ergaben bei den Urohypertensintieren einen erheblichen Mehrgehalt an Seifen. Dieser Umstand wird in Zusammenhang gebracht mit dem sensibilisierten Zustand anaphylaktischer Tiere. Im anaphylaktischen Zustand zeigt der Organismus einen übermäßigen Seifengehalt. Dieser bedingt eine

Decalcinierung der nervösen Zentren und damit eine größere Empfindlichkeit gegen *Urohypotensin*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 795—96. [3/11.\*]) GUGGENHEIM.

**B. J. Collingwood und M. T. Mac Mahon**, *Die Natur von Thrombin und Antithrombin*. *Thrombin*, erhalten durch Digestion von Fibrin in 5%ig. NaCl-Lsg., wird durch Temp. zwischen 50—60° zerstört, ebenso durch verd. SS. ( $\frac{1}{30}$ -n.) und Alkalien, und zwar durch erstere mehr als durch letztere. Einw. von Pankreassaft hat ebenfalls eine zerstörende Wrkg. auf Thrombin. Nach der Pankreassaftwrkg. läßt sich Thrombokinase nachweisen. Diese war in der ursprünglichen Thrombinlsg. präexistierend. Antithrombin, aus Oxalatplasma gewonnen, wird bei 60—65° zerstört, ebenso durch SS. Die Wrkg. erfolgt nur in alkal. Lsg. Neutralisation hemmt die Thrombinwirkung, hebt sie jedoch nicht auf. Die Wirkungsgeschwindigkeit des Antithrombins ist, im Gegensatz zur Thrombinwirkung, der Temp. direkt proportional. Nach diesen Feststellungen scheint *Thrombin* ein Protein, *Antithrombin* ein proteolytisches Ferment zu sein. GAMGEE'S Thrombin enthält Thrombin, Fibrinogen und Thrombokinase. Fibrin ist eine Verb. von Thrombin und Fibrinogen. (Journ. of Physiol. 47. 44—53. 17/10. Dublin. Physiol. Lab. der Univ.) GUGGENHEIM.

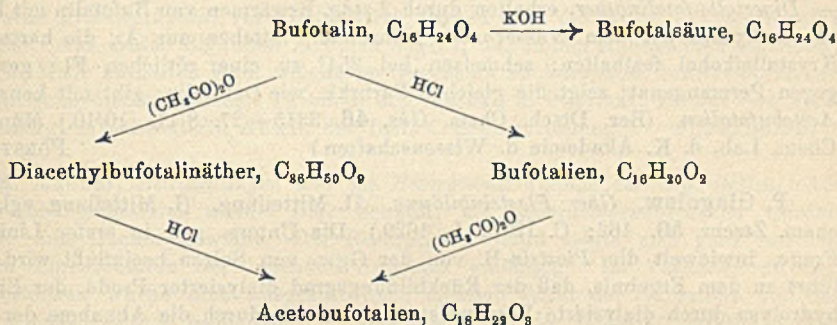
**F. Bottazzi und E. d'Agostino**, *Chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften der Flüssigkeiten aus gestreiften und glatten Muskeln*. III. *Volumänderungen bei einigen kolloidalen Prozessen*. (Vgl. S. 1238.) Trockene *Gelatine* in biegsamen Fäden, sowie reines, körniges *Myosin*, trocken oder bereits mit W. durchtränkt, werden in einem Dilatometer mit W. in Berührung gebracht. Das Dilatometer befindet sich in einem Thermostaten. Bei der eintretenden Durchdringung der *Gelatine* mit W. tritt eine zuerst sehr schnelle, dann langsame Volumabnahme ein. Der gleiche Prozeß vollzieht sich beim trockenen *Myosin*, aber wesentlich langsamer. Wird bereits mit W. durchtränktes *Myosin* mit SS. in Berührung gebracht, so tritt ebenfalls Volumverminderung ein, die stärkste bei konz. Milchsäure. Dagegen bedingt hier KOH eine Volumvergrößerung. Vf. erklären sich dies so, daß der Durchdringungsprozeß aus mehreren Stadien besteht: Imbibition, Auflösung, Salzbildung. Die beiden ersten Stadien sollen mit Kontraktion, das dritte mit Dilatation verbunden sein. Sofern bei Anwesenheit von SS. keine starke Salzbildung eintritt, überwiegen hier die beiden ersten Prozesse; dagegen bewirkt KOH starke Salzbildung, der Wasserentw. und Volumvermehrung entspricht. Diese Vorgänge sind interessant wegen ihrer Beziehungen zur *physiologischen Muskelkontraktion*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 307—15. 5/10. [25/8.] Neapel. Physiolog. Lab. d. Univ.) BYK.

**J. López-Suárez**, *Zur Kenntnis des Magenschleims*. Der Schleim von Schweinemägen wurde von der Mucosa abgehoben, in ganz verd. Lauge gel., die trübe Fl. koliert, mit Essigsäure ausgefällt, der abzentrifugierte Nd. neuerdings wiederholt in Lauge gel. und mit S. gefällt. Das so erhaltene Präparat gab beim Schütteln mit k. A. u. Ä. an diese erhebliche Mengen Fettsäuren, Fett u. Lipoide (darunter ein wachsartiger, P u. N enthaltender Körper) ab, und enthielt nach vollständiger Extraktion immer noch nicht abtrennbare Phosphorverb., bezw. Nucleinstoffe. Das Schleimpräparat bildete im getrockneten Zustand ein grauweißes Pulver von der Zus. C 49,63%, H 7,20%, N 13,48%, S 1,75%, P 0,77%, Asche 0,75%. Der Magenschleim ist also nicht nach dem Typus eines echten Mucins zusammengesetzt. Den Hauptbestandteil desselben bildet nach der Säurehydrolyse ein sauerstoffarmer Eiweißkörper von der Zus. C 53,86%, H 7,29%, N 16,30%, S 1,47% u. P 0,45%, welche vorwiegend mit einer chondroitinschwefelsäureähnlichen Substanz von der

Zus. C 43,29%, H 5,47%, N 5,37%, S 4,29%, vermutlich zum Teil auch mit Nucleinsäure verbunden ist. Er dürfte also als ein Gemenge von Proteinstoffen anzusehen sein, in welchem vorwiegend ein Chondroprotein neben Nucleoproteiden vertreten ist. Für die Anwesenheit eines echten Mucins haben sich keine Anhaltspunkte ergeben. (Biochem. Ztschr. 56. 167—73. 13/10. [20/8.] Physiol.-chem. Inst. von HOFMEISTER, Straßburg.)

BLOCH.

Heinrich Wieland und Fried. Jos. Weil, *Über das Krötengift*. Nach einer bei der Krystallisation der Cholsäure verwendeten Methode (Ztschr. f. physiol. Ch. 80. 291; C. 1912. II. 1286) wurde aus Krötenhäuten neben *Korksäure*, Cholesterin, festen und öligen Fettsäuren eine giftige Substanz der Zus.  $C_{16}H_{24}O_4$ , *Bufotalin*, in farblosen Krystallen erhalten. Es wurden verschiedene Derivate des Bufotalins hergestellt, deren Beziehungen untereinander und zu Bufotalin aus nachfolgendem Schema hervorgeht:



Aus den weiter unten mitgeteilten Rkk. des Bufotalins und seiner Derivate ergibt sich, daß das Bufotalin ein gesättigtes Dioxylacton ist, das nach seiner Zus. drei Ringbildungen enthalten muß. Von dem gesättigten Derivat der Paraffinreihe,  $C_{16}H_{28}(OH)_2O_2$ , unterscheidet es sich um  $3H_2$ , die durch drei C-C-Bindungen ersetzt sein müssen.

Bufotalin zeigt große Ähnlichkeit mit der *Cholsäure*. Nach der Aufspaltung des Bufotalins zur Oxsäure liegt in beiden eine Trioxycarbonsäure vor. Ein Abbau unter Beteiligung der Hydroxylgruppen gibt in beiden Reihen gleichartige Resultate. Die ungesättigten Derivate beider Gruppen geben die sogenannte *Cholestobreaktion* von LIEBERMANN mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Diese Rk. wird auf das Vorhandensein reaktionsfähiger C:C-Doppelverb. zurückgeführt. Bei Annahme einer Ketonsynthese werden die farbigen Substanzen als halochrome Sulfate von Ketonen angesehen. Die orangefelben Lsgg. von Bufotalin und seinen Derivaten in konz. Schwefelsäure nehmen beim Stehen die charakteristische grüne Fluorescenz der Cholsäurelsgg. an.

*Bufotalin*, als hellgelbe, amorphe Substanz aus Krötenhäuten erhalten, durch Lsg. in A. und Zugabe von Ä. und W. zur Lsg. als farblose, feine Prismen; ll. in Chlf., Eg., A. und Aceton; wl. in Ä. und Bzl.; swl. in PAe. und W.; l. in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die beim Stehen tiefrot wird und grün fluoresciert. Unl. in wss. Alkalien; reagiert neutral; zers. sich bei  $148^\circ$  unter starkem Schäumen.  $[\alpha]_D^{20} = +5,4^\circ$  (0,6844 g, gel. in Chlf., drehten im dm-Rohr um  $+0,37^\circ$ ); wird von Permanganat nur langsam angegriffen; wird von Brom in Chlf. unter HBr-Entw. rasch verändert.

*Bufotalsäure*, erhalten aus Bufotalin durch kurzes Kochen mit methylalkoh.

Kalilauge (3 Mol.); schneeweißes Pulver, das beim Reiben stark elektrisch wird; sl. in A., Eg., Chlf.; weniger l. in Ä.; unl. in W.; feinerrieben ll. in  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge mit gelbstichiger Farbe; stark ungesättigt gegen Permanganat; l. in konz. HCl (die Lsg. trübt sich nach kurzer Zeit). Die dabei entstehende S., die auch durch Aufspaltung des Bufotaliens mit Alkali erhalten wurde, ist gelb und löst sich in Alkalien mit tieferangelgelber Farbe; gibt mit konz. HCl sofort eine rote, beim Stehen rotviolett werdende Färbung.

*Bufotalien*, erhalten durch Eintragen von Bufotalin in konz. HCl; hellgelbe Täfelchen aus A.; schm. bei  $219^{\circ}$  zu einer braunen Fl.; neutral; unl. in wss. Alkalien; l. in alkoh. Kali unter Aufspaltung des Lactonringes und B. des orangegelben Salzes einer gelben S.; stark ungesättigt gegen Permanganat; bildet bei Hydrierung mit Wasserstoff und Palladium farbloses Tetrahydrobufotalien. — *Acetobufotalien*, erhalten durch 2-stdg. Erwärmen von Bufotalien mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade; glänzende, gelbe, zu Rosetten gruppierte Plättchen; schm. bei  $184^{\circ}$  zu einer dunkelroten Fl.; zeigt die gleichen Farbrkk. wie Bufotalin. — *Diacylbufotalinäther*, erhalten durch 2-stdg. Erwärmen von Bufotalin mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade; glänzende Plättchen aus A., die hartnäckig Krystallalkohol festhalten; schmelzen bei  $254^{\circ}$  zu einer rötlichen Fl.; gesättigt gegen Permanganat; zeigt die gleichen Farbrkk. wie Bufotalin; gibt mit konz. HCl *Acetobufotalien*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3315—27. 8/11. [10/10.] München. Chem. Lab. d. K. Akademie d. Wissenschaften.) FÖRSTER.

P. Glagolew, *Über Plasteinbildung*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. Biochem. Ztschr. 50. 162; C. 1913. I. 1629.) Die Unters. galt in erster Linie der Frage, inwieweit die *Plastein*-B. von der Ggw. von Salzen beeinflusst wird. Sie führt zu dem Ergebnis, daß der Rückbildungsgrad dialysierter Prodd. der Eiweißhydrolyse durch dialysierte Fermentlsgg., gemessen durch die Abnahme der nach SOERENSEN titrierten  $\text{NH}_2$ -Gruppen, nicht geringer ist, als bei Anwendung nicht dialysierter Agentien. Zusatz von Neutralsalzen begünstigt zwar das Ausfallen der Ndd., die bei der *Plastein*-B. erfolgende Verschiebung der  $\text{NH}_2$ -Zahlen wird aber weder durch NaCl-Zusatz (bis 1,84%) noch durch  $\text{CaCl}_2$  (bis 0,6%) bei verschiedener Acidität, irgendwie beeinflusst. Es besteht auch kein bestimmtes Verhältnis zwischen der Menge des ausfallenden Nd. und der Umwandlungszahl der  $\text{NH}_2$ -Gruppen. — Auch bei Ggw. von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  tritt *Plastein*-B. aus Pepton ein, ebenso wie in salzsaurer Lsg. (Biochem. Ztschr. 56. 195—208, 13/10. [8/9.] St. Petersburg. Physiol.-chem. Lab. d. Mediz. Hochsch. f. Frauen.) RIESSER.

J. O. Wakelin Barratt, *Das Wesen der gerinnungsfördernden Wirkung des Giftes von Echis carinatus, einer kleinen indischen Giftschlange*. Es sollte entschieden werden, ob die intensiv gerinnungsfördernde Wrkg. des Schlangengiftes seine Bezeichnung als Thrombin oder als Thrombokinase, wie MELLANBY (Journ. of Physiol. 38. 442; C. 1909. II. 1140) meint, rechtfertigt. Zu diesem Zweck wurde zunächst die Wrkg. einer *Thrombinlsg.* auf das im lebenden Organismus zirkulierende Blut mit derjenigen der *Thrombokinase* verglichen. Thrombin wurde durch Koagulation von Fibrinogen mittels Thrombokinase in Ggw. von  $\text{CaCl}_2$  gewonnen; das vom Koagulum abgepreßte Filtrat diente als *Thrombinlsg.* Als Thrombokinase dienten die Stromata roter Blutzellen oder Pepton.

Die Injektion von Thrombin in die Blutbahn von Kaninchen führt schnell zum exitus. Die Sektion ergibt Fibringerinnsel in einer Anzahl von Gefäßen, insbesondere in den Lungen. In dem noch fl. Blut ist der Fibringehalt vermindert. Die Wrkg. der Thrombokinase auf das zirkulierende Blut ist dagegen eine völlig andere. Es treten keine Fibrinmassen in den Gefäßen auf. Die Gerinnung extra

corpus ist zwar mehr oder weniger stark verzögert, die Menge des Fibrinogens aber nicht vermindert. Ebenso verschieden verhalten sich Thrombin u. Thrombokinase gegenüber Erhitzen. Ersteres wird dabei völlig unwirksam, während letzteres unbeeinflusst bleibt.

Die Injektion des Giftes von *Echis carinatus* ergibt genau die gleichen Erscheinungen wie die des Thrombins, auch entspricht es diesem in seiner Empfindlichkeit gegenüber Erhitzen. Das blutkoagulierende Prinzip des Schlangengiftes ist somit als Thrombin zu bezeichnen. (Proc. Royal Soc. London 87. Serie B. 177—90. 16/10. [22/7.] Liverpool. Cancer Research. Lab.)  
RIESSER.

J. Halpern, *Über experimentelle Erzeugung von gefäßerweiternden Stoffen.* Mehrmalige Suprareninjektionen rufen beim Kaninchen keine B. von blutgefäßerweiternden Antikörper hervor. Nach intraperitonealen Injektionen von Meer-schweinchennebennierenextrakt treten bei manchen Kaninchen Stoffe auf, welche vor den Einspritzungen nicht vorhanden waren und auf das LAEWEN-TRENDELENBURG'sche Froschpräparat vasodilatatorisch wirken oder die Wrkg. des Suprarenins hemmen. Aus diesen Befunden läßt sich folgern, daß in den Nebennieren *adrenalin-ähnliche Stoffe* enthalten sind, welche im Gegensatz zu Adrenalin, bezw. Suprarenin als Antigene dienen können. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 347—54. 9/10. Heidelberg. Wissenschaftl. Abteil. des Inst. f. Krebsforschung.)  
GUGGENHEIM.

M. Rubner, *Betrachtungen über die Resorptionsvorgänge der Organzellen.* Als Untersuchungsmaterial wurde *Hefe* benutzt; als Resorptionssubstanzen wurden Eiweiß und Zucker gewählt. Der Resorptionszustand zeigte sich ganz von den vitalen Eigenschaften der lebenden Substanz abhängig. Im Verhalten zu den N-Substanzen wurde eine ausgesprochene elektive Wahl der Nährstoffe und des Resorptionsvorganges beobachtet. — Die *Resorption der Hefezelle* zerfällt in zwei Prozesse, in die Adsorption u. den Durchtritt durch die Zellwand. — Des weiteren werden die Resultate der vergleichenden Unterss. über die Resorptionsvorgänge eines einzelligen Wesens u. der zellularen Resorption eines komplizierten Organismus angegeben. (Arch. für Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1913. 240—58. [17/10.] Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.)  
FÖRSTER.

M. Masslow, *Über die biologische Bedeutung des Phosphors für den wachsenden Organismus.* II. *Untersuchung der Organe auf ihren Gehalt an Phosphor und intracellularen Fermenten.* (Vgl. I. Mitteilung S. 1418). Die Unters. des P-Gehalts der mit P-arter oder P-freier Nahrung ernährten jungen Hunde zeigt, daß der Organismus zuerst den anorganischen P opfert, während der organisch gebundene Teil des P lange ziemlich beständig bleibt. Von diesem Teil werden die Lipoidverb. wieder eher angegriffen als die Nucleinverb. Gehirn u. Herz verarmen nie an P, zeigen öfter sogar eine Anreicherung, während gleichzeitig andere Organe stark an P verarmen. Zusatz anorganischer Phosphate bringt keinen Nutzen, ebensowenig Glycerinphosphorsäure. Dagegen nimmt bei Zugabe von Lecithin zur Nahrung sowohl der anorganische wie der organische P, vor allem der Lipoid-P der Gewebe zu. Dauernde Ernährung mit Milch allein führt schließlich ebenfalls zu P-Verarmung, hauptsächlich auf Kosten des anorganischen P.

Die Messung der fermentativen Wirksamkeit der Organe (Katalase, Lipase, Amylase, Diastase) führt zu folgenden Ergebnissen. Das Fortlassen des P aus der Nahrung verursacht ein Absinken der fermentativen Fähigkeiten aller Organe. Am meisten ist die Leber, am wenigsten sind Gehirn und Herz betroffen. Zufuhr von Phosphaten und Glycerophosphaten scheint die Bedingungen für die Fermentwrkkg. etwas günstiger zu gestalten. Am günstigsten wirkt auch hier die Lecithinzufuhr,

die zu einer merklichen Verbesserung der fermentativen Fähigkeiten der Organe führt. Bei den nur mit Milch gefütterten Hunden sind die Fermente ebenso geschädigt wie bei anderer P-ärmer Nahrung. Im allgemeinen ist ein fast vollkommener Parallelismus zwischen dem P der Nahrung und der fermentativen Energie der Organe zu konstatieren. (Biochem. Ztschr. 56. 174—94. 13/10. [24/8.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Inst. f. experiment. Med. u. Klinik f. Kinderkrankh. an d. Kais. med. Milit.-Akad.)

RIESSER.

**E. Bernoulli**, *Untersuchungen über die Wirkung der Bromsalze*. Nach den an Kaninchen ausgeführten Versuchen genügt die Theorie der Chlorverarmung nicht zur Erklärung der Wrkg. der Bromalkalien. Schwere Br-Vergiftung (Nervensymptome, Reizung der Haut u. der Schleimhäute), hervorgerufen durch orale oder subcutane oder intravenöse Eingabe von ca. 3,0 g pro kg, wobei mehr als 40% des Halogens durch Br vertreten wird, ließen sich auch durch nicht chlorhaltige Salzinfusionen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) zu einer relativen Zurückbildung bringen. Für eine rasche und vollständige Entgiftung dagegen bleibt Cl-Zufuhr das beste Mittel. — Br-Salze verursachen im Zentralnervensystem kolloidchemische Veränderungen. Die Br-Ionen, welche an Stelle von Cl-Ionen treten, ändern den Aggregatzustand der Zellkolloide, wahrscheinlich im Sinne einer stärkeren Quellung u. bewirken dadurch eine Funktionsänderung der Nervenzelle. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 355—97. 9/10. Basel. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**M. Cloetta und E. Waser**, *Über die Beziehungen zwischen Konstitution und Wirkung beim alicyclischen Tetrahydro- $\beta$ -naphthylamin und seinen Derivaten*. Neben dem dl-Tetrahydro- $\beta$ -naphthylamin wurden dessen optische Komponenten, sowie einige Derivate — Methyl-, Äthyl-, Acetyl-, Formyl-, Benzoyl-, Methylacetyl-, Methylformyl- und Äthylacetyltetrahydronaphthylamin — der pharmakologischen Prüfung an Fröschen u. Kaninchen unterworfen. Die Wrkg. der d- u. der l-Form erwiesen sich sowohl untereinander als auch im Vergleich mit der dl-Form völlig identisch. Ebenso ergaben sich bei der Prüfung verschiedener Salze — Sulfat, Chlorhydrat, Nitrat, Carbonat, Acetat —, des dl-Tetrahydronaphthylamins nur kleine Differenzen in der Wirkungsintensität, die auf jeden Fall nicht parallel den Dissoziationsgraden gehen. Das Monomethyl- $\beta$ -tetrahydronaphthylamin zeigte in bezug auf Pupillenerweiterung, Fiebererregung und Blutdrucksteigerung ebenfalls dieselbe Wrkg. wie die nicht substituierte Base, in quantitativer Hinsicht ist jedoch die Wirksamkeit gesteigert. Das Monoäthyl- $\beta$ -tetrahydronaphthylamin erwies sich als wesentlich toxischer, namentlich in bezug auf das Atemzentrum, die spezifischen Wrkgg. (Pupille, Fieber, Blutdruck) sind qualitativ die nämlichen, quantitativ aber zurückstehend.

