

Apparate.

Kersten, *Analysenbechergläser und -abdampfschalen mit Auflage für den Glasstab*. Die Bechergläser und Abdampfschalen besitzen dem Ausguß gegenüber drei kleine Einkerbungen, die dem Glasstab einen sicheren Halt gewähren. Die Gläser und Schalen werden von der Firma GUSTAV MÜLLER, Ilmenau i. Th., geliefert. (Chem.-Ztg. 37. 898. 26/7.)
JUNG.

Philip Blackman, *Retortenständer mit Aufsatz*. Der Retortenständer ist verlängerbar, besitzt einen starken, weit ausladenden Fuß. Auf dem 75 cm hohen Stab wird noch ein zweiter mittels Schrauben befestigt. Oben endigt der Aufsatzstab in einer Öffnung mit Schraube zum Anbringen des seitlichen Querstabes. Der Ständer ist durch die Firma F. E. BECKER & Co., London E. C., Hatton Wall 17-27, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 37. 906. 29/7.)
JUNG.

A. Friedmann, *Röhre zum Leeren des Kippschen Apparates*. Die Röhren AB und CD (Fig. 21) sind in einem Stück durch abcd zusammenschmolzen. Wird durch CD Luft eingblasen, so steigt die S. durch BA und fließt bei A aus dem App. heraus. (Chem.-Ztg. 37. 929. 2/8. Hygien. Inst. Univ. Königsberg i. Pr.)
JUNG.

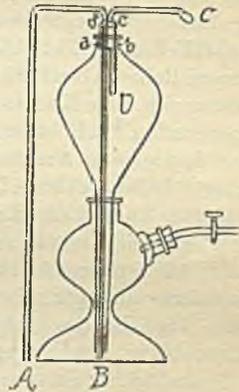


Fig. 21.

M. Kardos und W. Schiller, *Verbesserte Methode zur Extraktion pulverförmiger Materialien*. Da sich bei der Extraktion pulverförmiger Materialien im Inneren der Extraktionshülse leicht eine Region bildet, in welche das Lösungsmittel nur ungenügend eindringt, empfehlen die Vff., vor der Extraktion in die Substanz axial ein mit Löchern versehenes Rohr aus dickem Glas einzuführen, welches an seinem oberen Ende trichterförmig erweitert u. an seinem unteren Ende spitz zugeschmolzen ist. Um ein Verstopfen des Rohres zu vermeiden, wird es mit einer dichten anliegenden Hülse aus Koliertuch umgeben. Die trichterförmige Erweiterung fängt das aus dem Kühler zurücktropfende Lösungsmittel auf u. leitet es durch das Extraktionsgut hindurch. Der Einsatz wird von der Firma WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin NW. 40, Heidestr. 55-57, hergestellt. (Chem.-Ztg. 37. 920. 31/7. Organ. Lab. Kgl. Techn. Hochsch. Berlin.)
JUNG.

O. Stark, *Eine bequeme Versuchsanordnung bei Reduktion mit kolloidalem Platin oder Palladium*. Die bisher bei der Reduktion mit H in Ggw. von Pt oder Pd verwendeten Versuchsanordnungen, die sich der sogen. „LIEBIGSchen Ente“ bedienen, leiden an zwei Mißständen: entweder ist der Luftsauerstoff nicht vollständig

ausgeschlossen, oder es besteht die Gefahr, daß Hg spurenweise in die Lsgg. gelangt und den Überträger vergiftet. Vf. beschreibt an Hand einer Skizze eine einfache Versuchsanordnung, durch welche die genannten Mißstände vermieden werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2335—36. 26/7. [28/6.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

S. H. Ross und N. Hendrickson, *Ein einfacher und wirksamer bakteriologischer Brutapparat für 20°*. Vf. beschreiben einen Brutapparat für bakteriologische Zwecke, der für Temp. von 20° eingerichtet ist. Die Einrichtung ist aus den Abbildungen des Originals zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 914—15. Juli. [5/5.] Omaha. Neb. U. S. Dept. Agriculture. Food and Drug Inspection Lab.)

STEINHORST.

A. Scheller, *Destillation von Erdöldestillaten unter normalem Druck*. Der Vf. beschreibt eine *Apparatur* mit dem BUNTESCHEN Druckregulator, die ein sehr bequemes Arbeiten unter konstantem Druck ermöglicht. Der Druckregulator besteht aus einer zu einem Drittel mit W. gefüllten Flasche von etwa 5 l Inhalt, die mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen ist. Durch die beiden äußeren Bohrungen führen knieförmig gebogene Glasrohre, von denen das eine mit Schlauch und Quetschhahn versehen ist, und das andere mit der Destillationsvorlage verbunden wird. Durch die mittlere Bohrung führt ein weites Glasrohr, welches am oberen Ende zwei seitliche Ansatzrohre hat. Die beiden Glasrohre sind durch ein eng anschließendes, abdichtendes Schlauchstück verbunden, welches aber gestattet, das innere Rohr zu verschieben. Das untere Ansatzrohr ist mit der Wasserleitung, das obere mit dem Kühler verbunden. Nachdem Druckregulator u. Destillationsapp. verbunden sind, bläst man durch das Knierohr Luft in die Flasche, bis das W. aus dem oberen Ansatzrohr herausfließt, schließt den Quetschhahn und öffnet den Wasserleitungshahn. Dadurch, daß fortwährend W. aus dem unteren nach dem oberen Ansatzrohr fließt, bleibt die Wassersäule konstant. Nun wird das Glasrohr so weit herausgezogen, bis eine Wassersäule erreicht ist, die den herrschenden Atmosphärendruck auf 760 mm ergänzt. Man kann die Differenz zwischen Atmosphären- und normalem Druck in mm Quecksilber sehr genau am Manometer ablesen. Eine Tabelle gibt die Resultate von Destillationen verschiedener Benzine an, die mittels dieser Apparatur ausgeführt worden sind. (Chem.-Ztg. 37. 917. 31/7. Zentrallab. d. Steaua Română.) JUNG.

Amedeo Ceccherelli, *Apparat zur Tiefenentnahme von Wasser zum Zwecke der bakteriologischen Untersuchung*. Der an 2 Abbildungen näher erläuterte App. enthält als Hauptbestandteil einen in eine Capillare ausgezogenen Glaszylinder. Wird der App. nach dem Füllen hochgezogen, so wird durch eine geeignete Vorrichtung die Capillare abgebrochen, und der Zylinder gleichzeitig verschlossen. (Boll. Chim. Farm. 52. 539—40. 31/7.) GRIMME.

H. Friedrich, *Eine neue Apparatur auf dem Gebiete der Salzsäurekondensation*. Bei der in vertikaler Richtung aufgestellten *Apparatur* wird die Absorptionsfl. zur Kondensation und Absorption besser herangezogen als bisher. (Chem.-Ztg. 37. 815. 8/7. Biebrich a. Rh.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Dan Radulescu, *Die Hypothese einer Kernhomologie im periodischen System*. Die vom Vf. aufgestellte Theorie der *Konstitution der Atome u. Interpretierung des*

periodischen Systems (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 21. 59; C. 1912. II. 1418) wird weiter ausgestaltet. — In jedem Element mit größerem At.-Gew. läßt sich eine charakteristische Funktion u. ein „Homologiekern“ unterscheiden. Eigenschaften u. M. der Charakteristiken stehen in enger Beziehung zu denen der „typischen“ Elemente H, He, O, C, N etc. Die Größe der die Charakteristiken bildenden „Protoelemente“ entspricht folgenden Formeln (vgl. auch l. c.): $a = H = 1,008$; $t = \frac{He}{2} = 2,05$;

$b = \frac{\text{Pseudocor.}}{2} = 3$ (als „Pseudocoronium“ bezeichnet Vf. das in der Chromosphäre enthaltene Element mit der grünen Linie $\lambda = 5317$ A.-E., At.-Gew. 6,0); $c = \frac{C}{3} = 4,0$; $n = \frac{N}{2} = 7,007$; $o = \frac{O}{2} = 8,0$; $h = \frac{F-O}{2} = 5,46$. — Die

Homologie der Elemente kommt durch Aufbau der Kerne (analog Benzol \rightarrow Naphthalin \rightarrow Anthracen etc.) mittels der Inkremente R, R' und R'' zustande; letztere sind Komplexe aus He u. H: $X = He + 2a = 6,006$; $R = Ne + 2a = 22,0$; $R' = Ne + 2\frac{1}{4}a = 22,27$; $R'' = Ne + 1\frac{1}{4}a = 21,27$. Der Aufbau der einzelnen Elemente und des periodischen Systems wird schließlich in Tabellen veranschaulicht. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Bucureşti 21. 500—13. Nov.-Dez. [6/10.*] 1912.)

HÖHN.

K. George Falk und J. M. Nelson, *Die Auffassung der Valenz als Elektronenwirkung*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1041; C. 1912. II. 1804. Siehe auch NOYES, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 663; C. 1912. II. 803.) Die umfangreichen Spekulationen lassen sich im kurzen Referat nicht wiedergeben. Der Begriff der Valenz als einer gerichteten Kraft, die durch die Übertragung eines Korpuskels von einem Atom zum anderen hervorgebracht wird (Hypothese von J. J. THOMSON), wird als Grundhypothese benutzt, nachdem einige nötige Einschränkungen besprochen worden sind. Bei den Kohlenstoffabkömmlingen einfacher Bindung werden besonders Stoffe vom Typus des Triphenylmethyls und die gesättigten zweibasischen SS. besprochen. Bei Kohlenstoffverb. mit doppelten und dreifachen Bindungen erörtern die Vf. die Methode zur Best. der Richtungen in den mehrfachen Bindungen. Für die einfachen organischen SS. läßt sich eine Einteilung geben, die auf den Bindungsrichtungen des α -Kohlenstoffatoms beruht. Auch eine Ansicht über den Bau des Benzolkerns wird ausgesprochen. In ähnlicher Weise werden die Stickstoffverb. besprochen.

Die Isomerie, welche mit der Doppelbindung zusammenhängt, mit Einschluß von Verb. des Malein- und Fumartypus, von isomeren Ketonen, Oximen, Diazoverbb. usw. wird in allen Fällen auf die Verschiedenheit der Bindungsrichtungen im Doppelband zurückgeführt. Auch die Formeln der tautomerer Stoffe werden vom Standpunkte der Bindungsrichtungen besprochen. Auch die verschiedenen Erscheinungen der Partialvalenz lassen sich auf die elektrische Anziehung zurückführen, die durch die Übertragung der Valenzelektronen zustande gekommen ist. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 97—128. 7/7. New York. HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.)

POSNER.

Albert C. Crehore, *Über die Bildung der Moleküle der Elemente und ihrer Verbindungen aus Atomen, die nach der Korpuskularringtheorie zusammengesetzt sind*. Nach J. J. THOMSON bestehen die Atome aus Massen positiver Elektrisierung, innerhalb welcher sich negative Elektronen bewegen. Die Lage der Elektronen entspricht einem dynamischen Gleichgewicht, das bestimmt ist durch die Einw. der Elektronen aufeinander u. auf die positive Elektrizität des Atoms. Vf. untersucht die Bedingungen, unter denen zwei oder mehrere derart konstituierte Atome

stabile Gleichgewichtslagen einnehmen, so daß die B. von *Molekülen* der Elemente und ihrer Verbb. resultieren kann. Diese Unters., die sich auszugswieser Wiedergabe entzieht, gründet sich auf die Betrachtung der mechanischen Kräfte zwischen sich bewegenden elektrischen Ladungen, wie sie sich aus der elektromagnetischen Theorie von MAXWELL ergibt. (Philos. Magazine [6] 26. 25—84. Juli.) BUGGE.

R. T. Beatty, *Über die Energie, die zur Ionisierung eines Atoms erforderlich ist.* Die für die *Ionisierung* eines Atoms erforderliche Energie, d. h. diejenige Energie, die nötig ist, um ein Elektron aus dem das Atom repräsentierenden System zu entfernen, kann berechnet werden, wenn man gewisse Annahmen über die Elektronenringe im Atom macht und außerdem die Zahl der Elektronen und den Radius des Atoms kennt. Vf. führt diese Berechnung für *Helium*, *Neon*, *Argon*, *Krypton* und *Xenon* durch und kommt zu Werten, die mit den experimentellen Ergebnissen einer Arbeit von FRANCK u. HERTZ über das Ionisationspotential in verschiedenen Gasen übereinstimmen (vgl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 1913. 34). (Philos. Magazine [6] 26. 183—86. Juli. Cambridge. Cavendish Lab.) BUGGE.

Raphael Ed. Liesegang, *Über schalig-disperse Systeme.* (Forts. von Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 12. 74; C. 1913. I. 1853.) IV. *Rhythmogenie durch Keimisolierung.* Rhythmische Ausscheidungen können auftreten, wenn die anfangs ausgeschiedenen Krystallkeime von der übersättigten Lsg. wegen zu geringer Diffusionsgeschwindigkeit (z. B. Silberchromatnd. in Gelatinegallerte) oder infolge Verdunsten des Lösungsmittels (Krystallränder an Gefäßwänden) oder Umhüllung durch eine sekundäre Ausscheidung nicht erreicht werden können. Die zuletzt genannte Möglichkeit läßt sich zur Erklärung der Entstehung natürlicher Gebilde mit schaliger Dispersität heranziehen.

V.—IX. Vf. diskutiert die Anwendung der Theorie der Rhythmogenie durch Keimisolierung auf *Harnsteine*, *Gallensteine*, *Oolithe*, *geschichtete Krystalle*, sowie die „*Jahresringe*“ der *Salzlagerstätten*. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 12. 269—73. Mai. [25/3.] Frankfurt.) GROSCHUFF.

Eugene Cook Bingham, *Eine Kritik einiger neueren Untersuchungen der Viscosität.* Das Außerachtlassen des Energieverlustes (BINGHAM, WHITE, Ztschr. f. physik. Ch. 80. 670; C. 1912. II. 1960) bedeutet zweifellos einen Fehler in den Unterss. APFLEBYs (Journ. Chem. Soc. London 97. 2000; 1910. II. 1799), der aber unter den Versuchsbedingungen nicht sehr groß sein dürfte. Die Resultate der Unterss. von BAKER (Journ. Chem. Soc. London 101. 1409; C. 1912. II. 1527) bestätigen die Annahme, daß die Fluiditäten von Gemischen additiv, die Viscositäten somit hyperbolisch sind. (Journ. Chem. Soc. London 103. 959—65. Juni. Richmond. Va. U. S. A. Richmond College.) FRANZ.

Wolfgang Ostwald, *Über die Bedeutung der Viscosität für das Studium des kolloiden Zustandes.* (Vortrag vor der FARADAY-Society 12/3. 1913.) Vf. legt die Bedeutung des experimentellen und theoretischen Studiums der Viscosität für die Kenntnis des kolloiden Zustandes dar. Er behandelt die qualitative u. quantitative Variabilität der Viscosität kolloider Stoffe, ihre Verwendung als methodisches Prinzip zur Erforschung des kolloiden Zustandes, die Übergänge zwischen groben Suspensionen, kolloiden u. molekulardispersen Systemen u. weist auf die Bedeutung der Viscositätsmessungen in der angewandten Kolloidchemie (Blut und andere Körpersäfte, Kautschuk, künstliche Seide, Celluloid, Leim, Stärke, Klebstoffe, Öle, Schmiermittel) hin. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 12. 213—22. Mai. Leipzig.) GROSCHUFF.

Emil Hatschek, *Die allgemeine Theorie der Viscosität zweiphasiger Systeme.* (Vortrag vor der FARADAY-Society 12/3. 1913.) Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. früherer Arbeiten (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 7. 81. 301; 8. 34; 10. 80; 11. 280. 284; C. 1910. II. 1268; 1911. I. 612. 946; 1912. I. 1350; 1913. I. 984. 985), beschreibt eine Modifikation des App. von COUETTE (Ann. Chim. et Phys. [6] 9. 685) zur Messung der inneren Reibung des W. bei sehr niedriger Geschwindigkeit und die Anwendung desselben zur *Bestimmung der inneren Reibung von Emulsionen bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 12. 238—46. Mai. [17/4.] London.) GROSCHUFF.

Victor Henri, *Die Bestimmung der Größe der kolloiden Teilchen. Ein Beitrag zu einer allgemeinen Diskussion über Kolloide und Viscosität.* (Vortrag vor der FARADAY-Society 12/3. 1913.) Vf. diskutiert die direkte Messung der Teilchengröße im Ultramikroskop, die Best. aus der D. der Dispersion in verschiedenen Höhen, die Messung der BROWNSchen Bewegung, die Best. der Teilchengröße aus der Absetzgeschwindigkeit, durch Diffusion, durch Lichtadsorption, aus der Intensität von seitlich zerstreutem Licht. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 12. 246—50. Mai. Paris.) GROSCHUFF.

J. A. Harker und G. W. C. Kaye, *Über das elektrische Emissionsvermögen und die Desintegration heißer Metalle.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 86. 379; C. 1912. I. 1952.) Vff. untersuchten die Verflüchtigung u. das elektrische Emissionsvermögen verschiedener Metalle (berücksichtigt wurden Platin, Iridium, Eisen, Tantal, Nickel, Kupfer; ferner Messing u. Kohlenstoff), die durch Wechselstrom meist in einer Stickstoffatmosphäre bei vermindertem Druck erhitzt wurden. Die Emission positiver Elektrizität wurde bei Temp. von ca. 1000 bis 1400° beobachtet (ein Potential wurde nicht angewendet). Bei Metallen, die innerhalb dieses Temp.-Bereiches schmelzen, wurde eine plötzliche und deutliche Zunahme des positiven Stromes beim F. konstatiert; wahrscheinlich beruht sie auf dem Freiwerden okkludierter Gase. Die Ggw. von Sauerstoff scheint den Betrag des positiven Stromes zu erhöhen. Bei höheren Temp. überwiegt die Emission negativer Elektrizität, die mit steigender Temp. rapide zunimmt. Mit Iridium wurde beim F. ein negativer Strom von 80 Milliampère erhalten; beim Tantal betrug er 220 Mikroampère (bei 1670°), beim Eisen 90 Mikroampère (beim F.). Mit Kohlenstoff wurde in Luft bei gewöhnlichem Druck ein Ionisationsstrom von $3\frac{1}{2}$ Ampère erhalten. Der negative Strom, den man bei mäßigen Drucken beobachtet, scheint beträchtlich zuzunehmen, wenn die Bedingungen derart sind, daß ein möglichst starkes Spritzen des Metalles eintritt. Wahrscheinlich sind die negativen Ströme eine Folge chemischer Rkk. zwischen dem Metall und dem umgebenden Gas. Bei den Verss. mit Kohlenstoff wurde festgestellt, daß er bei ca. 2500° plastisch wird. Bei dieser Temperatur findet auch schon Sublimation statt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 88. 522—38. 1/7. [19/6.*] National Phys. Lab.) BUGGE.

A. O. Rankine, *Über eine Methode zur Bestimmung der inneren Reibung der Dämpfe flüchtiger Flüssigkeiten, mit einer Anwendung auf Brom.* Um die innere Reibung von Gasen, die sehr aggressiv sind, messen zu können, wird ein Glasapp. benutzt, der auf folgendem Prinzip beruht. Zwei mit der betreffenden Fl. gefüllte Glaskugeln sind durch eine Capillare verbunden und besitzen die Temp. T_1 und T_2 . Ist die Capillare genügend lang und eng, so herrscht in jeder Kugel der der Temp. entsprechende Druck, wodurch der Dampf dann durch die Capillare getrieben wird. Die nach einer Zeit t übertriebene Menge m kann aus der Volumänderung der Fl. in den Kugeln bestimmt werden. Der innere Reibungskoeffizient

η berechnet sich nach einer von O. E. MEYER gegebenen Transpirationsformel zu $\eta = \frac{\pi R^4}{16l} \frac{(p_1^2 - p_2^2)t}{p_0 \cdot m} \cdot \varphi_0 \frac{T_0}{T_1}$, wo T_0 und T_1 die Temp. der Glaskugeln und der Capillare, p_1 und p_2 die entsprechenden Tensionen der Fl., m die in der Zeit t durch die Capillare hindurchgegangene Gasmenge von der D. φ_0 ist. *Versuche am Brom* führten zu folgenden Ergebnissen:

T	$\eta \cdot 10^4$	T	$\eta \cdot 10^4$
285,9	1,511	412,8	2,079
338,8	1,705	452,8	2,273
372,8	1,885	493,4	2,480

(Proc. Royal Soc. London Serie A. 88. 575—88. 18/7. [22/4.—19/6.*] Physikal. Abteilung des University College. London.) MEYER.

Thadée Peczalski, *Neue Formen der charakteristischen Gleichung der Gase*. Nachdem früher (S. 563) das *Kompressibilitätsgesetz der Gase* bei konstanter Temp. als Exponentialfunktion entwickelt worden war, soll es jetzt für *variable Temp.* abgeleitet werden. In ähnlicher Weise wie früher ergibt sich die Gleichung:

$$p \cdot v = A \cdot e^{\int_{t_0}^t a_0 dt + b \cdot p + \frac{c}{2} p^2 + \dots},$$

die mit erlaubter Vernachlässigung übergeht in $p \cdot v = A \cdot e^{a_0 t + b \cdot p}$, wo a_0 der Ausdehnungskoeffizient 0,00366 ist, und b sich aus der schon früher erwähnten

Beziehung: $\frac{\alpha}{\beta} = 1 - b \cdot p - c \cdot p^2 - \dots$ ergibt. Durch diese letztere Gleichung

für $p \cdot v$ wird das von WITKOWSKI untersuchte Verhalten des Wasserstoffs zwischen 0 und 50 Atm. und -100° und $+100^\circ$ gut wiedergegeben. Nimmt man nicht p und t als Variable, sondern v und t , so ergibt sich mit Hilfe der Beziehung

$\frac{\beta}{\alpha} = 1 - \frac{b_1}{v} + \frac{c_1}{v^2} - \dots$ die Gleichung:

$$p \cdot v = A \cdot c \int_{a_0}^t dt + \frac{b_1}{v} + \frac{c_1}{v^2} + \dots,$$

die sich mit Hilfe der Bedingung $\frac{dp}{p} = \beta \cdot dt - \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{dv}{v}$ integrieren läßt und dann unter gewissen Vernachlässigungen zu einer Formel führt, die mit derjenigen

von DIETERICI: $p(v-b) = R \cdot T \cdot e^{-\frac{c}{R T v}}$ eine gewisse Ähnlichkeit hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 113—15. [15/7.*]) MEYER.

Marcel Boll, *Einfluß der Wellenlänge auf die Geschwindigkeit einer photochemischen Reaktion*. Es war früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 691—94; C. 1913. I. 1654) gezeigt worden, daß die Masse m der *Tetrachlorplatinwasserstoffsäure*, die in sehr verd., wss. Lsg. durch auffallendes Licht in der kurzen Zeit t zers. wird, gleich $m = k \frac{s \cdot t}{\kappa} \cdot c \cdot W_0 (1 - e^{-\kappa \cdot l \cdot c})$ ist, wo l die Dicke der durchstrahlten Schicht, c ihre Konzentration und s ihre Oberfläche, κ der Absorptionskoeffizient, W_0 die Energie der Strahlung und k eine Konstante ist, die einer Funktion der Wellenlänge, $k = f(\nu)$, ist. Es soll diese Funktion bestimmt werden, wozu wiederum die elektrometrische Leitfähigkeitsmethode und die früher beschriebene optische Anordnung dienen. Die experimentelle Prüfung ergab, daß die

„photochemische Suszeptibilität“ k mit der Frequenz ν rapide ansteigt, und zwar ist $k = \varphi \cdot e^{-\alpha \nu}$, wo φ und α Konstanten sind. Für die Tetrachlorplatinwasserstoffsäure ergab sich $\varphi = 3 \cdot 10^{-23}$ und $\alpha = 11$. Es wird demnach:

$$m = \varphi \cdot e^{-\alpha \cdot \nu} \frac{s \cdot t \cdot c}{x} W_0 (1 - e^{-x \cdot l \cdot c}).$$
 Die Konstante φ hängt von der Temp. und der Art der Rk. ab und kann als die *photochemische Labilität* der untersuchten Substanz betrachtet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 115—18. [15/7.*])

MEYER.