Die N-acylierten Prodd. ergaben eine völlige Umkehrung der Wrkg. (Pupillerverengung, Blutdruck- u. Temperatursenkung) bei gleichzeitiger Herabsetzung der Toxizität für den Warmblüter. Gleichzeitige Acylierung u. Alkylierung des N ruft eine eigentümliche Doppelwrkg. hervor: beim Frosch leichte Miosis, d. h. Vorwiegen der Acylierung, beim Kaninchen Mydriasis, d. h. Vorwiegen der Alkylierung. Dieses konträre Verhalten ist dahin zu erklären, daß beim Frosch die Gesamtsubstanz zur Wrkg. kommt, während beim Kaninchen ein Teil der Säuregruppe verseift wird, so daß eine zur Pupillenerweiterung genügende Menge Alkylbase frei wird. Die Körpertemp. sinkt eher. Auch der Blutdruck zeigt ein entsprechendes Verhalten, zuerst Senkung (Wrkg. des acylierten Prod.), dann Steigerung (Wrkg. der allmählich freiwerdenden Alkylbase). Die einmalige intravenöse Injektion der blutdrucksteigenden Körper (Base, Methyl-, Äthylderivat) bedingt in der Regel eine Wirkungslosigkeit der 2. Injektion derselben Substanz. Wird jedoch in diesem refraktären

Stadium eine der betreffenden Substanzen durch die andere ersetzt, so kann eine neue Blutdrucksteigerung eintreten, aber nur dann, wenn sie in der Reihe: Äthyl-, Methyl-, freie Base, eingespritzt werden. Erstmalige Injektion der freien Base bewirkt völlige Immunität für jede weitere Injektion der Körper dieser Reihe.

Chemischer Teil. *Optische Spaltung des Tetrahydronaphthylamins.* 5 g Base, gel. in 5 ccm A., werden in 200 ccm h. W. suspendiert und mit 2,55 g d-Weinsäure gel. Das *d-Tartrat des d-β-Tetrahydronaphthylamins* scheidet sich in schönen Krystallen,  $\alpha$  in 2 $\frac{1}{2}$  % iger Lsg., 1 dm-Rohr = + 57,80°, ab. Durch Umkrystallisieren des Mutterlaugenrückstandes aus h. W. erhält man das *d-Tartrat des l-β-Tetrahydronaphthylamins*,  $\alpha$  in 2 $\frac{1}{2}$  % iger Lsg., 1 dm-Rohr = - 0,58°. Durch Spaltung mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl ergibt sich ein *d-Chlorhydrat* mit  $[\alpha]_D = + 43,64^\circ$  und F. 238°, u. ein *l-Chlorhydrat* mit  $[\alpha]_D = - 25,03^\circ$  u. F. 238–240°. — Das *Monoacetyltetrahydronaphthylamin* (vgl. BAMBERGER, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 856), F. 108–108,5°, wurde mit Essigsäureanhydrid hergestellt, das *Monoformyltetrahydro-β-naphthylamin* durch Erhitzen der Base mit konz. Ameisensäure auf 150–160°. Strahlige Nadeln unl. in Bzl., unl. in k. W., in h. W. wl., in A., Ä., Chlf., Bzl. sl., in Ligroin unl. Das *Methyl-ac-tetrahydro-β-naphthylamin* entsteht bei der Methylierung durch  $\frac{1}{2}$  Mol. Dimethylsulfat in absol. äth. Lsg.,  $Kp_{-21} = 139,2$  bis 139,8°. Leicht bewegliches, farbloses, stark lichtbrechendes Öl, bräunt sich an der Luft, sl. in organischen Lösungsmitteln, in h. W. swl., in k. W. etwas l., D. 1,022, D. 20. 1,009. Das Chloroplatinat,  $C_{22}H_{22}N_2PtCl_6$ , ist wl. in h., noch weniger in k. W.; feine, breite Täfelchen vom Zersetzungspunkt 215–216°. Das Chlorhydrat,  $C_{11}H_{15}N, HCl$  ist in W. sl., in h. A. zll., in k. A. wl., F. 120 bis 125°, Zers. bei 140°.

*Methylacetyltetrahydronaphthylamin* aus der Methylbase mit Essigsäureanhydrid. Die dem Acetylierungsgemisch mit Ä. entzogene Base siedet bei 17 mm bei 190 bis 210°. Sirup, ll. in organischen Lösungsmitteln, in W. swl. — *Methylformyltetrahydronaphthylamin*, B. durch 6-stdg. Erhitzen der Methylbase mit konz. Ameisensäure auf 150°. Farbloser Sirup aus Ä., bräunt sich an der Luft, ll. in organischen Lösungsmitteln, in W. swl. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 398–436. 9/10. Zürich. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

M. Cloetta und E. Waser, *Beiträge zur Kenntnis des Fieberanstieges.* Thermoelektrische Messungen an Kaninchen, bei denen durch Injektion von *Methyltetrahydro-β-naphthylamin* experimentell Fieber erzeugt wurde, zeigten, daß das Eindringen fiebererzeugender Substanzen in erster Linie und zunächst ganz isoliert eine Funktionsänderung mit erhöhter Arbeitsleistung im Gebiet der Temperaturregulierungszentren (Gehirnventrikel) hervorruft, erst sekundär ändern die übrigen Gebiete (Vorderhirn, Darm, Haut) ihre Temp. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 436–56. 9/10. Zürich. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Arnold Holste, *Über lokale Reizwirkung von Herzmitteln mit Rücksicht auf deren Verwendbarkeit zur subcutanen Injektion.* Vf. prüfte eine Anzahl galenischer *Digitalispräparate* — Digifolin, Digalen, Digipuratum (KNOLL), Digipan, Digital (GOLAZ), Digitalysatum (BÜRGER), Digifusum (KULLMANN), Infus. folior. Digital. purp. 1,0 : 1000 —, ferner einzelne chemisch definierte Digitalissubstanzen — Digifonin. cryst. (MERCK), Digitalin pur. amorph. (MERCK), Digitalin pur. pulv. germ. (MERCK), Digital. verum (KILIANI), Digitalein (MERCK), Digitoxin cryst. (MERCK), Gitalin (KRAFT), Anhydrogitalin (KRAFT) —, sowie einige ähnliche Cardiacia — Cymarin, Gratusstrophanthin, Strophanthin (BOEHRINGER) — auf ihre lokalen Reizwrgg. bei subcutaner Injektion und bei Instillation in den Conjunctivalsack des Kaninchenauges. Nach den Unterss. muß man die örtlichen Reizwrgg. der Digi-

talispräparate nicht allein dem Digitalissaponin Digitonin, sondern auch dem Digitalin und dem Digitoxin zuschreiben. Anhydrogitalein und Cymarin besitzen eine leichte Reizwrkg., die Strophanthine sind reizlos. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 73. 457—74. 9/10. Jena. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

A. J. Clark, *Die Wirkung von Ionen und Lipoiden auf das Froschherz*. Bei der Durchströmung des isolierten Froschherzens mit RINGERScher Lsg. werden sowohl Kontraktionsstärke als Reizleitungsgeschwindigkeit geschwächt. Vf. studierte die Ursache dieses „hypodynamischen“ Zustandes durch Vergleich der Wrkg. von Ionen u. Lipoiden am frischen u. am hypodynamischen Froschherzen. Nach dem Studium der Kationenwrkg. — Änderung der NaCl-Konzentration, der Verhältnisse

$$\frac{C_{Ca}}{C_{Na} + C_K} \quad (C = \text{Konzentration}) \quad \text{und} \quad \frac{C_{OH}}{C_H} \quad \text{— erscheint als wahrscheinliche}$$

Ursache des hypodynamischen Zustandes der Umstand, daß das Herz während der Durchströmung die Fähigkeit, Ca zu binden, verliert. Das Studium der Anionenwrkg. ließ 2 Gruppen von Substanzen erkennen, welche auf das hypodynamische Herz günstig wirken. Die eine Gruppe enthält schwache SS. —  $H_2CO_3$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $CH_3COOH$ , Borsäure, Glykokoll —, welche als „Puffersubstanzen“ wirken, indem sie Änderungen der Ionenkonzentration hintanhaltend. Aminosäuren, Glykogen, Zucker besitzen, unabhängig von jeder Pufferwrkg., an und für sich eine günstige Wrkg. auf das hypodynamische Herz. Unvergleichlich größer ist aber die belebende Wrkg. der Na-Salze der höheren Fettsäuren. Eine ähnliche günstige Wrkg. besitzt die Zugabe von Blutserum zur RINGERSchen Lsg. Diese ist namentlich dem Lipoidgehalt des Serums zuzuschreiben.

Die Lipide gleich wie die anderen die Herztätigkeit begünstigenden Substanzen zeigen die Eigenschaft, die Oberflächenspannung von Fll. zu erniedrigen. Dieser Umstand, sowie die anderen beschriebenen Phänomene führen Vf. zur Hypothese, daß die Herztätigkeit abhängig ist von einer Semipermeabilität des Herzens gegenüber Elektrolyten. Diese Semipermeabilität ist ihrerseits wieder abhängig von der Ggw. von Ca u. Lipoiden an der Zelloberfläche. Während der Perfusion verliert das Herz Lipide und wird permeabler für Elektrolyte. (Journ. of Physiol. 47. 66—107. 17/10. London. Pharmakol. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. M. Vernon, *Die Änderung des Verhaltens wachsender Organismen gegenüber Narkoticis*. Verschiedene alte Kaulquappen werden durch Narkoticis, insbesondere durch einwertige Alkohole verschieden stark beeinflußt. Prüft man Methylalkohol an 0,5, 2,5, 6, 12, 40 u. 83 Tage alten Tieren, so vermindert sich die narkotisierende Dosis von 1,78 Mol. auf 0,99 Mol.; bei Äthylalkohol nimmt die narkotisierende Dosis von 0,70 auf 0,41 Mol. ab, bei Propylalkohol bleibt sie konstant, beim Butylalkohol wird sie um 22%, beim Isoamylalkohol um 40%, beim Heptyl- um 66%, beim Octylalkohol um 77% größer. Die Quotienten zwischen den narkotisierenden Dosen aufeinanderfolgender homologer Alkohole sind nicht konstant, zwischen  $CH_3OH$  und  $C_2H_5OH$  betragen sie ca. 2,5, sie steigen auf 5 zwischen  $C_2H_5OH$  u.  $C_3H_7OH$  u. zeigen zwischen den verbleibenden Alkoholpaaren Werte von ca. 5,2, 5,3, 4,3, 3,6 u. 2,7. Die narkotisierenden Konzentrationen des Essigsäure-, Propionsäure-, Buttersäure- u. Valeriansäuremethylesters änderte sich mit dem Alter der Kaulquappen nicht, wohl aber die narkotisierenden Dosen der Urethane (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl- u. Isoamylurethan). Die narkotisierenden Konzentrationen von Aceton, Methyläthyl- und Methylpropylketon verminderten sich kontinuierlich während der Wachstumsperiode, ebenso bei Paraldehyd, Nitromethan u. Äthyläther. Chloroform hingegen zeigte



zwischen 0,5 u. 17 Tage alten Kaulquappen eine dreifache Zunahme der narkotischen Konzentration. Die tödliche Dosis der einwertigen Alkohole variiert ebenfalls bei verschiedenen alten Tieren erheblich. Alle diese Schwankungen sind wahrscheinlich auf einen verschiedenen Zelllipoidgehalt zurückzuführen. (Journ. of Physiol. 47. 15—29. 17/10. Oxford. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Grete Thorsch, *Über die Einwirkung des Alkohols auf die antigenen Gruppen der roten Blutkörperchen.* Alkohol beeinflusst die meisten roten Blutkörperchen derart, daß sie befähigt sind, in unspezifischer Weise hämolytische Ambozeptoren zu binden. Er vermindert zwar die Bindungsfähigkeit roter Hammelblutkörperchen, hebt sie jedoch nicht auf. Mit A. behandelte Kaninchen-, Affen- u. Meerschweinchenblutkörperchen binden in genau derselben Weise Hammelbluthämolysine wie mit A. behandelte Hammelblutkörperchen. Wenn sich hierin die Alkoholblutkörperchen den osmierten Blutkörperchen ähnlich verhalten, so unterscheiden sie sich scharf von ihnen beim Tierimmunisierungsversuch. Die Alkoholblutkörperchen erzeugen in reichlichem Maße hämolytische Immunkörper; die antigenen Gruppen werden also durch den A. nicht zerstört. Die mit Immuserum behandelten Alkoholblutkörperchen wirken in starkem Maße komplementbindend, während die mit bereits behandeltem Immuserum sterilisierten Blutkörperchen das Komplement nahezu intakt lassen; dies Resultat spricht für eine spezifische Immunkörper- u. Komplementbindung. Rinder- und Meerschweinchenblutkörperchen verhalten sich bezüglich der Komplementbindung ähnlich wie Hammelblutkörperchen. — Zu Komplementbindungsvers. ist es nötig, nur solche Immusera zu benutzen, die eine intensivere Vorbehandlung durchgemacht haben und komplementbindende Antikörper besitzen. (Biochem. Ztschr. 55. 266—95. 18/9. [1/8.] Prag. Hyg. Inst. d. Deutschen Univ.)

FÖRSTER.

E. H. Riesenfeld und H. Lummerzheim, *Die hämolytische Wirkung von Cyclamin-Cholesterinmischungen.* Von der Annahme aus, daß die Saponincholesteride in Lsg. zum Teil dissoziiert sind, wurde unternommen, die Dissoziationskonstanten solcher Komplexverb. aus der hämolytischen Wirksamkeit verschiedener Saponin-Cholesterinmischungen zu bestimmen; es zeigte sich, daß auch bei der Entgiftung der Saponine durch Cholesterin Gesetzmäßigkeiten vorhanden sind, die mit dem Massenwirkungsgesetz übereinstimmen. Die verwandten Cyclaminlsgg. enthielten 0,001, resp. 0,01%, gelöst in 0,9%ig. Kochsalzlg.; Cholesterin wurde in Form von kolloidalen Lsgg. verwandt. Der Hämolysegrad wurde mit dem Colorimeter von AUTENRIETH u. KÖNIGSBERGER bestimmt. Bei Zusammengabe äquivalenter Mengen Cyclamin und Cholesterin wurde eine Mischung erhalten, in der die hämolytische Wrkg. des Cyclamins nur zum Teil aufgehoben ist. Ein weiterer Zusatz von Cholesterin bewirkte eine weitere Herabsetzung der Giftigkeit. Bei bekanntem Gesamtgehalt der Mischung an Cholesterin u. Cyclamin läßt sich die Dissoziationskonstante  $k$  des Cyclamincholesterids berechnen, wenn man die hämolytische Wrkg. irgendeiner Cyclamin-Cholesterinmischung als ein Maß für die vorhandene Menge freien Cyclamins ansieht. Konstante Werte für  $k$  werden nur bei Ausführung der vergleichenden Bestimmungen mit ein u. derselben Blutmenge erhalten. Das Auftreten verschiedener Werte für  $k$  bei Verwendung verschiedener Blutlsgg. ist wahrscheinlich auf Anwesenheit des Serums zurückzuführen, das allgemein die hämolytische Wrkg. des Cyclamins herabzusetzen vermag. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 270—90. 17/9. [8/8.] Stockholm. Phys.-chem. Inst. d. Nobelstiftung.) FÖRSTER.

P. de la Blanchardière, *Über die Wirkung der Nuclease.* Die Beziehungen zwischen der verflüssigenden und zersetzenden Wirkung der Nuclease wurden mit Hilfe der viscosimetrischen Methode von SPRIGGS, die nach der Vereinfachung von XVII. 2.

SCHORR (Biochem. Ztschr. 37. 424; C. 1912. I. 1220) angewandt wurde, verfolgt. Durch die allmähliche Verflüssigung von 2%<sub>10</sub>ig. Lsgg. von  $\alpha$ -thymusnucleinsaurem Natrium, die eine ziemlich viscöse Fl. bilden, konnte die Energie der Nuclease mit einiger Sicherheit bestimmt werden. Durch Sekrete des Thymus, der Leber und besonders des Pankreas trat eine Verflüssigung des  $\alpha$ -thymusnucleinsauren Na ein; der Verflüssigungsprozeß, am Anfang sehr stark, verringerte sich allmählich. — In *Glycina hispida* wurde durch die Verflüssigung Nuclease nachgewiesen. Die Nuclease ist in Glycerin l.; dieses schützt sie vor der Trypsinwrkg. Die Nuclease zeigt im Pankreassekret eine geringere Affinität für Kolloide als Trypsin; Kolloide und Tierkohle sind somit imstande, die Nuclease vor der Trypsinwrkg. zu bewahren. — Hefenucleinsäure wird ebenfalls von den Fermenten der Thymus und Leber abgebaut. — Pankreassekret und Pankreasextrakt, die beide eine sehr energische verflüssigende Wrkg. ausüben, zers. die Nucleinsäure nicht in gleicher Weise; durch Pankreassekret tritt eine weit stärkere Zers. ein. Sehr oft laufen verflüssigende u. zersetzende Wrkg. der Nucleinsäure nicht parallel. Dies ist entweder auf zwei verschiedene wirksame Gruppen desselben Fermentmoleküls oder auf zwei verschiedene Nucleasen (a- und b-Nuclease) zurückzuführen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 291—309. 17/9. [8/8.] Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

G. Giemsa, *Beitrag zur Chemotherapie der Spirochäten*. In den Kreis der Unterss. wurden vorwiegend Abkömmlinge des Chinins, sowie neue Arsenderivate hineingezogen. Eines dieser Derivate, dessen Unter. im Tierexperiment zu einem gewissen Abschluß gelangt ist, ist das *Bismethylaminotetraminoarsenobenzol*, welches von L. ACH u. A. ROTHMANN hergestellt worden ist. Diese Verb. leitet sich von der Dinitromethylnitraminophenylpararsinsäure ab. Das salzsaure Salz ( $C_{14}H_{24}N_6As_2Cl_4$ ) stellt ein schwefelgelbes Pulver dar, dessen Arsengehalt 26% beträgt. In W. von Zimmertemp. ist es zl. und erteilt der Lsg. eine gelbe Farbe und saure Rk. Mit verd. HCl und Natriumnitrit gibt die Lsg. der Bismethylaminoverbindung intensive Rotfärbung. Für Menschen ist die Dosis letalis auf 4,8 g pro 60 kg ungefähr zu berechnen, für Hunde und Affen auf 0,07, bzw. 0,08 g pro 1 kg. Auf Spirochäten wirkt die Verb. bei Injektion tödend. Die Schutzwrgk. wurde nicht eingehend studiert.

Was die Beziehung zwischen Konstitution und Wrkg. anbelangt, so führten die Unterss. zu der Erkenntnis, daß der Eintritt von Methylresten in bezug auf die trypanocide Wrkg. dystherapeutisch wirkt. (Münch. Med. Wechschr. 60. Nr. 20. 14 Seiten. Sep. v. Vf.)  
PROSKAUER.

Hermann Peters, *Nochmals das giftige Stierblut des Alkertums*. (Vgl. S. 67.) Vf. tritt der Ansicht von F. KANNGIESSER (S. 1244) über die Natur des Stierblutgiftes entgegen und führt aus, daß die aus der Antike vorliegenden Vergiftungsberichte mit Stierblut ihre nächste natürliche Erklärung in der Annahme finden, daß das frische Stierblut mit einem Zusatz von Holzasche durch einen Bratprozeß einen Gehalt an KCN bekommen hatte. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 491—501. [13/8.] Hannover-Kleefeld.)  
DÜSTERBEHN.

Friedrich Kanngiesser, *Das giftige Stierblut des Alkertums*. (Vgl. S. 1244.) Erwiderung auf die vorstehende Abhandlung von H. PETERS unter Aufrechterhaltung des l. c. dargelegten Standpunktes. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 501—3. [4.—31/8.] Braunfels a. d. Lahn.)  
DÜSTERBEHN.

Sisley und Ch. Porcher, *Über die Ausscheidung käuflicher Farbstoffe durch die Brustdrüse*. Die Milch von Hündinnen und Ziegen, denen größere Mengen

(1–3 g) verschiedener Farbstoffe — Uranin, Rhodanin, Methylenblau, Ponceau, Dimethylaminoazobenzol — verabreicht wurden, blieb trotzdem farblos oder zeigte nur geringe Färbung, ein Beweis für das große Selektivvermögen des Mammapithels. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 729–32. [27/10.\*]) GUGGENHEIM.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Robertson und A. J. Wijne, *Vergiftung durch Auripigment*. Vff. berichten über einen Vergiftungsfall durch technisches *Auripigment*. Schwefelarsen wird infolge seiner Unlöslichkeit in wss. und sauren Fl. als ungiftig betrachtet. Vff. fanden jedoch im Mageninhalt reichliche Mengen gelösten As. (Pharmaceutisch Weekblad 50. 1190–93. 18/9.) SCHÖNFELD.

L. Lindet, *Über die löslichen Caseine der Milch*. (Vgl. S. 1247 u. 1320.) Im weiteren Verlauf seiner Arbeiten über diesen Gegenstand bestätigt Vf. seine früheren Beobachtungen und kommt dabei zu nachstehenden Schlußfolgerungen. 1. Man darf die l. Eiweißstoffe der Milch nicht mit den Abbauprod. dieser Caseine verwechseln, und die Löslichkeit der Caseine in den Serumbestandteilen genügt zur Erklärung ihrer Ggw. — 2. Die Summe der beiden l. Caseine zeigt eine gewisse Konstanz, jedoch ist das Verhältnis derselben zueinander ein ziemlich ungleiches. — 3. Die beiden l. Caseine adhäreren durch Capillarität dem suspendierten Casein und bilden im Inneren seiner Micellen eine weit konzentriertere Lsg., als im Serum selbst. — 4. Die beiden l. Eiweißstoffe der Milch besitzen ganz analoge Eigenschaften und sind beide Caseine. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 1001–6. 20/10.—5/11.) DÜSTERBEHN.

H. Sprinkmeyer und A. Diedrichs, *Nachtrag zu der Arbeit: „Beiträge zur Kenntnis des Kapoksamens und des daraus gewonnenen Öles*. (S. 892.) Besprechung der äußeren Merkmale von Mexikokapok, der grundverschieden von Ecuador-kapok ist; letzterer stammt vom gemeinen, ersterer anscheinend vom malabarischen Wollbaume. Das aus gesunder Mexikokapoksaat gewonnene Öl war hellgelb und bei Zimmertemp. fl.; das aus beschädigten Samen gewonnene Öl war infolge des Gehaltes an freien Fettsäuren schmalzartig, es besaß eine gelbbraune Farbe, in geschmolzenem Zustande eine rotbraune. Die Konstanten des Mexikokapoköls gleichen sehr denen des „echten“ Kapoköles von Eriodendron anfractuosum, Jodzahl des Öles 95,7, der Fettsäuren 92,0; F. u. E. der Fettsäuren 31,2, bzw. 28,0°. Zum Schluß werden noch die äußerlich wahrnehmbaren Unterscheidungsmerkmale der einzelnen Kapoksorten gegeben. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 450–52. 1/11. [14/10.] Goch. Staatl. Chem. Unters.-Amt f. d. Auslandfleisch-beschau.) RÜHLE.

*Zusammensetzung der algerischen Weine 1912er Ernte*. Tabellarische Zusammenstellung der Analysen von 100 algerischen Weinen des Département Algier. (Ann. des Falsifications 6. 556–64. Oktober.) DÜSTERBEHN.

*Zusammensetzung der Weine der Provinz Rom 1912er Ernte*. Tabellarische Zusammenstellung der Analysen von 26 Weiß- und 12 Rotweinen genannter Provenienz. (Ann. des Falsifications 6. 565. Oktober.) DÜSTERBEHN.

Emm. Pozzi-Escot, *Analyse einer Kakaomasse von Guzco (Peru)*. Die fragliche Kakaomasse enthielt 0,032% W., 48,03% in Ä. l. Fett, 4,10% Asche, 11,61% wss.

Extraktivstoffe, 13,78% unl. Kohlenhydrate, 22,38% Cellulose u. andere unl. Stoffe. Die Analyse der Asche ergab 0,49 Alkalinität (als  $K_2O$ ), 1,58 in W. l. Asche, 0,170  $CaO$ , 0,064  $Fe_2O_3$  +  $Al_2O_3$ , 1,455  $P_2O_5$ , 0,352  $SiO_2$ . Das Fett zeigte folgende Konstanten: F. 37,3°, F. der Fettsäuren 47,5°, CRISMERsche Zahl 50, VZ. 196,4. Der Gesamt-N des Kakaos betrug 2,33%. Ein Teil der  $P_2O_5$  dürfte in Form von Lecithin zugegen sein. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 403. 15/10.; Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 1011—12. 20/10.—5/11.) DÜSTERBEHN.

## Medizinische Chemie.

Georges Dreyer und E. W. Ainley Walker, *Neues zur Wassermannschen Reaktion*. Für das Zustandekommen der Rk. ist ein spezifisches Antigen, z. B. syphilitischer Leberextrakt notwendig. Dieses Antigen kann durch nichtsyphilitisches Material ersetzt werden, so durch Alkoholextrakte vom Menschen- oder Kaninchenherzen. Daraus folgt, daß die Rolle des Antigens keine spezifische ist. Die durch verschiedene Mengen irgendeines hämolytischen Agens hervorgerufene Hämolyse in Prozentwerten berechnet, ist keineswegs konstant, sondern ganz bedeutend, je nach den benutzten hämolytischen Körpern, eine wechselnde. So kann ein um 40% verringertes Agens (Komplementserum) die Hämolyse um ca. 10% herabsetzen, während dieselbe Schwächung einer anderen hämolytischen Substanz (Komplementamboceptor) den Wert für die Blutkörperchenauflösung um mehr als 25% erniedrigt. Die Wrkg. des Antigens besteht darin, daß es in einer gänzlich unspezifischen Weise die Komplementbildung des Serums erhöht. Bei Ggw. von Antigen ist ein viel stärkeres hämolytisches System erforderlich, um denselben Grad der Hämolyse zu erzeugen, der ohne Antigen zutage tritt. Das Antigen ist kein unentbehrlicher Faktor bei der WASSERMANNschen Rk. Die relative anti-hämolytische Kraft des syphilitischen Serums ist im Vergleich zum normalen die gleiche. Die Bedeutung des Antigens bei der WASSERMANNschen Reaktion scheint darin zu liegen, daß es 1. die besprochene Unregelmäßigkeit ausgleicht, u. 2., daß es die komplementbindende Fähigkeit des Serums verstärkt. (Biochem. Ztschr. 54. 11—15. [10/6.] Oxford. Pathol. Inst.) PROSKAUER.

E. W. H. Cruikshank, *Über die Bildung und Verwertung von Glykogen bei normalen und diabetischen Tieren*. Die an den Lebern und Herzen normaler und pankreasdiabetischer Hunde ausgeführten Glykogenbest. führten zu folgenden Resultaten. Nach Exstirpation des Pankreas zeigt sich in der Leber eine Glykogenverarmung und eine Zunahme des Fettgehaltes. Lävulosefütterung bedingt bei völliger Pankreasexstirpation keine Glykogenspeicherung in der Leber. Der Herzmuskel normaler Tiere zeigt einen durchschnittlichen Glykogengehalt von ca. 0,5%. Durch reichliche Kohlenhydratfütterung kann diese Quantität etwas vermehrt, durch kohlenhydrat- u. proteinarme Nahrung etwas vermindert werden. Das im Herzmuskel gespeicherte Glykogen kann bei gesteigerter Herzttätigkeit, besonders wenn diese durch Adrenalin stimuliert wird, völlig verbraucht werden. Das pankreasdiabetische Herz enthält beträchtlich mehr Glykogen als das normale; es ist jedoch wie dieses imstande, bei gesteigerter Tätigkeit sämtliches Glykogen zu verbrennen. In normalen und in diabetischen Herzen ist ein *glykogenspaltendes Ferment* enthalten, welches nach dem Tode des Tieres das aufgespeicherte Glykogen spaltet, wenn das Herz in der Wärme gehalten wird. (Journ. of Physiol. 47. 1 bis 14. 17/10. London. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

S. W. Patterson und E. H. Starling, *Der Kohlenhydratstoffwechsel des isolierten Herzlungenpräparates*. Die unter exakteren Bedingungen wiederholten Verss. von

KNOWLTON und STARLING (Journ. of Physiol. 45. 146; C. 1912. II. 2122) am isolierten Herzlungenpräparat konnten die damals erhaltenen Resultate nicht bestätigen. Sowohl die Lungen als das Herz diabetischer Tiere sind imstande, wie die normalen Organe Zucker zu verbrauchen, unter Adrenalinreiz tun sie dies mit beschleunigter Geschwindigkeit. Die früher beobachtete, den Zuckerverbrauch des diabetischen Herzens fördernde Wrkg. des Pankreas läßt sich dahin zurückführen, daß der Pankreasextrakt eine vermehrte Herzaktion bedingt, welche ihrerseits den gesteigerten Zuckerkonsum veranlaßt. Nach diesen Resultaten muß die Theorie, welche den *Pankreasdiabetes* auf eine mangelnde Fähigkeit der Gewebe, Zucker zu verbrennen, zurückführt, fallen gelassen werden. (Journ. of Physiol. 47. 137—48. 17/10. London. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

R. Lépine und Boulud, *Über den Ursprung des bei der Phlorrhizinglucosurie secernierten Zuckers*. Bei Einfuhr von Phlorrhizin in die Nieren durch die Ureter sezerniert sich der Harn, welcher aus der mit Phlorrhizin direkt behandelten Niere ausfließt, nur am Anfang zuckerhaltiger als die andere Niere, welche im weiteren Verlauf des Phlorrhizindiabetes mehr Zucker ausscheidet. Dieser Umstand deutet auf eine Nierenschädigung durch das Phlorrhizin und widerspricht der Theorie, daß der während der *Phlorrhizinglucosurie* ausgeschiedene Zucker den Nierenzellen entstamme. Nach der Ansicht der Vff. wird dieser Zucker in den Nierencapillaren aus dem virtuellen Blutzucker frei gemacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 530—32. [6/10.\*].) GUGGENHEIM.

R. Lépine und Boulud, *Über das Vorkommen eines Fermentes in den Gefäßwänden, welches auf Kosten des virtuellen Blutzuckers reduzierenden Zucker in Freiheit setzt und Phlorrhizin spaltet*. Aus den Lungen- oder Nierengefäßen eines entbluteten, mit Phlorrhizin vorbehandelten Tieres läßt sich mit physiologischer NaCl-Lsg. ein Ferment auswaschen, welches in vitro den Gehalt des Blutes an freiem Blutzucker vermehrt. In gleicher Weise wird durch 1-stdg. Immersion eines Stückes der Aorta oder der Jugularis in Blut oder in Phlorrhizinslg. eine gluco-lytische Tätigkeit nachweisbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 627—28. [20/10.\*].) GUGGENHEIM.

J. Danysz, *Über die Anwendung einiger neuer Heilmittelkombinationen in der Behandlung der Trypanosomiasis*. Vf. hat mit einer Kombination aus  $AgNO_3$  und *Arsenobenzol* bei der Behandlung surrabkranker Kaninchen und Mäuse gute Erfolge erzielt. Bei der widerstandsfähigeren Trypanosoma rhodesiense hatte die weitere Zufügung von Trypanrot gute Wrkg. Die einzelnen Komponenten allein bewirkten in der doppelten und dreifachen Dosis keine nennenswerten kurativen Effekte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 644—46. [20/10.\*].) GUGGENHEIM.

## Pharmazeutische Chemie.

Gabriel Weber, *Die Anhangsorgane der Drogen*. Ausführliche Beschreibung der charakteristischen anatomischen Merkmale der Anhangsorgane der Drogen. (Pharm. Post 46. 725—27. 30/8.; 737—38. 3/9.; 745—46. 6/9.; 757—59. 10/9.; 769 bis 72. 13/9.; 784—86. 17/9.; 793—94. 20/9.; 865—66. 8/10.; 901—03. 18/10.; 949 bis 952. 1/11.) FÖRSTER.

H. Thoms, *Alte und neue Aufgaben der pharmazeutischen Chemie und insbesondere über die biologische Prüfung der Arzneimittel*. Vf. erörtert die bisherigen Leistungen und die Aufgaben der pharmazeutischen Chemie und weist besonders

auf die physiologische und biologische Prüfung der Arzneimittel als ein für die pharmazeutische Chemie geeignetes Arbeitsgebiet hin. Besprochen wird speziell die biologische Prüfung des Salvarsans u. Strophanthins. Als vorläufiges Resultat der Strophantinprüfung wird mitgeteilt, daß sterile Lsgg. von *g-Strophanthin* bei der Aufbewahrung nicht an Wirksamkeit einbüßen, während die Wirksamkeit von Lsgg. des kristallisierten und amorphen *k-Strophanthins* mit der Zeit zurückgeht. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 23. 452—70. [9/10.\*])  
DÜSTERBEHN.

**Rudolf Meyer**, *Zur erweiterten Anwendung des Refraktometers in der pharmazeutischen Praxis*. Vf. berichtigt eine Angabe in seiner ersten Mitteilung (S. 1769) bezügl. des Trockenextraktes des Ichthyols. Gefunden wurde ein solches von 53,59 u. 54,87%. (Apoth.-Ztg. 28. 931. 12/11.)  
DÜSTERBEHN.

**Hans Jakob Möller**, *Welche Anforderungen sind an das Medizinglas zu stellen?* Vf. referiert über das Glas im allgemeinen, über die chemische Angreifbarkeit, die Form des Medizinglases und die lichtschützenden Medizingläser. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 51. 538—40. 25/10.; Apoth.-Ztg. 28. 900—3. 5/11. Vortr. a. d. XI. Intern. Pharm.-Kongreß im Haag.)  
DÜSTERBEHN.

**W. Lenz**, *Welche Anforderungen sind an die Güte des medizinischen Flaschenglases zu stellen?* (Vgl. J. MÖLLER, vorst. Ref.) Auf Grund der bei der Unters. von 22 verschiedenen Glassorten erhaltenen Resultate stellt Vf. folgende Forderungen auf. Gutes Medizinglas soll bei 24stündigem Auslaugen mit sd., destilliertem W. pro Quadratdezimeter Oberfläche nicht mehr als 6, höchstens 8 mg Lösliches abgeben; dabei soll das Glas nicht in Stücke zerfallen oder große, durchgehende Risse erhalten. Wird eine zur Hälfte mit destilliertem W. gefüllte Medizinflasche unter häufigem Schütteln in einem sd. Wasserbade 6 Stdn. erhitzt, so darf aus der Innenfläche der Flasche nur so viel Alkali gel. werden, als 1,5, höchstens 2,5 mg Na<sub>2</sub>O pro Quadratdezimeter entspricht. (Apoth.-Ztg. 28. 923—25. 12/11. Vortr. a. d. XI. Intern. Kongreß im Haag.)  
DÜSTERBEHN.

**A. G. Barladean**, *Aqua destillata in pharmazeutischer und medizinischer Praxis*. (Schweiz. Wechschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 645—48. 25/10. 661—67. 1/11. — C. 1913. II. 900.)  
GRIMME.

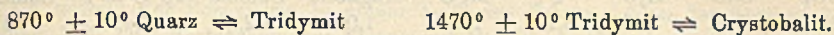
**Georg Cohn**, *Über Syrgol*. Im Anschluß an seine frühere Arbeit über die Eiweißstoffe usw. als Arzneimittelträger gibt Vf. nähere Angaben über Syrgol, eine 20%ig. Silbereiweißverb., der als Schutzkolloide Albumosen dienen. (Pharm. Zentralhalle 54. 1108. 23/10.)  
GRIMME.

**Scopolamin haltbar „Roche“**. Den Scopolaminhydrobromidlsgg. sind nach dem Verf. des D. R. P. Nr. 266415 (F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co., Basel und Grenzach) 10% Mannit zugesetzt worden, wodurch die Lsgg. gegen Zers. durch Bakterientätigkeit und Verseifung durch das Alkali des Glases geschützt werden. (Pharm. Zentralhalle 54. 1131. 30/10.)  
DÜSTERBEHN.

**C. Mannich und S. Kroll**, *Sinethiert Talc*. Das von der SALRADO Co., London, in den Handel gebrachte Präparat besteht aus 5,8% ZnO, 57,1% CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O u. 36,8% Natriumperborat, NaBO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. (Apoth.-Ztg. 28. 903—4. 5/11. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

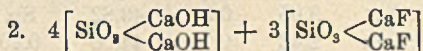
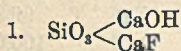
## Mineralogische und geologische Chemie.

Clarence N. Fenner, *Die Stabilitätsbeziehungen der Kieselsäureminerale*. Die Mineralspezies Quarz, Tridymit u. Cristobalit sind enantiotrop. Die Umwandelungstemp., bei gewöhnlichem Druck sind:



Die Umwandelungsgeschwindigkeit der einen Kieselsäureform in die andere ist sehr gering, und oft folgt der Prozeß der OSTWALDSchen Regel, nach welcher eine nicht stabile Form nicht direkt in die stabilste übergeht, sondern der Übergang schrittweise erfolgt, und intermediäre Phasen erscheinen, die bisweilen den Grad größter Stabilität erreichen. Mit dem in dieser Weise erfolgenden Erscheinen nicht stabiler Phasen läßt sich das Vorkommen von Tridymit u. Cristobalit in der Natur erklären. Vf. erhielt Tridymit und Cristobalit (und auch Quarz) auf künstlichem Wege in sehr reinem Zustande u. konnte deren optische u. sonstige physikalische Konstanten nachprüfen. Für den Chalcedon stellte sich heraus, daß derselbe als besondere Mineralspezies betrachtet werden muß. Neue Bestst. der Umwandlungen der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Modifikationen ergaben folgende Resultate:  $575^{\circ}$   $\alpha$ -Quarz in  $\beta$ -Quarz,  $570^{\circ}$   $\beta$ -Quarz in  $\alpha$ -Quarz,  $117^{\circ}$   $\alpha$ -Tridymit in  $\beta_1$ -Tridymit,  $163^{\circ}$   $\beta_1$ -Tridymit in  $\beta_2$ -Tridymit (die Umwandlung beim Abkühlen ist nicht sehr scharf),  $274,6-219,7^{\circ}$  (abhängig von vorhergegangenem Erhitzen)  $\alpha$ -Cristobalit in  $\beta$ -Cristobalit,  $240,5$  bis  $198,1^{\circ}$  (gleichfalls abhängig von vorhergegangenem Erhitzen)  $\beta$ -Cristobalit in  $\alpha$ -Cristobalit. Temperaturschwankungen bei der Umwandlung des  $\alpha$ - in den  $\beta$ -Cristobalit lassen vermuten, daß bei ihm in einem und demselben Krystall die Kieselsäure in zwei verschiedenen molekularen Modifikationen vorliegt. Cristobalit hat F.  $1625^{\circ}$ , Quarz mindestens  $150^{\circ}$  niedriger. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 331—84. Oktober. Geophysical Laboratory Washington.) ETZOLD.

J. B. Uempleby, W. T. Schaller und E. S. Larsen, *Custerit, ein neues Kontaktmineral*. Der Custerit fand sich südwestlich von Mackay, Custer County, Idaho, in einem kontaktmetamorph umgewandelten Kalk zwischen aus Granat-Diopsid und aus Marmor bestehenden Zonen; vergesellschaftet mit Magnetit. Er bildet feinkörnige Massen, hat Härte 5, D. 2,91, glasartigen Glanz, weißen Strich, graugrünlich-matte Farbe, ist spröde und durchscheinend. U. Mk. lassen sich drei Spaltbarkeiten feststellen, von denen zwei besonders gut sind. Polysynthetische Verzwillingung ist gut entwickelt. Nach den im Original nachzulesenden optischen Eigenschaften ist das Mineral monoklin, schwach doppelbrechend u. optisch positiv. Von anderen Mineralien ist es leicht zu unterscheiden. Wenn die Doppelbrechung und Verzwillingung an den Albit erinnert, so ist seine Lichtbrechung wesentlich höher. Von farblosen Pyroxenen unterscheidet es sich durch geringe Licht- und Doppelbrechung und dadurch, daß der Auslöschungswinkel kleiner ist (abgesehen vom Ägirin). Dem Hillebrandit ähnelt es im Refraktionsindex und in der Doppelbrechung, jener ist aber rhombisch, optisch negativ und tritt in faserigen Formen auf. Der im Relief und in der Doppelbrechung ähnliche Eudialyt endlich ist einachsigt und mit Natronmineralien vergesellschaftet. Im geschlossenen Rohr erhitzt, phosphoresciert der Custerit mit goldgelbem Licht, bei stärkerem Erhitzen verschwindet dieses Licht, und wird W. abgegeben. Säuren bewirken Zers. unter



Abscheidung von gelatinöser Kieselsäure. Die Analyse SCHALLERS ergab die unten-

stehenden Zahlen, demnach ist die Formel  $\text{Ca}_3\text{SiHFO}_4$ . Auf Grund des Verhältnisses des Hydroxyls zum Fluor ergeben sich die Strukturformeln 1. u. 2., je nachdem jenes Verhältnis als 1 : 1 oder als 4 : 3 genommen wird. Die Beziehungen zu den ähnlich zusammengesetzten Mineralien Zeophyllit, Cuspidin und Hillebrandit werden im Original eingehend erörtert.

$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{H}_2\text{O}$	F	$\text{MgO}$	Magnetit	Summe	ab O = F	Summe
32,17	55,11	5,30	8,12	1,19	1,00	102,89	3,42	99,47

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 36. 385—94. Oktober.)

ETZOLD.

**Azéma**, *Notiz über den Prehmit aus Französisch Guinea*. Das Mineral stammt aus einem in ein Gemenge von Prehmit, Albit, Aktinolith, Pyrit und Titanit umgewandelten Diabas und bildet in demselben meist große Sphärolithe oder erfüllt seltener grünliche, krystalline Aggregate. Beschrieben wird, wie sich die Prehmitkrystalle miteinander und mit den anderen Mineralien zusammenscharen. (Bull. Soc. franç. Minéral 36. 127—32. Mai-Juni.)

ETZOLD.

**G. Bentz**, *Kaliumsalzvorkommen in Nordamerika*. Nach den Ausführungen in der Mining and Engineering World vom 3. Mai hat sich im Death Valley, im Panamint Valley und im Great Basin gezeigt, daß es sich bei den dortigen Salzablagerungen nur um die Austrocknungsrückstände verhältnismäßig kleiner Seebecken handelt, deren Kaligehalt nirgends über das bei derartigen Gebilden gewöhnliche Maß hinausgeht. Wenn die Unterss. auch noch nicht als völlig abgeschlossen gelten können, so ist doch kaum Hoffnung vorhanden, daß günstige Ergebnisse erzielt werden. (Ztschr. f. prakt. Geologie 21. 419—22. September. Magdeburg.)

ETZOLD.

**A. Himmelbauer**, *Mineralvorkommen des Podhorn bei Marienbad*. Vf. zählt die in dem Nephelinite gefundenen Mineralien auf und beschreibt deren optische und kristallographische Eigenschaften, besonders ausführlich den Augit, Nephelin, kurzsäuligen, quadratischen oder dicktafeligen Nephelin u. den das jüngste Drusenmineral darstellenden Orthoklas (Rhyakolith). (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 31. 1—9. Sep. v. Vf.)

ETZOLD.