A. E. Oxley, *Der Halleffekt in flüssigen Elektrolyten*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 17. 65; C. 1913. I. 1322.) Die Frage nach der Existenz des *Halleffekts* in fl. *Elektrolyten* ist bisher noch eine offene gewesen. Vf. berichtet über Verss. mit Lsgg. von *Kupfersulfat*, *Silbernitrat* und *Cadmiumsulfat*, deren Ergebnisse die obige Frage in bejahendem Sinne beantworten. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 88. 588—604. 18/7. [19/6.*] Cambridge. Trinity Coll.)

BUGGE.

H. G. Moseley und C. G. Darwin, *Die Reflexion der X-Strahlen*. Die von verschiedenen Krystallen (Steinsalz, Selenit $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ und Kaliumferrocyanid) „reflektierten“ *X-Strahlen* haben die allgemeinen Eigenschaften der gewöhnlichen primären X-Strahlen, wie durch Ionisations- und Absorptionsverss. festgestellt wurde. Es zeigte sich aber, daß die der primären und der reflektierten Strahlung gemeinsamen Konstituenten in beiden in verschiedenem Betrage vorhanden sind. Die Strahlung aus einer X-Strahlenröhre mit Platinstrahler enthält zwei verschiedene Arten von X-Strahlen: A, eine Strahlung von unbestimmter Wellenlänge, analog dem weißen Licht, und B, fünf Typen einer monochromatischen Strahlung, die wahrscheinlich charakteristisch für Platin ist. Die Strahlung A wird bei allen Einfallswinkeln reflektiert. Jede der Strahlungen B wird nur bei gewissen Winkeln reflektiert, die für die drei oben erwähnten Krystalle gemessen wurden. Diese Eigentümlichkeit steht im Einklang mit der einfachen Theorie, die sich aus der Interferenzlehre ergibt. Die Wellenlängen B wurden zu 1,642, 1,397, 1,375, 1,194, $1,157 \times K^{1/2} \times 10^{-8}$ cm berechnet, wobei K gleich 1 oder gleich $1/2$ oder gleich $1/3$ ist. (Philos. Magazine [6] 26. 210—32. Juli.)

BUGGE.

H. Thirkill, *Über die Wiedervereinigung der Ionen, die von Röntgenstrahlen in Gasen und Dämpfen erzeugt werden*. Vf. ermittelte nach der LANGEVINSchen Methode für verschiedene Drucke den Wiedervereinigungskoeffizienten der Ionen, die von X-Strahlen in Luft, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Schwefeldioxyd und Stickoxyd erzeugt werden. Der Koeffizient ε erwies sich als nahezu proportional dem Quadrate des Druckes. Bei höheren Drucken wächst er langsamer, entsprechend der LANGEVINSchen Interpretierung von ε , die für den Fall, daß jeder Zusammenstoß zweier Ionen zur Wiedervereinigung führt, für ε den Wert 1 fordert. Dieser Grenzfall scheint schon bei relativ geringen Drucken einzutreten: in Luft bei einem Druck von 4—5 Atmosphären, in SO_2 bei einem noch geringeren Druck.

Die Wiedervereinigung gehorcht dem einfachen Gesetz $\frac{dn}{dt} = -\alpha n^2$ oder all-

gemeiner $\frac{dn}{dt} = -\alpha n_1 n_2 = -\frac{dn_2}{dt}$; hierin bedeuten n_1 und n_2 die Anzahl

der positiven, bzw. negativen Ionen pro Volumeinheit, und α ist der Wiedervereinigungskoeffizient der Ionen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 88. 477—94. 1/7. [13/3.*] Cambridge.)

BUGGE.

H. G. J. Moseley, *Die Erzielung hoher Potentiale durch Verwendung von Radium*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie A. 87. 230; C. 1912. II. 1613.) Vf. zeigt,

daß eine radioaktive Substanz (verwendet wurden ca. 20 Millicurie gereinigte *Radiumemanation*) durch bloße Emission von β -Strahlen imstande ist, sich selbst im Vakuum auf ein positives Potential von ca. 150000 Volt aufzuladen. Die Erzielung noch höherer Potentiale scheiterte an der ungenügenden Isolation, die das Vakuum gewährte. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 88. 471—76. 1/7. [1/5.*] Manchester. Univ.)
BUGGE.

E. Marsden und T. S. Taylor, *Die Abnahme der Geschwindigkeit der α -Teilchen beim Durchgang durch Materie.* (Vgl. MARSDEN, RICHARDSON, Philos. Magazine [6] 25. 184; C. 1913. I. 878.) Vf. ermittelten die Geschwindigkeitskurven der α -Strahlen von Radium C in Gold, Kupfer, Aluminium, Quarz und Luft. Sowohl bei den Verss. mit Metallfolien, als auch bei denen mit Luft konnte in keinem Fall mit Sicherheit eine Geschwindigkeit unter 0,415 von der Anfangsgeschwindigkeit beobachtet werden. Dieses Resultat gibt Veranlassung, eine Hypothese zur Erklärung des Grenzwertes der Geschwindigkeit aufzustellen; Genaueres hierüber im Original. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 88. 443—54. 1/7. [1/5.*] Manchester. Univ.)
BUGGE.

A. Norman Shaw, *Interferenzerscheinungen mit γ -Strahlen.* Vf. versuchte die von FRIEDRICH, KNIPPING und LAUE mit X-Strahlen beobachteten Interferenzerscheinungen (vgl. Ztschr. f. Kristallogr. 52. 58; C. 1913. I. 1387) mit γ -Strahlen zu erhalten. Experimente mit ähnlicher Versuchsanordnung wie die von BRAGG (Reflexion durch Glimmer, vgl. S. 214) ergaben, daß mit γ -Strahlen des Radiums in denjenigen Richtungen schwache Effekte erhalten werden, in denen harte X-Strahlen die intensivsten Reflexionen geben, während in der Richtung, in der weiche X-Strahlen stärkste Reflexion zeigen, überhaupt kein merklicher Effekt zu beobachten ist. Hieraus läßt sich schließen, daß die Wellenlänge der weichen γ -Strahlen des Radiums kleiner ist als die der harten X-Strahlen, und zwar um einen Betrag, der nicht erheblich verschieden ist von der Differenz zwischen den Wellenlängen der weichsten und härtesten X-Strahlen, die mit einer gewöhnlichen X-Strahlenröhre erzeugt werden können. (Philos. Magazine [6] 26. 190—94. Juli. [17/5.] Cavendish Lab.)
BUGGE.

B. W. Wood, *Über die Verwendung des Interferometers bei der Untersuchung von Bandenspektren.* Vf. hat früher (vgl. Physikal. Ztschr. 8. 607) auf eigenartige geometrische Anordnungen der FABRY und PEROTSchen Interferenzstreifen auf Photographien des Titanspektrums hingewiesen. Die Symmetrie dieser Anordnungen deutet darauf hin, daß die Linien des Spektrums nach einem bestimmten mathematischen Gesetz verteilt sind. In der vorliegenden Arbeit wird die Frage erörtert, auf welche Weise diese symmetrischen Streifensysteme zustande kommen, und wie weit sie zur Unters. von Regelmäßigkeiten in Bandenspektren herangezogen werden können. (Philos. Magazine [6] 26. 176—79. Juli. JOHN HOPKINS Univ.)
BUGGE.

Nic. Teclu, *Zur Kennzeichnung der Flamme.* Die Erörterungen der vorliegenden Abhandlung führen zu der Folgerung, daß die von verschiedenen Autoren gemachte Annahme sowohl flammenloser Verbrennungen von Gasen, als auch außergewöhnlich wirkender Kräfte bei der Verbrennung des Leuchtgases mit Luft nicht begründet zu sein scheint. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 189—92. 7/7. [6/5.] Wien.)
POSNER.

E. H. Griffiths und Ezer Griffiths, *Die Wärmekapazität der Metalle bei verschiedenen Temperaturen.* Es wurden die spezifischen Wärmen nach einer nicht

näher beschriebenen Methode bestimmt, bei der den Metallen, von denen Mengen von 1—4 kg angewendet wurden, die Energie auf elektrischem Wege zugeführt u. eine Temp.-Erhöhung von höchstens $1,4^\circ$ bewirkt wurde. Die Ergebnisse lassen sich durch folgende Formeln wiedergeben, in den S_i die spezifische Wärme bei t° bedeutet, und t zwischen 0 und $97,5^\circ$, beim Zn $123,4^\circ$ liegt.

	S_i	D
Kupfer	$0,09088 (1 + 0,0005341 \cdot t - 0,00000048 \cdot t^2)$	8,922
Aluminium	$0,20957 (1 + 0,0009161 \cdot t - 0,0000017 \cdot t^2)$	2,704
Eisen	$0,1045 (1 + 0,001520 \cdot t - 0,00000617 \cdot t^2)$	7,858
Zink	$0,09176 (1 + 0,0005605 \cdot t - 0,00000178 \cdot t^2)$	7,141
Silber	$0,05560 (1 + 0,0003396 \cdot t - 0,000000141 \cdot t^2)$	10,456
Cadmium	$0,05475 (1 + 0,000520 \cdot t - 0,000000725 \cdot t^2)$	8,652
Zinn	$0,05363 (1 + 0,0006704 \cdot t - 0,000000458 \cdot t^2)$	7,292
Blei	$0,03020 (1 + 0,000400 \cdot t - 0,00000036 \cdot t^2)$	11,341

Sehr angenähert lassen sich die *spezifischen Wärmen dieser Metalle* durch die Formel $S = 4,804 \cdot a^{-0,95}$ wiedergeben, wo a das Atomgewicht ist. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 88. 549—60. 18/7. [1/4—1/5.*]) MEYER.

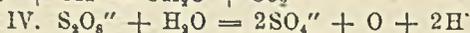
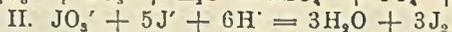
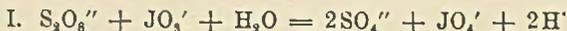
Blanchetière, *Oxydation mit Lichterscheinung*. (Vgl. VILLE und DERRIEN, S. 651.) Das Maximum der Lichterscheinung beim Lophin und den anderen oxydierbaren Körpern wird durch das System H_2O_2 -NaOCl erzielt. Die Intensität der Lichterscheinung nimmt mit der Temp. bis zu 60° zu. Beim Lophin verfährt man am besten so, daß man eine alkoh. Lophinlsg. bei etwa 60° durch viel W. fällt u. zu der Suspension nahezu gleiche Vol. von H_2O_2 und Javellewasser hinzugibt, wodurch eine schöne, grünlichgelbe Lichterscheinung hervorgerufen wird. Das *Amarin*, das Reduktionsprod. des Lophins, liefert unter denselben Bedingungen eine bläulichgelbe Lichterscheinung. Das dem *Amarin* isomere *Hydrobenzamid* verhält sich wie das Lophin. Auch *Liebigs Fleischextrakt*, *Harn* und *Teeaufguß* zeigen eine mehr oder weniger starke Lichterscheinung nach Art des Lophins. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 118—21. [15/7.*]) DÜSTERBEHN.

Anorganische Chemie.

Erich Müller und Walther Jacob, *Die Einwirkung von Persulfat auf Jodat und die Bestimmung von Perjodat neben Persulfat*. Früher wurde beobachtet (vgl. E. MÜLLER, Ztschr. f. Elektrochem. 10. 66; C. 1904. I. 707), daß Persulfat auf Jodat unter B. von Perjodat nach I. einwirkt. Diese Rk. wurde mit Hilfe des unten angegebenen Verf., Perjodat neben Jodat und Persulfat zu bestimmen, eingehender verfolgt. Für die Rk. sind günstig die Ggw. freien Ätzalkalis u. erhöhte Temp. Bei Anwendung der der obigen Gleichung entsprechenden Mengen Persulfat und Jodat läßt sich auch bei längerem Erhitzen letzteres in ätzalkal. Lsg. nicht entfernt vollständig in Perjodat überführen. Dies beruht nicht darauf, daß die Rk. umkehrbar ist u. zu einem Gleichgewicht führt, sondern auf einer beim Erwärmen erfolgenden Zerstörung von S_2O_8'' u. JO_4' . Erhitzt man die Natriumsalze der Jod- u. Überschwefelsäure bei Ggw. von Natronlauge, so fällt basisches Natriumperjodat aus. Benutzt man die Kaliumsalze u. Kalilauge, so bleibt das gebildete Perjodat in Lsg. und kann zum großen Teil durch vorsichtige Neutralisation mit Schwefelsäure als KJO_4 gefällt werden. Für die präparative Darst. von Perjodaten eignet sich obige Rk. jedenfalls nicht.

Für die *Best. des Perjodats in einer ätzalkal. jodidhaltigen Lsg. neben Jodat* ist

folgender Weg einzuschlagen: Man setzt zur Lsg. etwa doppelt so viel NaHCO_3 , wie zur Umwandlung des NaOH in Na_2CO_3 nötig ist, gibt dazu eine abgemessene Menge $\frac{1}{10}$ -n. As_2O_3 -Lsg. u. so viel Jodkalium, daß in 100 ccm etwa 4 g enthalten sind, erhitzt 3—5 Min. auf 50° , kühlt unter der Wasserleitung u. titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. zurück.



Nach diesen vorbereitenden Verff. wurde die *Best. von Perjodat neben Persulfat und Jodat* in folgender Weise in Angriff genommen: Verwendet wurden eine Lsg. von Kaliumperjodat, welche aus bicarbonathaltiger Jodidlsg. so viel Jod ausschied, wie 5,43 ccm $\frac{1}{10}$ -n. As_2O_3 entsprach; ferner eine Lsg. von Kaliumpersulfat mit einem Gehalt an aktivem Sauerstoff pro 25 ccm entsprechend 6,94 ccm $\frac{1}{10}$ -n. As_2O_3 . 25 ccm der Perjodatlsg. wurden mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ - $\frac{4}{10}$ -n. NaOH , 4 g KJ und 25 ccm der Persulfatlsg. vermischt, 24 Stdn. bei Zimmertemp. sich selbst überlassen, danach mit 7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. As_2O_3 -Lsg. und 12 g NaHCO_3 versetzt, 5 Min. auf 50° erhitzt und nach dem Abkühlen mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. titriert. Die Resultate für das Perjodat fallen hier, besonders bei Anwendung von $\frac{4}{10}$ -n. NaOH , zu niedrig aus, so daß das Perjodat neben Persulfat nach diesem Verff. nur ganz roh ermittelt werden kann.

Bei Abwesenheit von Jodat gelingt die *Best. von Perjodat neben Persulfat* auf folgende Weise: Man macht eine Probe $\frac{1}{10}$ -n. ätzalkal., setzt KJ zu, erhitzt 2 Min. zum Sieden, kühlt, säuert mit verd. H_2SO_4 an u. titriert das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Thioisulfat; man erhält so den Gesamtsauerstoff von Perjodat + Persulfat. Eine zweite Probe macht man ätzalkal., gibt granuliertes Zink hinzu und erhitzt mit aufgesetztem Glasrohr 1 Stde. zum Sieden. Dabei wird Perjodat zu Jodid, Persulfat zu Sulfat reduziert. Nach dem Abgießen vom Zink u. Abkühlen säuert man mit verd. H_2SO_4 an (wobei nach beendigter Reduktion keine Jodausscheidung stattfinden darf), versetzt mit einer Lsg. von Jodat im Überschuß, gibt zu dem nach II. ausgeschiedenen Jod NaHCO_3 im Überschuß u. titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. As_2O_3 ; $\frac{4}{6}$ — $\frac{3}{6}$ davon entspricht dem Perjodatsauerstoff, welcher nach III. abgegeben werden kann. Zieht man diesen von dem in der ersten Probe erhaltenen Gesamtperjodat- + Persulfatsauerstoff ab, so ergibt sich der Persulfatsauerstoff, welcher nach IV. geliefert wird. — Die Abstumpfung der durch H_2SO_4 angesäuerten Jodidlsg. mit NaHCO_3 -Lsg. ist zur Vermeidung des Mitreißen von Jod durch die Kohlensäure in einem Fraktionierkolben vorzunehmen, dessen langes Ansatzrohr in ein mit KJ-Lsg. gefülltes Reagensglas taucht. Nach beendeter Neutralisation vereinigt man diese Lsg. mit dem Kolbeninhalt und titriert. — In analoger Weise geschieht die *Best. von Jodat und Persulfat* nebeneinander bei Abwesenheit von Perjodat. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 308—14. 29/7. [31/5.] Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem. Dresden.)

BLOCH.

Wm. L. Dudley und Paul C. Bowers, *Das Atomgewicht des Tellurs und eine Kritik der basischen Nitratbestimmungsmethode*. (Vgl. DUDLEY, JONES, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 995; C. 1912. II. 1805.) Nachdem eine große Anzahl von Verss. die Ungenauigkeit der basischen Nitratmethode zur Best. des Atomgewichts des Tellurs ergeben hatte, sind Vff. zur Tetrabromidmethode übergegangen. Jede der basischen Nitratfraktionen des Tellurs werden zweimal mit HCl zur Trockne eingedampft, dann in HCl gelöst u. bis zum Beginn der Ausfällung von Tellurdioxyd mit NH_3 -freiem H_2O versetzt, in die h. Lsg. wird SO_2 geleitet. Der Nd. wird auf gehärtetem Filterpapier gesammelt, zunächst mit HCl (1 : 1), dann mit warmer HCl

(1 : 4) gewaschen und zum Schluß mit NH_3 -freiem H_2O , bis kein Chlor mehr nachweisbar ist. Ist der Nd. frei von Cl, wird mit A. und zum Schluß mit Ä. gewaschen, getrocknet wird über H_2SO_4 im Exsiccator. Das erhaltene Tellur wird geschmolzen, und eine gewogene Menge des pulverisierten Metalls in einem Kolben aus Jenenser Glas bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (bei 50°). Die Luft wird durch trocknen Stickstoff ersetzt und gereinigtes Brom zugefügt. Mit einem geringen Überschuß an Brom läßt man 24 Stdn. stehen. Bei 50° wird ein Strom von trockenem Stickstoff durch das Bromid geleitet, bis kein freies Brom mehr entweicht. Die verschiedenen Fraktionen ergeben keine verschiedenen Atomgewichte. Für Tellur folgt im Mittel das Atomgewicht 127,479. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 875—80. Juli. [22/5.] Nashville. Tenn. VANDERBILT Univ.) STEINHORST.

R. J. Strutt, *Eine aktive Modifikation des Stickstoffs, die durch die elektrische Entladung erzeugt wird.* V. — (Vgl. Physikal. Ztschr. 14. 215; C. 1913. I. 1569.) Mit einer gegen früher verbesserten Versuchsmethode wird nachgewiesen, daß die Ggw. von Spuren von Sauerstoff im Stickstoff nicht erforderlich oder günstig für das Auftreten der Erscheinung ist, die nach Ansicht des Vfs. auf der B. einer aktiven Modifikation des Stickstoffs beruht. Der verwendete Stickstoff, der durch k. Phosphor gereinigt war, enthält sicher nicht mehr Sauerstoff als 1 Tl. auf 1000 Tle. Reinigen des Stickstoffs über rotglühendem Kupfer beeinflusst das Resultat nicht. Zugabe von Sauerstoff zum Stickstoff stört den Effekt. Wasserstoff und Kohlendioxyd wirken als Verunreinigungen weniger schädlich als Sauerstoff (eine Beimischung von 2% O hebt die Erscheinung vollständig auf). Anwesenheit von Spuren von Wasserdampf ist von ungünstigem Einfluß. Dämpfe von Quecksilber, Cadmium, Zink, Arsen, Natrium und Schwefel geben mit aktivem Stickstoff die entsprechenden Nitride, die durch W. oder KOH unter B. von Ammoniak zers. werden; Parallelverss. unter sonst gleichen Bedingungen mit gewöhnlichem Stickstoff und Dämpfen von Zn, Cd etc. ergaben negative Resultate. Schwefelkohlenstoff liefert mit aktivem Stickstoff einen blauen, polymeren Schwefelstickstoff, $[(\text{NS})_x]$, der unl. in Bzl. und Chlf. ist, durch starke HNO_3 zu H_2SO_4 oxydiert wird u. beim Erhitzen mit KOH Ammoniak entwickelt. Außerdem bildet sich, an den kühleren Teilen des Gefäßes, ein brauner Nd., der sich in h., konz. Schwefelsäure zu einer purpurbraunen, in konz. Salpetersäure zu einer roten Fl. löst. Diese Substanz ist ein Polymeres des Kohlenstoffmonosulfids; die Rk. scheint, abgesehen von dem unbekanntem Mol.-Gew. der Substanzen, nach der Gleichung: $\text{CS}_2 + \text{N} = \text{NS} + \text{CS}$ zu verlaufen. Dämpfe von Chlorschwefel geben mit aktivem Stickstoff einen hellgelben Nd., der ganz oder zum Teil aus gewöhnlichem Schwefelstickstoff besteht. Ähnlich verhält sich Schwefelwasserstoff; die beim Zusammentreffen des letzteren mit aktivem Stickstoff beobachtete Luminescenz ist blau und zeigt Banden des Schwefels. Auch Stannichlorid und Titanetetrachlorid reagieren mit aktivem Stickstoff unter B. weißer Ndd.; das Reaktionsprod. des Titanetetrachlorids enthält Ti, Cl und N.

Von organischen Substanzen wurden folgende bezüglich ihrer Reaktionsfähigkeit mit aktivem Stickstoff untersucht: Acetylen, Benzol, Pentan, Methylbromid, Äthylchlorid, Äthyljodid, Chloroform, Bromoform, Äthylenchlorid, Äthylidenchlorid, Diäthyläther und Kohlenstofftetrachlorid. Mit Ausnahme von CCl_4 geben alle untersuchten Verbb. freie Cyanwasserstoffsäure, dagegen kein Cyan; ist Cl anwesend, so wird Chlorcyan gebildet. Benzol liefert Benzonnitril u. wahrscheinlich auch Phenylcarbylamin. Die Intensität des Cyanspektrums, das bei der Rk. organischer Substanzen mit aktivem Stickstoff zu beobachten ist, steht in keinem Zusammenhang mit der Menge der gebildeten Cyanwasserstoffsäure; während beispielsweise mit Benzol das Cyanspektrum kaum zu sehen ist, tritt es mit Acetylen sehr intensiv

auf, obwohl in beiden Fällen Cyanwasserstoffsäure in relativ großer Menge entsteht. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 88. 539—49. Juli. [19/6.*] South Kensington, Imp. Coll.)
BUGGE.

David E. Roberts, *Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung auf den Widerstand von Graphit.* (Philos. Magazine [6] 26. 158—76. Juli. — C. 1913. I. 1570.)
SACKUR.

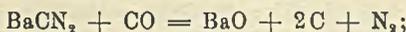
S. Wologdine, *Über die Bildungswärmen einiger Eisen- und Mangansilicate.* Die Best. der Bildungswärmen der Silicate $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ und $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ aus reinem Eisenoxyd, bezw. Mangancarbonat und Quarz ergab pro g 44,6, pro Mol. 5905 Cal. für das Eisensilicat, 58,8, bezw. 7725 Cal. für das Mangansilicat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 121—23. [15/7.*])
DÜSTERBEHN.