**Karl A. Redlich**, *Der Carbonzug der Veitsch und seine Magnesite*. Unter Beigabe einer geologischen Karte und von Profilen werden die allgemeinen geologischen Verhältnisse erörtert. Alsdann wird der mineralogische Inhalt der Magnesite der Veitsch und des Arzbachgrabens bei Neuberg beschrieben, wobei die Arbeiten von REDLICH u. GROSSPIETSCH (Ztschr. f. prakt. Geologie 21. 90; C. 1913. I. 1625), CORNU (Ztschr. f. prakt. Geologie 16. 449; C. 1909. I. 212) u. SIGMUND (Neue Mineralfunde in Steiermark u. Niederösterreich, Mitt. d. Naturw. Ver. für Steiermark 49. 103) ausgenutzt u. unter Anführung weiterer Analysen, sowie neuer Beobachtungen ergänzt werden. Aufgeführt werden folgende Mineralien: *Magnesit* (die Zahlen maßgebender Analysen für die Veitsch [1] und für Arzbach [2] folgen unten), Dolomit, Ankerit, Calcit, Aragonit, Quarz, Baryt, Rumpfit und Talk, Bergleder, Kerolith (?), Pyrolusit u. Wad, Kupferkies, Antimon, Fablerz, Pyrit, Malachit, Azurit, Thrombolith, Kupferpecherz, Chryskoll, Limonit (und Goethit), sowie Epsomit.

	$\text{CO}_2$	$\text{FeO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$ usw.	Summe
1.	50,44	3,65	0,97	43,82	Sp.	Sp.	0,45	99,33
2.	51,74	2,43	0,76	44,00	0,40	Sp.	0,72	100,05.

(Ztschr. f. prakt. Geologie 21. 406—19. September. Prag.)

ETZOLD.



**Azéma**, *Über das Vorhandensein von Mangan, Kobalt und Nickel in gewissen gefärbten Tonen.* Vf. wies in verschiedenen Montmorilloniten u. ähnlichen Substanzen die genannten Metalle in folgender, durch COPAUX angeratenen Weise nach: Schmelzen des Tones mit einem Alkalicarbonatgemisch und Aufnahme des Schmelzprod. mit HCl. — Neutralisation der Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit geringem Überschuß von  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . — Fällung von  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$  u. ein wenig  $\text{FeS}$  bei  $80^\circ$  durch einen  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom. Best. von Co mittels der Boraxperle in einem Teile des Nd. — Lösen des übrigen Nd. in konz. HCl und Bestimmen des Eisens mit  $\text{BaCO}_3$ . — Zusatz von konz.  $\text{NH}_3$  u. angesäuertem W. zum Filtrat, Kochen und Zusatz einiger Milligramm Dimethylglyoximin zur h. Fl. Eintretende Rotfärbung beweist Ggw. von Ni. — Prüfung der nach Behandlung mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhaltenen essigsauren Fl. auf Mn. Man fällt  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  durch längeres Kochen und im Filtrat Mn mit Brom als  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . — Während man bisher die mehr oder minder tiefe Rotfärbung der Tone vom Typus des Montmorillonits Verbb. der Huminsäure und des Eisenoxyds zugeschrieben hat, vermutet Vf., daß die Färbung durch Mn- und Co-Silicate bewirkt und durch Fe verstärkt wird. Auch in Dendriten wurde Mn, Co und Ni nachgewiesen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 36. 133—35. Mai-Juni.) ETZOLD.

**Jacques de Lapparent**, *Die Einschlüsse im Granit des Mont Haya im Baskenland.* Das Studium der Einschlüsse (biotitführende Gabbros, Diorite, Monzonite, Syenite, Mikrogabbros, Pegmatite), sowie ihre Verbindung miteinander und mit dem Granit führt Vf. zu der Annahme zweier Magmen. Eine derartige Annahme haben bekanntlich bereits BUNSEN und MICHEL LEVY gemacht, hier aber erscheint das saure Magma nun nicht als granitisch, sondern der Granit ist bereits ein Mischungsprod. (Bull. Soc. franç. Minéral. 36. 143—72. Mai-Juni.) ETZOLD.

**A. Lacroix**, *Über die rhyolithischen und dacitischen Gesteine von Madagaskar, insbesondere über diejenigen der Gegend von Sakalave.* Unter den vom Vf. kurz beschriebenen und von BOITEAU analysierten Gesteinen fällt ein neuer Pechsteintypus und der cordieritreiche Dacit des Manombafusses auf. Der magmatische Ursprung des Cordierits scheint festzustehen, und nach der Analyse die Cordieritbildung in einem magnesiabaltigen geschmolzenen Si-Al-Magma nur bei Überschuß von Tonerde über die für die Feldspäte erforderliche Menge möglich zu sein. Im vorliegenden Falle beträgt der Überschuß  $3,06\%$ . (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 14—21. [7/7.\*]) ETZOLD.

**A. Lacroix**, *Die Cipolline von Madagaskar und die aus ihnen hervorgegangenen Silicatgesteine.* Eine kurze Beschreibung der Cipolline, welche bald echte Marmore sind, bald mehr oder weniger Dolomit aufnehmen, bisweilen auch reine, zucker-körnige Dolomite darstellen und zum Teil ursprünglich, zum anderen Teil durch Kontaktmetamorphose viele und schöne Mineraleinschlüsse enthalten. Erwähnt werden auch die hauptsächlich aus grünem Diopsid, Feldspäten und etwas Titanit zusammengesetzten Pyroxengneise und die von den Graniten und mächtigen Pegmatitgängen verursachten Kontakterscheinungen. Bei Ambatoarina enthalten die marmorartigen Kalke im Kontaktbereich des dortigen Granits folgende ungewöhnliche Mineralvergesellschaftung: reichlichen blauen, alkalireichen, aber tonerdearmen Amphibol (Imerinit, Albit, Quarz, Phlogopit, Pyrit und Bleiglanz). Bei Imaina enthalten die Cipolline außer grünem Diopsid und Quarz Körner von gediegenem Gold. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 358—62. [11/8.\*]) ETZOLD.

**Stanislas Meunier**, *Über einen verkannten Vorgang bei der Fossilisation organischer Reste.* Vf. fand in schwärzlichem, stinkendem Schlamm Mollusken- und

Gastropodenschalen, die durch Mikroben mehr oder minder zerfressen waren, so daß sie beim Trocknen bisweilen zu Staub zerfielen. Stücke derartigen Schlammes wiesen nach dem Eintrocknen die vollkommenen Abdrücke der Muschelschalen auf, während die Schalen selbst weggelöst waren oder den Mikroben vollständig zum Opfer gefallen sein würden, wenn der Prozeß nicht unterbrochen worden wäre. Diese Beobachtungen sind nicht ohne Bedeutung für das Verständnis der Fossilisationsprozesse. Man braucht bei Abdrücken nicht an die verschiedene Löslichkeit von Kalk und Aragonit zu denken und überzeugt sich, wie einstige Abdrücke später durch eine fremde Substanz ausgefüllt werden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 408—10. [25/8.\*]) ETZOLD.

O. Stutzer, *Die Bedeutung der roten und grauen Gesteine im Schichtprofile der Steinkohlenablagerungen.* Zur Erklärung der Erfahrung, daß im Hangenden und Liegenden von Kohlenflözen Graufärbung der Gesteine eintritt, während bei Flözmangel Rotfärbung herrscht, gibt Vf. der alten Ansicht, daß Reduktionserscheinungen vorliegen, den Vorzug vor der neueren, wiederholt geäußerten, welche die Färbung auf einen Klimawechsel (rot: heißes Wüstenklima, grau: feuchteres Klima) zurückzuführen sucht. (Ztschr. f. prakt. Geologie 21. 423—25. September. Freiberg.) ETZOLD.

Knochenhauer, *Vorkommen und Verwendung der Steinkohle in Schlesien mit besonderer Berücksichtigung Oberschlesiens.* Vortrag über die Natur des Steinkohlenvorkommens in Schlesien, die Beschaffenheit der schlesischen Kohle in physikalischer und chemischer Hinsicht und die Verwendungsarten. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 665—68. 7/11. [22/9.] Kattowitz O.-Schl.) JUNG.

Werner Kolhörster, *Messungen der durchdringenden Strahlung im Freiballon in größeren Höhen.* (Aerophysikalischer Forschungsfond, Halle, Abhandlung 6.) Die Ergebnisse der Ballonfahrten machen es wahrscheinlich, daß der Ursprung der durchdringenden Strahlung nicht in den bekannten radioaktiven Stoffen der Erde oder der Atmosphäre zu suchen ist. (Physikal. Ztschr. 14. 1153—56. 15/11. [Sept.] Halle a. S. Wien. Naturforscherversammlung.) BYK.

## Analytische Chemie.

M. P. Kachinsky, *Über die hydrolytischen Reaktionen zwischen den löslichen Salzen bei Bestimmung des Trockenrückstandes.* (Vgl. S. 1615.) Im Verlauf seiner Unterss. über das Wasser der Salzseen, genannt „Rapa“, und über den Schlamm aus dem Dongebiet von Manitsch-Gruskaja, hat der Vf. festgestellt, daß die Hydrolyse der Chloride, Bromide und Jodide sehr deutlich ist bei dem „Rapa“, geringer bei den Schlammextrakten. Die zur Neutralisation der Lsgg. von calcinierten Trockenrückständen erforderlichen Säuremengen sind viel größer als die zur Neutralisation einfach getrockneter Rückstände nötigen. Der Grad der Hydrolyse hängt von dem verdampften Volumen, der Form des Gefäßes, der Temperatursteigerung und anderen Bedingungen ab. Jedenfalls muß man mit der Hydrolyse bei der Unters. von natürlichen Wässern, Schlammextrakten und Bodenextrakten rechnen. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 385—89. 15/10. Lab. de chimie analyt. Inst. polytechn. Nowotscherkask [Rußl.]) JUNG.

J. J. van Eck, *Sauerstoffbestimmung in Wasser.* (Vgl. S. 304 u. JORISSEN, Ztschr. f. anal. Ch. 49. 424; C. 1910. II. 335.) Der Vf. hat die ROMIJNSche Wasserpipette derart abgeändert, daß sie auch bei der ursprünglichen WINKLER-

sehen Methode Anwendung finden kann. Die Pipette (Fig. 47) besteht aus einem Glasgefäß, welches an beiden Seiten durch Glashähne abgeschlossen werden kann. Das Röhrchen *A* trägt bei 1 cm einen Teilstrich, in welchem die dem Wasser zuzusetzenden Reagenzien abgemessen werden. Das Röhrchen *B* setzt sich in ein enges Rohr *C* fort, welches in halber Höhe umgebogen ist. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 753—55. 17/9. Leiden.)

JUNG.

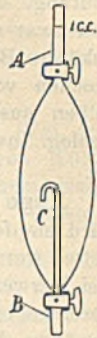


Fig. 47.

LEIMBACH.

**W. W. Strong**, *Hochspannungselektrolyse: Eine Methode zur Messung hochgespannter Ströme*. Mittels Pt-Elektroden ließ man einen hochgespannten Strom auf eine 0,1-n. NaOH-Lsg. wirken. Unter anderem wurde gefunden, daß in jedem Augenblick die ganze Gasmenge in der Richtung des elektrischen Stromes getrieben wurde, und daß die Gesamtgasmenge von der Größenordnung war, wie das FARADAYSche Gesetzes erfordert. Bei Wechselströmen begann die Gasentwicklung bei ca. 17000 Volt. Die Menge des elektrolytisch entwickelten Gases schien davon abzuhängen, an welcher Stelle des Stromkreises die Zersetzungszelle eingeschaltet wurde. (Amer. Chem. Journ. 50. 213—18. Oktober.)

**Joel H. Hildebrand**, *Einige Anwendungen der Wasserstoffelektrode in Analyse, Untersuchung und Unterricht*. Verbesserung einiger Versehen bei der Zahlenbezeichnung der in der Arbeit S. 1165 gebrachten Figg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1538. Oktober.)

LEIMBACH.

**Martin Heidenhain**, *Über die Bearbeitung der Sehnen zu Kurszwecken, insbesondere über die Verwendung des Rutheniumrots und der Malloryschen Bindegewebsfärbung*. Das stets unter vollkommenem Luftabschluß aufzubewahrende Rutheniumrot — eine Verb. des Rutheniumoxychlorids mit Ammoniak — färbt getrocknete Sehnen rasch und in prachtvoller Weise. Die Rutheniumrotfärbungen halten sich beim Aufbewahren in 10%ig. A. tage- u. wochenlang; schließlich entfärben sie sich unter leichter Bräunung des Gewebes. — Auch die Grundsubstanz des Knorpels wird durch Rutheniumrot tief purpurrot gefärbt; deswegen lassen sich auch die sogenannten Knorpelreste der embryonalen Spongiosa mit Rutheniumrot intensiv tingieren. — Es wird dann noch die Fixierung und Färbung von Sehnenfibrillen und Sehnenzellen mittels Eisenhämatoxylin und die morphologisch und chemisch verschiedene Bildungsweise von Muskeln und Sehnen besprochen und demonstriert und damit gezeigt, daß ein direkter Übergang zwischen den beiden letzten Materien nicht statthat. Zur Färbung von Muskeln und Sehnen wird eine modifizierte Mallorysche Färbung benutzt. Es wird statt der Vorfärbung mit Säurefuchsin S eine Boraxkarminfärbung im Stück oder eine Färbung der Schnitte mit Karmalaun oder eine solche mit Azokarmin B vorausgeschickt. Die originale Farbstofflsg. wird mit mindestens dem vierfachen Volumen W. verd., und die Schnitte werden 20—30 Min. liegen gelassen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 30. 161—67. 28/10. [8/8.] Tübingen.)

BLOCH.

**Béla Farkas**, *Bemerkungen über die Abkühlung des Paraffins*. Das Paraffin soll für die Einbettung nicht in käuflichem Zustand verwendet, sondern vorbereitet werden. Es soll mindestens eine Woche lang oder noch längere Zeit in flachen Gefäßen und in dünner Schicht in Thermostaten bei 70—80° gehalten, mehrmals durch gehärtetes Filtrierpapier filtriert, bei Zimmertemp. erstarren gelassen und wieder geschmolzen und dieser Prozeß öfters wiederholt werden. Dadurch wird

das Paraffin durchscheinender, reiner und konsistenter. Ausschließlich die Gasblasen verursachen die schlechte Schneidbarkeit des Blockes. Die Krystallisierung besitzt in dieser Hinsicht nur eine ganz untergeordnete, so gut wie fast keine Bedeutung. Das Paraffin zieht sich bei der Abkühlung mit großer Kraft zusammen, und zwar am stärksten bei rascher Abkühlung. Der über 8—18-grädigem W. abgekühlte Block wird vollkommen homogen, wenn die Abkühlung, welche ununterbrochen vor sich gehen muß, nach der freien Oberfläche zu und nicht von derselben ausgehend erfolgt. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 30. 168—74. 28/10. [23/5.] Zoolog. Inst. Univ. Kolozsvár.)  
BLOCH.

**Hugo Fischer**, *Entwässerung zur Paraffineinbettung*. Bis in die neueste Zeit wird empfohlen, botanische Objekte, welche für das Mikrotom in Paraffin eingebettet werden sollen, möglichst weitgehend zu entwässern. Dieser Rat ist falsch. Bei Verwendung von 92 $\frac{1}{2}$ %ig. A. erhält man gerade von schwierigen Objekten ausgezeichnete glatte Schnitte, z. B. von einem der schwierigsten, dem Flechtenthallus. Nach dem Auswaschen des Fixierungsmittels wird je 24 Stdn. in 50 $\frac{1}{2}$ %ig., dann in 92 $\frac{1}{2}$ %ig. A., dann in 92 $\frac{1}{2}$ %ig. A. + Chlf. (welches für Paraffineinbettung wegen der leichteren Verdampfbarkeit dem Xylol vorzuziehen ist), dann in Chlf., in Chlf. + Paraffin, dann nur in Paraffin eingebettet. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 30. 176—77. 28/10. [21/6.])  
BLOCH.

**L. W. Strong**, *Methode der Schnellreifung des Hämatoxylins*. Es ist das Verf., welches zuerst von BALCH u. von BOSTON zur Reifung der WRIGHTSchen Farblsg. beschrieben wurde. Das Verf. besteht in der Oxydation der Hämalaunlg. oder Methylenblaulsg. durch Hinzufügen von frisch gefälltem Silberoxyd. UNNAS Polychrommethylenblau wird auf dieselbe Weise schnell zur Reife gebracht. Bei der Bereitung von Eosin-Methylenblau-Kombinationen wird zuerst das Methylenblau mit Silberoxyd vermischt, 1—2 Tage stehen gelassen u. dem Filtrat die Eosinlg. hinzugefügt. Durch dieses zuverlässige Verf. erspart man das Pasteurisieren des Methylenblaus. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 30. 175. 28/10. [17/6.] New-York.)  
BLOCH.

**Ottomar Völker**, *Eine Modifikation der van Giesonschen Färbung*. Man hält sich für die Färbung der kollagenen Bindegewebe mittels der VAN GIESONSchen Färbung: I., eine 0,1 $\frac{1}{2}$ %ig. wss. Pikrinsäurelsg. und II., eine 0,1 $\frac{1}{2}$ %ig. wss. Säurefuchsinlg. Die mit Eiweiß oder sonstwie aufgeklebten Paraffin- oder auch die feinen Celloidinschnitte werden (die ersteren nach Auflösen des Paraffins) über Nacht (bis zu einem Tag) in eine Mischung von 100 ccm der Lsg. I u. 0,5—1 ccm der Lsg. II gebracht. Nach raschem Abspülen mit ein wenig essigsäurehaltigem W. bringt man die Schnitte rasch über A. u. Xylol in einen dickfl. Kanadabalsam. — Zur Fixierung der in dieser Weise zu untersuchenden Gewebe können außer A. n. Formalin alle möglichen Fixiermittel verwendet werden. — Will man eine reine Färbung von Bindegewebsfibrillen erhalten, so darf mit Hämatoxylinlg. nicht vorgefärbt werden. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 30. 185—87. 28/10. [25/6.] Anatom. Anstalt Böhm. Univ. Prag.)  
BLOCH.

**L. Bourdet**, *Über die Bestimmung des Jods in den Jodtanninpräparaten*. Vf. zeigt, daß man mit den von den Sachverständigen zurzeit benutzten Methoden zu ganz ungleichen Resultaten gelangen kann. Erwähnt werden die Verf. von DOURIS (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 200; C. 1909. I. 2010), GORIS u. WIRTH (Bull. d. Sciences Pharmacol. 19. 155; C. 1912. II. 61) u. von BARTHE. Letzteres, welches auf der Zerstörung der organischen Substanz durch Alkali u. Best. des gebildeten

Jodids in der Asche beruht, liefert ganz unsichere Resultate. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 604—7. Okt.)  
DÜSTERBEHN.

O. Bauer und E. Deiß, *Über die Bestimmung von Kobalt und Uran im Stahl.* Die Vf. können die Ansicht von KÖNIG (S. 1774), daß das Dimethylglyoximverf. zur Best. kleiner Nickelmengen neben Kobalt versage, nicht bestätigen. (Chem.-Ztg. 37. 1374. 8/11. [11/10.] Berlin-Lichterfelde.)  
JUNG.

N. Welwart, *Über die Bestimmung von Kobalt und Uran im Stahl.* (Vgl. vorstehendes Ref.) Der Vf. ist damit beschäftigt, die Beobachtungen von KÖNIG (S. 1774) nachzuprüfen. (Chem.-Ztg. 37. 1374. 8/11. [16/10.] Öffentl. chem. techn. Lab. Wien.)  
JUNG.

O. Brunck, *Über die Bestimmung von Kobalt und Uran im Stahl.* Die Schwierigkeiten bei der Analyse von Kobaltstahl sind darin begründet, daß, während Ni sich von sehr großen Mengen Eisen und auch von beträchtlichen Mengen Co durch Fällen aus ammoniakalischer Lsg. trennen läßt, dies nicht mehr der Fall ist, wenn Fe und Co zusammen in größerer Menge vorhanden sind. Der Vf. ist noch mit der Unters. der einschlägigen Verhältnisse beschäftigt, weist aber schon darauf hin, daß die Best. des Ni bei gleichzeitiger Ggw. von viel Fe und Co gelingt, wenn man die Fällung nicht in ammoniakalischer, sondern in essigsaurer Lsg. nach vorangegangener Reduktion des Ferrisalzes mit schwefliger S. vornimmt. Entfernt man die Hauptmenge des Eisens mit Ä., so kann die Fällung des Nickels auch aus ammoniakalischer Lsg. erfolgen. In dem von KÖNIG angeführten Fall war in der Lsg. auch noch viel Mn. Hier wäre auch bei Abwesenheit von Co die Best. von Ni mit Dimethylglyoxim aus ammoniakal. Lsg. nicht gelungen, da nur kleinere Mengen von Mn nicht störend sind, bei größeren hingegen die Fällung aus schwach essigsaurer Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat vorgenommen werden muß. (Chem.-Ztg. 37. 1374. 8/11. [17/10.] Freiberg.)  
JUNG.

L. Hartwig und H. Schellbach, *Colorimetrische Bestimmung von kleinen Mengen Mangan in Trinkwasser.* Das Verf. beruht auf den gleichen Grundlagen wie das von SCHOWALTER (S. 902), gibt aber nach Meinung der Vf. bei schnellerer Ausführbarkeit genauere Ergebnisse. Es werden 50 ccm des zu untersuchenden W. (bei weniger als 0,05 mg Mn in 1 l entsprechend mehr) mit 0,5 ccm konz. eisenfreier HNO<sub>3</sub> versetzt und zur Hälfte eingedampft; nach dem Abkühlen fügt man 1%ig. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. im Überschusse zu und darauf 10 ccm 10%ig. NH<sub>4</sub>-Persulfatlsg. Zum völligen Absetzen des AgCl läßt man den Kolben 20—30 Minuten auf dem sd. Wasserbade stehen, wobei die Rk. langsam eintritt. Darauf kocht man einen Augenblick auf und kühlt ab. Dann gießt man die violetteröthliche Fl. vom AgCl ab in einen HEHNERSchen Zylinder, der zuvor mit Lsg. II ausgespült wird. Die Herst. der Vergleichslsg. geschieht durch Verdünnen entsprechender Mengen der Lsgg. III u. II. Es werden sowohl die zu untersuchenden Fl. wie die Vergleichslsgg. im HEHNERSchen Zylinder stets bis zur Marke 50 mit Lsg. II aufgefüllt. Die Lsgg. werden hergestellt wie folgt: Lsg. I. 2,8769 g KMnO<sub>4</sub> in 1 l destillierten W. = 1,0 g Mn in 1000 ccm. — Lsg. II. 2 l destilliertes W. werden mit 40 g NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, 12 ccm verd. HNO<sub>3</sub> und 12 ccm 1%ig. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. 20 Minuten gekocht u. unter Verschuß erkalten gelassen. — Lsg. III. 10 ccm Lsg. I werden mit 90 ccm Lsg. II verd. und von dieser Verdünnung nochmals 10 ccm mit Lsg. II auf 100 ccm aufgefüllt; 1 ccm = 0,01 mg Mn. Lsg. III ist stets frisch zu bereiten. Wegen weiterer Einzelheiten der Ausführung vgl. Original. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 26. 439—42. 1/11. [16/9.] Halle a. S. Nahrungsmittelunters.-Amt d. Stadt.)  
RÜHLE.

L. Bertiaux, *Analyse des technischen Nickels*. Man löst 10 g des pulverisierten oder fein geraspelten Metalles in einem Gemisch von 50 ccm HCl u. 50 ccm verd.  $H_2SO_4$  (1:3), läßt erkalten, versetzt mit überschüssigem  $NH_3$ , bis das ausgefällte Nickelhydroxyd wieder gel. ist, kocht eine Minute, gibt 25 ccm  $NH_3$  hinzu und elektrolysiert durch einen Strom von 2—3 Amp. bei gewöhnlicher Temp. Nach beendigter Elektrolyse säuert man die Mutterlauge mit 50%ig.  $H_2SO_4$  an, neutralisiert mit  $NH_3$ , gibt 25 ccm  $NH_3$  im Überschuß hinzu und unterwirft die Fl. von neuem der Elektrolyse unter Verwendung derselben Elektroden, die bei der ersten Operation benutzt worden waren. Man erhält so einen metallischen Nd. von  $Ni + Cu + Co$  u. eine Mutterlauge A. Den an der Kathode haftenden Nd. löst man in einem Gemisch von 200 ccm W. u. 70 ccm  $HNO_3$  u. fällt das Cu durch einen Strom von 1 Amp. aus. Man erhält so das Gewicht des Cu u. die Mutterlauge B. Letztere dampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand in W. auf, neutralisiert mit KOH, säuert mit Essigsäure schwach an, gibt 150 ccm einer 40%ig.  $KNO_2$ -Lsg. hinzu, läßt über Nacht an einem w. Orte stehen, filtriert den Nd. von Kobaltkaliumnitrit ab und wäscht ihn mit einer schwach essigsauren, einige ccm Nitritlsg. enthaltenden Kaliumacetatlg. aus. Dieser Nd. enthält noch etwas Ni. Man löst ihn in verd. HCl, setzt 5 ccm 50%ig.  $H_2SO_4$  hinzu, dampft im Sandbade zur Trockne, nimmt den Rückstand in mit Essigsäure angesäuertem W. wieder auf, erhitzt bis Lsg. erfolgt ist und fällt das Co in der eben angegebenen Weise von neuem aus. Den jetzt Ni-freien Nd. löst man in verd. HCl, kocht die Lsg. zur Zers. des Nitrits, neutralisiert mit  $NH_3$ , gibt einen Überschuß von 25 ccm  $NH_3$  hinzu u. elektrolysiert durch einen Strom von 1 Amp. Man erhält so das Gewicht des Co u. aus der Differenz dasjenige des Ni. — In der Mutterlauge A bestimmt man in üblicher Weise das Fe, Mn, Al, Mg u. Ca. Die Best. des Si u. S wird in einer besonderen Probe des Materials vorgenommen. Das As u. Sb bestimmt man nach dem Verf. von HOLLARD und BERTIAUX, den Kohlenstoff nach dem modifizierten Verf. von BRUNNER. — Zum Schluß wird ein spezieller Gang zur Best. des Cu, Fe und Mn allein angegeben. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 377—85. 15/10.)

DÜSTERBEHN.

Kasimir Fajans und Paul Beer, *Das Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen*. (Vgl. S. 1651.) Auf Grund eigener Verss. und des vorliegenden älteren Beobachtungsmaterials wird als Regel folgender Satz aufgestellt: Ein Radioelement fällt aus einer äußerst verd. Lsg. mit einem Nd. eines gewöhnlichen Elementes dann aus, wenn dieses unter Bedingungen gefällt wird, unter welchen das betreffende Radioelement ausfallen würde, wenn es in wägbaren Quantitäten zugegen wäre. Mit Hilfe dieser Regel kann man durch das Studium der Fällungsreakt. die chemische Natur auch solcher Radioelemente ermitteln, die mit keinem der gewöhnlichen Elemente chemisch identisch sind. Die Methode wird auf *Ra A* angewandt, das hiernach zwar dem Te nahe steht, aber sich entsprechend seinem höheren At.-Gew. durch einen stärker metallischen Charakter von ihm unterscheidet. Die sehr weitgehende Gültigkeit der genannten Regel zeigt, daß das Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreakt. viel weniger durch abnorme Adsorptionserscheinungen getrübt wird, als man es bis jetzt wegen der außerordentlich starken Verdünnungen angenommen hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3486—97. 8/11. [23/10.] Karlsruhe i. B. Physik.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) Byk.

Erich Ebler, *Über die quantitative Bestimmung des Radiums nach der Emanationsmethode*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 18. 532; C. 1912. II. 549.) Für Radiumbest., wie sie bei der Aufarbeitung und Anreicherung aktiver Erze und Rückstände vorzunehmen sind, eignet sich am besten die STRUTTSche Methode (Auskochung der *Radiumemanation* unter vermindertem Druck aus den radioaktiven

Fl. und Überführung derselben in eine Ionisationskammer zur Messung des Sättigungsstromes). Vf. beschreibt eine Versuchsanordnung zur Ausführung solcher Best. (s. Fig. 48). Der Rundkolben *a* ist durch den Schliff *b* mit dem Rückflußkühler *c* verbunden, der durch den Schliff *d* mit der Glaskugel *e* in Verb. steht. Zum Dichthalten der Schliffl während der „Erholungszeit“ dienen die Hg-Näpfe *f*<sub>1</sub> und *f*<sub>2</sub>. In den Hals des Kolbens *a* ist das Glasrohr *g* mit Glashahn *h* eingeschmolzen. Am oberen Ende des Kühlers *c* befindet sich der Hahn *p*; die Kugel *e* trägt die Capillarröhren *k* und *l* mit den Capillarhähnen *m* und *n*. Die in *a* befindliche Fl. wird unter Durchleiten emanationsfreier und filtrierter Luft durch eine bei *d* angebrachte Saugleitung (*e* ist entfernt)  $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$  Stde. im Sieden erhalten, wodurch alle Emanation ausgetrieben wird. Man schließt nun *h*, füllt *f* mit Hg, evakuiert weiter, schließt *p* und notiert den Zeitpunkt. Nachdem sich im geschlossenen App. die Emanation angesammelt hat (je nach der vorhandenen Ra-Menge und der Empfindlichkeit der Meßinstrumente läßt man einen bis mehrere Tage stehen), setzt man *e* auf *d*, füllt *f*<sub>2</sub> und evakuiert *e* (*m* u. *n* offen, *p* geschlossen) durch eine bei *l* angebrachte Vakuumleitung. Dann schließt man *n*, öffnet *p* und kocht die gelöste Emanation (unter Laufenlassen des Kühlerwassers) aus. Um die im Kolben- und Kühlerraum befindliche Emanation in die Kugel *e* zu überführen, bringt man unter das Ende von *g* eine warme, gesättigte, sulfatfreie und nicht aktive Kochsalzlg. (in der Ra-Emanation praktisch unl. ist), hört mit Kochen auf, öffnet *h* und läßt so viel Fl. eintreten, bis diese Kolben und Kühler bis *m* füllt. Der Zeitpunkt (Ende der Ansammlungszeit) wird notiert. Nach dem Ablassen des Hg in *f*<sub>2</sub> wird die Kugel *e* vom Schliff *d* fortgenommen u. die darin befindliche Emanation etwa 5 Min. sich selbst überlassen, damit etwa beigemischte Thorium- u. Aktiniumemanation zur Hauptsache zerfallen.

Das zur Best. der Emanationsmenge durch Vergleich mit einer bekannten Emanationsmenge dienende Emanationselektrometer (s. Fig. 49) besteht aus der Messingkammer *J* mit der Klemmschraube *K* u. den Hähnen *H*<sub>1</sub> u. *H*<sub>2</sub>, u. aus dem abnehmbaren ELSTER u. GEITELschen Elektrometer *E*, das durch die Feder *F* an den Blättchentträger *K* in Kontakt mit der Elektrode *Z* gebracht wird, die mittels Bernsteinisolation *B*<sub>1</sub> vakuumdicht in die Kammer eingeführt ist. In der Isolation *B*<sub>2</sub> ist der Ladestift *Z*<sub>1</sub> verschiebbar, um das isolierte System zu laden. Man evakuiert nun (ohne aufgesetztes Elektrometer) die Kammer *J* und verbindet *H*<sub>2</sub> (Fig. 49) mit dem Ende der Capillare *l* (Fig. 48) durch kurzen Gummischlauch, während das Rohr *k* mit dem Schliffteil *d* (Fig. 48) in eine warme, gesättigte, sulfatfreie und inaktive NaCl Lsg. taucht. Die Hähne *m* u. *n*, sowie *H*<sub>1</sub> und *H*<sub>2</sub> sind zunächst geschlossen. Dann wird *m* geöffnet, die NaCl-Lsg. tritt in die Kugel *e* ein, *n* und *H*<sub>2</sub> werden geöffnet, und *K*<sub>2</sub> wird geschlossen, wenn die Fl. bis an die Bohrung von *K*<sub>2</sub> gestiegen ist. Nach Verlauf von 4 Stdn., während welcher sich die aktiven Beschläge mit der Emanation in der Kammer ins Gleichgewicht setzen, wird das Elektrometer aufgesetzt und in der üblichen Weise der

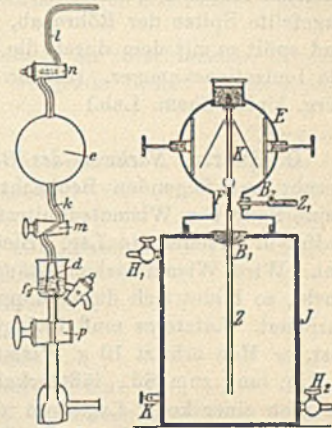


Fig. 49.



Fig. 48.

Potentialabfall pro Sekunde als relatives Maß für den Sättigungsstrom ermittelt. Vor der Messung wird die Kammer bei *K* geerdet und in ihr Atmosphärendruck hergestellt. Die Eichung des Elektrometers erfolgt in der eben beschriebenen Weise mittels einer Radium- oder Uransalzlsg. von bekanntem Gehalt.

Bestst. von Ra in Lsgg. von kleinem Vol. werden einfacher in der Weise ausgeführt, daß das Entemanieren und die Austreibung der wieder gebildeten Emanation durch Hindurchperlen eines Luftstroms durch die in einem kleinen Waschfläschchen befindliche Lsg. bewirkt wird. Nach erfolgtem Entemanieren werden die Eintritts- u. Austrittsröhren des Waschfläschchens abgeschmolzen. Zur Überführung der nach der gewünschten Erholung neugebildeten Emanation in die Ionisationskammer verbindet man die Auslaßrohre des Waschfläschchens mit der evakuierten Kammer durch einen kurzen Gummischlauch, bricht in diesem die vorher angefeilte Spitze der Röhre ab, verfährt ebenso mit der Spitze der Eintrittsröhre und spült so mit dem durch die Fl. hindurchperlenden Luftstrom die Emanation in die Ionisationskammer. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 658—61. 31/10. [8/10.] Heidelberg. Univ. Chem. Lab.)  
BUGGE.

G. Guérin, *Nachweis des Bleis in Wismutsubnitrat und -carbonat*. Das Verf. beruht auf folgenden Beobachtungen. Eine sd. 5%ig. Ammoniumnitratlsg. löst keine Spur von Wismutsubnitrat auf, bringt aber die unl. Bleisalze, wie Carbonat, Sulfat u. Arseniat, in Lsg. Bleichromat ist in der k. Ammoniumnitratlsg. völlig unl. Wird Wismutcarbonat längere Zeit mit einer 5%ig. Ammoniumnitratlsg. gekocht, so bildet sich durch doppelte Umsetzung Wismutsubnitrat und Ammoniumcarbonat. Letzteres muß verjagt werden, da es Bleichromat in merklicher Menge löst. — Man erhitzt 10 g Wismutsubnitrat mit 50 ccm 5%ig. Ammoniumnitratlsg. 3 Min. lang zum Sd., läßt erkalten, filtriert und versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen einer konz. Lsg. von neutralem Kaliumchromat. Bei Ggw. von Pb entsteht eine gelbe Trübung von Bleichromat. — Man kocht ein Gemisch von 10 g Wismutcarbonat u. 100 ccm 5%ig. Ammoniumnitratlsg. auf 30—40 ccm ein, bringt den Rückstand auf dem Wasserbade zur Trockne, gibt 100 ccm W. hinzu, kocht das Ganze auf 40 ccm ein, läßt erkalten, filtriert u. prüft das Filtrat mit Kaliumchromatlsg. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 422—24. 1/11.)  
DÜSTERBEHN.

Richard Windisch, *Quantitative Bestimmung des Kupfers mittels unterphosphoriger Säure*. Berichtigung. Bei dem Rf. S. 1704 muß es heißen: Nach den Analysen ist die Differenz zwischen dem berechneten u. dem tatsächlichen Kupfergehalt des zur Wägung kommenden Kupferoxyds 0,01%. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 619—28. 18/8. Chem. Lab. der Kgl. ungar. landwirtschaftl. Akademie. Keszthely, Ungarn.)  
JUNG.

E. Herzfeld, *Über eine quantitative Tryptophanbestimmungsmethode*. Tryptophan gibt mit p-Dimethylamidobenzaldehyd u. konz. HCl zunächst eine rote Farbe (ROHDE, Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 161; C. 1905. I. 1657), die nach des Vf. Beobachtung nach mehreren Stdn. in eine konstante Blaufärbung übergeht. Skatol gibt dieselbe Färbung. Nur ist dieser Farbstoff in Chlf. II., der Tryptophanfarbstoff dagegen unl. Tryptophan gibt schon in einer Verdünnung von 1:1000000 deutliche blaue Farbe. Diese Rk. wurde nun zunächst zu einer *colorimetrischen Bestimmungsmethode des Tryptophans* benutzt. Als Vergleichslsg. dient eine ammoniakal. Cu-Lsg. 1 g geglühtes CuSO<sub>4</sub> in 100 ccm W. gelöst, davon genau 1 ccm abgemessen, mit etwa 20 ccm NH<sub>3</sub> versetzt u. mit W. auf 100 ccm aufgefüllt, gibt eine blaue Lsg., die der Färbung von 0,0001 g Tryptophan mit salzsaurem Dimethylaminobenzaldehyd gleichgestellt werden konnte. Für genaue Bestst. wurde eine



*spektrophotometrische Methode* ausgearbeitet. Der Extinktionskoeffizient der blauen Lsg. ist genau proportionale der Tryptophanmenge. Der von einer unbekanntem Tryptophanlsg. erhaltene Extinktionskoeffizient gibt, mit einer empirisch gefundenen Konstante 0,00225 multipliziert, die Menge des Tryptophans.

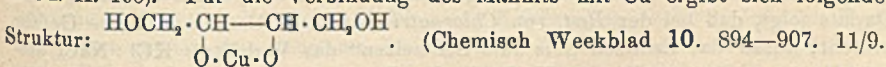
Zur Best. des Tryptophans in Eiweißkörpern verfährt man wie folgt. 1 g des trockenen Eiweißkörpers wird in 500 ccm 0,5%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. gelöst, mit 0,5 g Pankreatin versetzt, mit Chlf. unterschichtet und mit Toluol überschichtet und 24 Stdn. im Brutschrank verdaut. 50 ccm der Verdauungsflüssigkeit werden mit 10 ccm p-Dimethylamidobenzaldehydlsg. (20 g in 500 ccm konz. HCl + 500 ccm W.) und 40 ccm konz. HCl 30 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Die entstandene blaue Lsg. wird durch ein Doppelfilter filtriert und colorimetrisch oder spektrophotometrisch untersucht. Etwa vorhandenes Indol muß vorher durch Destillation entfernt werden.

Colorimetrische u. spektrophotometrische Messungen an verschiedenen Eiweißkörpern gaben gut übereinstimmende Resultate. Folgende Bestst. wurden ausgeführt:

Eiweißart	Tryptophan %	Eiweißart	Tryptophan %
Albumin aus Blut . . . . .	0,95	Hühnereiweiß . . . . .	0,52
Albumin aus Milch . . . . .	0,91	Keratin . . . . .	0,03
Blutfibrin . . . . .	1,05	Legumin aus Erbsen . . . . .	0,33
Casein . . . . .	0,51	Pflanzenfibrin . . . . .	0,04
Caseoglutin . . . . .	0,08	Wittepepton . . . . .	1,25
Conglutin aus gelben Lupinen . . . . .	0,06	Pflanzenleim . . . . .	0,42
Edestin aus Ölsamen . . . . .	0,58	Tyroalbumin . . . . .	0,05
Elastin . . . . .	0,22	Vitellin aus Kürbis . . . . .	0,30
Globulin aus Kürbiskernen . . . . .	0,61	Brot (weiß, Trockensubst. 69,9%)	0,03
Glutencasein aus Weizenkleber . . . . .	0,07	Milch (spez. Gew. 1,031) . . . . .	0,02

(Biochem. Ztschr. 56. 258—66. 13/10. [17/9.] Zürich. Chem. Lab. d. Med. Univ.-Klinik.) RIESSER.

Jan Smit, *Über die quantitative Bestimmung von Mannit*. Die WAGENAARsche Methode zur Best. von Glycerin (Pharmaceutisch Weekblad 48. 497; C. 1911. II. 103) ist ohne weiteres zur Best. von Mannit geeignet. Aus einer empirisch zusammengestellten Tabelle und graphischen Tafel ersieht man, wie viel Mannit der verbrauchten Anzahl ccm Thiosulfat entspricht. Folgende Stoffe wirken störend bei der Best., indem sie selbst gewisse Mengen Thiosulfat verbrauchen: 1. Ammoniakverbb., die durch Kochen mit Alkali entfernt werden. 2. Aminosäuren mit mehreren Aminogruppen; sie werden mit Phosphorwolframsäure niedergeschlagen, bezw. in Oxyssäuren umgewandelt (mit  $\text{HNO}_3$ ). 3. Zucker, die man durch Gärung oder Zersetzung entfernt. 4. Oxyssäuren, werden als Pb- und Ca-Salze entfernt. 5. Höhere Alkohole; Glycerin wird mit A.-Ä. gelöst. Die Bestimmung neben Sorbit, Dulcitol usw. ist umständlich. In diesem Falle wird die Bestimmung ausgeführt, indem man Mannit mit Benzaldehyd oder Acetal verbindet (vgl. MEUNIER, Ann. Chim. et Phys. [6] 32. 412; E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1524; C. 94. II. 195). Für die Verbindung des Mannits mit Cu ergibt sich folgende



Amsterdam. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.)

SCHÖNFELD.

Rüdiger, *Ein Ersatz der Stärketabelle*. Der Stärkegehalt der Kartoffeln läßt sich ohne Zuhilfenahme der bekannten Stärketabelle aus dem Gewicht, das die

Kartoffeln unter Wasser haben, nach folgender Formel berechnen: Stärkegehalt  $S = \frac{U-9}{2}$ , worin  $U$  ein Zehntel des Unterwassergewichtes von 5 kg Kartoffeln bedeutet. Die Resultate stimmen ziemlich gut mit den Werten der Tabelle überein. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 36. 510. 16/9. Weihestephan.) SCHÖNFELD.

Vittore Ravizza, *Schnelle Prüfung des zu Appreturzwcken bestimmten Kartoffelmehls*. Die Resultate des Vfs. ergänzen die von MACNIDER (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 4. 417; C. 1912. II. 1066). Für die Unters. von Kartoffelmehl, das zum steifen Appretieren u. zum Glanzieren von Bindfaden bestimmt ist, wird die Viscosität des daraus dargestellten Kleisters verwertet; als Viscosimeter dient eine gewöhnliche 50 cmm-Pipette, deren Kolben von einem Wasserdampfmantel umgeben ist, so daß die Temp. des zu prüfenden Kleisters fortgesetzt zwischen 96 und 98° gehalten wird (Abbildung im Original). Man rührt 5 g Kartoffelmehl mit 25 ccm lauwarmem W. an, gießt auf 200 ccm sd. W., spült mit 25 ccm W. nach, rührt u. beginnt sofort mit den Viscositätsbest. — Die Viscosität des Kleisters erreicht ihr Maximum nach 20–30 Min. auf dem Wasserbad (manchmal nach 15, manchmal aber auch erst nach 40 Min.), sinkt etwas langsamer, als sie gestiegen ist, bis zu ca. 1 Std. Kochdauer; von da ab sind die Änderungen ganz klein, nach 1½ Stdn. sind keine Differenzen mehr wahrnehmbar. Die Viscosität am Ende des Kochens ist für alle untersuchten Muster ziemlich gleich, während das Maximum bei den Kartoffelmehlen höher ist, die in der Praxis die besten Resultate bei der Herst. steifer Appreturen und Schlichtmassen liefern; die Kurve der Viscositätsänderung ist charakteristisch für ein und dasselbe Kartoffelmehlmuster. Die Werte der höchsten Viscosität des Kleisters stehen zu der Konzentration in geometrischer Proportion u. lassen sich bei Konzentrationen von 2¼–3% an nicht mehr messen. — Das Steigen der Viscosität läßt sich auf Anschwellen der Stärkekörnchen, das Sinken auf Platzen der aus Amylopektin bestehenden Häutchen und Auflösung der Amylocellulose zurückführen. — Organische SS. genügen in Mengen von 2–5 ccm einer 1/10-n. Lsg. für 5 g Kartoffelmehl in 250 g W., um die Kleisterbildung zu verhindern, und zwar wirkt Essigsäure am geringsten, Citronensäure am stärksten. Pektinsäure (die auf geröstetem Flachs in rohem Leinengarn befindlichen organischen SS.) wirkt recht stark verflüssigend, in Übereinstimmung mit der praktischen Erfahrung, daß Leinengarn die Appreturbäder bricht. (Färber-Ztg. 24. 416–19. 1/10.) HÖHN.