F. Bergius, *Darstellung von Wasserstoff aus Wasser und von Kohle aus Cellulose bei hohen Temperaturen und Drucken.* Der Vortrag ist zum Teil (Darst. von H) eine Zusammenfassung früherer Publikationen des Vfs. (vgl. NERNST-Festschrift 68; Ztschr. f. Elektrochem. 18. 660; C. 1912. II. 1001. 1260; DRP. 254593. 259030; C. 1913. I. 343. 1640). — Reine Cellulose geht bei 12-stdg. Erhitzen mit flüssigem W. auf 340° unter hohem Druck in ein schwarzes, kohliges Pulver mit 84% C, 5% H u. 11% O über. Die Mengenverhältnisse der Reaktionsprodd. führen zu folgender Gleichung: $4\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2 + 3\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$; die Reaktionswärme beträgt 70000 cal. Verschieden lang fortgesetzte Verss. mit Braunkohle und Cellulose bei Temp. zwischen 250 u. 340° ergaben, daß der Kohlenstoffgehalt des Reaktionsprod. mit Temp. und Erhitzungsdauer bis zu einem Grenzwert von 84% steigt; diese Substanz repräsentiert das stabile Endprod. der freiwilligen Zers. der Cellulose. — Die nach 64 Stdn. bei 310° und nach 8 Stdn. bei 340° erhaltenen Prodd. haben fast genau die gleiche Zus., und zwar stimmt diese mit der der natürlichen Steinkohle überein. Der Temperaturkoeffizient der Rk. von Cellulose etc. mit W. ist normal, indem sich die Reaktionsgeschwindigkeit von 10 zu 10° verdoppelt; nimmt man für die natürliche Bildungstemp. der Kohle 10° an, so berechnet sich für sie ein Alter von ca. 8 Millionen Jahren. — Das obige Prod. zeigt alle chemischen Eigenschaften und Rkk. der Steinkohle, unterscheidet sich aber physikalisch sehr von ihr; es ist ein sehr fein verteiltes, schwärzliches, in W. leicht suspendierbares Pulver, das, bei höherer Temp. dargestellt, sehr rußig ist und sich als Pigment verwenden läßt. — Die physikalischen Eigenschaften der Kohle nimmt die M. an, wenn man sie auf 300° erhitzt u. gleichzeitig bedeutend höherem Druck aussetzt, als dem zur Carbonisation benötigten; steigert man bei dieser Erhitzung unter extrem hohem Druck die Temp. noch bis ca. 340° , so findet auch chemische Rk. statt; der Kohlenstoffgehalt steigt noch, und man erhält ein Prod., das mehr und mehr dem natürlichen Anthrazit ähnelt, mit Schichtenbildung im rechten Winkel zur Druckrichtung und von einer mit Darstellungstemp. und -druck wachsender Dichte.

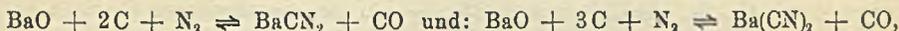
Aus den Resultaten des Vfs. geht hervor, daß die natürliche Bildung der Kohle in 2 verschiedenen Rkk. erfolgt, nämlich zunächst der Carbonisationsrk., und in 2. Linie der B. von Anthrazit. Die erste verläuft von selbst auch unter gewöhnlichem Druck, während das abermalige Ansteigen des Kohlenstoffgehalts hohen Druck zur Voraussetzung hat. Dies erklärt auch, daß Anthrazit nicht in allen Fällen älter als Steinkohle zu sein braucht, und stimmt mit seinem V. in mesozoischen Schichten und dem von Steinkohle in paläozoischen Formationen überein. — Zum Schluß gibt Vf. eine kurze Beschreibung der benutzten Druckapparate, wie sie von HABER und LE ROSSIGNOL zuerst gebraucht wurden. Die

Apparate sind auch, besonders zur Darst. von verdichtetem Wasserstoff, in bedeutend größeren Dimensionen herstellbar. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 462—67. 15/5. [7/4.*])
HÖHN.

Thomas Ewan und Thomas Napier, *Die Fixierung von Stickstoff durch Gemische von Bariumoxyd und Holzkohle*. Zweck der Unters. war zunächst, festzustellen, ob sich die Bindung von N durch $\text{BaO} + \text{C}$ bei Zuhilfenahme eines geeigneten Katalysators nicht bei niedrigeren als den bisher dazu benötigten Temp. durchführen ließe (vgl. KÜHLING, BERKOLD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 28; C. 1908. I. 604). — Über ein inniges Gemisch von reinem Bariumcarbonat und Holzkohle wurde bei Temp. zwischen 860 und 1070° ein Strom von trockenem Stickstoff geleitet. Bei einer u. derselben Temp. war bei 2-stdg. Dauer des Vers. die Menge des gebildeten *Bariumcyanids* und *Bariumcyanamids* eine Funktion der angewandten Stickstoffmenge. Ein Zusatz von K_2CO_3 bis zu 11% scheint die Resultate zu verbessern, aber nicht mehr als eine Temperatursteigerung um 10—20°. — Zunächst entwickelt sich rapid Kohlenoxyd; die B. von Cyanid beginnt erst, wenn ca. 30% des Bariumcarbonats in Oxyd verwandelt sind, u. der Kohlenoxyd-gehalt des Gases unter ca. 30% gefallen ist; mit fortschreitender Cyanidbildung fällt der Kohlenoxyd-gehalt stetig. — Die Absorption von N durch $\text{BaO} + \text{C}$ ist reversibel; demzufolge erhält man bei 2-stdg. Erhitzen eines Gemisches von Bariumcyanid und -cyanamid (aus Bariumferrocyanid bei ca. 1000° im Vakuum) in reinem CO auf 960° ein Gasgemisch mit 18,2% CO und 81,8% N, während sich im Rückstand BaO anreichert. Die Hauptrk. ist dabei:



etwas Cyanamid geht auch in Cyanid über. — Die Fixierung des N geht also wahrscheinlich nach einer der reversiblen Rkk.:



oder auch nach beiden vor sich.

Die 3 in Betracht kommenden Bariumverb. bilden vermutlich eine homogene Schmelze, so daß in dem bei irgend einer Temp. erreichten Gleichgewicht das Verhältnis der Partialdrucke von CO und N von den relativen Mengen des Cyanids, Cyanamids und Oxyds im Gemisch abhängt. Das Verhältnis zwischen den Zuss. der festen (bezw. geschm.) und der gasförmigen Phase wurde bei 1000, 1100 und 1150° untersucht. Bis zu dieser Temp. sind die Mischungen der Bariumverb. praktisch nicht flüchtig. — Gleichgewichte, bei denen weniger als 50% des vorhandenen Ba in eine stickstoffhaltige Verb. übergegangen ist, lassen sich rasch u. leicht erreichen, während die Geschwindigkeit der Fixierung weiterer Mengen N ungemein gering ist. Z. B. verbinden sich bei 2-stdg. Erhitzen einer Mischung von BaCO_3 u. Holzkohle auf 1100° über 45% des Ba mit N, während zu einer weiteren Steigerung der Umsetzung auf 57% noch 80-stdg. Erhitzen notwendig ist. Vermutlich ist das wahre Gleichgewicht mit reinem N erst dann erreicht, wenn das gesamte Ba mit N verbunden ist. — Die Verzögerung der Rk. bei halber Umsetzung scheint durch die B. einer Verb. $\text{BaO} \cdot \text{Ba}(\text{CN})_2$ bedingt zu sein, in welcher das BaO viel weniger aktiv als im freien Zustand ist. Dies würde auch erklären, daß sich aus den Mischungen bis 1150° nichts verflüchtigt, während Bariumcyanid selbst bei bedeutend niedrigeren Temp. ziemlich flüchtig ist. — Bei allmählichem Erhitzen eines Gemisches von 2 Tln. BaCO_3 und 1 Tl. Holzkohle auf 1100, dann 1200° im Vakuum wandelten sich 15,9% des Carbonats in *Bariumcarbid* um; 8,3% blieben unverändert, der Rest ging in Oxyd über. Der Gleichgewichtsdruck der Rk.: $\text{BaO} + 3\text{C} \rightleftharpoons \text{BaC}_2 + \text{CO}$ beträgt danach bei 1200° ca. 1 mm Hg. Barium-

carbid kann also bei der Absorption von N durch $\text{BaCO}_3 + \text{C}$ nicht als Zwischenprod. auftreten. — Andererseits ist es wahrscheinlich, daß bei der analogen Rk. zwischen CaO , C und N Calciumcarbid als Zwischenprod. auftritt.

Um die Beziehungen zwischen Bariumcyanid, Bariumcyanamid und C zu erkennen, wurden dann die aus reinem Bariumcyanid u. -ferrocyanid beim Erhitzen entstehenden Prodd. untersucht und mit den Prodd. aus BaCO_3 , C u. N verglichen. — Bei der Darst. von *Bariumcyanid* nach JOANNIS (Ann. Chim. et Phys. [5] 26. 484) durch Lösen von $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in wasserfreier HCN, Eindunsten im Vakuum in der Kälte bis zur Abscheidung des Hydrats $\text{Ba(CN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und allmähliches Erhitzen desselben auf 100° im Vakuum erhält man ein Gemisch von 92% Ba(CN)_2 mit 8% Ba(OH)_2 . Zur Vermeidung der Hydrolyse trocknet man besser krystallisiertes Bariumhydroxyd im Vakuum, bis es in ein feines, trockenes Pulver von Ba(OH)_2 übergegangen ist, und behandelt dieses in Petroläthersuspension mit einer Emulsion der theoretischen Menge HCN in PAe., wobei sich direkt das Hydrat $\text{Ba(CN)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ abscheidet. Die im Vakuum unter allmählicher Temperatursteigerung getrockneten Krystalle liefern ein 5% Ba(OH)_2 enthaltendes Prod., das nach nochmaligem Behandeln mit HCN in PAe. und Trocknen im Vakuum 97,33% Bariumcyanid, außerdem etwas Hydroxyd und Carbonat enthält. — Das trockene Salz hat den F. 600° , ist schon bei dieser Temp. deutlich flüchtig und verliert z. B. bei 1-stdg. Erhitzen im Vakuum auf 650° 42%, bei $1\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 800° in einer Stickstoffatmosphäre 65% seines Gewichts. Beim Erhitzen in N oder im Vakuum geht es zum großen Teil in Bariumcyanamid über; die Rk. wird durch Ggw. von Eisen beträchtlich katalytisch beschleunigt. Die Verss. ergaben keine Anhaltspunkte dafür, daß die Rk.: $\text{Ba(CN)}_2 = \text{BaCN}_2 + \text{C}$ umkehrbar ist. — *Bariumferrocyanid* (aus BaCl_2 und Natriumferrocyanid) gibt bei 160° sein Krystallwasser nicht vollständig ab; beim Erhitzen des trockenen Salzes in N oder im Vakuum zers. es sich von 500° ab unter Etw. von N und Hinterlassung eines Gemisches von C, Fe, Ba(CN)_2 und BaCN_2 . — In dem synthetischen Gemisch aus BaCO_3 , C u. N konnten bestimmte Beziehungen zwischen den Mengen der schließlich verbleibenden Bariumverb. nicht festgestellt werden; derartige Verhältnisse wären auch nur zu erwarten, wenn, was noch nicht untersucht ist, Bariumcyanid, -cyanamid und -oxyd im Schmelzfluß völlig mischbar wären, und die B. von BaCN_2 und C aus Ba(CN)_2 sich umkehren ließe. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 467—74. 15/5. [25/3.*] Lab. d. Cassel Cyanide Co.) HÖHN.

Julius Donau, *Über eine neuartige, durch die Wasserstoffflamme hervorgerufene Luminescenz an Erdalkali-, besonders Calciumpräparaten, welche Wismut oder Mangan enthalten, sowie über den Nachweis von Spuren der letzteren.* Eine farblose Wasserstoffflamme verursachte bei wiederholter Berührung mit Kreide auf letzterer eine bläulichgrüne Luminescenz. Bei Ersatz der Kreide durch Kalkspat leuchtete das Präparat meist gelblich. Die Luminescenzerscheinung tritt nur auf dem Präparat auf, ohne daß dabei die Flamme gefärbt würde; sie ist nur kurz wahrnehmbar und wird durch die bald eintretende Rot- und Gelbglut des Kalkes verdeckt. — Bei den für sich nur schwach lumineszierenden Calciumverb. ruft eine Spur eines *Wismutsalzes* eine prachtvolle, cyanblaue Luminescenz hervor, ein *Mangansalz* eine sattgelbe. Strontium- und Bariumverb. zeigen ein ähnliches Luminescenzvermögen, aber in weit schwächerem Grade als die Verb. des Calciums. — Bei diesen Erscheinungen dürfte es sich um die Wrkg. einer besonderen Strahlengattung handeln, einer ähnlichen wie der bei den Leuchsteinen wirksamen. Die auftretende Luminescenz läßt sich zum *mikrochemischen Nachweis von Wismut und Mangan* verwerten. Der verwendete Wasserstoff wird einem KIPFSchen App. entnommen, durch eine mit Schwefelsäure oder W. beschickte Waschflasche geleitet und aus

einem nicht über $\frac{1}{2}$ cm langen Porzellan-, Quarz- oder Platinröhrchen austreten gelassen. Man glüht zunächst die Kalkverb. (bei Bi mit W. angerührtes CaCO_3 oder CaO , bei Mn gefülltes CaSO_4 wegen des Mn-Gehaltes von CaCO_3 oder MnO) in der Flamme schwach aus, bringt mittels einer Platinöse die Bi- oder Mn-haltige Lsg. zu und glüht nochmals schwach. Legt man nach dem Abkühlen das Präparat wiederholt kurze Zeit an den unteren Flammenrand an, so ist im Augenblick des Auftreffens der Flamme die Luminescenz zu beobachten. Bei großen Verdünnungen sind empfehlenswert ein dunkler Beobachtungsraum und ein gleichzeitiger Parallelblindvers. mit einem Wassertröpfchen an einer daneben befindlichen Öse. Die kleinste auf diese Weise nachweisbare Menge beträgt bei Bi 0,0000001 mg, bei Mn 0,000001 mg. Fremde Stoffe sind anscheinend ohne Einfluß auf die Rk. Durch Zuhilfenahme eines Kobaltglases kann man auch bei Anwesenheit großer Mengen flammenförender Substanzen (z. B. Mn) noch die kleinsten Mengen Bi erkennen.

Die Wasserstoffflamme zeigt eine starke Reduktionswirkung auf die Lsgg. vieler Salze. So wird eine Lsg. von Goldchloridchlorwasserstoff purpurrot infolge der B. sehr reinen kolloiden Goldes. Eine Silbernitratlsg. wird gelb, eine Palladiumchlorörlsg. schwarz, eine Platinsalzlsg. braun, eine Lsg. von molybdänsaurem Ammonium dunkelblau gefärbt. (Monatshefte f. Chemie 34. 949–56. Juni. [24/4.*] Lab. f. allgemeine Chemie. Techn. Hochschule Graz.) BLOCH.

H. Freundlich und N. Ishizaka, *Die Koagulationsgeschwindigkeit von $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Solen, gemessen an der Änderung ihrer Zähigkeit.* (Vortrag vor der FARADAY-Society 12/3. 1913.) Vff. untersuchten die Änderung der Zähigkeit der mit Elektrolyten versetzten Aluminiumhydroxydsole behufs Best. des zeitlichen Verlaufs der Koagulation. Die mit anderen Methoden an Kupfersol von PAINE (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 430; C. 1912. I. 1609; Kolloidchem. Beih. 4. 24; C. 1912. II. 2034) wurden bestätigt und außerdem gezeigt, daß die Füllungsgrad-Zeitkurven bei der Flockung durch Kaliumsalicylat sich gut durch die Differentialgleichung $dx/dz = 2kz(1 + bx)(1 - x)^2$ wiedergeben lassen, die integriert zu einer Gleichung:

$$k = \frac{1}{z^2(1 + b)} \left(\frac{b}{1 + b} \ln \frac{1 + bx}{1 - x} + \frac{x}{1 - x} \right)$$

föhrt (x die gefällte Menge, bezogen auf die Gesamtmenge = 1, z die Zeit, b u. k Konstanten, u. zwar b , unabhängig von der Elektrolytkonzentration, eine Funktion des für den Siedepunkt gültigen x -Wertes und k eine Funktion der Elektrolytkonzentration). Die Koagulationsgeschwindigkeitskonstante k ist mit der Elektrolytkonzentration c durch eine Gleichung $k = \lambda c^q$ verknüpft. Zwischen dieser Gleichung u. der von PAINE ($V = Lc^p$; V Faktor der Koagulationsgeschwindigkeit, L und p Konstanten) gelten folgende Beziehungen: $\lambda = hL^2$ und $q = 2p$. Für die Proportionalitätskonstante h gilt $h = k/V^2$.

Die maximale Zähigkeit eines durch Elektrolytzusatz völlig gefällten $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Soles nimmt proportional dem Gehalt desselben an Kolloidteilchen zu. Die maximale Zähigkeit hängt in gewissem Grade von der Natur des fällenden Elektrolyten ab, und zwar macht sich die lyotrope Reihe insofern bemerkbar, als die Zähigkeit bei Anionen, wie NO_3 , CNS , kleiner ist als bei Sulfat, Succinat etc. Auch durch mechanische Einww. (Schütteln etc.) ändert sich die maximale Zähigkeit bei konzentrierteren Solen deutlich. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 12. 230–38. Mai. [26/3.]) GROSCHUFF.

S. H. Katz und C. James, *Löslichkeiten der Salze der seltenen Erden mit Bromnitrobenzoesulfosäure-(1,4,2).* Bromnitrobenzoesulfosäure-(1,4,2) wurde nach

LIMPRICHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 456) und AUGUSTIN und POST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 1559) hergestellt. Salze des Lanthans, Cers, Yttriums, Ytterbiums,

	Mol. des wasserfreien Salzes auf 100 Mol. W.	% wasserfreies Salz
$Y(C_6H_5Br^1 \cdot NO_2^4 \cdot SO_3^3)_3 \cdot 10H_2O$. . .	0,117 8	5,739
$La(C_6H_5Br^1 \cdot NO_2^4 \cdot SO_3^3)_3 \cdot 8H_2O$. . .	0,092 07	4,771
$Ce(C_6H_5Br^1 \cdot NO_2^4 \cdot SO_3^3)_3 \cdot 8H_2O$. . .	0,104 3	5,559
$Pr(C_6H_5Br^1 \cdot NO_2^4 \cdot SO_3^3)_3 \cdot 8H_2O$. . .	0,111 2	5,730
$Nd(C_6H_5Br^1 \cdot NO_2^4 \cdot SO_3^3)_3 \cdot 8H_2O$. . .	0,132 2	6,762
$Sa(C_6H_5Br^1 \cdot NO_2^4 \cdot SO_3^3)_3 \cdot 10H_2O$. . .	0,142 7	7,272
$Eu(C_6H_5Br^1 \cdot NO_2^4 \cdot SO_3^3)_3 \cdot 10H_2O$. . .	0,122 2	6,310
$Gd(C_6H_5Br^1 \cdot NO_2^4 \cdot SO_3^3)_3 \cdot 10H_2O$. . .	0,113 7	5,938
$Er(C_6H_5Br^1 \cdot NO_2^4 \cdot SO_3^3)_3 \cdot 12H_2O$. . .	0,117 8	6,056
$Tu(C_6H_5Br^1 \cdot NO_2^4 \cdot SO_3^3)_3 \cdot 12H_2O$. . .	0,121 4	6,379
$Yb(B_6H_5Br^1 \cdot NO_2^4 \cdot SO_3^3)_3 \cdot 12H_2O$. . .	0,139 7	7,294

Praseodyms, Neodyms, Samariums, Europiums, Gadoliniums, Erbiums u. Thuliums sind hergestellt worden. Die Zus. wurde durch Best. des Krystallwassergehalts bei 200° und Best. von R_2O_3 ermittelt.

Das Oxyd erhält man durch Überführung der Salze in das Oxalat und nachherige Veraschung. Beim Praseodymsalz wurde das Oxalat mit $KMnO_4$ titriert. — Die Zus. der hergestellten Salze sind in die in der Tabelle angegebenen.

Die Salze die 8 Mol. Krystallwasser enthalten, bilden nadel-förmige Krystalle, diejenigen mit 10 Mol. dünne, orthorhombische Platten und die Salze mit 12 Mol. Krystallwasser weniger reguläre Platten u. Nadeln. Die Resultate der Lösungsversuche sind aus

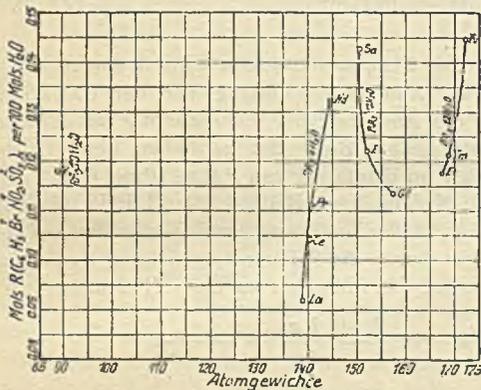


Fig. 22.

obiger Zusammenstellung, sowie aus der Kurve (Fig. 22) ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 872—74; Chem. News 108. 25—26. Juli. [19/5.] Durham. N. Y. Chem. Lab. of New Hampshire College.)

STEINHORST.

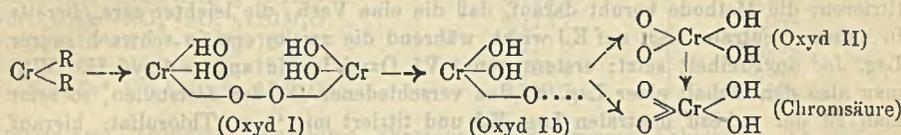
Jean Piccard, *Über Autoxydation von Chromosalzen*. Vf. beobachtete, daß Chromoverbb. bei ihrer Oxydation durch Luftsauerstoff, wenn sich dieser von Anfang an im Überschuß befindet, nicht nur Chromisalze liefern, sondern in kleiner Menge auch Chromsäure. Hierbei entstand die Frage, ob Chromsäure das zuerst gebildete Oxyd ist oder erst sekundär aus einem anderen Oxyd entstanden ist. Letzteres ist der Fall. Das zuerst gebildete Primäroxid besitzt andere Rkk. als Chromsäure u. wandelt sich im Verlaufe meßbarer Zeit in Chromsäure um. Sofort erfolgt diese Umwandlung, wenn man die Lsg. aufkocht oder vorübergehend alkal. macht. Durch die neue Chromverb. wird *Anilin* in verdünntester Lsg. zu *Emeraldin* oxydiert; *Helianthin* wird fast sofort gänzlich entfärbt. Aus KJ wird in verd., nahezu neutraler Lsg. momentan Jod frei gemacht, während Chromsäure unter gleichen Umständen auf KJ nicht einwirkt. Läßt man zu O-haltigem W. $CrSO_4$ -Lsg. fließen und gibt dann KJ-Lsg. hinzu, so wird sofort Jod in Freiheit gesetzt,

das sich mit Thiosulfat genau titrieren läßt. Neben dem Primäroxyd bildet sich stets Chromsäure; diese läßt sich bestimmen, wenn man nach der ersten Titration viel H_2SO_4 zugibt und das nun freigewordene Jod titriert. Während die Menge des Primäroxyds im Verlaufe einiger Stunden abnimmt, steigt die Menge der Chromsäure.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Primäroxyds (Kurve im Original) ist in den ersten Minuten sehr groß. Nach 15 Min. bleibt die Menge des Primäroxyds fast konstant u. ist erst nach 3 Tagen ganz auf Null gesunken. Offenbar ist die Kurve nicht die Zersetzungskurve einer einheitlichen Verb., sondern die analytisch-geometrische Addition von zwei Zersetzungskurven, welche zwei verschiedenen Verb. angehören. Es gelang in einfacher Weise, jede dieser Verb. für sich zu titrieren; die Methode beruht darauf, daß die eine Verb., die leichter zers., bereits in nahezu neutraler Lsg. auf KJ wirkt, während die zweite erst in schwach saurer Lsg. Jod in Freiheit setzt; erstere nennt Vf. Oxyd I, die andere Oxyd II. Will man also den Gehalt einer Lsg. an den verschiedenen Oxyden feststellen, so setzt man zu der nahezu neutralen Lsg. KJ und titriert mit $1/10$ -n. Thiosulfat; hierauf wird wenig S. zugesetzt u. wieder titriert; schließlich titriert man nochmals nach Zugabe von viel S. Kontrollverss. haben ergeben, daß man für Oxyd I u. Oxyd II die gleichen Zahlen erhält, wenn man vor der Titration noch freie Chromsäure zufügt. Man findet den Wert dieser zugefügten Chromsäure dann erst bei der dritten Titration, addiert mit dem Wert der durch die Autoxydation gebildeten Chromsäure.