M. Wagenaar, 1. *Verbrennen von Zuckersirup*; 2. *Flüchtigkeit von Chlornatrium neben Chlorkalium*; 3. *qualitativer Nachweis der Benzoesäure und der Salicylsäure in Milch und Bier*. Die Verbrennung von Zuckersirup läßt sich auf folgendem Wege in kurzer Zeit durchführen: Der in einem Becherglase abgewogene Sirup wird in eine rotglühende Platinschale tropfenweise zugesetzt. Der erste Tropfen verkohlt, ohne zu spritzen. Auf diesen Kohlenrest (nicht daneben) wird der Sirup geträpelt, und zwar so, daß die Kohle die ganze Zeit brennt. Zum Schluß wird der Rest plattgedrückt u. vollständig verbrannt auf dem Teclubrenner. — Nach Erhitzen eines Gemisches von gleichen Teilen geschmolzenem KCl und NaCl, bis etwa die Hälfte verflüchtigt war, fand Vf. 53% NaCl und 47% KCl. Daraus folgt, daß bei der Best. von Chlornatrium neben Chlorkalium keine Gefahr besteht, durch das Erhitzen „bis zum Schmelzen“ das Verhältnis KCl : NaCl umzuändern. — Der qualitative Nachweis der Benzoesäure und der Salicylsäure in Milch u. Bier wird folgendermaßen ausgeführt: Durch die verd. Milch wird, nach Ansäuern, während einiger Stunden ein Dampfstrom durchgeleitet. Das Destillat wird mit Sodalsg. neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingedampft. Der

Nachweis geschieht dann nach den üblichen Methoden u. gelingt bei sehr kleinen Mengen Benzoesäure oder Salicylsäure (50 mg in 100 cem). Für die quantitative Best. ist die Methode zu zeitraubend (vgl. LAAN u. TYDENS, Chemisch Weekblad 7. 603). (Pharmaceutisch Weekblad 50. 1213—15. 25/9. Utrecht. Zentr. Lab. des Staatsgesundheitsamtes.)

SCHÖNFELD.

Th. Zerewitinow, *Quantitative Bestimmung der Oxyfettsäuren in Fetten mittels magnesiumhaltiger organischer Verbindungen*. Die neue magnesiumorganische Methode zur Best. der Oxyssäuren in Fetten beruht darauf, daß sich bei der Rk. des Magnesiumjodmethyls mit hydroxyhaltigen Verbb. quantitativ Methan abscheidet, nach dessen Menge man die in der untersuchten Substanz enthaltenen OH-Gruppen berechnen kann. Zu einer bestimmten Menge von Fettsäuren, die aus dem Fett ausgeschieden und in irgend einem Lösungsmittel, das sich gegen Magnesiumjodmethyl indifferent verhält, am besten in Pyridin, gelöst sind, wird eine Lsg. von Magnesiumjodmethyl in Amyläther hinzugefügt. Das entstehende Methan wird gemessen und danach der Prozentgehalt der Fettsäure an Hydroxylen berechnet. Die Carboxylhydroxyle werden durch Titrieren mit Lauge bestimmt u. in Abzug gebracht. Die Differenz wird als „Alkoholhydroxylzahl“ bezeichnet. Die Fettsäuren kann man direkt im Reaktionsgefäß abwägen oder in dem kleinen App. (Fig. 50). In das Gläschen *d* wird etwas von den Fettsäuren gegossen, in die Kugel der Röhre *p* eingesogen und diese mit dem Pfropfen *q* dicht verschlossen. Darauf wird der ganze App. gewogen. Der Prozentgehalt an Hydroxylgruppen wird berechnet nach

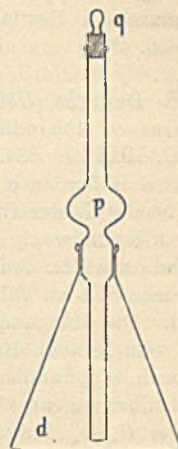


Fig. 50.

der Formel  $x = \frac{0,000719 \cdot V \cdot 100}{16 \cdot S} \cdot 0,0764 \frac{V}{S}$ , worin 0,000719 das Gew. von 1 cem Methan bei 0° u. 760 mm bedeutet, 16 das Mol.-Gew. von Methan, 17 das Mol.-Gew. von OH, *V* das Vol. des ausgeschiedenen Methans auf 0° u. 760 mm reduziert in cem, *S* das Gew. der zu untersuchenden Substanz in Grammen. (Ztschr. f. anal. Ch. 52. 729—37. 17/9. Chem. Lab. Kais. Techn. Hochsch. Moskau.) JUNG.

Krumbhaar, *Über Geschwindigkeitsreaktionen in der Fettchemie. I und II*. Aus seinen Verss. über Verseifungsgeschwindigkeit zieht Vf. folgende Schlüsse: Rohes Leinöl wird mit derselben Geschwindigkeit verseift wie dickgekohtes; geringe Unterschiede zeigen sich erst bei längerer Einw. in der Kälte und in stark verd. Lsg. Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese Differenzen für die Analyse verwertet werden können. Die früher gefundenen Verseifungsgeschwindigkeiten, die sich als gänzlich von dem Polymerisationszustande abhängig erwiesen, sind in zweiphasigen Systemen und nicht in homogener Lsg. bestimmt worden. Sie sind daher in erster Linie bedingt durch die Löslichkeit u. Feinheit der Verteilung des Öles u. die Bewegung des Reaktionsgemisches. Die Differenzen sind also in diesem Falle auf rein mechanische Ursachen zurückzuführen. — Hinsichtlich der Geschwindigkeit der Jodierung faßt Vf. seine Erfahrungen dahin zusammen: Freies Jod wirkt auf Öle sehr träge ein, bei Ggw. von Quecksilberchlorid dagegen außerordentlich rasch. Weniger intensiv beschleunigt Kupferchlorid die Rk., so daß sich unter Anwendung von Kupferlsgg. gute Geschwindigkeitsmessungen ausführen lassen. Charakteristische Unterschiede bestehen zwar zwischen den Jodierungsgeschwindigkeiten von rohen u. polymerisierten Leinölen einerseits und denjenigen

von Leinöl, Holzöl und Harz andererseits, nicht aber zwischen der Geschwindigkeit der Jodaufnahme von einzelnen Sorten Leinöl, Holzöl u. Harz. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 232—37. Okt. 260—62. Nov. Köln-Bickendorf. Lab. der Firma HERBIG-HAARHAUS.)  
ROTH-Cöthen.

Bonis, *Die physikalisch-chemische Volumetrie. Ihre Anwendung bei der Analyse der Weine.* (Forts. von S. 1618.) Vf. erörtert das Prinzip der von DUTOIT und DUBOUX ausgearbeiteten physikalisch-chemischen Volumetrie, die praktische Anordnung der App., und einige Einzelheiten der Arbeitsweise u. beschreibt sodann die einzelnen Bestimmungsmethoden. (Ann. des Falsifications 6. 495—99. Sept. 538—56. Okt.)  
DÜSTERBEHN.

R. Denigès, *Über den Nachweis der Citronensäure im Wein (zu einer kürzlich erschienenen Abhandlung von Fresenius und Grünhut).* (Vgl. Ztschr. f. anal. Ch. 52. 31; C. 1913. I. 334.) Vf. folgert aus den von FRESENIUS und GRÜNHUT mitgeteilten Befunden u. den Ergebnissen eigener Verss., daß die Rk. von SCHINDLER zum Nachweis der Citronensäure im Wein völlig ungeeignet, die Rk. von MOESLINGER-KRUG wenig empfindlich und von geringer Beweiskraft ist, während die Methode des Vfs. den Nachweis selbst geringer Mengen von Citronensäure im Wein mit Sicherheit zu führen gestattet. — Zur Methode des Vfs. wird folgendes bemerkt. Die Manganquecksilbermethode, wie sie in Frankreich durch Ministerialerlaß vom 18. Jan. 1907 eingeführt ist, genügt für die Praxis vollauf. Will man sie noch empfindlicher machen, so verringere man die angegebene Menge des Quecksilberreagens auf die Hälfte oder verwende ein Reagens, welches zweimal weniger  $H_2SO_4$  für dieselbe Menge Hg enthält. Die Verwendung des  $PbO_2$  ist nicht durchaus notwendig. Die Best. der Citronensäure durch Diaphanometrie nach der Manganquecksilberbehandlung soll nicht in rein wss. Lsg., sondern in einer Fl. stattfinden, welche möglichst dieselbe Menge an A., Zucker, Glycerin u. fixen SS. (Weinsäure), wie der fragliche Wein enthält. Die Vorschrift, nach beendigter Rk. der Fl. einen Tropfen  $H_2O_2$  zuzusetzen, ist unbedingt einzuhalten. Dieser Zusatz hat den Zweck, die Spuren von Manganoxyd zu entfernen, welche die diaphanometrische Best. stören. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 393—402. 15/10.)  
DÜSTERBEHN.

Louis Bélières, *Nachweis des Indoxyls im Gelbsuchtsharn.* Der fragliche Harn wird mit überschüssigem Bleiessig (etwa  $\frac{1}{10}$  Volumen) versetzt, der orangegelbe Nd. gesammelt, gewaschen, in 15—20 ccm 90%ig. A. verteilt u. die Fl. mit so viel HCl versetzt, bis der Nd. weiß geworden ist. Der überstehende A. nimmt rasch, ev. nach Zusatz von 1—2 Tropfen  $H_2O_2$ , eine grüne Färbung (Gallenfarbstoff) an. Zum Nachweis des Indoxyls versetzt man die Hälfte des durch Bleiessig entfärbten Harns (s. o.) mit HCl u. Chlf. Die andere Hälfte versetzt man mit  $NH_3$ , filtriert den weißen Nd. ab u. behandelt ihn mit A. u. überschüssiger HCl. Die violettrot gefärbte, alkoh. Lsg. wird filtriert, das Filtrat mit 2—3 Vol. W. verdünnt u. mit etwas Chlf. geschüttelt. In Ggw. von Indoxyl färbt sich das Chlf. blau, rot oder violett. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 429—30. 1/11.)  
DÜSTERBEHN.

Das Kuratorium der Versuchsstation für Zuckerindustrie in Prag, *Über Rübensamenanalysen für Handelszwecke.* Bei Prüfung derselben Samen (auf Feuchtigkeit, Unreinigkeiten, Keimfähigkeit und absolutes Gewicht) durch verschiedene Kontrollstationen wurden wiederholt abweichende Ergebnisse erzielt. Es wurden deshalb geeignete Verss. angestellt, deren Ergebnisse angegeben werden; es zeigte sich, daß eine Verständigung der Stationen über die Untersuchungsverfahren erforderlich ist. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 38. 57—64. November.)  
RÜHLE.

Wilh. Siegmund, *Maßanalytische Methoden der Farbstoffbestimmung*. Zusammenfassender Vortrag, hauptsächlich über die Titration mit Titantrichlorid (SALVATERRA, Monatshefte f. Chemie 34. 255; C. 1913. I. 1547) und mit Hydro-sulfit (SIEGMUND, Monatshefte f. Chemie 33. 1431; C. 1913. I. 1062). (Färber-Ztg. 24. 439—42. 15/10.; 460—61. 1/11. [1/3.\*])  
HÖHN.

Débourdeaux, *Bestimmung des Morphins in den sauren Opiumauszügen*. (Vgl. S. 1699. 1707.) Die vom Vf. ausgearbeitete Methode beruht auf folgenden Beobachtungen. Morphin löst sich zu ca. 1% in gesättigtem kohlen-sauren W.; eine solche Lsg. scheidet beim Eindampfen ihr Morphin ab. Eine mit CO<sub>2</sub> gesättigte Morphin-Kalklsg. scheidet beim Erhitzen CaCO<sub>3</sub> und Morphin ab. Eine mit CO<sub>2</sub> gesättigte Opium- oder Opiumtinktur-Kalklsg. scheidet beim Erhitzen CaCO<sub>3</sub> ab, während das Morphin von neuem in Lsg. geht. Diese neue Morphinlsg. wird erst durch das Doppelte der theoretischen Menge NH<sub>3</sub> völlig gefällt.

150 g mit 10% Essigsäure angesäuerte SYDENHAMSche Opiumtinktur behandelt man mit überschüssiger Kalkmilch, bringt sie auf mindestens 300 cem, filtriert und wäscht mit 50 cem W. nach. Filter samt Nd. verteilt man nochmals in 150 cem W., filtriert und wäscht dreimal mit je 50 cem W. nach. Die gewonnene Fl. wird mit CO<sub>2</sub> gesättigt; man filtriert, wenn nötig, und wäscht das Unl. mit etwas kohlen-saurem W. nach. Ein kleines Volumen der Fl. dampft man auf dem Wasserbade ein. Fl. und Nd. engt man in einem Becherglase auf 100 g ein, läßt erkalten und gibt 50 cem Ä. und 10 cem n. NH<sub>3</sub>, entsprechend ca. 3 g krystallisiertem Morphin, hinzu. Man läßt 24 Stdn. in der Kälte stehen, dekantiert den Ä., filtriert und wäscht Becherglas und Filter fünfmal mit je 5 cem W., welches mit Morphin und Ä. gesättigt ist, nach. Das Filtrat darf nach Zusatz von 2,5 cem n. NH<sub>3</sub> innerhalb 24 Stdn. kein Morphin mehr auskrystallisieren lassen. Filter samt Nd. bringt man in das Becherglas zurück und trocknet das Ganze bei 100°. Hierauf gibt man Kalkmilch aus 5 g gelöschtem Kalk und 118 g W. hinzu. Es wird angenommen, daß 1,5 g Morphin und 0,5 g Kalk und Extraktivstoffe in Lsg. gegangen sind, und daß 120 g der Fl. 150 g SYDENHAMScher Tiuktur entsprechen. Nach eingetretener Lsg. versetzt man einen aliquoten Teil der filtrierten Fl. mit  $\frac{1}{10}$  Volumen 95%ig. A. und  $\frac{1}{2}$  Volumen Ä. und 2 Gewichtsteilen NH<sub>4</sub>Cl, läßt 24 Stdn. in der Kälte stehen, filtriert das Morphin ab, wäscht es mit W., welches mit Morphin und Ä. gesättigt ist, aus, trocknet es bei 100°, wäscht es mit Bzl., trocknet es von neuem bei 100° und wägt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 8. 424—29. 1/11.) DÜSTERBEHN.

Felix Jacobsohn, *Zur Bestimmung der Füllstoffe in Kautschukmischungen nach den Normalien des V. d. E.* Für die Kontrolle der Einhaltung der vom Verbands deutscher Elektrotechniker für isolierte Leitungsdrähte festgesetzten Normalien ist ein Analysenverf. vereinbart worden (vgl. HINRICHSEN, Chem.-Ztg. 34. 184; C. 1910. I. 1558), das im wesentlichen darin besteht, daß eine abgewogene Menge des Kautschukmaterials durch längeres Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln gelöst und alsdann durch Filtration oder Zentrifugieren der gelöste Anteil vom ungelöst gebliebenen getrennt wird. Außerdem werden noch die acetonlöslichen organischen Füllstoffe ermittelt, und aus der Differenz wird der Kautschukgehalt bestimmt. Als Lösungsmittel wird die Wahl freigestellt zwischen Petroleum (Fraktion Kp. 230 bis 260°) und, falls dies nicht ausreichend löst, zwischen Campheröl und Paraffinöl. Bei vergleichenden Prüfungen einer aus einer Normalmischung hergestellten (d. h. also 33,3% Kautschuk enthaltenden) Kautschukklappe fand Vf., daß Paraffinöl ein nicht genügendes Lösungsvermögen besitzt und demgemäß zu niedrige Kautschukwerte liefert, während Campheröl allein zu hohe Zahlen für den Kautschuk ergibt. Die angegebenen Kautschukwerte schwanken zwischen 43,5 und 32,13%. Durch

geeignete Kombination beider Lösungsmittel gelang es, den richtigen Kautschukwert (33,3%) zu finden. (Gummi-Zeitung 27. 1906—7. 22/8.) ALEXANDER.

Paul Alexander, *Zur Bestimmung der Füllstoffe in Kautschukmischungen nach den Normalien des V. d. E.* Vf. weist darauf hin, daß aus den Verss. JACOBSONS (vgl. das vorst. Ref.) nur geschlossen werden könne, daß die Normalmethode des V. d. E. eine genügend genaue Ermittlung der mineralischen Füllstoffe und damit des Kautschukgehaltes nicht ermögliche, eine Auffassung, die Vf. seit der Aufstellung der Normalien fortgesetzt vertreten hat. In einer späteren Erwiderung (Gummi-Zeitung 27. 2116) schließt sich JACOBSON dieser Auffassung ALEXANDERS an. (Gummi-Zeitung 27. 2045.) ALEXANDER.

Leopold Singer, *Über Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1912.* (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 106—9. Mai. 136—39. Juni. 159—64. Juli. 187—92. August. 209—13. Sept. 244—48. Okt. 262 bis 264. Nov.) ROTH-Cöthen.

J. Jumean, *Zur Bestimmung des Camphers im Campherspiritus.* Das Verf. beruht auf der Fällbarkeit des Camphers aus seinen alkoh. Lsgg. durch Bleiessig. Man übergießt z. B. 10 g Campherspiritus mit dem vierfachen Volumen Bleiessig, schüttelt um, filtriert den Nd. ab, spült den Kolben mit Ä. nach, bringt diesen auf das Filter und wäscht dasselbe so lange mit Ä. aus, bis sämtlicher Campher in Lsg. gegangen ist. Die äth. Campherlsg. wird in einer tarierten Schale bei niedriger Temp. verdunstet, der Rückstand im Exsiccator getrocknet und gewogen. Man erhält brauchbare Annäherungswerte. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 607 bis 608. Oktober.) DÜSTERBEHN.

P. Heermann, *Die Bestimmung geringer Mengen von Wolle in Baumwollwaren.* Die gewöhnliche Trennung von Wolle und Baumwolle durch Lösen der ersteren in NaOH wird zu ungenau, wenn nur geringe Mengen Wolle vorhanden sind. Das Trennungsverfahren des Vfs. gründet sich auf die Löslichkeit von Baumwolle in k. 80%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Bei der Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verschiedener Konzentrationen zeigen Baumwollsorten verschiedener Herkunft keine merklichen Unterschiede; gebleichte Baumwollen lösen sich indes wesentlich leichter. Die vorhergehende Reinigung der Baumwolle und Entfernung von Bestandteilen der Rohbaumwolle, die der Netzung widerstehen, z. B. von Wachs, Fetten etc., ist von größter Bedeutung; ungereinigte Baumwolle bleibt unter Umständen 12—24 Stdn. lang unbenetzt auf der S. schwimmen. — Ungünstige Ergebnisse liefert die Verwendung von heißer, verdünnterer, statt k. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Trennung, da Baumwolle in diesem Falle nur in Elementar- und Bruchfasern zu einer trüben M. aufgeteilt, andererseits Wolle erheblich angegriffen und gelatineartig verklebt wird. — Wolle erleidet durch 24-stdg. Einw. von k. 80%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geringe Gewichtsabnahme und wird brüchig und unelastisch.

Zur technischen Bestimmung geringer Mengen Wolle in Baumwollwaren wird das nach Feuchtigkeitsanpassung an normal feuchte Luft gewogene Material mit Ä. u. 96%ig. A. ausgekocht, nach dem Abdrücken des A. in die 10—20-fache Gewichtsmenge k. 80%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Gew.-%) eingetragen und unter öfterem Schütteln 5—6 Stdn. stehen gelassen; dann gießt man in k. W., wäscht auf einem feinen Kupfersieb, zuletzt mit geringem Zusatz von NH<sub>3</sub> bis zur schwach alkal. Rk., durchsucht den unl. Rückstand noch mikroskopisch und trocknet an der Luft oder bei 105—110°, wobei man im letzteren Falle dem absoluten Trockengewicht 17% für normale Feuchtigkeit zurechnet. (Chem.-Ztg. 37. 1257—59. 14/10.) HÖHN.

H. C. P. Weber, *Eine modifizierte Form der Stabilitätsprüfung für Explosivstoffe*. Das Prinzip der Methode ist die Best. der Zersetzungsgeschwindigkeit von Explosivstoffen bei verschiedenen, konstant gehaltenen Temp., gemessen durch die Zeit vom Einbringen der Probe in das erhitzte Gefäß bis zur Explosion. Als Untersuchungstemp. hat Vf. 160, 170, 180 u. 200° gewählt; trägt man die Zeiten bis zur Explosion als Ordinaten, die jeweiligen Temp. als Abszissen auf, so erhält man je nach Beständigkeit des betreffenden Explosivstoffes bestimmte Kurven, von denen besonders die Biegung zwischen 180 und 160° charakteristisch ist. Stabile Pulver zeigen eine ausgesprochene Biegung, Verhältnis der Zeiten bis zur Explosion bei 200 und 160° annähernd 2 : 9; bei unstabilen Pulvern fällt dieser Quotient auf 2 : 3, und die Kurve verläuft dementsprechend flacher. — Die Resultate des Vfs. zeigen auch, daß Best. einer einzigen Explosionstemp., selbst mit Zeitangaben, wenig Aufschluß über die Stabilität eines Explosivstoffes geben. — Der vom Vf. benutzte Apparat ist im Original ausführlich beschrieben u. abgebildet. Er besteht im wesentlichen aus einem leicht auf konstanter Temp. zu haltenden Heizbad, in das ein Thermometer und eine Reihe von unten geschlossener Metallröhren (zur Aufnahme der Proben eintauchen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 641—44. August. Washington. Bureau of Standards.) HÖHN.