Die Summe der Oxydationswerte von Oxyd I, Oxyd II und Chromsäure ist meistens recht gering im Verhältnis zur angewandten Chromosulfatmenge; die aus 1 Mol. $CrSO_4$ entstandenen Oxyde setzen stets weniger als 1 g-Atom Jod in Freiheit. Das Verhältnis $\frac{J}{CrSO_4}$ wird günstiger, je tiefer die Temp. u. je mehr überschüssiger Sauerstoff bei der Oxydation des $CrSO_4$ zugegen ist. Dem Oxyd I dürfte die Oxydationsstufe CrO_2 zukommen. — Bei 0° u. in nahezu neutraler Lsg. wurde die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher Oxyd I in Oxyd II und Chromsäure übergeht (Kurve im Original). In schwach saurer Lsg. ist die Zersetzungsgeschwindigkeit bedeutend geringer. Aus der Kurve ist nicht zu ersehen, ob bei der Zers. von Oxyd I eine monomolekulare oder eine polymolekulare Rk. vorliegt. Die in den ersten 20 Sek. verlaufene Rk. erweist sich als unabhängig von der Verdünnung, ist folglich monomolekular. Da aber bei dieser Rk. Chromsäure entsteht, so scheint ein Widerspruch vorzuliegen, da doch Oxyd I nur von der Stufe CrO_2 ist und also Chromsäure nicht in monomolekularer Rk. liefern kann. Wahrscheinlich ist Oxyd I tatsächlich das erste nachweisbare Oxyd. Es bildet selbst keine Chromsäure und reagiert nicht mit KJ, wohl aber zerfällt es innerhalb weniger Minuten in ein höchst labiles Oxyd, das bei Abwesenheit von KJ sofort Chromsäure bildet, bei Ggw. von KJ aber noch viel rascher reduziert wird, als es Chromsäure bildet. Dieses labile Oxyd hat also genau die Eigenschaften, welche Vf. einem hypothetischen Oxyd Ib zuschreibt. Oxyd I zers. sich nach monomolekularer Gleichung in Oxyd Ib. Dieses ist isomer mit Oxyd I, oder es besteht aus einem Bruchteil des Moleküls. Es zers. sich momentan und liefert dabei u. a. Chromsäure, wenn kein KJ zugegen ist. — Oxyd II wird in schwach saurer Lsg. durch KJ bei 0° innerhalb 2 Min. reduziert. Wird KJ vor dem Chromosulfat zum schwach sauren, sauerstoffhaltigen W. gegeben, so bildet sich keine Spur Chromsäure, desgl. kein oder nur ganz wenig Oxyd II. Letzteres entsteht neben Chromsäure aus Oxyd I. Man kann die Zersetzungskurve von Oxyd II nicht aufnehmen, ohne daß deren Anfang durch die Anwesenheit von Oxyd I gestört wird. Die völlige Zers. beansprucht bei 0° mehrere Tage (Kurve im Original). — Zuerst ist

die Menge der Chromsäure vollkommen Null, steigt dann aber rasch an. Während der meist tagelang dauernden Zers. von Oxyd II ist meist keine Zunahme an Chromsäure zu konstatieren; der Gesamtoxydationswert nimmt also ab. Die Verhältnisse der B. u. Zers. von Oxyd II scheinen kompliziert zu sein. — Jedenfalls folgt die Zers. von Oxyd II streng einer monomolekularen Gleichung. — Die Farbe von Oxyd I u. II ist nicht zu erkennen, da sie durch die Mischfarbe von Chromsäure und Chromisalzen verdeckt wird. Auch geht keines der beiden Oxyde mit intensiver Farbe in Ä. — Oxyd I ist wahrscheinlich $O : Cr \cdot O \cdot O \cdot Cr : O$; Oxyd Ib könnte sein $O : Cr \cdot O \cdot \dots$; Oxyd II schließlich könnte ein Isomeres der Chromsäure sein, da es in monomolekularer Rk. in diese übergeht. Man hat dann für den ganzen Vorgang folgendes Bild:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2477—86. 26/7. [3/7.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) JOST.

Georg v. Hevesy und Fritz Paneth, *Die Löslichkeit des Bleisulfids und Bleichromats*. Das vierte Zerfallsprod. der Radiumemanation, das Ra D, zeigt alle chemischen Rkk. des Bleis; vermengt man es mit Blei oder Bleisalzen, so läßt es sich durch keine chemische oder physikalische Methode davon trennen und wenn einmal vollständige Vermischung der beiden Stoffe stattgefunden hat, bleibt dasselbe Konzentrationsverhältnis auch für beliebig kleine Mengen Blei, welche man der Lsg. entnimmt, bestehen. Da Ra D infolge seiner Aktivität in unvergleichlich viel geringerer Menge bestimmt werden kann als Blei, so kann es zum qualitativen und quantitativen Nachweis des Bleis, welchem es zugefügt wurde, dienen. Mittels dieser Eigenschaft des Ra D als „Indicator“ des Bleis lassen sich die Löslichkeiten wl. Bleisalze leicht auf direktem Wege ermitteln. — Begnügt man sich mit der Messung der β -Strahlung des Ra E, welches nach wenigen Wochen mit dem Ra D ins Gleichgewicht kommt, so läßt sich mittels eines gewöhnlichen Elektroskops noch eine Menge von 10^{-10} g Ra D messen. Wartet man die B. einer zur Berechnung der Gleichgewichtsmenge ausreichenden Quantität Ra F ab, so kann man aus der α -Strahlung noch 10^{-12} g Ra D quantitativ feststellen. Im Radioblei aus Pechblende kommen auf 1 g Blei ungefähr 10^{-7} g Ra D; es läßt sich also mit Hilfe der β -Strahlung noch 1 mg Radioblei nachweisen; da es sich bei der Löslichkeit wl. Bleisalze um noch viel geringere Größenordnungen handelt, mußte künstlich ein Radioblei durch Zusatz von relativ großen Mengen Ra D zu Bleinitrat hergestellt werden.

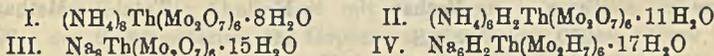
Zur Best. der Löslichkeit des Bleichromats wurde ungefähr $\frac{1}{5}$ Curieemanation im verschlossenen Kolben über dest. W. zerfallen gelassen und die dadurch erhaltene Lsg. von etwa 10^{-6} g Ra D in W. einer Lsg. von rund 10 mg $PbCl_2$ in W. zugefügt; hierauf wurde das Blei mit K_2CrO_4 quantitativ gefällt und der filtrierte Nd. mit 100 cem W. bei 25° über 24 Stdn. geschüttelt; die letzten 70 cem des Filtrats auf einem uhrglasförmigen Nickelschälchen zur Trockne gedampft und die Aktivität des Schälchens gemessen, nach dem Gleichgewicht zwischen Ra D und E eingetreten war. 1 cem der zur Aktivierung des Bleis verwendeten Ra D-Lsg. zeigte (gleichfalls nach Eintreten des Gleichgewichts) eine β -Aktivität von 16,90 relativen Einheiten, die gesamte Lsg., welche 120 cem betrug, 2030 Einheiten. Diese Aktivität war auf 9,69 mg $PbCl_2$ oder 11,35 mg $PbCrO_4$ verteilt, so daß eine

relative Einheit Ra D mit 0,005 59 mg PbCrO_4 verbunden war. Die 70 eingedampften ccm der Lsg. hatten dem Schälchen eine Aktivität von 0,15 Einheiten verliehen, es mußte also $0,15 \cdot 0,005\ 59 = 0,000\ 839$ mg PbCrO_4 darin enthalten sein, woraus sich die Löslichkeit bei 25° in 1 l zu 0,012 mg oder $1,2 \cdot 10^{-5}$ g berechnet. — In ähnlicher Weise wurde die Löslichkeit des aus PbCl_2 mit Na_2S gefällten *Bleisulfids*, PbS , bei 25° in reinem W. zu $3 \cdot 10^{-4}$, in mit H_2S gesättigtem W. zu $1,5 \cdot 10^{-4}$ g pro l bestimmt.

Ein Nachteil der *Indicatormethoden zur Best. der Löslichkeit* besteht darin, daß die Messung zur Vermeidung der Absorption der Strahlen des Indicators in sehr dünnen Schichten stattfinden muß, ein Vorteil darin, daß unabhängig von etwaigen Verunreinigungen nur die Menge des induzierten Elementes gemessen wird und unsichtbare Verunreinigungen nicht mit bestimmt werden. Außerdem ist die Empfindlichkeit bedeutend größer als bei anderen Verf. und kann, vorausgesetzt, daß genügende Mengen radioaktiver Substanz zur Verfügung stehen, fast unbegrenzt gesteigert werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 323—28. 29/7. [30/4.] Inst. f. Radiumforschung d. Akad. d. Wiss. Wien.) BLOCH.

V. Kohlschütter, *Die Formen des Silbers. Studien zur physikalisch-chemischen Morphologie*. Zusammenfassender Bericht über die bereits an anderer Stelle referierten Arbeiten, betreffend die verschiedenen allotropen Modifikationen des Silbers (z. B. Ztschr. f. Elektrochem. 19. 161; C. 1913. I. 1265). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 285—96. Juni.) SACKUR.

G. A. Barbieri, *Thormolybdate*. Beim Mischen der Lsgg. eines Thoriumsalses und eines Alkalimolybdats entsteht ein weißer Nd., der sich unter geeigneten Bedingungen in krystallinische Form überführen läßt. Derselbe enthält außer Thorium und Molybdänsäure auch Alkali. Aus Ammoniumheptamolybdat entsteht so das Salz $4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und analog wird das entsprechende Natriumsalz $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Beide Verb. sind unl. in W., aber l. in verd. SS. Fügt man zur salpetersauren Lsg. des Ammoniumsalses Ammoniumnitrat, so erhält man die Verb. $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ als ein krystallinisches Pulver; analog entsteht das Na-Salz $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Diese beiden Verb. sind ebenfalls unl. in W. und l. in verd. SS.; sie lassen sich aus diesen Lsgg. durch Zufügen des entsprechenden Alkalinitrats unverändert wiedergewinnen. Die Lsgg. der Salze geben mit Oxalsäure nicht die Thoriumkr., ja die Salze sind sogar l. in konz. Oxalsäurelsgg. und werden erst beim Aufkochen damit in geringem Maße zers. Fügt man zu den schwach salpetersauren Lsgg. der bisher genannten Komplexsalze AgNO_3 -Lsg. zu, so fällt aus allen vier Verb. dasselbe Salz $4\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{ThO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3$ aus. Dieses Verhalten läßt sich leicht erklären,



wenn man annimmt, daß man es hier mit Salzen einer *achtbasischen Thormolybdänsäure* zu tun hat, dann sind die Verb. mit 4 Mol. Alkali neutrale, diejenigen mit 3 Mol. Alkali saure Salze. Die Thormolybdate sind somit den Silico- u. Titanmolybdaten an die Seite zu stellen, was der Stellung des Thoriums in der vierten Gruppe des periodischen Systems gut entspricht. Was die Konstitution der Thormolybdate anbelangt, ist heranzuziehen die Theorie von A. MIOLATI (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 419; C. 1908. II. 26). Nach dieser sind bei den SS. vom Typus der Phosphormolybdänsäure einem Zentralatom (hier Th) im allgemeinen sechs zweiwertige Gruppen (MoO_4 , Mo_2O_7 etc.) koordiniert. Die Basizitätszahl der so entstandenen S. ist gleich der Summe der Valenzen der koordinierten Gruppen,

vermindert um diejenigen des Zentralatoms. Danach lassen sich die oben erwähnten Verbb. noch besser nach den Formeln I.—IV. formulieren, wobei auch der Unterschied zwischen neutralen und sauren Salzen schärfer zutage tritt.

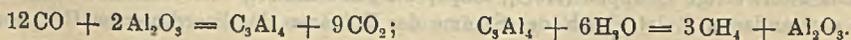
Experimenteller Teil. *Neutrales Ammoniumthormolybdat*, $(\text{NH}_4)_8\text{Th}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. B. aus 30%ig. wss. Lsg. von Ammoniumheptamolybdat und 5%ig. Lsg. von wasserfreiem Thoriumsulfat in W. Der sich zuerst amorph ausscheidende Nd. wird bei längerem Kochen krystallinisch (Nadeln). Zur Analyse wurde die Trennung des Thoriums vom Molybdän nach der Oxalsäuremethode des Vfs. (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 543; C. 1908. II. 28) ausgeführt. Um das Verhalten des Salzes gegen Silbernitrat zu studieren, wurde zu einer gewogenen Menge des ersteren überschüssige AgNO_3 -Lsg. zugefügt und der Überschub des Silbers zurücktitriert. — *Neutrales Natriumthormolybdat* (III). B., Eigenschaften und Verhalten gegen AgNO_3 analog demjenigen des entsprechenden Ammoniumsalzes. — *Saures Ammoniumthormolybdat* (II). B. Man kann das neutrale Salz auch in HCl lösen und an Stelle des Ammoniumnitrats auch konz. Ammoniumsulfat- oder -chloridlsg. hinzufügen. Schweres, krystallinisches Pulver, aus mkr. Prismen bestehend. Verhalten gegen AgNO_3 analog den vorigen. — *Saures Natriumthormolybdat* (IV.), ähnelt im Aussehen dem entsprechenden Ammoniumsalz, analog auch das Verhalten gegen AgNO_3 . — *Silberthormolybdat*, $\text{Ag}_8\text{Th}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$, weißer, pulveriger Nd.; etwas l. in HNO_3 , fast ganz unl. in Ggw. eines Überschusses AgNO_3 . — Charakteristische Rkk. Die Lsgg. der Alkalithormolybdate in verd. SS. geben mit K-, Rb-, Cs-, Ca- und Sr-Salzen weiße, krystallinische Fällungen; mit Ba-, Pb-, Tl-, Hg''- und Hg'-Salzen amorphe, weiße Ndd.; mit Mg- und Zn-Salzen keine Ndd.; mit Cd-Salzen (in konz. Lsgg.) krystallinische Ndd.; mit Anilinsalzen (in konz. Lsgg.) entsteht eine in glänzenden Blättchen krystallisierende Verb., welche auf 1 Atom Th 6 Atome N enthält und deswegen wahrscheinlich als ein saures Thormolybdat des Anilins zu betrachten ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 781—86. 31/5. Ferrara. Allg. chem. Lab. der Univ.) CZENSNY.

Organische Chemie.

Léo Vignon, *Bildung von Methan aus Kohlenoxyd und Wasserdampf durch Katalyse*. (Vgl. S. 725.) Es wurden Gemische von CO und Wasserdampf bei verschiedenen Tempp. über Fe, Ni, Cu, SiO_2 , Al_2O_3 und MgO geleitet u. das jeweils entstandene gasförmige Reaktionsprod. untersucht. Wenn man für diese Katalysatoren die für die Methanbildung günstigste Temp. wählt, so gelangt man unter Berücksichtigung der gleichzeitig entstehenden H-Menge zu folgenden Werten:

Katalysator	Temp.	Methan	H	Total	Methan in %
Al_2O_3	950	3,8	5,9	9,7	39,1
MgO	900	6,7	4,7	11,4	58,7
SiO_2	750	8,4	10,9	19,3	43,5
Fe	950	11,2	20,3	31,5	35,5
Ni	400	12,5	1,5	14,0	89,3
Cu	700	6,3	2,2	8,5	74,1

Die Umwandlung des CO in CH_4 kann auf verschiedene Weise vor sich gehen. Bei gewissen Katalysatoren kann man eine intermediäre B. von Carbiden annehmen (Fe , Al_2O_3 , SiO_2), welche durch den Wasserdampf in dem Maße ihrer B. unter Entw. von Methan zers. werden; z. B.:



Andererseits kann sich auch H teils direkt, teils unter der Einw. der Katalysatoren im Sinne der Gleichung: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}$ bilden, der dann durch Katalyse, wie dies SABATIER u. SENDERENS für das Ni nachgewiesen haben, auf das CO oder die CO_2 gemäß den Gleichungen:



reagiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 131—34. [15/7*].) DÜSTERBEHN.

David Segaller, *Die relativen Aktivitäten einiger organischen Jodverbindungen gegen Natriumphenolat in alkoholischer Lösung*. Teil I. *Einige normale primäre Alkyljodide*. Die durch die Abnahme der Alkalinität gemessene Rk. zwischen Alkyljodiden und Natriumphenolat in A. ist dimolekular, wobei die Konstante von der Anfangskonzentration abhängt. Setzt man die bei $42,5^\circ$ für ein Gemisch gleicher Raumteile von n. Lsgg. gefundene Konstante für *Cetyljodid*, $K = 0,002140$, als Einheit, so erhält man die folgenden relativen Aktivitäten: *Methyljodid* 14,66, *Äthyljodid* 3,03, n. *Propyljodid* 1,21, n. *Butyljodid* 1,15, n. *Amyljodid* 0,49, n. *Hexyljodid* 1,08, n. *Heptyljodid* 1,05, n. *Octyljodid* 1,01, welche, abgesehen vom Amyljodid, auf einer anfangs steil abfallenden, später der Mol.-Gew.-Achse fast parallelen Kurve liegen. Diese Resultate stimmen mit dem Verhalten der Jodide gegen Natriumäthylat oder Triäthylamin überein, weichen aber von den mit AgNO_3 erhaltenen (BURKE, DONNAN, Journ. Chem. Soc. London 85. 555; C. 1904. I. 1549.) ab. Der Einfluß der Anfangskonzentration läßt sich durch die Gleichung $K = p + q/c$, in der p und q zwei von der Konzentration c unabhängige Konstanten sind, oder durch $K_v = K_1 + a \log v$ ausdrücken; bei Verss. mit Propyljodid war $p = 0,00258$, $q = 0,000218$ und $a = 0,002299$ für die Änderung der Konzentration des Phenolats, und $a = 0,0009$ für die Änderung der Konzentration des Jodids; wird eine Konzentration erhöht, so sinkt K. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1154—69. Juni. London. Chelsea. SW. Polytechnic. Chem. Department. Merton. The Rutlish School.)

FRANZ.

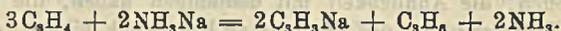
H. Staudinger, R. Endle und J. Herold, *Über die pyrogene Zersetzung von Butadienkohlenwasserstoffen*. Isopren gibt beim Durchleiten durch ein auf 750° erhitztes Rohr einen Teer, der nach Aussehen und Zus. dem Steinkohlenteer gleicht. In ihm lassen sich nachweisen: *Bzl.*, *Toluol*, *Naphthalin*, α -*Methylnaphthalin*, *Anthracen*, *Phenanthren* und höher molekulare KW-stoffe, wie *Chrysen*. Der Rest des Isoprens wird in leichtflüchtige Bestandteile: *Butadien*, und in Gase: H, CH_4 und C_2H_4 , verwandelt; ferner entsteht Retortenkohle. Um die Zwischenprodd. bei der Umwandlung kennen zu lernen, wird die Zers. des Isoprens sowohl im Vakuum, als auch bei tieferer Temp. vorgenommen. Bei $400\text{--}500^\circ$ und Atmosphärendruck ist das Isopren zum Teil noch beständig, zum Teil polymerisiert es sich zu Terpenkohlenwasserstoffen, die Ähnlichkeit mit denjenigen haben, die sich als Nebenprodd. bei der Polymerisation des Isoprens zu Kautschuk bilden. Gase treten nur wenig auf. Die Umwandlung eines Teiles des Isoprens in Amylen deutet auf eine weitere, tiefgreifende Veränderung. Bei $600\text{--}700^\circ$ ist dagegen die Umwandlung des Isoprens fast vollständig unter B. eines Gemisches von ungesättigten KW-stoffen, das einem Rohpetroleum gleicht; unter den gasförmigen Prodd. finden sich Äthylen, Propylen und Butadien. Bei Temp. oberhalb 700° bilden sich auch aromatische Verbb., die bei 750° fast ausschließlich, bei 800° allein nachgewiesen werden können. Bei 700° in einem Vakuum von $20\text{--}25$ mm bleibt fast die Hälfte des Isoprens unverändert; aus dem übrigen entstehen außer Gasen stark ungesättigte Verbb., aber kein Teer. Noch haltbarer ist der verd. Isoprendampf bei höherer Temp., wenn man ihn in dem von STAUDINGER und KLEVER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2212; C. 1911. II. 607) beschriebenen App. nur kurze Zeit hoch erhitzt

und rasch abkühlt. Bei der Darst. von Isopren, bezw. Butadien durch pyrogene Rkk. ist daher nur dann auf gute Ausbeuten zu rechnen, wenn man mit stark verd. Dämpfen arbeitet und möglichst kurze Zeit erhitzt.

Die B. der aromatischen Verbb. erklärt sich in der Weise, daß sich Isopren primär zu hydroaromatischen Prodd. polymerisiert, daß diese Terpene durch weitere Polymerisation oder durch Kondensation mit Isopren in höher molekulare Verbb. übergehen, u. letztere Prodd. sich unter Dehydrierung in aromatische Verbb. zers. Dabei werden die Seitenketten wahrscheinlich schon vor der Dehydrierung abgespalten.

Die B. von *Butadien* aus Isopren ist nicht ganz aufgeklärt; sie könnte durch Spaltung von hydroaromatischen Substanzen erklärt werden, bei denen Seitenketten abgespalten worden sind. Butadien könnte aber auch aus *Amylen* entstanden sein, das bei tieferer Temp. (500°) sich aus Isopren bildet. Tatsächlich werden bei der pyrogenen Zers. des käuflichen Trimethyläthylens bei 750° geringe Mengen Butadien erhalten. Viel reichlicher entsteht Butadien bei der Zers. des *Amylalkohols* (vgl. THIELE, LIEBIGS Ann. 308. 337; C. 99. II. 899). Dagegen liefert die pyrogene Zers. des Trimethyläthylens viel reichlichere Ausbeuten an Teer (Bzl., Naphthalin, Anthracen), der sich bei der Amylalkoholzers. nur in geringer Menge bildet. Das Entstehen dieses Teeres ist auf die primäre Umwandlung des Amylens in Isopren zurückzuführen. Man erhält nämlich aus *Amylen* durch Erhitzen im Vakuum auf 750°, wenn auch in geringer Menge, Isopren. Beim Trimethyläthylen tritt also ein Loslösen des H von C ein und nicht eine Trennung der Kohlenstoffbindung unter Abspaltung von Methan; ähnlich muß die Rk. bei der pyrogenen Zers. des *Butylalkohols* stattfinden, da auch hier geringe Menge Butadien entstehen. — Butadien kann sich ferner bei der pyrogenen Zers. auch an der Teerbildung beteiligen; es wird, ebenso wie Isopren, bei 750° in ein Gemisch von aromatischen KW-stoffen verwandelt. — Auch das Dimethylbutadien verhält sich wie Isopren, es liefert bei 800° einen Teer und geringe Mengen Butadien. — Experimentelle Einzelheiten müssen im Original eingesehen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2466—77. 267/7. [12/7.] Zürich. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Paul Lebeau und Marius Picon, *Über die Einwirkung des Natriumammoniums auf die wahren Acetylenkohlenwasserstoffe der Fettreihe und über eine Bildungsweise der Äthylenkohlenwasserstoffe.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1077; C. 1913. I. 2020.) Natriumammonium reagiert auf die wahren Acetylen-KW-stoffe der Fettreihe unter B. des Na-Derivats dieser KW-stoffe und des entsprechenden Äthylen-KW-stoffs im Verhältnis von 1 Mol. Äthylen-KW-stoff auf 2 Mol. Na-Derivat. So erhielten Vf. bei der Einw. von Natriumammonium auf *Allylen* neben dem Na-Derivat des letzteren *Propylen* im Sinne der Gleichung:



Aus *normalem Hexin* erhielten sie das Na-Derivat dieses KW-stoffs und *normales Hexylen*. Analog verlief die Rk. beim *Heptin* und *Octin*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 137—39. [15/7.*]) DÜSTERBEHN.

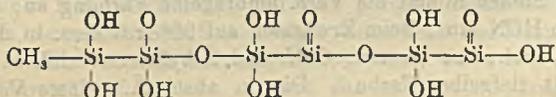
A. Windaus und C. Ubrig, *Zur Kenntnis des α -Cholestanols.* (Über Cholesterin. XVII.) (16. Mitteilung s. WINDAUS, RESAU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1246; C. 1913. I. 1952.) Das α -Cholestanol wurde von DIELS und ABDERHALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 884; C. 1906. I. 1228), sowie von NEUBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1155; C. 1906. I. 1326) durch Behandeln von Cholesterin mit Na u. Amylalkohol erhalten; ihm wurde die Formel $C_{27}H_{47}\cdot OH$, bezw. $C_{27}H_{45}\cdot OH$ erteilt. DIELS u. seine Mitarbeiter haben dann den Alkohol durch zahlreiche

Derivate, wie Benzoat, Chlorid etc., charakterisiert. WINDAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2637; C. 1907. II. 290) erhielt das α -Cholestanol beim Erhitzen von Cholesterin in Amylalkoh. Lsg. mit fertig gebildetem Na-Amylat, und faßte es nicht als ein Reduktionsprod., sondern als ein cyclisches Umlagerungsprod. des Cholesterins auf (vgl. dagegen DIELS, LINN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 545; C. 1908. I. 1156; DIELS, RHODIUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1072; C. 1909. I. 1550). Um zu entscheiden, ob das α -Cholestanol zu den Dihydrocholesterinen gehört, wurde seine Unters. wieder aufgenommen. Es zeigte sich, daß das α -Cholestanol bei der Oxydation eine Ketonsäure $C_{32}H_{56}O_3$ gibt. Die B. dieses Oxydationsprod. kann nicht mit Hilfe der bisherigen α -Cholestanolformel $C_{27}H_{48}O$ erklärt werden. Eine Nachprüfung ergab nun, daß diese Formel unrichtig ist, und das α -Cholestanol die Zus. $C_{32}H_{56}O$ oder $C_{32}H_{58}O$ besitzt. Bei der Einw. von Na und Amylalkohol findet eine Kondensation zwischen Cholesterin und Amylalkohol unter gleichzeitiger Ringschließung oder Reduktion statt. Das α -Cholestanol gehört also nicht zu den Dihydrocholesterinen, sondern ist ein Isoamylderivat des Cholesterins (s. nebensteh. Formel); dem Oxydationsprod. kommt die Formel $CO_2H \cdot C_{25}H_{44} \cdot CO \cdot C_5H_{11}$ zu.

Das nach dem Verf. von DIELS und STAMM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2230; C. 1912. II. 810) dargestellte α -Cholestanol, $C_{32}H_{58}O$, schm. unscharf bei 119—126° und kristallisiert ohne Krystallwasser. — α -Cholestanolbenzoat, $C_{32}H_{57}O \cdot CO \cdot C_6H_5$. — α -Cholestanon-*p*-nitrophenylhydrazon, $C_{32}H_{55} : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. — α -Cholestylchlorid, $C_{32}H_{57}Cl$. — α -Cholestylbromid, $C_{32}H_{57}Br$. Aus α -Cholestanol und PBr_3 . Sechsseitige Blättchen aus Ä. + Methylalkohol, F. 118°. — Ketonsäure, $C_{32}H_{56}O_3$. Aus α -Cholestanol in Eg. mittels CrO_3 in wenig W. bei 60°. Nadeln aus Essigsäure, F. 125° nach vorherigem Sintern, ll. in Eg., A., Ä., zl. in PAe., unl. in W. — Semicarbazon, $C_{32}H_{56}O_2 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln aus A., F. 207°; fast unl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2487—91. 26/7. [12/7.] Freiburg i/B. Naturwiss.-mathem. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.)

SCHMIDT.

Geoffrey Martin, *Über die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Siliciumhexachlorid*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2097; C. 1912. II. 811.) Aus den beiden Stoffen in Ä. bildet sich kein flüchtiges Methylderivat des Si_2Cl_6 , dagegen ein gelbes Pulver, das in SS. und organischen Solvenzien unl. ist. KOH löst unter Entw. von H; das Prod. enthält also direkt miteinander verbundene Si-Atome. Es hat die Zus. $CH_3 \cdot Si_6O_{13}H_9$ u. dürfte nachstehende Formel besitzen. Bei 200—400° entwickelt der Körper H und CH_4 und geht in eine fast kohlenstofffreie Si-Verb. über, die aber noch direkte Si-Si-Bindungen enthalten muß, da sie beim Lösen in K_2CO_3 -Lsg. noch H entwickelt; aus der gewonnenen Lsg. fällt beim Ansäuern Kieselsäure. — Zur Bereitung des gelben Körpers ließ man eine äth. Lsg. von Siliciumhexachlorid unter starkem Rühren allmählich in eine Methylmagnesiumjodidlsg. einlaufen; die Verarbeitung geschieht in einer im Original näher angegebenen Weise. Als Resultat der Unters. der Rk.-Prodd. ergibt sich mit voller Deutlichkeit, daß aus 40 g Si_2Cl_6 bei der Rk. mit Methylmagnesiumjodid auch nicht einmal Spuren flüchtiger Stoffe entstehen, in welchen die beiden Si-Atome noch direkt miteinander verbunden sind. Dementsprechend muß die Hauptmasse des Siliciumhexachlorids bei der Einw. des Methylmagnesiumjodids in der Weise angegriffen worden sein, daß die Si-Si-Kette auseinandergerissen wurde und sich Verb. bildeten, in deren Molekül sich nur noch je ein Si-Atom vorfindet.



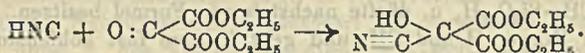
Das erwähnte gelbe, amorphe Pulver ist eine Verb. der Zus. $CH_3 \cdot Si_3O_{13}H_7$. Sie löst sich in NaOH und KOH sofort klar, wobei sich pro g Substanz 169 cem H (0°, 760 mm) entwickeln. Der Körper zeigt in seinen physikalischen u. chemischen Eigenschaften die größte Ähnlichkeit mit den analogen Substanzen, die früher durch Einw. von GRIGNARD'schen Lsgg. auf Siliciumtetrachlorid erhalten wurden; unl. in SS. und organischen Solvenzien. Beim Erhitzen geht unter Gasentw. die Farbe von Gelb in Weiß über; die Gasentw. beginnt bei 200°; zwischen 300 und 400° ist sie reichlich. Das Gas (pro g ca. 118 cem) enthält neben 22% Methan Wasserstoff. Der Rückstand einer bis ca. 400° erhitzten Probe entwickelte in Pottaschelsg. pro g etwa 65 cem Wasserstoff. Demnach werden durch das Erhitzen in der vorliegenden Verb. die direkten Si-Si-Bindungen nicht zerstört. Dagegen werden in der Hitze, wie auch beim Lösen in kaustischem Alkali fast sämtliche Kohlenstoffatome abgespalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2442—47. 26/7. [25/6.] London. Birkbeck College.)

JOST.

E. B. Hart und J. J. Willaman, *Die Flüchtigkeit von Milchsäure*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1619; C. 1913. I. 322.) Vff. haben Verss. angestellt um die Flüchtigkeit reiner *Milchsäure* festzustellen. Aus den Verss. folgt, daß Milchsäure mit Dampf von 100° nur zu einem geringen Teile flüchtig ist. Die Menge, die bei der Dest. der flüchtigen SS. der Kornlagerung übergeht, ist geringfügig und entspricht 3—4 cem $\frac{1}{10}$ -n. KOH in 4 Litern Destillat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 919—23. Juli. [19/5.] Wisconsin. Lab. of Agric. Chem. of the Univ.)

STEINHORST.

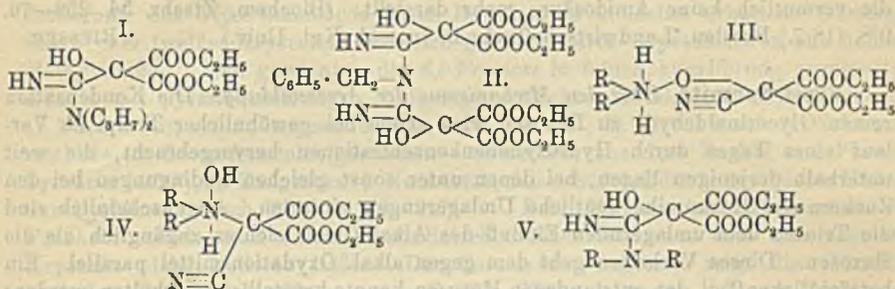
Richard Sydney Curtiss und Lloyd F. Nickell, *Cyantartronsäureäthylester (Cyanoxymlonsäureäthylester) und seine Reaktionen mit Aminen*. CURTISS u. seine Mitarbeiter haben in früheren Arbeiten (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1053; 33. 400; C. 1909. II. 1843; 1911. I. 1118) die Rkk. des Oxomalonsäureesters mit Verb. studiert, die ersetzbaren H im Molekül enthalten wie Alkohole, Amine u. Halogensäuren. Die *Einw. von HCN auf Oxomalonsäureäthylester* ist ebenfalls untersucht, sowie die Einw. des gebildeten Cyanhydrins mit diversen Aminen. Oxomalonsäureäthylester, $O=C(COOC_2H_5)_2$, ein grüngelbes Öl, reagiert lebhaft mit W., weshalb die Rk. mit HCN unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit ausgeführt werden muß. Der Reaktionsverlauf ist folgender:



Experimenteller Teil. *Cyantartronsäureäthylester*, $C_8H_{11}O_5N$. In einen Kolben, welcher 5,73 g Oxomalonsäureäthylester enthält, wird das gleiche Volumen wasserfreier HCN geleitet. Die wasserfreie HCN wird nach WADE und PANJING (Journ. Chem. Soc. London 87. 255; C. 98. I. 826) hergestellt. Das Reaktionsgemisch, welches durch P_2O_5 von der Luft getrennt wird, läßt man unter öfterem Schütteln 24 Stdn. bei 30° stehen. Das Ende der Rk. wird durch völlige Entfärbung des anfangs grünlichgelben Gemisches angezeigt. Bei 20° dauert die Rk. 72 Stdn., bei 15° über eine Woche. Nach Trocknen der Verb. im Exsiccator über H_2SO_4 und Ätznatron, unter mehrfachem Übergießen mit Ä. ist die Verb. frei von freier HCN. 0,89 g HCN sind in Rk. getreten. Das gebildete Cyanhydrin stellt ein farbloses Öl dar von der Konsistenz konz. H_2SO_4 . D. $^{30}_{16}$. Nach längerem Stehen nimmt die Verb. ambragelbe Färbung an, doch tritt keine Abspaltung von HCN ein. Beim Erwärmen auf 90° tritt Zers. in die Komponenten ein. Ll. in Ä., Bzl., A., Aceton, Chlf. und Äthylacetat, unl. in Lg. und in W. In Alkalien mit tiefgelber Farbe l. Die in absol. Ä. gelöste Verb. gibt bei der

Behandlung mit metallischem Na nur geringe Entw. von H_2 , nach $1\frac{1}{2}$ Stde. beginnt die Ausscheidung zerfließender, unstabiler, weißer Krystalle.

Einwirkung von Aminen auf Cyantartronsäureäthylester. *Additionsprodukt* von *Dipropylamin*, $C_{14}H_{26}O_5N_2 = I$. F. $72,5-73^\circ$. Ll. in Bzl., Chlf., Aceton, Essigäther und Methylalkohol, wl. in W., A., Ä. und CCl_4 , swl. in CS_2 u. Lg. Bei 10° ist die Verb. im Exsiccator mehrere Tage haltbar, an der Luft bei 25° zersetzt sich dieselbe binnen kurzem zu einem rotbraunen Teer. — *Additionsprodukt* von *Diäthylamin*, $C_{10}H_{22}O_5N_2$; F. 56° . Sll. in Bzl., W., Methylalkohol, Aceton und Eg., ll. in Äthylacetat, l. in CCl_4 , wl. in Lg. und Ä. An der Luft



tritt Zers. unter B. eines roten Teers ein. — *Additionsprodukt* mit *Benzylamin*, $C_{23}H_{31}O_5N_2 = II$; F. $55-56^\circ$. Sll. in A. und Essigäther, ll. in Aceton, Chlf., Methylalkohol, Nitrobenzol und Bzl., wl. in Xylol und Ä., swl. in CS_2 und Lg. Bei Zimmertemp. tritt Zers. in einen roten Teer ein.

Einwirkung anderer Amine auf Cyantartronsäureäthylester. Isobutyl-, Äthyl-, Triäthyl- und Äthylbenzylamin geben mit dem Cyanhydrin rote Teere, bei -17° dicke Sirupe. Anilin, die Toluidine, Äthylanilin, Isoamylanilin u. Methylanilin geben keine Rk. NH_3 gibt ein unstabiles, weißes, krystallinisches Prod., welches sich in wenigen Minuten in einen roten Gummi umwandelt.

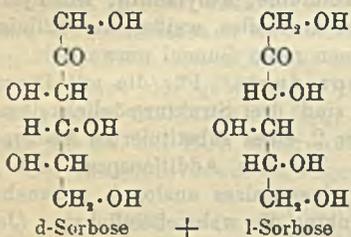
Struktur der erhaltenen Reaktionsprodukte. Für die mit Dipropyl- und Diäthylamin erhaltenen Additionsprodd. sind drei Strukturmöglichkeiten gegeben, und zwar: 1. die eines Salzes (III.) oder 2. eines substituierten Ammoniumhydroxyds (IV.) oder 3. eines Amidins (V.). Für das Additionsprod. aus dem Cyanhydrin und Benzylamin ist die Struktur eines Salzes analog 1. anzunehmen. Für die zwei anderen Fälle ist die Amidinstruktur die wahrscheinlichste. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 885-90. Juli. [26/4.] Urbana. Illinois. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.)

STEINHORST.

Felix Ehrlich und Fritz Lange, *Über die Umwandlung des Asparagins beim Kochen in wässriger Lösung*. Käufliches *Asparagin* zeigt, auch nach wiederholtem Umkrystallisieren, eine um mehrere Grade zu niedrige spezifische Drehung. Ein Präparat, das möglichst vorsichtig aus Wicken dargestellt wurde, kam der theoretischen Drehung erheblich näher. Die Möglichkeit, daß dem natürlichen Produkt ein wenig *d*-Asparagin beigemischt ist, bleibt bestehen. Den Angaben von PRINGSHEIM (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 89; C. 1910. I. 1701) entsprechend kann man nach 12stündigem Kochen einer wss. Lsg. von *l*-Asparagin eine kleine Fraktion von *d*-Asparagin isolieren. Vf. haben beobachtet, daß bei diesem Kochen eine Abspaltung von NH_3 stattfindet, und daß parallel damit die B. einer nicht krystallisierenden, amorphen Substanz erfolgt. Setzt man das Kochen lange genug fort, so wird schließlich so viel NH_3 abgespalten, daß, wenn man dieses NH_3 auf abgespaltenes Säureamid-N bezieht, nahezu das gesamte Asparagin zersetzt ist.

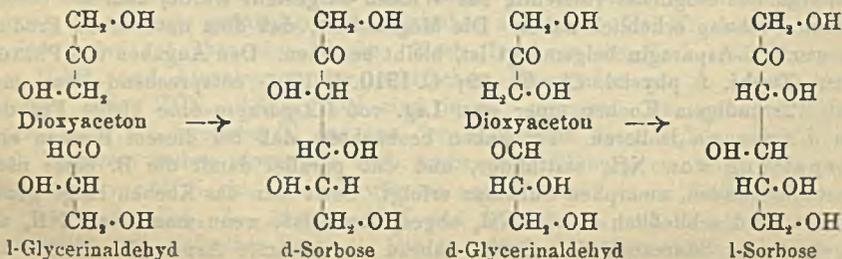
Nach möglichst sorgfältiger Entfernung aller krystallisierenden Bestandteile hinterbleibt eine gelblich bis bräunlich gefärbte, amorphe Substanz, die sehr zähe NH_3 , wahrscheinlich in Form von Ammoniumsalzen, festhält. Auch unverändertes Asparagin, sowie Asparaginsäure sind noch in dem Rückstand enthalten. Die wss. Lsg. der Substanz dreht links. Nach längerem Kochen ist der Rückstand opt.-inaktiv. Es ist bisher nicht gelungen, die Substanz völlig zu reinigen, oder gar zu identifizieren. Wahrscheinlich besteht der Prozeß beim Kochen des Asparagins darin, daß zunächst unter NH_3 -Abspaltung Asparaginsäure gebildet wird. Diese scheint dann eine Art Umlagerung oder Kondensation zu erleiden, wobei die amorphe Substanz entsteht, die vermutlich keine Amidosäure mehr darstellt. (Biochem. Ztschr. 54. 256—76. 9/8. [18 7.] Breslau. Landwirtsch.-Technol. Inst. d. Kgl. Univ.) RIESSER.

Ernst Schmitz, *Über den Mechanismus der Acrosebildung*. Die Kondensation reinen Glycerinaldehyds zu Hexosen wird schon bei gewöhnlicher Temp. im Verlauf eines Tages durch Hydroxylionenkonzentrationen hervorgebracht, die weit unterhalb derjenigen liegen, bei denen unter sonst gleichen Bedingungen bei den Zuckern der Hexanreihe deutliche Umlagerungen eintreten. Augenscheinlich sind die Triosen dem umlagernden Einfluß des Alkalis viel leichter zugänglich als die Hexosen. Dieses Verhalten geht dem gegen alkal. Oxydationsmittel parallel. Ein beträchtlicher Teil der entstandenen Hexosen konnte krystallisiert erhalten werden; das Gemisch bestand aus zwei Zuckern. Bei Anwendung von Methylalkohol als Trennungsmittel wurde ein schwerer (F. 129—130°) und ein leichter l. (F. 162 bis 163°) Zucker erhalten. Der Zucker vom F. 129—130° bildet Nadeln; liefert beim Erwärmen mit konz. HCl u. Resorcin sofort die Rotfärbung der SELIWANOWschen Ketosenrk.; mit Phenylhydrazin erhält man d,l-Glucosazon; wird durch Preßhefe in den verschiedensten Konzentrationen leicht vergoren. Die verbleibende Lsg. ist rechtsdrehend, und zwar wurden Werte bis zu annähernd 90% des für l-Fruktose



berechneten an der geklärten Gärfl. direkt erhalten. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß der Zucker vom F. 129—130° mit d,l-Fruktose (α -Acrose) identisch ist, die hier zum ersten Male in krystallisierter Form vorliegt.

Der in Methylalkohol leichter l. Zucker (F. 162—163°) ist d,l-Sorbose; gibt sehr leicht die Rk. von SELIWANOW; läßt sich durch Preßhefe nicht in Gärung versetzen; bildet mit gewaschenen Blutkörperchen keine Milchsäure. Die Identität mit Sorbose wurde durch direkten Vergleich, auch des Osazons, nachgewiesen. Es ergibt sich, daß die β -Acrose d,l-Sorbose ist (Formel obenstehend). Auch die beiden Formen der Sorbose können, ebenso wie d- und l-Fruktose durch eine Kondensation von je 1 Mol. der beiden Glycerinaldehyde mit Dioxyceton nach dem Mannitschema entstehen:



Auch die Natur des zweiten bei der Einw. von Alkali auf Triosen entstehenden Zuckers ist also in vollem Einklang mit der Annahme, daß bei diesem Vorgang eine Umlagerung eines Teils der Triose in das Isomere als erstes Stadium auftritt, während im weiteren Verlauf die Kondensation der neugebildeten Triose mit der im Überschuß vorhandenen zu den Ketohexosen d,l-Fructose u. d,l-Sorbose erfolgt. Die Kondensation erfolgt unter Bedingungen, unter denen eine Umlagerung der Hexosen nicht eintritt.

Die Darst. des Hexosengemisches erfolgt zweckmäßig direkt aus dem nach der Vorschrift von WOHL leicht zugänglichen Glycerinaldehydacetal ohne vorherige Isolierung des *Glycerinaldehyds* durch Baryt. Das zunächst erhaltene Gemenge der Zucker (weißes Krystallpulver) wird getrennt durch Krystallisieren aus heißem Methylalkohol. Man gewinnt so die *d,l-Fructose* in feinen, kugelförmig gruppierten Nadeln mit pyramidenförmiger Endigung; optischzweiachsig und doppelbrechend (J. SOELLNER); schm., langsam erhitzt, bei 129—130°; D.¹⁶ 1,665 (nach der Schwebemethode im Bromformtoluolgemisch). — Osazon, aus dem Zucker und Phenylhydrazin in 50°/öig. Essigsäure + Na-Acetat; feine, büschelförmig gruppierte Nadeln aus Pyridin-A. durch W.; F. 216—217°. — Beim Vergären der d,l-Fructose mit Preßhefe erhielt man einen krystallinischen Rückstand, aus dem sich aber die Krystalle nicht isolieren ließen. Das Osazon der Substanz zeigt die charakteristischen Formen *akt. Glucosazons*; F. 205—206°. — In den späteren Fraktionen der Methylalkoholtrennung ist in der Regel die *d,l-Sorbose* enthalten; ihre Rein- darst. gestaltet sich insofern einfacher, als man Reste der d,l-Fructose durch Vergärung beseitigen kann; rhombische (J. SOELLNER), taflige Krystalle mit starker Streifung in der Längsrichtung; schm., langsam erhitzt, bei 162—163°; D.¹⁶ 1,643. — *d,l-Sorbosazon*, C₁₈H₂₂O₄N₄, beiderseits zugespitzte, zu Rosetten gruppierte Blättchen aus verd. A.; sintert bei 165°, schm. unter Zers. bei 169—170°; unl. in Bzl., ll. in A. und Essigester. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2327—35. 26/7. [3/7.] Frankfurt a/M. Städt. Chem.-physiol. Inst.) JOST.