Hans Ambronn, *Die Untersuchung der Nitrocellulosen im Polarisationsmikroskop*. Hauptresultat der Unters. ist die Feststellung, daß zwischen dem Stickstoffgehalt und den optischen Eigenschaften der Nitrocellulosefasern eine ganz bestimmte Beziehung besteht, so daß sich durch Unters. mit dem Polarisationsmikroskop erkennen läßt, ob eine niedrigere oder höhere Nitrierungsstufe, ferner ob ein gleichmäßig oder ungleichmäßig nitriertes Material vorliegt. — Reine *Baumwolle* ist stark doppelbrechend und zeigt zwischen gekreuzten Nicols verschiedene Interferenzfarben erster Ordnung, je nach Dicke der einzelnen Fasern Grau, Weiß, Orange, Rot u. alle Übergänge, hauptsächlich lebhaftes Gelb; die Fasern sind in bezug auf ihre Längsrichtung positiv doppelbrechend. *Kollodiumwollen* zeigen ebenfalls Farben erster Ordnung, besonders Lavendelgrau bis Graublau; sie sind positiv doppelbrechend, doch ist ihre Anisotropie erheblich schwächer als bei reiner Baumwolle. Höher nitrierte *Schießbaumwolle* leuchtet im polarisierten Licht blau auf; die Doppelbrechung ist schwach u. in bezug auf die Längsrichtung der Faser negativ. Die reine Baumwolle und die Schießbaumwolle haben mithin entgegengesetzten Charakter der Doppelbrechung, und zwar sinkt die Doppelbrechung mit steigendem Stickstoffgehalt, geht durch Null hindurch (bei ca. 11,8% N) u. steigt dann wieder. Der Charakter der Doppelbrechung kehrt sich bei der Nitrierung der Baumwolle nicht plötzlich um, sondern wandert allmählich mit steigendem Stickstoffgehalt von positiv durch Null nach negativ. — An einer Reihe von Proben konnte auch festgestellt werden, daß die Fasern in ihrer ganzen Länge gleichmäßig nitriert waren, aber manchmal, wie bei Kollodiumwolle, nicht alle Fasern im selben Grad. — Bei *Ramiefaser*, die sich wegen der fehlenden Torsion besonders zu mkr. Unters. eignet, wird wie bei Baumwolle die anfangs vorhandene, stark positive Doppelbrechung während der fortschreitenden Nitrierung immer schwächer u. geht schließlich durch Null in die negative Doppelbrechung der hochnitrierten Faser über. Dabei tritt nicht für alle Farben gleichzeitig Isotropie ein.

Bei der Denitrierung der hochnitrierten Ramie durch Ammoniumsulfidlösung sinkt die negative Doppelbrechung der Faser allmählich auf Null, wird positiv, u. zwar nach längerer Einw. wieder so stark, wie die der ursprünglichen Faser. — Bei der reinen Ramie liegt die kleinste Achse des Indexellipsoides radial, die mittlere tangential und die größte in der Längsrichtung der Faser; die Faser hat also dasselbe Indexellipsoid wie ein optisch zwiachsiger, positiver Krystall, während

die hochnitrierte Ramiefaser das eines optisch zweiachsigen, negativen Krystalles aufweist. — Eine Dehnung der Faser ruft sowohl bei reiner, wie bei nitrierter Ramie positive, accidentelle Doppelbrechung hervor. — Beobachtungen des Dichroismus ergaben, daß durch die Nitrierung keine Umlagerung der Achsen des Absorptionsellipsoides bewirkt wird. — In ultraviolettem Licht von 300—400  $\mu\mu$  senden Ramie u. ihre verschiedenen Nitrierungsstufen eine deutliche Luminescenzstrahlung aus, die bei der reinen Ramie am intensivsten ist, bei den nitrierten Fasern aber mit steigendem Stickstoffgehalt in ihrer Intensität allmählich abnimmt; der Polarisationszustand des emittierten Lichtes ist in beiden Fällen der gleiche. — Die Absorption der reinen Faser ist in ultraviolettem Licht von 280  $\mu\mu$  sehr gering u. zeigt beim Drehen über einem geeigneten Polarisator keine Verschiedenheit; schon die niedrigsten Nitrierungsstufen ergeben dagegen beträchtliche Absorption, die aber bei höherem Stickstoffgehalt nicht mehr wesentlich stärker wird; die Fasern erscheinen am hellsten, wenn Polarisations- u. Faserachse gekreuzt sind. — Die Umwandlung der Cellulosefaser in Nitrocellulose läßt sich als eine Art Pseudomorphose von Nitrocellulose nach Cellulose auffassen; das Cellulosemicell (nach NÄGELI) wird in ein Nitrocellulosemicell umgewandelt, aber die Orientierung und somit die äußere Gestalt des ganzen Systemes bleibt erhalten. (Kolloid-Zeitschrift 13. 200—7. Okt. [10/9.] Jena. Inst. f. Mikroskopie d. Univ.) HÖHN.

### Technische Chemie.

Gärtner, *Über den gegenwärtigen Stand der neuen Methoden zur Sterilisierung von Trinkwasser.* Vf. erörtert die Frage, was die verschiedenen Sterilisationsmethoden leisten, und wo läßt sich die eine oder andere Methode anwenden. Vf. bespricht die Methode mit Chlorkalk, wobei er hinweist, daß der schlechte Geschmack des W. bei einiger Vorsicht sich vermeiden läßt. Unbedingt ist es jedoch erforderlich, daß nicht Krümelchen von Chlorkalk in das W. hineingelangen. Dann spricht er über die Ozonisierung des W. und zählt die Wasserwerke auf, welche die Ozonisierung benutzen. Das dritte Verfahren sind die ultravioletten Strahlen, deren Akten noch nicht geschlossen sind. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 781—88. 9/8. 813—16. 16/8. Verh. d. 54. Jahresvers. d. Dtsch. Ver. von Gas- u. W.-Fachmännern in Straßburg v. 24. u. 26. Juni 1913.) PROSKAUER.

P. Rohland, *Das Kolloidtonreinigungsverfahren für die Abwässer der Textilfabriken und die Abwässerfrage.* Replik gegen POLZ (S. 1900). Kolloidtone adsorbieren kompliziert zusammengesetzte Farbstoffe auch ohne Zusätz. — Einzelne Kolloidtone haben die Fähigkeit, auch in geringer Menge starke Gerüche zu absorbieren, während andere schwache Gerüche aufnehmen, bei starken aber versagen. Für die Abwässer jeder Fabriksgattung muß ein besonderes Reinigungsverf. ausgearbeitet und der Kolloidton bestimmt werden. (Färber-Ztg. 24. 461—62. 1/11. Stuttgart.) HÖHN.

Rudolf Schenck, *Über die wissenschaftlichen Grundlagen der Röstprozesse.* Zusammenfassender Vortrag mit besonderer Berücksichtigung der mehrphasigen Gleichgewichte bei dem sulfatisierenden Rösten u. den Röstreaktionen in der Blei- und Kupferverhüttung. Vgl. SCHENCK, HEMPELMANN, Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ [10] 1. 283; C. 1913. I. 1899. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 646—52. 31/10. [16/9.\*] Vortrag vor der Hauptversammlung des Ver. Deutscher Chemiker zu Breslau.) HÖHN.



Otto Ohnesorge, *Ein weiterer Beitrag zur Geschichte der direkten Verfahren zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak*. Es werden die Verf. von BRUNCK und KOPPERS zur direkten Gewinnung von *Ammoniak* beschrieben und die sich daran anschließenden Neuerungen und Verbesserungen. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 593—96. 10/10. [20/8.] Bochum.) JUNG.

Kurd Endell, *Über Silicaquarzite*. (Vgl. Stahl u. Eisen 32. 392; C. 1912. I. 1404; ENDELL u. RIEKE, Ztschr. f. anorg. Ch. 79. 239; C. 1913. I. 1086; TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 31. 501. [1912]; Silicat-Ztschr. 1. Nr. 3—5 [1913]; SMITS und ENDELL, Ztschr. f. anorg. Ch. 80. 176; C. 1913. I. 1658). Die geologische Lagerung von Ia-Silicaquarziten bei Herschbach im Westerwald und die über tertiäre Braunkohlenquarzite vorliegende geologische Literatur weisen auf folgende Entstehungsart hin: Aus durch Kohlensäurewässer tonig zersetzten Eruptivgesteinen sind Alkalisilicatlsgg. in liegenden Sand infiltriert; nachdiffundierende oder aus im Sand vorhandenen bituminösen Stoffen freigemachte  $\text{CO}_2$  hat  $\text{SiO}_2$  als Gel gefällt und gleichzeitig die Alkalien als Carbonate entführt; das Tonerde, Eisenoxyd etc. absorbiert enthaltende  $\text{SiO}_2$ -Gel bildete den Zement der künftigen Quarzite und krystallisierte im Laufe der Zeit auf dem Wege über Opal zu Chalcedon u. Quarz. Die infolge der Entstehungsart sehr fein verteilten Verunreinigungen, sowie der die Sandkörner einbettende Zement bedingen den Wert dieser tertiären Quarzite für die Silicasteinfabrikation.

Die von WERNICKE u. WILDSCHREY (Tonind.-Ztg. 1910. 262 u. 528) empfohlene mkr. Unters. zur Bewertung von Silicaquarziten für Ia-Silicasteine wurde nach mkr. Verss. (vgl. Mikrophotogramme im Original) und Wachstumsgeschwindigkeitskurven als richtig befunden. Beim Brennen wandeln sich die *Quarzite* in Cristobalit, bezw. Tridymit um, was einer ungefähren Volumzunahme um 20, bezw. 14,2% entspricht. Die Umwandlungsgeschwindigkeit in Cristobalit (Wachstumsgeschwindigkeit) nimmt mit steigender Temp. sehr rasch zu. Infolge der feiner verteilten Beimengungen und der dadurch bedingten weitgehenden Sinterung haben die *Zementquarzite* nach dem Brennen eine erheblich größere Festigkeit als die schlechten *Felsquarzite*. Praktische FF. (Minimaltemp., bei denen ca. erbsengroße Stücke ihre Viscosität merkbar ändern) von *Tridymit*- u. *Cristobalit-Silicasteinen*  $1700^\circ \pm 10^\circ$ , von *Silicaquarziten*  $1710^\circ \pm 10^\circ$ . (Stahl u. Eisen 33. 1770—75. 23/10. 1855—60. 6/11. Berlin. Eisenhüttenmänn. Lab. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

W. K. Main, *Die Fabrikation von Isolatoren*. Zusammenstellung von Rezepten zur Darst. von *Isolatoren*. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 329—37. 19/10.) JUNG.

E. Dann, *Die Eisenerzlager und die Eisenindustrie von Bilbao*. Bericht über die Lage der Eisenerzlager, die Beschaffenheit der Erze, Einrichtungen zur Förderung und Verarbeitung der Erze und über sonstige Eisenerzvorkommnisse Nordspaniens. (Stahl u. Eisen 33. 1181—85. 17/7.; 1232—36. 24/7. Gerlafingen.) FÖRSTER.

A. Bayer, *Die Entstäubung von Hochofengasen durch Tropfenbildung und Kondensation durch Abkühlung*. Es wird die Reinigung von Hochofengasen unter besonderer Berücksichtigung des neuen Verf. von BAYER-FABRE behandelt. Diese Methode beruht auf der Tropfenbildung, die schon für die chemische Reinigung von Leuchtgas und für die Kälteerzeugung durch Kondensation von Wasserdampf Anwendung findet. Eine Zeichnung veranschaulicht die Verwendung dieser Methode für die Reinigung von Hochofengasen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 325—29. 19/10. Brünn.) JUNG.

**W. Herwig**, *Zur Frage des Stickstoffs im Eisen.* (Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.) Es werden Verss., die im Laboratorium der Dillinger Hüttenwerke über die Ursachen der Blasenbildung von Blechen, über die Einw. des Stickstoffs auf die Blasenbildung und Dehnung des schmiedbaren Eisens und über die Herkunft des Eisenstickstoffs angestellt wurden, mitgeteilt. Ein mit Ammoniakbildnern stark beladenes Roheisen beeinflusst die physikalischen Eigenschaften des späteren Thomasstahles, welcher dann viel  $N_2$  enthält. Durch die KJELDAHLsche Methode kann der Gehalt eines Thomaseisens von 0,02%  $N_2$  bis auf 0,003% mit Sicherheit bestimmt werden. Während Roheisen höchstens 0,01%  $N_2$  enthielt, fand man in Thomaseisen 0,012 bis 0,052%  $N_2$ . Der in den Blasen enthaltene  $N_2$  stammt höchstwahrscheinlich aus den im Eisen enthaltenen Stickstoffverb., die durch langes Glühen der Bleche im reduzierenden Gasstrom zerfallen. Reiner Stickstoff wird nicht vom Eisen aufgenommen; dagegen vermag glühendes Eisen  $N_2$  und  $H_2$  zu  $NH_3$  zu vereinigen; je nach der Temp. des Eisens wird dieses  $NH_3$  frei oder unter gleichzeitiger B. von Eisenstickstoffverb. wieder zerrissen. (Stahl u. Eisen 33. 1721—26. 16/10. Dillingen-Saar.) GROSCHUFF.

**Wilhelm Vaubel**, *Eine neue chemische Ursache des Rostens von Eisen.* Berichtigung einer früheren Veröffentlichung des Vfs. (S. 320). Die Wrkgg. von Ammoniumnitrat auf Fe sind schon von anderen Autoren untersucht. Die Ergebnisse decken sich mit den Feststellungen des Vfs. (Chem.-Ztg. 37. 1403. 13/11. [3/11.] Darmstadt.) JUNG.

**M. F. Ortin**, *Die Verhüttung der gold- und silberhaltigen bleiigen Kupfererze auf den Blagodatny-Werken.* (Forts. von S. 1780.) Vf. behandelt die metallurgische Verarbeitung der gold- und silberhaltigen Bleikupfererze der Blagodatny-Gruben im Ural (Erze und Vorarbeiten zur Verschmelzung, Abröstung, Schmelzen, Ergebnisse und Erzeugnisse der Blei-Kupfer-Verschmelzung.) (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 799—807. 8/10. 835—43. 22/10.) GROSCHUFF.

**L. Freiherr v. Grotthuss-Call**, *Wolfram-Thorium, eine duktile Legierung.* Wolframlegierungen sind in der Regel spröde und hart. Legierungen mit 1% Th erwiesen sich als duktil (ließen sich biegen, kneifen, knicken, hämmern); bei größerem Thoriumgehalt geht die Duktilität wieder verloren. Zur Herst. der Legierung reduzierte Vf. ein Gemisch von Wolframsäure, die durch Lösen in  $NH_3$  u. Fällen mit HCl gereinigt war, und Thoriumchlorid mit  $H_2$  bei ca. 900°, formte mit Hilfe eines organischen Bindemittels kleine U-förmige Stäbchen, erhitzte diese nochmals erst in  $H_2$  bei 1100°, dann in  $NH_3$  elektrisch auf Weißglut. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 844. 22/10. Eifel.) GROSCHUFF.

**Franz Lafar**, *Neue Bemerkungen über die Schaumgärung und die Aminosäuren in der Zuckerfabrikation.* Die Schaumgärung von Füllmassen, Sirupen und Melassen (vgl. Vf., „Handbuch der technischen Mykologie“, Bd. II, § 121) hat Vf. auf die Ggw. von Aminosäuren zurückgeführt u. den Vorgang deshalb als Amidgärung bezeichnet. Als Ursache für diese Gärung hatte Vf. gewisse Spaltpilze bezeichnet. Die Zers. der Aminosäuren (Mono- u. Diaminosäuren) findet durch die Spaltpilze in verschiedener Weise, je nach der Art der Säure und der Spaltpilze, statt, stets aber entsteht  $CO_2$ . Neuerdings sind als weitere Ursache auch Spaltpilze, zu denen auch die meisten Hefen gehören, erkannt worden (EHLICH und JACOBSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 838; C. 1911. I. 1432); auch hierbei entsteht auf 1 Molekül Aminosäure 1 Molekül  $CO_2$ . Die durch Anfügung dieser zweiten Gruppe von Zersetzern der Aminosäuren erforderliche Erweiterung der

Deutung des Wesens der Amidgärung ist nur quantitativer, nicht auch qualitativer Art, denn Sproß- und Spaltpilze sind belebte Zersetzungserreger. Diesen sind in letzter Zeit gewisse Zuckerarten, also unbelebte, chemische Stoffe, als Zersetzer von Aminosäuren unter Entw. von  $\text{CO}_2$  an die Seite getreten. Vf. weist auf die hierfür Richtung gebenden Versuche MAILLARDS hin (C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 66; C. 1912. I. 717) u. die sich daran anschließende Literatur. Aus den angestellten Erwägungen folgt die Notwendigkeit einer weiteren Vertiefung der Unterss. über das V. u. Wirken der Aminosäuren in der Zuckerfabrikation. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 42. 737—46.) RÜHLE.

VI. Staněk, *Über den Einfluß der Saturationsgeschwindigkeit auf die Saftreinheit.* Durch entsprechende Verss. wurde festgestellt, daß gemäß der von Praktikern schon lange als richtig erkannten Ansicht eine rasche Saturation vorteilhafter als eine langsame ist. Es ist dies dadurch zu erklären, daß bei einer langsam verlaufenden Saturation der schädliche Einfluß der ziemlich starken  $\text{CaO}$ -, bzw. Kalksaccharatlg. auf die im Saft enthaltenen organischen Nichtzucker, vielleicht auch auf den Zucker selbst, zu erhöhter Geltung kommt u. farbige, mit  $\text{CaO}$  nicht mehr fällbare Zersetzungsprodd. entstehen; auch kommen dadurch teilweise organische Stoffe in Lsg., die bei der Scheidung abgeschieden wurden. Andererseits können bei der raschen Saturation durch den schnell sich bildenden Nd. l., hauptsächlich kolloidale Bestandteile mitgerissen werden. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 38. 64 bis 72. November.) RÜHLE.

Felix Abraham, *Die Einwirkung von Milchsäure auf Sulfitcellulose.* Vf. kritisiert die Unterss. STUTZERS (S. 1258) über die Ablauge der Sulfitcellulosefabriken, insbesondere über die Einw. der *Milchsäure* auf Sulfitcellulose. STUTZER (l. c.) hat beobachtet, daß der Gehalt der Ablauge an gerbender Substanz durch die Zugabe gewisser Stoffe verändert wird, durch steigenden Zusatz von Milchsäure wird er erhöht. Diese Erhöhung, für die STUTZER (l. c.) keine zutreffende Erklärung hat, ist nach dem Vf. nicht darauf zurückzuführen, daß durch den Zusatz von Milchsäure die Sulfitcellulose derart verändert werde, daß ihr eine größere Gerbwirkg. zukomme, sondern einfach auf die Schwellwirkung der Milchsäure, vermöge deren das zu den Verss. verwendete Hauptpulver eine größere Menge Sulfitcellulose absorbieren kann, als in Abwesenheit von Milchsäure. Hierdurch wird ein höheres Ergebnis erzielt, während der Gehalt an gerbender Substanz tatsächlich unverändert geblieben ist. („Gerbereitechnik“, Nr. 11 und 12 vom 25/10. 1913; Collegium 1913. 599—603. 1/11. Berlin O. 27. Chem. Unters.-Lab. f. d. Lederind. MASCHKE, G. m. b. H.) RÜHLE.

Georg Fries, *Gersten der Ernte 1913.* (Vgl. S. 1782.) Die Unters. einer zweiten Serie von Gersten ergab im Mittel folgende Resultate:

Provenienz:	Wasser %	% der Trockensubstanz:			
		N	Proteinoide	Stärke	Extrakt
1. Franken- und Taubergersten . . .	16,36	1,64	10,22	62,69	78,56
2. Niederbayrische Gersten . . . . .	17,46	1,79	11,15	62,18	—
3. Ungarische u. slovakische Gersten	14,43	1,61	10,01	62,51	—
4. Diverse Gersten (meistens unbekannter Herkunft) . . . . .	16,34	1,60	9,97	62,93	78,76

Die Arbeit enthält noch eine Tabelle, in der die physikalischen Eigenschaften verschiedener Gersten wiedergegeben sind. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 36. 538 bis 540. 1/10.) SCHÖNFELD.

Dietrich Wiegmann, *Über den Hopfengeschmack*. Durch Verss. wurde festgestellt, daß die Zus. des Wassers maßgebend ist für die Intensität des Hopfengeschmackes. Durch Neutralisation des *Bieres* verschwindet der bittere Geschmack, bei der Neutralisation von gehopftem Glattwasser jedoch nicht; die Verss. ergaben, daß es in der Hauptsache tertiäre Phosphate sind, welche dem Hopfen den bitteren Geschmack nehmen. (Allgemeine Brauer- u. Hopfen-Ztg. 53. 2543—44. 6/9.)

SCHÖNFELD.

W. Herbig, *Jahresbericht auf dem Gebiete der Fette, Öle und Wacharten für das Jahr 1912*. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 45—48. März. 73—77. April. 96—101. Mai. 127—29. Juni. 152—55. Juli. 179—82. August. 204—8. Sept. 237 bis 241. Okt. Chemnitz.)

ROTH-Cöthen.