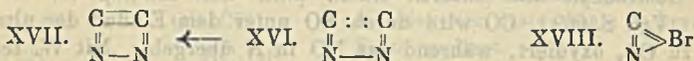
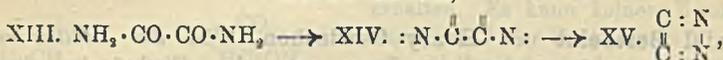
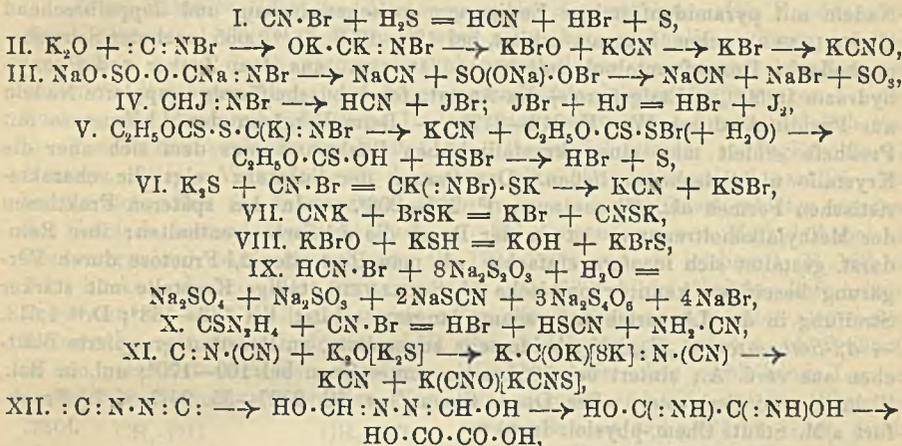
Daniel Berthelot und Henry Gaudechon, *Über die Additionsreaktionen zwischen Kohlenoxyd und anderen Gasen unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen.* (Vgl. S. 669.) CO wird durch NO unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen zu CO₂ oxydiert, während das NO in N übergeht. Mit W. reagiert das CO in ziemlich komplexer Weise. Ein Teil des W. verbindet sich direkt mit dem CO zu *Ameisensäure*, während ein anderer in O und H dissoziiert wird. Mit dem freiwerdenden O verbindet sich das CO alsdann zu CO₂, mit dem nascierenden H zu *Formaldehyd*. Mit Br, J, HCl, H₂S, PH₃, AsH₃ und Methan vereinigt sich das CO unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 129—31. [15/7.*]) DÜSTERBEHN.

Augustus Edward Dixon und John Taylor, *Bromcyan und Cyan.* Bromcyan gibt in k., wss. Lsg. oder in Ggw. von solchen verd. SS., welche es nicht anderweit zers., keine Anzeichen von Ionendissoziation. Die verd. wss. Lsg. zeigt denselben Geruch wie die feste Verb., gibt auch nach langem Stehen mit Silbernitrat keinen Nd., ist neutral gegen Lackmus und der Dampf liefert keine Guajac- und Kupfersulfatrk. auf Cyanwasserstoff; außerdem zeigt die Lsg. sehr schwache elektrische Leitfähigkeit.

Nach CHATAWAY u. WADMORE (Proceedings Chem. Soc. 18. 5; Journ. Chem. Soc. London 81. 199; C. 1902. I. 525. 804) reagiert Schwefelwasserstoff quantitativ mit Bromcyan nach der Gleichung (I.), doch soll auch „ein wenig“ Rhodanwasserstoff gebildet werden, dessen Entstehung auf die Einw. von Schwefel auf Cyanwasserstoff zurückgeführt wird. Letztere Synthese gelang den Vf. aber niemals.

Selbst, wenn Bromcyan mit Kaliumxanthogenat behandelt wurde, entstanden Cyanid u. ein Nd. von Schwefel, aber kein Rhodanwasserstoff. Dagegen ergaben quantitative Bestst. (auf alkalimetrischem Wege), daß aus BrCN und H₂S fast genau die Hälfte des Cyans in Rhodanwasserstoff übergeführt wird.

Die Vf. glauben, daß die chemischen Umwandlungen des Bromcyans dadurch zustande kommen, daß es sich mit den ionisierten Teilen des vorhandenen Materials verbindet, worauf die Zers. der entstehenden Additionsverb. erfolgt. In vielen Fällen kann das Material nicht die höheren Valenzen des N zur Entw. bringen, während das C-Atom zweie freie Valenzen hat, mittels welcher die Verb. stattfinden kann: So werden die Rkk. mit Alkalihydroxyd, Natriumsulfit, Jodwasserstoff u. Kaliumxanthogenat nach II., III., IV. u. V. erklärt. Bei der Rk. mit Schwefelwasserstoff, bezw. Alkalisulfid dürften die Umwandlungen nach VI. u. VII. erfolgen.



Die Zwischenbildung eines *Kaliumthiohypobromits* wird gestützt durch folgende Tatsachen: Werden alkal. Lsgg. von K₂S mit KCN gemischt u. dann angesäuert, so läßt sich keine Rk. auf Rhodanwasserstoff nachweisen; KCN, gemischt zuerst mit überschüssigem Alkalihypobromit, dann mit Alkalisulfid, gibt beim Ansäuern ebenfalls keine Rhodanwasserstoffrk. Wird aber das Gemisch von Cyanid u. Sulfid mit Alkalihypobromit behandelt und dann angesäuert, so bildet sich reichlich Rhodanwasserstoff. Danach ist anzunehmen, daß *Alkalisulfid auf Hypobromit* nach (VIII.) wirkt, und daß das Thiohypobromit die B. des Rhodanids aus dem Cyanid herbeiführt. — Bei Einw. von H₂S dürfte zuerst freie *thiounterbromige Säure*, HSB, auftreten, von welcher sich ein Teil rasch unter Schwefelabscheidung zers. u. der Rest durch HCN entschwefelt wird. — Diese Anschauungen werden dadurch gestützt, daß bei Ggw. von HCl keine Rhodanwasserstoffbildung stattfindet, weil HCl auf die Zers. von HSB (ebenso wie auf die Zers. von HOBr) beschleunigend wirken kann. Umgekehrt begünstigt Alkali die B. von Rhodanwasserstoff.

Bromcyan und Natriumthiosulfat. Die Rk. verläuft unter vorübergehender alkal. Rk. (hervorgebracht durch NaCN) nach Gleichung IX. — *Bromcyan und Thioharnstoff in wss. Lsg.* In Ggw. von NaHCO₃, welches nicht auf Bromcyan einwirkt, spielt sich die Rk. nach Gleichung X. ab. — Ist statt NaHCO₃ eine

starke S. zugegen, so bestehen die Prodd. nur aus HCN, HBr, einem Formamidindisulfidsalz, daneben einer Spur Schwefelsäure. Wo keine freie S. zugegen ist oder gebildet wird, vereinigt sich der Thioharnstoff primär mit dem Gesamtmolekül des Bromcyans; $(\text{NH}_2)_2\text{C}:\text{S}:\text{CN}\cdot\text{Br}$ verliert HBr, bildet $\text{NH}_2\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{S}\cdot\text{CN}$; dieses zers. sich wie manche Alkylisothiocarbamide in Cyanamid u. Rhodanwasserstoff. In Ggw. von freier, starker S. erfolgt die Rk. ähnlich der von Bromcyan und Thiosulfat; Vereinigung zwischen dem Isothiocarbamidsalz und BrCN an die SH-Gruppe zu $\text{NH}_2\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}:\text{NBr}$, welch letzteres sich in HCN, HBr und Formamidindisulfid zers.

Konstitution des Cyans (Dicyans). Es werden die Gründe angeführt, welche dafür sprechen, daß dem Cyan ebensogut die Konstitution $:\text{C}:\text{N}:\text{N}:\text{C}:$ zukommen kann, als die ihm zumeist gegebene Konstitution $\text{N}:\text{C}:\text{C}:\text{N}$. In manchen Rkk. gleicht es dem Bromcyan, welchem sicherlich nicht die Formel $\text{Br}\cdot\text{C}:\text{N}$ zukommt, z. B. in der Einw. von Alkali oder Alkalisulfid (XI.), in der B. von Oxamid, bezw. Oxalsäure oder auch von HCN u. Ammoniumcarbonat bei der Einw. von H_2O (XII.) bei seiner B. durch Wasserabspaltung aus Oxamid (XIII.), wonach XV. die Formel mit der gleichmäßigsten Verteilung der vier zeitweise freien Valenzen vorstellt. Eine solche Verb., welche je nach den Umständen sich entweder am doppelt gebundenen C oder am einfach gebundenen N-Atompaar aufspalten kann, kann alle aus Cyan erhaltenen Prodd. liefern. Die Formel erklärt auch einigermaßen die B. von gewöhnlichem Dicyan aus Isocyanradikalen. Denn durch Vereinigung von zwei Paaren ungesättigter Kohlenstoffvalenzen (XVI.) kann eine ringförmige Verb. (XVII.) hervorgehen. Die hier in Betracht gezogene Konstitution des Dicyans ist ähnlich der Formel von GUTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3628; C. 1909. II. 1737) für das Bromcyan (XVIII.), zu welcher auch die Formel von CHATTAWAY und WADMORE in keinem Widerspruch steht; es ist das dreiwertige Halogen durch eine dreiwertige CN-Gruppe ersetzt. Das ringförmige Cyanmolekül kann sich leicht aufspalten zur Kette (XIV.), nach welcher seine Giftigkeit erwartet werden kann. (Journ. Chem. Soc. London 103. 974—82. Juni. Chem. Abtlg. Univ. Coll. Cork.)

BLOCH.

Vittorio Scaffidi und Francesco Rossi, *Untersuchungen über die Löslichkeit der Harnsäure in Essigsäure.* Es wurde die Löslichkeit der Harnsäure in Essigsäure verschiedener Konzentration bei 15, 26, 50 und 75° und bei Siedetemp. bestimmt. In allen Verss. steigt die Löslichkeit mit wachsender Konzentration der S. bis zu einem Maximum, das bei 15° 4n., bei 26° 6n., bei 50° 4—8n., bei 75° 6—8n., endlich bei Siedetemp. 4n. beträgt. Von da ab sinkt die Löslichkeit wieder langsam ab. Je höher die Temp., um so erheblicher übertrifft die maximale Löslichkeit in Essigsäure diejenige in W. Vf. halten es für nicht ausgeschlossen, daß die Erhöhung der Löslichkeit durch Essigsäure auf der B. einer l. Harnsäure-Essigsäure-Verb. beruht. (Biochem. Ztschr. 54. 297—304. 9/8. [17/7.] Buenos Aires. Labor. des italien. Hospitals.)

RIESSER.

F. Calzolari, *Über die Additionsverbindungen wasserhaltiger Salze mit organischen Basen (Dithionate, Sulfate, Thiosulfate).* In Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 563; C. 1912. I. 262) hat Vf. die Fähigkeit der in der Überschrift genannten Salze, sich mit Kaffein, sowie Hexamethylentetramin zu kombinieren, geprüft und gefunden, daß nur die Dithionate sich mit je zwei Mol. Hexamethylentetramin oder Kaffein kombinieren, während die Sulfate und Thiosulfate je ein Mol. Hexamethylentetramin addieren. Die Natur des Anions übt demnach einen deutlich nachweisbaren Einfluß auf die Additionsfähigkeit des betreffenden Salzes gegenüber organischen Basen aus. Der Wassergehalt der Additionsverbindungen ist selten gleich, meist jedoch höher als der-

jenige des unter gewöhnlichen Bedingungen isolierten wasserhaltigen Salzes selbst. Die Doppelsalze wurden im allgemeinen erhalten durch Lösen der Base in einem großen Überschuß der konz. wss. Lsgg. des betreffenden Salzes u. langsames Verdunsten der erhaltenen Lsg. zum Teil über konz. H_2SO_4 . Die Additionsverb. des Kaffeins werden durch W. sofort zers., die des Hexamethylentetramins sind ziemlich beständig. In der folgenden Tabelle ist eine Gegenüberstellung der Additionsverb. und der der benutzten wasserhaltigen Salze gegeben:

Additionsverb.	Wasserhaltige Salze
Dithionate + Kaffein	Dithionate
I. $MgS_2O_6 \cdot 8H_2O \cdot 2C_8H_{10}O_2N_4$	$MgS_2O_6 \cdot 6H_2O$
II. $MnS_2O_6 \cdot 8H_2O \cdot 2C_8H_{10}O_2N_4$	$MnS_2O_6 \cdot 6H_2O$
III. $FeS_2O_6 \cdot 8H_2O \cdot 2C_8H_{10}O_2N_4$	$FeS_2O_6 \cdot 5H_2O$
IV. $CoS_2O_6 \cdot 8H_2O \cdot 2C_8H_{10}O_2N_4$	$CoS_2O_6 \cdot 6H_2O$
V. $NiS_2O_6 \cdot 8H_2O \cdot 2C_8H_{10}O_2N_4$	$NiS_2O_6 \cdot 6H_2O$
Dithionate + Hexamethylentetramin	
VI. $MgS_2O_6 \cdot 6H_2O \cdot 2C_6H_{12}N_4$	
VII. $MnS_2O_6 \cdot 6H_2O \cdot 2C_6H_{12}N_4$	
VIII. $FeS_2O_6 \cdot 6H_2O \cdot 2C_6H_{12}N_4$	
IX. $CoS_2O_6 \cdot 6H_2O \cdot 2C_6H_{12}N_4$	
X. $NiS_2O_6 \cdot 6H_2O \cdot 2C_6H_{12}N_4$	
Sulfate + Hexamethylentetramin	Sulfate
XI. $MgSO_4 \cdot 9H_2O \cdot C_6H_{12}N_4$	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
XII. $MnSO_4 \cdot 9H_2O \cdot C_6H_{12}N_4$	$MnSO_4 \cdot 4H_2O$ u. $7H_2O$
XIII. $FeSO_4 \cdot 9H_2O \cdot C_6H_{12}N_4$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
XIV. $CoSO_4 \cdot 9H_2O \cdot C_6H_{12}N_4$	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$
XV. $NiSO_4 \cdot 9H_2O \cdot C_6H_{12}N_4$	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$
Thiosulfate + Hexamethylentetramin	Thiosulfate
XVI. $MgS_2O_3 \cdot 8H_2O \cdot C_6H_{12}N_4$	$MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$
XVII. $MnS_2O_3 \cdot 8H_2O \cdot C_6H_{12}N_4$	$MnS_2O_3 \cdot 5H_2O$
XVIII. $FeS_2O_3 \cdot 8H_2O \cdot C_6H_{12}N_4$	$FeS_2O_3 \cdot 5H_2O$
XIX. $CoS_2O_3 \cdot 8H_2O \cdot C_6H_{12}N_4$	$CoS_2O_3 \cdot 6H_2O$
XX. $NiS_2O_3 \cdot 8H_2O \cdot C_6H_{12}N_4$	$NiS_2O_3 \cdot 6H_2O$

Experimenteller Teil. *Kaffein-Magnesiumdithionat* (I.), farblose, prismenförmige Nadeln, werden von W. zers. unter Abscheidung von Kaffein. — *Kaffein-Mangandithionat* (II.), farblose Nadeln. — *Kaffein-Ferrodithionat* (III.), Prismen, die an der Luft gelb werden. — *Kaffein-Kobaltdithionat* (IV.), schwach rosa gefärbte Nadeln. — *Kaffein-Nickeldithionat* (V.), grünliche Krystalle, isomorph mit denen der vorhergehenden Verb. — *Hexamethylentetramin-Magnesiumdithionat* (VI.), Krystalle. — *Hexamethylentetramin-Mangandithionat* (VII.), weißes, krystallinisches Pulver. — *Hexamethylentetramin-Ferrodithionat* (VIII.), grünliches, krystallinisches Pulver. — *Hexamethylentetramin-Kobaltdithionat* (IX.), rosenrote, transparente, reguläre Krystalle, bildet Mischkrystalle mit den entsprechenden Ni- und Mg-Verb. — *Hexamethylentetramin-Nickeldithionat* (X.), grüne, krystallographisch den vorhergehenden ähnliche Krystalle.

Hexamethylentetramin-Magnesiumsulfat (XI.). Entsteht auch bei Anwendung eines Überschusses der organischen Base. Transparente Krystalle; läßt sich unverändert umkrystallisieren. — *Hexamethylentetramin-Mangansulfat* (XII.), transparente, farblose Krystalle; liefert mit der entsprechenden Ni-Verb. Mischkrystalle. — *Hexamethylentetramin-Ferrosulfat* (XIII.). Entsteht nur unter Luftabschluß. Kry-

stalle; wird an der Luft u. im Licht gelblich und opak. — *Hexamethylentetramin-Kobaltosulfat* (XIV.), rosenrote, transparente Krystalle; bildet mit der entsprechenden Mg-Verb. Mischkrystalle. — *Hexamethylentetramin-Nickelsulfat* (XV.), grüne Krystalle, isomorph mit denen der vorhergehenden Verb.

Hexamethylentetramin-Magnesiumthiosulfat (XVI.). B. aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, MgSO_4 u. Hexamethylentetramin in W. Farblose, rhomboedrische Krystalle. — *Hexamethylentetramin-Manganthiosulfat* (XVII.). B. Man verreibt festes BaS_2O_8 mit der berechneten Menge MnSO_4 -Lsg. u. versetzt das Filtrat (1 Mol.) mit konz. wss. Hexamethylentetraminlsg. (4 Mol.). Schwach rosa gefärbte Krystalle, die an der Luft sich bräunen; sl. in Wasser. Aus den wss. Lsgg. scheidet sich beim Erwärmen Schwefel und Manganhydrat ab. — *Hexamethylentetramin-Ferrothiosulfat* (XVIII.). B. analog wie die vorhergehende, aber unter Luftabschl. Grünliche Krystalle, die an der Luft alsbald dunkelgrün, dann gelb werden. — *Hexamethylen-Kobaltothiosulfat* (XIX.), rosenfarbige Krystalle, an der Luft beständig. — *Hexamethylentetramin-Nickelthiosulfat* (XX.), grüne Krystalle. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 787—92. 31/5. Ferrara. Chem. Inst. d. Univ.) CZSENSNY.

Hans Reckleben und Johannes Scheiber, *Über eine einfache Darstellung des Hexamethylbenzols*. Leitet man das Dampfgemisch von Methylalkohol und Aceton über erhitztes Aluminiumoxyd, so resultiert Hexamethylbenzol. Der Prozeß verläuft wahrscheinlich so, daß sich zunächst Mesitylen bildet, das dann im Entstehungszustand mit Methylalkohol unter dem Einfluß des Katalysators weiter reagiert. *Aromatische KW-stoffe* lassen sich, wie der Vers. zeigt, in Ggw. von *Aluminiumoxyd* mit Methylalkohol *methylteren*. Hexamethylbenzol läßt sich, im Gegensatz zu den Angaben v. KORCZYNSKIS, leicht bromieren. Ob aber das entstehende Prod. wirklich Hexabromhexamethylbenzol darstellt, ist nicht sicher. — Das Experimentelle ist gemeinsam mit K. Schnabel bearbeitet. Zur Darst. des *Hexamethylbenzols* leitet man die Dämpfe von molekularen Mengen Methylalkohol und Aceton über käufliches Al_2O_3 , das im Rohr auf ca. 400° erhitzt ist; Krystalle aus sd. A.; F. 164° . Ausbeute etwa 10%, doch ist eine Steigerung auf 20% und mehr möglich, wenn man aus dem Kondensat Aceton und Methylalkohol wiedergewinnt und nochmals über das Al_2O_3 leitet. Mit der Zeit büßt das Al_2O_3 an Wirksamkeit ein, kann aber durch Ausglühen u. Zugabe von etwas W. regeneriert werden. Unter 400° verläuft der Prozeß zu langsam, über 400° erfolgt weitgehende Zers. — Läßt man Brom zu Hexamethylbenzol tropfen, bis kein HBr mehr entweicht, so erhält man das Bromderivat in weißen Krystallen (aus Äthylenbromid); bei weiterem Umkrystallisieren steigt der F., zugleich mit dem Br-Gehalt, von $220\text{--}269^\circ$. Gemische dieser Substanzen zeigten mittlere FF. Anwendung von Bromüberträgern änderten die Resultate nicht. Durch K-Acetat in Eg. wird alles Br herausgenommen; das bromfreie Prod. bildet weiße Krystalle aus A.; der F. stieg von $76\text{--}89^\circ$ beim Krystallisieren, ohne konstant zu werden; die Analysen deuteten auf das Vorliegen von Gemischen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2363—65. 26/7. [9/7.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) JOST.

F. Grünwald, *Salze von zweibasischen Säuren mit o-, m-, p-Toluidin und a,m-Xylidin*. Die Unters. bildet eine Ergänzung und Fortsetzung der Arbeiten von SUIDA (Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 233; C. 1911. I. 1203) und MEDINGER (Journ. f. prakt. Ch. [2] 86. 345; C. 1912. II. 1634) über die Salzbildung der Aminophenole. *Saures o-Toluidinsalz der Malonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Farblose Prismen, Zers. bei 108° , ll. in h. W. und A., unl. in Ä. Ein neutrales Salz konnte nicht erhalten werden. — *Saures m-Toluidinsalz der Malonsäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Farblose Prismen, Zers. bei 93° . Ein neutrales Salz wurde nicht erhalten. — *Saures*

o-Toluidinsalz der Bernsteinsäure, $C_{11}H_{15}O_4N$. Unbeständige, farblose Prismen, Zers. bei 60° . — Saures *m*-Toluidinsalz der Bernsteinsäure, $C_{11}H_{15}O_4N$. Farblose Säulen, zwl. in W. und ziemlich beständig, Zers. bei 121° . — Saures *o*-Toluidinsalz der Äpfelsäure, $C_{11}H_{15}O_5N$. Farblose Blättchen, Zers. bei 120° , ll. in W., unl. in Ä. — Saures *m*-Toluidinsalz der Äpfelsäure, $C_{11}H_{15}O_5N$. Farblose Nadeln, Zers. bei 103° . — Saures *p*-Toluidinsalz der Äpfelsäure, $C_{11}H_{15}O_5N$. Farblose Nadeln, Zers. bei 153° . — Saures *o*-Toluidinsalz der Fumarsäure, $C_{11}H_{13}O_4N$. Farblose, sechseckige Blättchen, Zers. bei 150° . — Saures *m*-Toluidinsalz der Fumarsäure, $C_{11}H_{13}O_4N$. Farblose Prismen, Zers. bei 165° , wl. in W. — Saures *p*-Toluidinsalz der Fumarsäure, $C_{11}H_{13}O_4N$. Farblose Prismen, Zers. bei 175° . — Saures *a,m*-Xylidinsalz der Malonsäure, $C_{11}H_{15}O_4N$. Farblose Nadeln, Zers. bei 93° . — Saures *a,m*-Xylidinsalz der Bernsteinsäure, $C_{12}H_{17}O_4N$. Farblose Prismen, Zers. bei 89° . — Saures *a,m*-Xylidinsalz der Weinsäure, $C_{12}H_{17}O_6N$. Farblose Prismen, Zers. bei 170° . — Saures *a,m*-Xylidinsalz der Fumarsäure, $C_{12}H_{17}O_6N$. Farblose Blättchen, Zers. bei 178° , ll. in W.

Die neutralen Kalium- oder Natriumsalze der vorher beschriebenen sauren Salze ließen sich nicht gewinnen, dagegen bilden die sauren Salze beim Kochen mit frisch gefällten Metallhydroxyden Neutralsalze. *o*-Toluidinkupferoxalat. Bläuliche Blättchen. Konnte nicht rein erhalten werden. — *m*-Toluidinkupferoxalat, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HO_2C \cdot CO_2)_2Cu, 3H_2O$. Große, kupfervitriolähnliche Krystalle. Ein entsprechendes *p*-Toluidinkupferoxalat konnte nicht erhalten werden. — *o*-Toluidinkupfermalonat, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2)_2 \cdot Cu, 5H_2O$. Blaugrüne Krystalle, die bei 100° wasserfrei und grün werden. — *m*-Toluidinkupfermalonat, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2)_2 \cdot Cu, 3H_2O$. Stahlblaue Krystalle, die bei 100° wasserfrei und grün werden. — *p*-Toluidinkupfermalonat, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2)_2 \cdot Cu, 1H_2O$. Dunkelblaue Krystalle. — *a,m*-Xylidinkupfermalonat, $[(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2]_2 \cdot Cu, 3H_2O$. Blaue Blättchen, die bei 100° wasserfrei und gelbgrün werden. — *o*-Toluidinnickelmalonat. Grünes, schlecht krystallisierendes Salz mit wahrscheinlich 6 Mol. H_2O . Wird durch A. wasserfrei gefällt, ist aber zerfließlich, sl. in W. — *m*-Toluidinnickelmalonat, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2)_2 \cdot Ni, 4H_2O$. Rotviolette Blättchen. Nach dem Trocknen rot. — *p*-Toluidinnickelmalonat, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2)_2 \cdot Ni, 2H_2O$. Grüne, rhombische Blättchen, swl. in W. — *a,m*-Xylidinnickelmalonat, $[(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2]_2 \cdot Ni, 4H_2O$. Taubengraue Krystalle. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 168—79. 7/7. Wien. Lab. f. chem. Technologie organ. Stoffe an d. Techn. Hochschule.)

POSNER.

Henry Rondel Le Sueur, Darstellung sekundärer Amine aus Carbonsäuren. Teil III. Diskundäre Amine aus Dicarbonsäuren. Wie die α -Arylaminofettsäuren (Journ. Chem. Soc. London 99. 827; C. 1911. II. 146) verlieren auch die analogen Dicarbonsäuren in der Hitze CO_2 , wobei sie in symm. Diarylpoly-methylendiamine übergehen. — symm. Diphenyloctamethylendiamin, $C_{20}H_{28}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_8 \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus α,β -Dianilinosäure (Journ. Chem. Soc. London 97. 180; C. 1910. I. 1127) bei vorsichtiger Dest. unter 25—30 mm, Nadeln aus PAe., F. 61° , ll. in Ä., Chlf., Bzl., Aceton, wl. in k. A., PAe. $C_{20}H_{28}N_2 \cdot 2HCl$, Krystalle aus alkoh. HCl, F. ca. 258° (Zers.), wl. in A., unl. in anderen organischen Fl. — symm. Diacetyldiphenyloctamethylendiamin, $C_{24}H_{32}O_2N_2 = C_{20}H_{28}N_2(C_2H_5O)_2$, aus der Base beim Kochen mit Acetanhydrid, Tafeln aus PAe., F. $86-87^\circ$, wl. in PAe., ll. in anderen organischen Fl. — symm. Dibenzolsulfodiphenyloctamethylendiamin, $C_{22}H_{26}O_4N_2S_2 = C_{20}H_{28}N_2(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$, aus 0,5 g Base und 2 g Benzolsulfochlorid bei 5-stdg. Erhitzen mit 10 g Pyridin auf 100° , Nadeln aus A., F. $121-122^\circ$, unl. in Ä., PAe., ll. in Bzl., Chlf., Aceton.

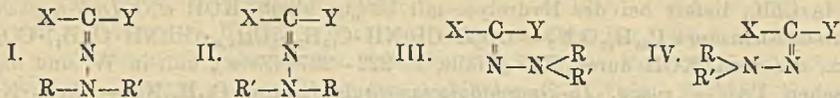
α,β -Di-2-naphthylaminosebacinsäureäthylester, $C_{24}H_{40}O_4N_2$, aus 10 g α,β -Di-

bromsebacinsäureäthylester und 17 g β -Naphthylamin bei 9-stdg. Erhitzen auf 100°, Krystallwarzen aus A. + Essigester, F. 132—134°, unl. in Ä., PAe., wl. in sd. A., ll. in Chlf., liefert bei der Hydrolyse mit 10%_{ig} alkoh. KOH α,β -Di-2-naphthylaminosebacinsäure, $C_{30}H_{32}O_4N_2 = CO_2H \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2H$, Nd., aus verd. KOH durch HCl gefällt, F. 222—227° (Zers.), unl. in W. und organischen Fll. — *symm. Di-2-naphthyl-octamethylendiamin*, $C_{38}H_{42}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot [CH_2]_8 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, aus α,β -Di-2-naphthylaminosebacinsäure bei langsamer Dest. unter 20 mm, Krystalle aus A., F. 100°, ll. in Chlf., Bzl., wl. in Ä., k. A. $C_{28}H_{32}N_2 \cdot 2HCl$, Krystalle aus Methylalkohol, F. 244° (Zers.). — α,β -Di-1-naphthylaminosebacinsäureäthylester, $C_34H_{40}O_4N_2$, aus 40 g α,β -Dibromsebacinsäureäthylester und 68 g α -Naphthylamin bei 100° in 14 Stdn., Krystallwarzen aus A., F. 117—119°, unl. in Ä., PAe., ll. in Bzl., Aceton, Chlf., liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH α,β -Di-1-naphthylaminosebacinsäure, $C_{30}H_{32}O_4N_2 = CO_2H \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2H$, Krystallwarzen aus Essigester, F. ca. 180° (Zers.), unl. in PAe., ll. in A., Aceton, Chlf., Bzl. — *symm. Di-1-naphthyl-octamethylendiamin*, $C_{28}H_{32}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot [CH_2]_8 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, aus α,β -Di-1-naphthylaminosebacinsäure beim Erhitzen unter vermindertem Druck, Nadeln aus Methylalkohol, F. 91—92°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in A.

α,η -Dibromazelaensäureäthylester, $C_{13}H_{22}O_4Br_2 = CO_2C_2H_5 \cdot CHBr \cdot [CH_2]_5 \cdot CHBr \cdot CO_2C_2H_5$, aus dem gebromten Chlorid, das aus 20 g Azelaensäure, 45 g PCl_5 und 39 g Brom entsteht, beim Eingießen in 100 ccm A., farbloses Öl, Kp_{30} 238°. — α,η -Dianilinoazelaensäure, $C_{21}H_{26}O_4N_2 = CO_2H \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, aus 25 g α,η -Dibromazelaensäureäthylester und 28 g Anilin bei 100° in 9 Stdn. und Erhitzen des Esters mit 25%_{ig} alkoh. KOH, Krystallwarzen aus A., F. 192—194°, unl. in PAe., Essigester, Aceton, wl. in sd. A., ll. in verd. HCl. — *symm. Diphenylheptamethylendiamin*, $C_{19}H_{26}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_7 \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus α,η -Dianilinoazelaensäure beim Destillieren unter 20 mm, Tafeln aus Methylalkohol + Ä., F. 51—52°, ll. in organischen Fll. außer Methylalkohol, PAe., ll. in verd. HCl. $C_{19}H_{26}N_2 \cdot 2HCl$, Nadeln aus A. + Ä., F. 193—194°, unl. in organischen Fll. außer h. A. — *symm. Diacetyldiphenylheptamethylendiamin*, $C_{25}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot [CH_2]_7 \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus 1 g Base bei 1-stdg. Kochen mit je 2 g Acetylchlorid und Acetanhydrid, Nadeln aus PAe., F. 79—80°, ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in sd. Ä., PAe. — *symm. Dibenzolsulfodiphenylheptamethylendiamin*, $C_{31}H_{34}O_2N_2S_2$, aus 1,5 g Base, 4 g Benzolsulfchlorid und 14 ccm Pyridin bei 100° in 5 Stdn., Prismen aus A., F. 96—97°, ll. in Chlf., Bzl., Aceton. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1119 bis 1126. Juni. London. St. Thomas's Hospital. Chem. Lab.) FRANZ.

F. Graziani und F. Bovini, *Beitrag zum Studium der Phototropie*. Vff. beschränken sich auf die *Hydrazone*. Die bis jetzt auf Phototropie untersuchten Hydrazone leiten sich alle vom monosubstituierten Hydrazin, $R \cdot NH-NH_2$, ab; demnach scheint das bewegliche Wasserstoffatom (H) zum Zustandekommen der Phototropie notwendig, besonders da nach PADOA, SANTI (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 21. II. 192; C. 1912. II. 1258) die Osazone des bisubstituierten Hydrazins, $RR'N-NH_2$, nicht phototrop sind. Dies hat sich auch bei den Hydrazonen des Diphenyl- und des p-Ditolyldiazins bestätigt, obwohl sonst Phenyl und p-Toluyll für sich zur Phototropie geeignete Radikale sind. Sind jedoch die beiden Radikale R u. R' voneinander verschieden, so ließe sich eine Stereoisomerie der beiden möglichen Formen I. und II. denken, die allerdings bis jetzt noch nicht experimentell bewiesen ist, und man könnte annehmen, daß das Licht den Übergang der einen in die andere Form bewirkt, während durch Wärme der entgegengesetzte Vorgang hervorgerufen werde. Die bisher für stereoisomere Hydrazone von WERNER und HANTZSCH aufgestellten syn- und anti-Formeln (III. und IV.)

würden solchen Vorgang nicht erklären können, da es bei diesen keinen Unterschied machen würde, ob die Radikale R und R' gleich oder verschieden sind.



Experimenteller Teil. *Diphenylhydrazone*: dargestellt durch Zufügen des Aldehyds zur Lsg. des Diphenylhydrazinchlorhydrats in Ggw. von $\text{Na}\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_3$
 1. *des Benzaldehyds*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{N}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, gelbgrünliche Nadeln aus A., F. 125° (E. FISCHER, LIEBIGS Ann. 190. 179: F. 122°). — 2. *des Anisaldehyds*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{N}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$, Krystalle aus absol. A. F. 76°; wl. in absol. A. auch in der Wärme. — 3. *des Cuminols*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{N}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, citronengelbe, glänzende Nadeln aus 95-grädigem A., F. 80–81°. — 4. *des Zimtaldehyds*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{N}=\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, gelbe, flache Nadeln aus A., F. 134,5°. — 5. *des Salicylaldehyds*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{N}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$, schwach rosafarbte Nadeln aus 95-grädigem A., F. 139–140°. — 6. *des Piperonals*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{N}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3<\text{O}_2>\text{CH}_3$, leicht gelbliche, flache Nadeln aus verd. A., F. 133°. — 7. *des p-Toluylaldehyds*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{N}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, weiße Nadelchen aus absol. A., F. 83–84°.

p-Ditoluyldiazin, dargestellt nach LEHNE (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 1546) Blättchen aus Bzl., F. 170°. — *p-Ditoluyldiazone* 1. *des Benzaldehyds*, $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{N}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, gelbe Prismen aus A., F. 99°. — 2. *des Anisaldehyds*, $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{N}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$, flache, leicht gelbliche Nadeln aus A., F. 128°. — 3. *des Cuminols*, $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{N}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, weiße Nadeln aus A., F. 104°. — 4. *des Zimtaldehyds*, $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{N}=\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, flache, gelbe Nadeln aus A., F. 143°. — 5. *des Salicylaldehyds*, $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{N}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$, gelbgrünliches, krystallinisches Pulver aus A., F. 126°. — 6. *des Piperonals*, $(\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{N}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3<\text{O}_2>\text{CH}_3$, Blättchen aus A., F. 134°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 793–97. 31/5. Turin. Organ.-chem. Lab. des Kgl. Polytechnikums.) CZENSNY.

John Jacob Fox und Frank George Pope, *Absorptionsspektren einiger geschwefelter Benzolderivate*. Es wurden die Spektren von *Thiophenol* (*Phenylmercaptan*) und anderer Thioverb. des Benzols untersucht, um festzustellen, in welcher Weise das charakteristische Spektrum des Benzols durch Einführung der Thiogruppe verändert wird (vgl. auch PURVIS, JONES, TASKER, Journ. Chem. Soc. London 97. 2287; C. 1911. I. 383). Das *Absorptionsspektrum des Thiophenols* zeigt keine Bänder, ein Zusatz von Na-Äthylat bringt eine tiefe Veränderung im Charakter des Spektrums hervor; ein Band zeigt sich dann bei $1/\lambda$ 3730. Die Lage der Banden ist im Falle des Na-Phenolats und des Na-Thiophenolats verschieden, wenngleich bei beiden ein Zusatz von NaOH eine Verschiebung gegen den weniger gebrochenen Teil des Spektrums verursacht. Diese Verschiebung scheint allgemein eine Folge von Salzbildung der Phenole zu sein: Ist diese Verschiebung groß genug, so fällt das Absorptionsgebiet in das sichtbare Spektrum, und es resultieren gefärbte Salze. — Das Absorptionsspektrum des *Diphenylädisulfids*, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S})_2$, hat keine Bänder und wird durch Zusatz von Na-Äthylat nicht verändert. — Das Spektrum des *Diphenylsulfids*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$, ist vollständig verschieden von dem des *Diphenyläthers*, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ (dessen Spektrum in alkoh. Lsg. ähnlich dem in Chlf. zwei Bänder enthält, vgl. PURVIS, MC CLELAND, Journ. Chem. Soc. London 101. 1314; C. 1912. II. 1556), es enthält keine Bänder, sondern zwei Verbreiterungen wie Thiophenol.

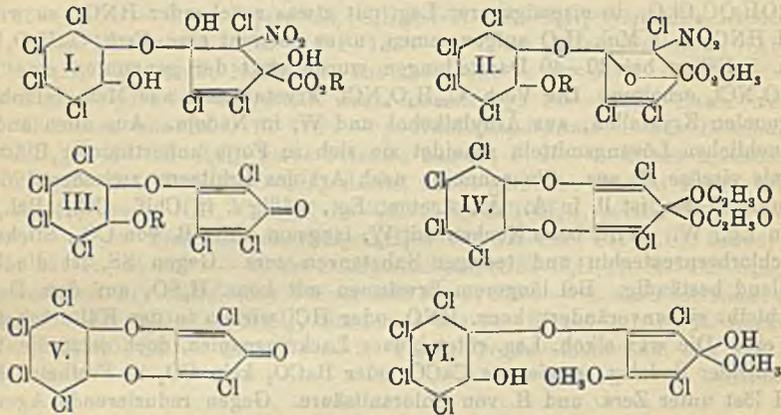
Die Substitution von Sauerstoff durch Schwefel ist also gefolgt von einer Unterdrückung der Phenolbänder, ausgenommen den Fall des Na-Thiophenolats, und gerade in diesem Fall wurde das Spektrum wesentlich verändert.

Es wurden weiter die *Spektra der Dämpfe des Phenols, Diphenyläthers, Thiophenols und Diphenylsulfids* untersucht. Während das Spektrum des Phenoldampfes eine große Anzahl scharfer Bänder zeigt, enthält das Spektrum des Thiophenoldampfes nur zwei sehr schwache diffuse Bänder. Während Diphenylätherdampf zwei Bänder in fast derselben Stellung wie in seinen Lsgg. zeigt, enthält das Spektrum des Diphenylsulfiddampfes eine Anzahl enger, scharfer Bänder. Diese stehen sicher im Zusammenhang mit den beiden Verbreiterungen im Spektrum, und man kann diese Ausbreitungen als Bänder von äußerst kleiner Persistenz betrachten. Die hauptsächliche Wrkg. der Thiolgruppe, die charakteristischen Bänder des Benzols zu unterdrücken, ist ähnlich der anderer Substituenten (J, NO₂), von denen man annimmt, daß sie Restaffinitäten enthalten. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1263—66. Juni. East London Coll. Univ. London.) BLOCH.

C. Loring Jackson und G. L. Kelley, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf Heptachlorbrenzcatechin-o-chinohemiäther*. Erwärmt man den Heptachlorhemiäther, C₇Cl₄(OH)OC₂Cl₃O₂, in eisessigsaurer Lsg. mit etwas rauchender HNO₃, so werden 1 Mol HNO₃ u. 1 Mol. H₂O aufgenommen, u. es entsteht eine Verb. C₁₁H₄O₈NCl₇. In ca. 5 Fällen bei 30—40 Darstellungen wurde statt der genannten eine Verb. C₁₁H₅O₇NCl₆ erhalten. Die Verb. C₁₁H₄O₈NCl₇ krystallisiert aus Methylalkohol in hexagonalen Krystallen, aus Äthylalkohol und W. in Nadeln. Aus allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln scheidet sie sich in Form unbestimmter Blättchen oder als visköse M. aus. Sie schm. je nach Art des Erhitzens zwischen 176 und 198° unter Zers., ist ll. in A., Ä., Aceton, Eg., mäßig l. in Chlf., CCl₄, Bzl., fast unl. in Lg., W. Wird beim Kochen mit W. langsam unter B. von CO₂, Stickoxyd, Tetrachlorbrenzcatechin und teeriger Substanzen zers. Gegen SS. ist die Verb. auffallend beständig. Bei längerem Erwärmen mit konz. H₂SO₄ auf dem Dampfbade bleibt sie unverändert, konz. HNO₃ oder HCl wirken in der Kälte scheinbar nicht ein. Die wss.-alkoh. Lsg. rötet blaues Lackmuspapier, doch setzt die Verb. aus neutraler Sodalsg., sowie aus CaCO₃ oder BaCO₃ kein CO₂ in Freiheit. Kalte NaOH löst unter Zers. und B. von Chloranilsäure. Gegen reduzierende Agenzien ist die Verb. sehr beständig. Verss. zur Darst. von Salzen verliefen negativ. Trotzdem sind Vff. der Meinung, daß die Verb. eine Carboxylgruppe enthält und entsprechend der Formel I. (R = H) den *Tetrachlorbrenzcatechinhemiäther der 2-Nitro-2,4,5-trichlor-1,3-dihydroxycyclopenten-1-carbonsäure* darstellt. Die in einigen Fällen erhaltene Verb. C₁₁H₅O₇NCl₆ ist vielleicht der *Tetrachlorbrenzcatechinhemiäther der Nitrodichlorhydroxycyclopentadiencarbonsäure*.

Löst man 1 g der Säure C₁₁H₄O₈NCl₇ in möglichst wenig Aceton, macht mit 20%ig. NaOH stark alkalisch, fügt unter Schütteln und Köhlen allmählich 5 ccm Dimethylsulfat hinzu und dann, bis ein Nd. erscheint, und die Fl. dauernd alkal. geworden ist, unter Köhlen und Schütteln weitere Mengen Alkali, so erhält man beim Ansäuern mit wss. HCl nach 1/2-stdg. Stehen den *Tetrachlorbrenzcatechinhemiäther des 2-Nitro-2,4,5-trichlor-1,3-dihydroxycyclopenten-1-carbonsäuremethylesters*, C₁₁H₅O₈NCl₇ (I., R = CH₃). Krusten schlecht ausgebildeter, cremeweißer Nadeln (aus Aceton und etwas Lg.), F. 221° unter Aufbrausen und Abspaltung von Gasen, die Diphenylamin in konz. H₂SO₄ blau färben, l. in allen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, außer Lg. Wird durch SS. u. Alkalien scheinbar nicht verändert. Läßt man Methylalkohol und konz. H₂SO₄ auf die Säure C₁₁H₄O₈NCl₇ einwirken, so erhält man statt des Esters C₁₁H₅O₈NCl₇ einen um H₂O ärmeren Ester C₁₁H₄O₇NCl₇, den *Tetrachlorbrenzcatechinhemiäther des 2-Nitro-2,4,5-trichlorcyclopenten-1,3-oxycarbonsäuremethylesters* (II., R = H). Kompakte Nadelkrusten (aus CCl₄), F. 221 bis 223° unter Abspaltung von Gasen, die Diphenylamin in konz. H₂SO₄ blau färben, ll. in Bzl., Chlf., CCl₄, wl. in A., Lg. Läßt sich im Gegensatz zu den ver-

wandten Substanzen durch Krystallisation leicht reinigen. Konz. Mineralsäuren wirken scheinbar nicht ein. Alkali löst in der Kälte nur wenig, beim Erwärmen vollständig unter Zers. u. B. einer orangefarbigen Lsg. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid gibt dieser Ester ein *Acetylderivat*, $C_{15}H_6O_8NCl_7$ (II., R = $COCH_3$). Weiße, rhombische Prismen (aus Bzl. und A.), F. 189° unter Aufbrausen, ll. in Bzl., wl. in A., Ä., CCl_4 , Eg., Lg., unl. in W. Wird von konz. SS. und Alkalien in der Kälte scheinbar nicht angegriffen. Erhitzt man 5 g der Säure $C_{15}H_4O_8NCl_7$ mit 10 cem Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. lang auf dem Dampf bade, so werden CO_2 u. Stickoxyd abgespalten, und es entsteht der *Tetrachlorbrenzcatechinacethemiäther des Trichlorketocyclopentadiens*, $C_{13}H_3O_4Cl_7$ (III., R = C_2H_5O). Glänzende, rhombische Platten (aus Bzl. + A.), F. $165-168^\circ$, l. in den meisten der gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, wl. in A., Lg. Konz. SS. oder Alkalien wirken in der Kälte scheinbar nicht ein. Essigsäureanhydrid wirkt nicht weiter ein. Anilin, Phenylhydrazin, Benzylphenylhydrazin geben teerige Einwirkungsprodd. Aus den Mutterlaugen von III. erhält man beim Eindampfen eine visköse, nicht krystallisierbare Masse.



Behandelt man diese M. in Bzl. mit Pyridin, so wird der vorhandene Hemiäther in den Äther (siehe später) übergeführt, der auskrystallisiert. Das Filtrat von diesen Krystallen hinterläßt nach dem Eindampfen einen dunklen, viskösen Rückstand, der nach erneutem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Bzl. krystallisiert. Die Lsg. dieser Krystalle in Chlf. läßt sich durch wiederholtes Behandeln mit überschüssigem CCl_4 von den vorhandenen teerigen Substanzen befreien. Die krystallisierte Verb. hat die Zus. $C_{15}H_6O_8Cl_6$ und ist wahrscheinlich der *Tetrachlorbrenzcatechinäther des 2,5-Dichlor-1,1-diacetoxycyclopentadiens* (IV.). Weiße, hexagonale Prismen (aus CCl_4 oder Chlf. + A.), lange Nadeln (aus Bzl.), rhombische Platten (aus Bzl. + A.), F. 188° ; l. in Ä., Aceton, Chlf., CCl_4 , Bzl., wl. in A., Lg. Wird durch konz. SS. oder Alkalien auch in der Wärme nicht merkbar beeinflußt. Erhitzt man 2 g des Tetrachlorbrenzcatechinacethemiäthers des Trichlorketocyclopentadiens (III.) mit einem Gemisch aus 5 cem konz. HCl u. 20 cem A., bis der Geruch nach Essigester verschwunden ist, so wird die Acetylgruppe abgespalten, und es entsteht der *Tetrachlorbrenzcatechinemiäther des Trichlorketocyclopentadiens*, $C_{11}HO_3Cl_7$ (III., R = H). Krusten weißer Nadeln (aus Bzl. + A.), F. $182-185^\circ$ beim Erhitzen im Bade, 188° beim Eintauchen in das h. Bad, ll. in den meisten organ. Lösungsmitteln, wl. in A., Ä., Lg. Konz. SS. u. Alkalien wirken in der Kälte nicht merkbar ein. Bei mehrstündigem Erhitzen mit HCl und A. wird Tetrachlorbrenzcatechin gebildet.