W. Reinders, *Zur Theorie der Färbung. Die Verteilung von Farbstoffen zwischen zwei Lösungsmitteln*. Zur Entscheidung der Frage, ob die Erfüllung der Adsorptionsformel bei der Aufnahme von Farbstoffen durch Fasern ein sicheres Kriterium für das Auftreten einer Oberflächenkondensation oder auch durch die Annahme eines Verteilungsgleichgewichts zu erklären ist, hat Vf. mit C. Lely jun. die Verteilung von Farbstoffen (Methylenblau G und D, Fuchsin, Krystallviolett, Neufuchsin, Krystallponceau, Patentblau, Erythrosin A, Roccellin, Chinolingelb, Alkaliblau 6 B und Kongorot) zwischen Wasser und Isobutylalkohol best. Die Farbstoffkonz. wurden colorimetrisch best.; die Temp. war 25°. — Bei allen unters. Farbstoffen sinkt der Verteilungskoeffizient mit steigender Konz. Man erhält bei Substitution in der Adsorptionsgleichung  $C_a = \alpha \cdot C_w^{1/n}$  für  $1/n$  Werte, die von 0,3 (bei Erythrosin A) bis 1 (Alkaliblau und Krystallponceau) variieren. In den meisten Fällen ist dieser Exponent nicht konstant, sondern er steigt bei Erhöhung der Konz. Für eine Reihe von Farbstoffen wäre der geringe Wert des Exponenten dadurch zu erklären, daß die Molekulargröße in der wss. Lsg. größer ist als in der alkoh. (Vgl. dazu v. GEORGIEVICS, S. 1355). Bei sehr vielen Farbstoffen ist der Gang der  $1/n$ -Werte anscheinend bedingt durch die bei den jeweiligen Konz. gegebene hydrolytische und elektrolytische Dissoziation der Farbsalze in der wss. Schicht. Damit steht im Einklang, daß der Übertritt in die Alkoholschicht bei basischen Farbstoffen gefördert wird durch Zusatz einer Base, bei s. Farbstoffen durch Zusatz von SS., und zwar so, daß schließlich fast aller Farbstoff in die alkoh. Lsg. geht. Umgekehrt wird durch Zusatz von S. zu der Lsg. eines bas. Farbstoffs oder von Base zu der eines s. Farbstoffs nicht immer eine Erniedrigung der Farbstoffkonz. in der Alkoholschicht herbeigeführt; zum Teil ist dies auf Zurückdrängung der Hydrolyse und dadurch bedingte Erhöhung der Konz. des nichtdissoziierten Salzes zurückzuführen, zum Teil auf komplizierte Rkk. Quantitativ wurde der Einfluß von S. und Base best. bei Methylenblau, Chinolingelb und Fuchsin.

Die Tatsache, daß die Adsorptionsgleichung bei der Aufnahme von Farbstoffen durch Fasern zutrifft, ist also kein Beweis dafür, daß wirklich eine Adsorption vorliegt. — Der Schluß, daß die rote Farbe, mit der Rosanilin aus der farblosen, wss. Lsg. der Carbinolbase auf Wolle oder Seide zieht, auf B. eines Rosanilinfasersalzes zurückzuführen ist, ist unberechtigt, da beim Schütteln der farblosen Lsg. mit Butyl- oder Amylalkohol der Farbstoff mit derselben roten Farbe in die Alkoholschicht übergeht. — Papierfasern nehmen Krystallviolett aus Lsgg. in Butylalkohol, Amylalkohol, Anilin, Chlf. oder Anisaldehyd nicht, aus Nitrobenzol, Anisol, Malonester oder Amylnitrit merklich, aus wss. Lsg. sehr stark auf (vgl. FREUNDLICH, LOSEV, Ztschr. f. physik. Ch. 59. 284; C. 1907. II. 274); dementsprechend ist der Farbstoff durch die Lösungsmittel der ersten Gruppe fast vollständig aus der wss. Lsg. zu extrahieren, während er sich zwischen die der 2. Gruppe in W. ziemlich gleichmäßig verteilt. — Bei Adsorption durch Kohle, Seide, Wolle und Baumwolle

ist die Reihenfolge verschiedener Farbstoffe unabhängig von der Art des Adsorptionsmittels; dieselbe Reihenfolge stellt sich auch ein bei der Verteilung der Farbstoffe (Krystallviolett, Neufuchsin, Patentblau) zwischen W. und Butylalkohol. — Aus all diesen Analogien zwischen der Aufnahme von Farbstoffen durch Fasern u. ein zweites Lösungsmittel ist zu schließen, daß die Farbstoffaufnahme in Fasern hauptsächlich der B. einer festen Lösung zuzuschreiben ist, und daß die Annahme einer Adsorption in vielen Fällen unnötig und deshalb verwerflich ist. In vielen Fällen wird beim Lösen von Farbstoffen in Fasern noch eine chemische Rk. stattfinden, wie beim Lösen von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , etc. in W.; diese Frage ist aber von der nach dem Verteilungszustand des aufgenommenen Farbstoffs scharf zu trennen. (Kolloid-Zeitschrift 13. 96—105. August. [6/6.] Delft. Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Albert Winter, *Das Färben von Stroh und Bast*. Besprechung der für Holzbast und Stroh geeigneten Bleich-, Färbe- und Ätzmethode. (Färber-Ztg. 24. 457 bis 460. 1/11.) HÖHN.

Paul Kraus, *Neue Farbstoffe und Musterkarten*. Fortschrittsbericht für das 3. Quartal 1913. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 663—64. 31/10. Tübingen.) HÖHN.

Ludwig Lichtenstein, *Über die Wirkung von Zellstoffablauge auf Küpenfarbstoffe*. Zellstoffablauge hat die Fähigkeit, wl. Substanzen in kolloidaler Lsg. zu halten, unter anderem auch die Reduktionsprodd. von Küpenfarbstoffen. Ähnlich den früher untersuchten Schutzkolloiden lysalbin- und protalbinsaures Na (Färber-Ztg. 24. 21; C. 1913. I. 1553) verhindert sie die Adsorption von Hydronweiß durch die Stärkeverdickung. Das wirksame Prinzip ist der Gummi (ligninsulfosaure Kalk) der Abblauge. (Färber-Ztg. 24. 442—43. 15/10. [Juni.] Königinhof.) HÖHN.

Max Bottler, *Jahresbericht auf dem Gebiete der zur Firnis- und Lackherstellung verwendeten Rohstoffe, Hilfs- und Ersatzstoffe, sowie der Firnis- und Lackfabrikation für 1912*. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 50—54. März. 79—82. April. 102 bis 105. Mai. 134—36. Juni. 156—59. Juli. 183—87. August.) ROTH-Cöthen.

L. E. Andés, *Herstellung flüssiger Sikkative*. Man unterscheidet zurzeit zwei Arten von Sikkativen, Ölsikkative u. Harzsikkative. In dem ersteren Fall handelt es sich um Präparate, die aus Öl, im zweiten Falle um Präparate, die aus Harz (Kolophonium) bereitet sind. Vf. bespricht die Unterschiede zwischen diesen Sikkativen, ihre Herst. u. gibt einige Vorschriften zur Bereitung flüssiger Sikkative. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 264—65. Nov.) ROTH-Cöthen.

Max Bottler, *Über Terpentinersatz*. Es werden die Eigenschaften von gewöhnlichem Terpentin, Lärchenterpentin, die Herst. künstlichen Terpentins und die hierzu dienenden Stoffe besprochen. (Chem. Ind. 36. 522—25. September 1913.) JUNG.

Lehr- und Versuchsgasanstalt des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern an der Technischen Hochschule Karlsruhe, *Berichte über Gaskohlen*. Systematische Unters. der oberschlesischen Kohle: Preußengrube, der Saarkohle: Klein-Rosseln, der sächsischen Kohle: Hedwigswunsch, der Saarkohle: Camphausen, der oberschlesischen Kohle: Castellengo, der Saarkohle: Maybach, der oberschlesischen Kohle: Heinitzgrube, der Saarkohle: Sulzbach, der Ruhrkohle: Saint Denis, der Ruhrkohle: Schlägel u. Eisen, der Ruhrkohle: Shamrock, der Ruhrkohle: Hugo, der Ruhrkohle: Mathias Stinnes, der Saarkohle: Dudweiler Nuß, der Saarkohle: Merlenbach, der oberschlesischen Kohle: Brandenburggrube, der Ruhrkohle: Kohle Zollverein, der Saarkohle: Paulus Hohenzollerngrube. (Journ. f. Gasbeleuch-

tung 56. 474. 17/5.; 500. 24/5.; 523. 31/5.; 550. 7/6.; 576. 14/6.; 702. 12/7.; 727. 19/7.; 749. 26/7.; 771. 2/8.; 798. 9/8.; 846. 23/8.; 871. 30/8.; 894. 6/9.; 916. 13/9.; 943. 20/9.; 991. 4/10.; 1039. 18/10.; 1092. 1/11.; 1116. 8/11.) FÜRSTER.

Amé Pictet und Maurice Bouvier, *Über die Destillation der Steinkohle unter vermindertem Druck*. Vf. teilen in vorliegender Arbeit die Resultate mit, die sie bei der Fortsetzung der Unters. von PICTET und RAMSEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2486; C. 1911. II. 1618) erhalten haben; während sie in der früheren Arbeit eine Steinkohle von Montrambert (Loire) mit sd. Bzl. extrahierten, unterwarfen sie jetzt die Kohle der Dest. unter vermindertem Druck. — Der zur Anwendung gelangende App. bestand aus einer zylindrischen, vertikalen Retorte aus Gußeisen von ca. 10 l Inhalt, verschlossen mittels Asbestpappe und gußeisernem Deckel, versehen mit Thermometer, Manometer und Ableitungsrohr. Die Retorte war im Abstand von 3 cm mit einem Mantel von Eisenblech umgeben, das eine Art Luftbad bildete und von unten und seitwärts mit Bunsenbrennern erwärmt wurde; das Ganze war von einem zweiten Mantel von Ätznitplatten umgeben. In dem App. konnte eine Temp. von 450–500° u. ein Druck von 15–17 mm erzeugt werden. Zur Anwendung gelangte dieselbe Steinkohle von Montrambert wie früher; jede Operation wurde mit 2–5 kg der in nußgroße Stücke zerschlagenen Kohle ausgeführt; sie dauerte ca. 5 Stdn., wobei die Temp. bis auf 450°, der innere Druck zuletzt auf ca. 40 mm stieg. Die Temp. der entweichenden Dämpfe überstieg nicht 230°, im ganzen wurden 30 kg Kohle verarbeitet.

Die erhaltenen Prodd. bestanden aus Gasen, die mit dem W. der Pumpen entweichen u. diesem einen an Butadien u. Isopren erinnernden Geruch mitteilen, Wasser (ca. 1,5% des Gewichtes der Kohle), das saure Rk. zeigt und kein NH<sub>3</sub>, auch nicht in Form von Salzen, enthält, Teer (ca. 4%) und Koks, der leichter verbrennbar ist als der gewöhnliche und mehr dem Petroleumkoks ähnelt. — Genauer untersucht wurde von diesen Prodd. bisher nur der Teer. Dieser Vakuumteer hat ganz andere Eigenschaften wie der gewöhnliche Steinkohlenteer. Er ist hellbraun mit schwach grüner Fluorescenz, halb durchsichtig, leichter als W., von ausgesprochenem Petroleumgeruch. Er enthält keine Phenole, dagegen beträchtliche Mengen anscheinend hauptsächlich sekundärer Basen. Nach der Behandlung mit Alkali und SS. wurde er zweimal unter 15 mm Druck, dann siebenmal unter gewöhnlichem Druck, schließlich von 5 zu 5° fraktioniert. Dabei war es nicht möglich, einheitliche Körper zu isolieren. Er fängt bei Atmosphärendruck bei 120° zu sieden an; die ersten Fraktionen sind farblos, schwach hellblau fluorescierend, sehr beweglich, petroleumartig riechend; bei ca. 200° wird das Destillat gelblich, nimmt einen Geruch nach Terpenen und Menthol an und färbt sich an der Luft dunkler, von 250° an wird er dickflüssiger und leichter oxydierbar; bei 300° hört die Dest. auf unter Hinterlassung eines schwarzen Prod. Bei wiederholtem Dest. erfolgt allmähliche Polymerisation auf Kosten der niedrigeren Fraktionen. Keine der Fraktionen scheidet Krystalle ab; also Abwesenheit beträchtlicher Mengen von Naphthalin, Anthracen u. anderen festen arom. KW-stoffen. Bei der Oxydation mehrerer Fraktionen mit KMnO<sub>4</sub> in alkal. oder schwefelsaurer Lsg. wurden nur SS. der Fettreihe (Essig-, Propion-, Butter- u. Oxalsäure) erhalten. Nach diesen Ergebnissen enthält der Vakuumteer keine oder fast keine arom. Verb., seine Eigenschaften deuten auf ein Gemisch hydroaromatischer, naphthenartiger KW-stoffe, und die Ansicht von PICTET u. RAMSEYER, es könne ein intermediäres Prod. bei der B. des gewöhnlichen Steinkohlenteers sein, gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit.

Bei der pyrogenen Zers. des Vakuumteers durch Dest. durch ein eiser- nes, mit Koksstücken gefülltes, zur hellen Rotglut erhitztes Rohr wurden aus 100 g,

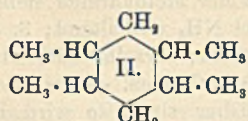
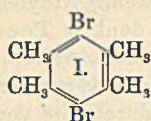
noch nicht mit Alkali u. SS. behandeltem Teer folgende Prodd. erhalten: 1. 15—20 l Gase, die mit schwach leuchtender Flamme brennen, wie Leuchtgas riechen und hauptsächlich H und gesättigte KW-stoffe der Methanreihe neben wenig Äthylen enthaltend; 2. Wasser mit alkal. Rk., viel  $\text{NH}_3$  enthaltend; 3. ein dunkler Teer vom Geruch des gewöhnlichen Steinkohlenteers; derselbe enthielt Phenole, pyridinartig riechende Basen, Bzl., Naphthalin u. Anthracen. — Da alle diese Körper im ursprünglichen Vakuumteer nicht nachweisbar sind, so wird hierdurch die von PICTET und RAMSEYER aufgestellte Hypothese bestätigt, daß der H, das  $\text{CH}_4$  des Leuchtgases, das  $\text{NH}_3$  der Gaswässer, die Phenole u. aromat. KW-stoffe des Teers keine unmittelbaren Prodd. der *trockenen Dest. der Steinkohle* sind, sondern im wesentlichen erst bei hoher Temp. durch pyrogene Zers. komplizierterer, flüchtiger Verbb. entstehen, die in einer ersten Reaktionsstufe und bei niedrigerer Temp. aus der Kohle erzeugt werden; daß daneben, in untergeordneter Menge, gewisse Bestandteile des gewöhnlichen Teers einen anderen Ursprung haben können, bleibt selbstverständlich nicht ausgeschlossen. — Bei der Fortsetzung der Unters. des Vakuumteers wird die Ges. für chemische Industrie in Basel die Vakuumdest. verschiedener Kohlesorten im Großen vornehmen.

Um die in einigen Fraktionen des Vakuumteers vorkommenden O-Verbb. zu isolieren, wurde jede Fraktion für sich unter Rückfluß mit Na gekocht. Die dabei unter Entw. von H erhaltenen Na-Verbb. wurden mit k. W. hydrolytisch zerlegt u. fraktioniert. Sie zeigen die Eigenschaften von Alkoholen, riechen nach Menthol, sind wl. in W., unl. in Alkalien u. entwickeln mit Acetyl- u. Benzoylchlorid HCl unter B. von flüchtigen, wohlriechenden Estern. Bei der Dest. dieser im Vakuumteer enthaltenen Alkohole durch zur Rotglut erhitzte Verbrennungsrohre wurden nur ungesättigte KW-stoffe erhalten, keine Phenole. Das Gemisch von KW-stoffen, das nach der Behandlung der einzelnen Fraktionen des Vakuumteers mit Na zurückbleibt, enthält neben ungesättigten auch gesättigte KW-stoffe. Letztere wurden durch Behandlung mit rauch.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von den ungesättigten befreit, dann mit Na gekocht und fraktioniert. Zwei Hauptfraktionen, 172—174° und 189—191°, zeigten die Zus.  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Damit wird die Anwesenheit von Dekahydronaphthalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , im Vakuumteer ausgeschlossen, dagegen bewiesen, daß die beiden KW-stoffe nur der Klasse der Cycloparaffine angehören können. Durch Mol.-Gew.-Bestst. wurden sie als *Verbb.*  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ , Kp. 172—174°,  $D_{20}^{25}$  0,7765,  $n_D^{25} = 1,4196$ , und  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$ , Kp. 189—191°,  $D_{20}^{25}$  0,7838,  $n_D^{25} = 1,4234$ , charakterisiert; sie sind farblos, nicht fluoreszierend, riechen schwach nach Petroleum, sind fast unl. in W. und mit den üblichen organ. Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischbar.

Bei einem Vergleich der KW-stoffe des Vakuumteers mit denen des *kaukasischen Petroleums*, die in analoger Weise erhalten wurden, ergab sich, daß eine volle Übereinstimmung nicht vorhanden ist. Beim gleichen Kp. sind die DD. beim Petroleum höher, bei gleicher Zus. die Kpp. niedriger; möglicherweise handelt es sich um isomere Reihen. — Die Übereinstimmung wird aber eine vollständige, wenn man den Vakuumteer mit *canadischem Petroleum* vergleicht. Unter den Hauptfraktionen, die MABERY (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 251; C. 1905. I. 1348) aus diesem Petroleum absonderte, finden sich zwei, die vollständig mit denen aus dem Vakuumteer übereinstimmen. Somit ist zum ersten Male ein chemischer Zusammenhang zwischen Steinkohle u. Petroleum auf experimentellem Wege dargetan, der allerdings allein nicht genügt, um die Grundlage irgendwelcher Hypothese über die möglichen genetischen Beziehungen zwischen Steinkohle und Petroleum zu bilden.

Vff. haben versucht, durch Dehydrierung u. Überführung in bekannte aromat. Verbb. die Struktur der KW-stoffe  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  des Vakuumteers zu bestimmen. Oxydationsmittel liefern nur aliph. SS. (s. o.). Bei der Einw. von Br in Dampfform

in der Kälte entstehen farblose Nadeln, aus A., F. konstant 202°, der nach FRIEDEL und CRAFTS (Ann. Chim. et Phys. [6] 1. 515) der F. des *Dibromdurols* (I.) ist.



Beim Überleiten der Dämpfe des KW-stoffs  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  über zu dunkler Rotglut erhitztes Eisenoxyd und Nitrieren des Destillats mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52) resultierte ein hellgelber Körper, aus Toluol + PAe., der bei 202° (unkorr.) schmilzt;

nach NEF (LIEBIGS Ann. 237. 4) liegt der F. des *Dinitrodurols* bei 205°. Danach ist der KW-stoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  mit großer Wahrscheinlichkeit als *Hexahydrodurol* (1,2,4,5-Tetramethylcyclohexan) (II.) anzusprechen und wäre als Muttersubstanz des Durols des Steinkohlenteers aufzufassen. Der KW-stoff  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$  ist vielleicht das *Hexahydrür des Pentamethylbenzols*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3342—53. 8/11. [9/10.]; C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 779—81. [3/11.\*] Genf. Organ.-chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

**Piest, Schwefelsäuregehalt in Nitrocellulosen.** Zur Best. von Schwefelsäure in Schießwolle zersetzt man 20 g der letzteren mit 70 ccm  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) unter Zusatz von 1 g  $\text{KNO}_3$  auf dem Dampfbad, verdampft zur Trockne, glüht vorsichtig, löst den Rückstand in verd. HCl, filtriert u. fällt mit  $\text{BaCl}_2$ . In allen unters. Proben chemisch beständiger Schießwolle fand sich Schwefelsäure, und zwar 0,017 bis 0,06%  $\text{SO}_3$ . — Zur Prüfung von Schießbaumwolle auf chemische Beständigkeit verwendet Vf. das gegen nitrose Gase sehr empfindliche Sulfanilsäurepapier, dargestellt durch Tränken von Filterpapier mit einem Gemisch von Sulfanilsäure und  $\alpha$ -Naphthylamin in schwach essigsaurer Lsg. mit Glycerin; man erhitzt 1 g Schießwolle in einem Reagensglas auf 60°, befestigt 2 cm darüber das Papier u. notiert die Zeit bis zur Rotfärbung. — Nitrierbaumwolle verschiedener Herkunft ergab beim Durcharbeiten oder Kochen mit  $\frac{1}{100}$ -n. NaOH keine saure Rk.; Best. der Schwefelsäure (wie bei Nitrocellulose) ergab durchweg nicht mehr als 0,01%  $\text{SO}_3$ . In der daraus dargestellten, chemisch beständig gewaschenen Schießwolle ist höchstens 0,1%  $\text{SO}_3$  enthalten, u. zwar enthält beständige Schießwolle mit höherem Aschengehalt mehr  $\text{SO}_3$  als solche mit niedrigem.

Bei den geringen Mengen von Schwefelsäure in chemisch beständiger Schießwolle ist kaum Ggw. von Celluloseschwefelsäureestern anzunehmen, sondern die Ursache ist lediglich der Gehalt des Waschwassers an Gips und anderen Sulfaten. Nicht beständige Schießwolle enthält um so mehr  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , je geringer die Anzahl der Wäschen war. Sofern sich durch den Nitrierprozeß gemischte Cellulosesalpetersäureschwefelsäureester gebildet haben, werden sie durch den nachfolgenden Waschprozeß mit h. W. in Cellulosenitrate u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gespalten; die Schwefelsäure wird erst durch die Zerkleinerung im Mahlholländer und die darauffolgenden Wäschen, durch welche die Schießwolle chemisch beständig wird, herausgewaschen, und es bleibt davon nur so viel in der Schießwolle zurück, als dem Gipsgehalt des Waschwassers entspricht. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 661—63. 31/10. [20/9.] Hanau. Pulverfabrik.) HÖHN.

**B. Kohnstein, Physiologische Betrachtungen über Haut und Rinde vom gerberischen Standpunkte.** (Vortrag auf der 85. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien am 24/9. 1913.) Zusammenfassende Besprechung der einschlägigen Verhältnisse, insbesondere der Farbstoffe der Haut und der Rinden. (Collegium 1913. 587—93. 1/11.) RÜHLE.