Wirkt Pyridin in Bzl. auf den Tetrachlorbrenzcatechinemiäther des Trichlor-

cyclopentadiens oder dessen Acetylderivat ein, so entsteht der *Tetrachlorbrenzcatechinäther des Dichlorketocyclopentadiens*, $C_{11}O_3Cl_6$ (V.). Sehr dünne, hellrote, hexagonale Platten (aus Bzl. + A.). Wird zwischen 220 und 225° cremeweiß und schm., je nach Art des Erhitzens, zwischen 264 u. 272°. Nach wiederholter Darst. dieser Verb. konnte sie unter scheinbar den gleichen Versuchsbedingungen nicht wieder erhalten werden, ein Verhalten, das bei den untersuchten Verbb. mehrfach beobachtet wurde. Aus dem in etwas Methylalkohol suspendierten Äther erhält man bei Einw. einer 2%igen Natriummethylatlg. in Methylalkohol nach dem Ansäuern der entstandenen Lsg. mit HCl ein orangefarbiges Öl, das nach dem Waschen mit W. und mit kleinen Anteilen Methylalkohol kristallisiert. Die Verb. hat die Zus. $C_{11}O_3Cl_6 \cdot 2CH_3OH$ und stellt den *Tetrachlorbrenzcatechinemiäther des 4-Hydroxy-1,4-dimethoxy-2,5-dichlorcyclopentadiens* (VI.) dar. Weiße Würfel (aus Methylalkohol), F. 175—180° unter Zers., l. in allen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln außer Lg. Konz. SS. wirken in der Kälte scheinbar nicht ein. In entsprechender Weise erhält man den *Tetrachlorbrenzcatechinemiäther des 4-Hydroxy-1,4-diäthoxy-2,5-dichlorcyclopentadiens*, $C_{15}H_{12}O_6Cl_6 \cdot H_2O$. Nadeln (aus A.), F. 93°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. Wird durch konz. Mineralsäuren und (im Gegensatz zur Methylverb.) auch durch NaOH in der Kälte nicht angegriffen.

Läßt man Benzoylchlorid (nach SCHOTTEN-BAUMANN) auf die Nitrohemiiäthercarbonsäure, $C_{12}H_4O_8NCl_4$ (F. 176—198°), einwirken, so entsteht der *Tetrachlorbrenzcatechinbenzoylhemiiäther des Trichlorketocyclopentadiens*, $C_{18}H_5O_4Cl_7$ (III., R = COC_6H_5). Glänzend weiße Säulen (aus A.), F. 172°, ll. in Bzl., weniger leicht l. in A., Lg. Konz. SS., Alkalien, Pyridin, alkoh. HCl wirken nicht ein. Die Benzoylverb. ist demnach weit beständiger als das Acetylderivat.

Auf Hexachlormethoxy-o-benzochinobrenzcatechinemiäther wirkt rauchende HNO_3 in Eg. in entsprechender Weise ein, wie auf den Heptachlorhemiiäther. Es entsteht der *Tetrachlorbrenzcatechinemiäther der Nitrodichlormethoxydihydroxycyclopentencarbonsäure*, $C_{13}H_7O_9NCl_6 = C_6Cl_4(OH)OC_2Cl_2(OCH_3)(OH)_2(NO_2)CO_2H$. Schlecht ausgebildete Krystalle (aus Bzl. + Lg.), F. 202—208° unter Zers., l. in A., Ä., Aceton, Chlf., Bzl., wl. in Lg., unl. in W. Konz. SS. wirken in der Kälte nicht ein. Läßt sich leichter reinigen, als die entsprechende Heptachlorverb. Bei 4-stdg. Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid oder $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid entsteht der *Tetrachlorbrenzcatechinacethemiäther der Nitrodichlormethoxydihydroxycyclopentencarbonsäure*, $C_{15}H_9O_{10}NCl_6$. Krusten weißer Nadeln (aus Bzl. u. A.), Platten (aus Methylalkohol), F. 146° bei schnellem Erhitzen unter Zers., l. in Aceton, Chlf., CCl_4 , weniger l. in Methylalkohol, fast unl. in W. Wird durch konz. Mineralsäuren oder durch Alkali in der Kälte nicht merkbar verändert.

Aus Hexachloräthoxy-o-benzochinobrenzcatechinemiäther, $C_6Cl_4(OH)OC_6Cl_4 \cdot (OC_2H_5O)_2$, und rauchender HNO_3 in Eg. wurde durch Addition von 1 Mol. HNO_3 eine Verb. $C_6Cl_4(OH)OC_6Cl_4(OC_2H_5O)_2 \cdot HNO_3$ erhalten. Zur Aufstellung einer Konstitutionsformel liegen keine ausreichenden Daten vor. Glänzend weiße Säulen (aus Eg. u. W.), rhombische Prismen (aus Bzl. u. Lg.), rhombische Platten (aus CCl_4), F. 210—215° unter Aufbrausen, l. in A., Ä., Chlf., CCl_4 , Bzl., wl. in Lg., fast unl. in W. Konz. Mineralsäuren scheinen in der Kälte nicht einzuwirken. Aus dem Filtrat und den Waschwässern dieser Verb. scheidet sich beim Stehen eine 2 Mol. HNO_3 enthaltende Verb. $C_6Cl_4(OH)OC_6Cl_4(OC_2H_5O)_2(HNO_3)_2$ aus. Weiße, rhombische Prismen (aus verd. Essigsäure), F. 145° unter Aufbrausen beim Eintauchen in das erhitzte Bad, l. in A., Ä., Chlf., CCl_4 , Bzl., wl. in Lg., fast unl. in W. Konzentrierte Mineralsäuren wirken in der Kälte nicht ein. (Amer. Chem. Journ. 49. 435—73. Juni. [14/3.] Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD Coll.)

ALEXANDER.

Omer Schewket, *Über die Oxydation von Gallussäure und Gallusgerbsäure (Tannin) an der Luft in Gegenwart von Alkalien und über eine Farbenreaktion von Blei.* Gallussäure gibt beim Schütteln mit Alkali in wss. oder wss.-alkoh. Lsg. eine zuerst grüne, dann orangerote Färbung; Tannin verhält sich ähnlich, gibt aber nur die rote Färbung. Vermeidet man einen Überschuß an Alkali, so gibt Gallussäure nur grüne Färbung, während Tannin sich stets rot färbt. Es wird nachgewiesen, daß es sich um eine Oxydation auf Kosten des O₂ der Luft handelt. Legg. von Erdalkalihydroxyden geben ebenfalls Färbungen oder gefärbte Fällungen. Sehr empfindlich ist die carminrote Färbung, die eine alkalische Pb-Lsg. sowohl mit Gallussäure wie mit Tannin gibt. Die Rk. kann zum Nachweis von Spuren von Pb dienen. Zur Unterscheidung von Tannin und Gallussäure, bezw. ihrer Erkennung nebeneinander, fällt man mit Coffeincitratlg. Im Filtrat kann die Gallussäure mit NaOH durch Grünfärbung, sowie durch eine Modifikation der Pb-Rk. nachgewiesen werden; auch die mit BaCl₂ und NaOH entstehende blaue Fällung ist für Gallussäure charakteristisch. Der Coffein-Tannin-Nd. wird in A gelöst und gibt mit NaOH direkt gelbrote Farbe. BaCl₂ u. NaOH geben grünen Nd. Beide Rkk. zeigen Tannin an. (Biochem. Ztschr. 54. 277—81. 9/8. [1/7.] Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Inst. d. Kgl. Landw. Hochsch.)

RIESSER.

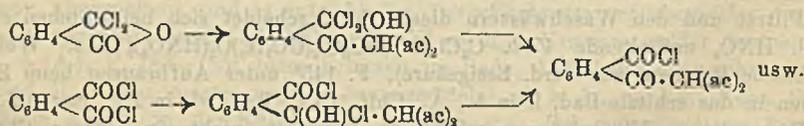
Omer Schewket, *Über Farbenreaktionen der Erdalkalien mit Oxygallolderivaten.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beschreibt eine Reihe von Farbkk., welche die Salze des Ba, Ca und Sr mit Lsgg. von Gallussäure, Tannin oder Pyrogallol geben, und die zur Charakterisierung der einzelnen Erdalkalimetalle aber auch zu ihrer Erkennung nebeneinander dienen können. Bzgl. der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Biochem. Ztschr. 54. 285—90. 9/8. [2/7.] Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Inst. d. Kgl. Landw. Hochsch.)

RIESSER.

Omer Schewket, *Über einige Farbenreaktionen von Di- und Triphenolen.* Brenzcatechin gibt mit einigen Tropfen Jod-Jodkaliumlg. und NaOH eine schöne grüne Färbung; die Rk. ist charakteristisch und empfindlich für Brenzcatechin. — Pyrogallol gibt mit Jod-Jodkaliumlg. u. NaOH eine schöne blau- bis rotviolette Färbung, die aber vergänglich ist. Fügt man zu einer Lsg. des Pyrogallols in wss. A. einige Tropfen NaOH oder KOH, so tritt allmählich rotviolette, permanganatähnliche Farbe auf. Die Rk. ist für Pyrogallol charakteristisch. — Phloroglucin wird mit etwas h. dest. W. u. Jod-Jodkaliumlg. versetzt; auf Zusatz von NaOH hellbraune Färbung, die beim Kochen hellrotviolett wird (Unterschied von Pyrogallol). In h. wss. Lsg. bewirkt NaOH beim Umschütteln schöne blauviolette Färbung; noch besser gelingt die Rk. mit Zusatz von H₂O₂. Sie ist charakteristisch für Phloroglucin und kann ebenfalls zur Unterscheidung von Pyrogallol dienen. (Biochem. Ztschr. 54. 282—84. 9/8. [11/7.] Berlin. Chem. Abt. d. Tierphysiol. Inst. d. Kgl. Landw. Hochsch.)

RIESSER.

Johannes Scheiber, *Über das asymmetrische Phthalylchlorid.* (Experimentelles gemeinsam mit Schnabel.) Vf. hat das Verhalten des neuen as. Phthalylchlorids gegenüber Verbb. vom Typus des Natriumacetessigesters und gegenüber NH₃ geprüft. Es ergab sich, daß im Verhalten des gewöhnlichen und des neuen Chlorids



gegenüber Natriumacetessigester kein Unterschied besteht; die Umsetzungen erfolgen mit gleicher Leichtigkeit u. führen unter gleichen Bedingungen zu gleichen

Rk.-Prodd. In erster Phase spaltet die Na-Verb. den lactoiden Chloridkomplex auf, wobei ein analoges Zwischenprod. entsteht, wie es für die Rk. mit symm. Chlorid auch angenommen werden muß (s. das Schema auf S. 958).

Aus dem Ergebnis folgt, daß Umsetzungen mit den genannten Verbb. über die Struktur eines Säurechlorids vom Typ des Phthalylchlorids keinen Aufschluß zu geben vermögen. — Mit NH_3 lieferte das as. Chlorid ausschließlich o-Cyanbenzoesäure, verhielt sich also auch in dieser Hinsicht wie das gewöhnliche Chlorid. Nur die Umsetzungsgeschwindigkeit war bei dem neuen Chlorid ganz erheblich geringer. Es entstehen hier Prodd. (I., bzw. II.), die unter HCl-Abspaltung in



Isophthalimid (III.) übergehen, dessen sofortige Umlagerung zu o-Cyanbenzoesäure durch NH_3 bekannt ist. Auch die Rk. mit NH_3 kann demnach nicht zur Entscheidung zwischen symm. und as. Struktur eines Säuredichlorids dienen.

As. *Phthalylchlorid*, nach dem (wenig) abgeänderten Verf. von OTT; Krystalle aus w. Lg.; F. 89°. Umsatz mit Natriumacetessigester führt, je nach den Mengenverhältnissen, zu den beiden *Phthalylacetessigestern* (F. 124° und 96—97°), bzw. zum *Phthalyloxyacetessigester* (F. 112°) u. *Phthalyldiacetessigester*. Mit Natriumbenzoylacetone bildet sich als einziges Rk.-Prod. *Phthalylbenzoylacetone* (F. 175°). Auch mit Na-Acetylacetone erhält man, wie beim symm. Chlorid, *Phthalylacetylacetone* (F. 129°) und *Acetyldiketohydrinden* (F. 110°). Durch Einw. von Na-Cyanessigester entsteht *Phthalylcyanessigester* (F. 190—192° und 140—141°), sowie *Phthalyldicyanessigester* (F. 158—160°). — Die ultraviolette Absorptionsmessung endlich läßt einen Unterschied zwischen symm. und as. Chlorid erkennen (Kurve im Original). Das as. Chlorid absorbiert schwächer als Phthalsäure, bzw. deren Ester. Es verhält sich also in dieser Hinsicht wie das stabile o-Sulfbenzoesäurechlorid, mit dem es ja auch die größere Reaktionsträgheit und den höheren F. im Vergleich zum Isomeren gemeinsam hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2366—70. 26/7. [9/7.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.) Jost.

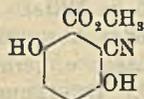
Johannes Scheiber und Hans Reckleben, *Über Umsetzungen mit Succinylglycylchlorid und Hippurylchlorid*. Mitbearbeitet von Schnabel. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1100; C. 1913. I. 1682.) *Succinylglykokoll*, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, aus Bernsteinsäureanhydrid und Glykokoll im evakuierten Kolben bei 170—180°. Aus h. Äthylenbromid erhält man weiße Krystallisationen, die Lösungsmittel enthalten und dieses bei längerem Verweilen im Vakuum bei 140° verlieren; wird durch Umlösen aus Essigester gereinigt; F. 113°; II. außer in Ä. Ausbeute ca. 70%. — Liefert beim Behandeln mit PCl_5 , erst unter Eiskühlung, dann in der Wärme *Succinylglycylchlorid*, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$; weiße Nadeln aus Bzl. und PAe.; F. 76°. — Mit Anilin gibt das Chlorid *Succinylglycylanilid*, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, weiße Nadeln aus A.; F. 151°. — Mit Bzl. und Al_2Cl_6 entsteht *Succinylaminoacetophenon*, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; weiße Nadeln aus h. A.; F. 143—144°. — *Phenylhydrazon*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$, weiße Nadeln aus A.; F. 201°.

Durch Kondensation von Succinylglycylchlorid mit Na-Malonester in sd. Ä. entsteht vorwiegend *Bis-[succinylglycyl]-malonester*, $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}]_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ (daneben wenig C-Succinylglycylmalonester); weiße Blättchen aus Chlf. durch PAe.; F. 107°; gibt mit FeCl_3 keine Rotfärbung und löst sich nur unter Zers. in Alkalien. — Mit Phenylhydrazin bildet sich neben Succinylglycylphenylhydrazid *Succinylglycylmalonesterpyrazolon* (I.); verfilzte Nadeln aus A.; F. 157°; gibt mit FeCl_3 blutrote Färbung. — *Succinylglycylphenylhydrazid*, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Nadeln aus A.; F. 213°; gibt die Bülowse Rk. — C-[*Succinylglycyl*]-malonester,

die Enolisationstendenz der vom Phthalyl-, Succinyl- u. Benzoylglykokoll sich ableitenden Aminoacyle bestimmt. Nach der Methode von K. H. MEYER ergab sich für das Succinylderivat 1,89% Enol, für das Phthalylderivat 2,77% und für das Hippurylderivat 6,79%. Die Stärke der zugehörigen SS. wurde durch deren Verhalten gegen Jodid-Jodatgemisch bestimmt. Es zeigte sich, daß Benzoylglykokoll die schwächste, Succinylglykokoll die stärkste der drei SS. darstellt. Demnach bedingt das Acyl der schwächeren S. die größere Enolisation. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2412—20. 26/7. [14/7.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) JOST.

Karl Brunner, *Über Chinoncarbonsäureester*. Während sich die freie Benzo- chinoncarbonsäure noch nicht erhalten ließ, sind ihre Ester durch Oxydation der entsprechenden Gentisinsäureester in wasserfreien Lösungsmitteln darstellbar. — *Gentisinsäuremethylester* (aus Gentisinsäure mit $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$; Krystalle aus h. W., F. 87°) reagiert mit gefällttem HgO oder aus Mennige dargestelltem PbO_2 erst beim Kochen in Benzollsg. und unter Bildung dunkelbrauner, offenbar chinhydrontypischer Produkte. Zur Darstellung des Chinoncarbonsäuremethylesters trägt man in eine auf 40—50° erwärmte Lsg. von 5 g Gentisinsäuremethylester in 50 cem Bzl. ein Gemisch von 5 g trockenem K_2CO_3 und 15 g Ag_2O ein, schüttelt 5 Min. bei 50°, filtriert, extrahiert den Rückstand mit 30 cem w. Bzl., läßt die Lsg. 3 Stdn. mit K_2CO_3 im Dunkeln stehen u. dest. das Bzl. unter vermindertem Druck bei ca. 40° ab. Ausbeute durchschnittlich 80% des Ausgangsmaterials. — *Benzo- chinoncarbonsäuremethylester*, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, bildet gelbrote, wetzsteinförmige, flache Krystalle (aus CS_2), F. 53,5—54°, riecht nach dem Trocknen an der Luft anfänglich schwach nach Chinon; ll. in Bzl. und Chlf., weniger leicht in k. A., Ä., CS_2 , wl. in PAe., unl. in k. W., l. in w. W. unter rascher Zers. mit dunkelbrauner Farbe, beim Erkalten fallen dunkelbraune, amorphe Flocken aus. Trocken u. bei Lichtabschluß monatelang haltbar. Scheidet aus angesauerter Jodkaliumlsg. Jod aus, rötet eine farblose Lsg. von Ferrosulfat + Ammoniumrhodanid und gibt mit wss. Glykokollsg. allmählich eine orangefarbene Färbung.

Chinhydronecarbonsäuremethylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$, entsteht beim Erwärmen von Chinoncarbonsäuremethylester in Ä. mit 1 Mol. Gentisinsäuremethylester, Ausbeute 96% der Theorie; dunkelrote, metallglänzende Kryställchen, F. 85—86°, in Ä. viel schwerer l. als die Komponenten. Gibt beim Erwärmen mit wss. SO_2 eine farblose Lsg. des Gentisinsäuremethylesters. — *Dianilinobenzochinoncarbonsäuremethylester*, $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$, = $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$, entsteht sofort beim Vermischen äth. Lsgg. von Chinoncarbonsäuremethylester und Anilin unter intensiver Rotfärbung; dunkelrote Nadeln (aus sd. Bzl. und A.), F. 202—203°. — Bei der Einw. von naszierender HCN auf Chinoncarbonsäuremethylester werden nicht, wie beim Chinon, 2 Cyangruppen angelagert, sondern es entsteht neben geringen Mengen Gentisinsäureester zur Hauptsache das Monocyaninderivat. Man säuert eine Lsg. von Chinoncarbonsäuremethylester in 96%ig. A. mit n. alkoh. H_2SO_4 an und gibt unter Kühlung eine konz., wss. Lsg. von NaCN zu. — *Cyanhydrochinoncarbonsäuremethylester*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ (Formel nebensteh.), Ausbeute über 81% des Ausgangsmaterials; flache, rhombenförmige Krystalle (aus sd. A.), F. 225—226°, wl. in k. W., Ä. und Bzl. mit stark blauer Fluorescenz, gelb l. in Laugen mit gelbgrüner Fluorescenz. — Durch Schütteln einer Lsg. von Cyanhydrochinoncarbonsäuremethylester in 5%ig. KOH mit Essigsäureanhydrid entsteht das *Diacetat des Cyanhydrochinoncarbonsäuremethylesters*, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$, in fast theoretischer Ausbeute; kleine, farblose Säulen (aus Bzl. + PAe.), F. 107,5—108°. — 15 Min. langes Erwärmen des Cyangentisinsäuremethylesters mit konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad ergibt *p-Dioxyphthalimid*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$, Ausbeute 88% des Ausgangsmaterials; schwefel-



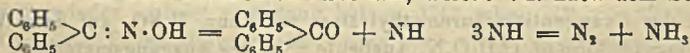
gelbe Nadeln (aus h. W.), F. 273—274°, enthält Krystallwasser, das schon beim Liegen an der Luft vollständig entweicht. Wl. in k., leichter l. in h. W., mit gelber Farbe u. gelbgrüner Fluorescenz, die besonders auf Zusatz von KOH intensiv wird; nach dem Übersättigen mit S. erscheint die Lsg. farblos mit blauer Fluorescenz. — $\text{Pb} \cdot \text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N} + \text{H}_2\text{O}$, carminrote Nadelchen.

p-Dioxyphthalsäure, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6$, aus Cyangentisinsäuremethylester mit sd. 50%ig. KOH (15 Min.); Ausbeute 90% des Ausgangsmaterials; mkr. Säulen, F. 219—220° unter Schäumen; ll. in W. mit schwach bläulicher Fluorescenz. Die Lsg. wird auf Zusatz von KOH gelb mit gelber Fluorescenz und nach längerem Stehen an der Luft rotbraun. Mit FeCl_3 gibt die wss. Lsg. eine intensiv blauviolette Färbung, die mit etwas konz. Eisenchloridlsg. fast schwarz wird; mit Bleiacetat fällt ein amorpher, beim Kochen mit Essigsäure krystallinisch werdender Nd. Die lufttrockene S. zeigt bei 100° keine Gewichtsabnahme. — $\text{Pb} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus der S. mit PbCO_3 ; Blättchen (aus sd. Essigsäure). — *p*-Dioxyphthalsäure liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 230—240° ein krystallinisches Sublimat von *p*-Dioxyphthalsäureanhydrid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5$; Ausbeute 93% der Theorie. Gelbe Nadeln (aus sd. Nitroblz.), F. 232—233°, wl. in h. Bzl.; nimmt beim Liegen an der Luft Krystallwasser auf, das im Vakuum über H_2SO_4 wieder vollständig entweicht. — Diacetat des *p*-Dioxyphthalsäureanhydrids, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, aus dem Anhydrid bei 20-stdg. Stehen mit Essigsäureanhydrid in konz. H_2SO_4 bei Zimmertemp.; Nadelchen (aus sd. Bzl. + PAe.), F. 156—156,5°.

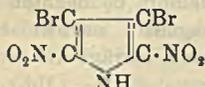
Schwieriger als der Benzochinoncarbonsäuremethylester läßt sich der Äthylester darstellen, da er nahe bei Zimmertemp. schm. und sich namentlich im fl. Zustand bald zers. Bei der Oxydation des Gentisinsäureäthylesters verwendet man unter sonst gleichen Bedingungen die 2 $\frac{1}{2}$ -fache Menge Bzl. wie beim Methylester. — Benzochinoncarbonsäureäthylester, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4$, gelbrote, intensiv nach Chinon riechende Blättchen (aus sd. PAe. bei Abkühlen in Kältemischung), F. 22°, färbt die Haut braun. Verflüssigt sich allmählich beim Aufbewahren unter Zers., auch bei niederer Temp., wobei die Löslichkeit in w. PAe. immer mehr abnimmt. — Dianilinobenzochinoncarbonsäureäthylester, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$, aus Chinoncarbonsäureäthylester u. Anilin in Ä. unter intensiver Rotfärbung; blau schillernde Nadeln von dunkelroter, nach dem Trocknen fast schwarzer Farbe (aus sd. A.), F. 178—179°. (Monatshefte f. Chemie 34. 913—30. 30/6. [13/3.] Innsbruck. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Massol und Faucon, Über die sichtbaren und unsichtbaren (ultravioletten) Spektren der orange und gelben Farbstoffe, deren Verwendung zum Färben der Zuckerbäckerwaren erlaubt ist. (3. Mitteilung.) (Vgl. S. 361.) Die spektroskopische Unters. des Orange I, Naphtholgelb S, Chrysoins u. Auramins O ergab, daß diese 4 Farbstoffe im sichtbaren Teil des Spektrums keine besonderen Linien aufweisen. Im unsichtbaren Teil des Spektrums zeigt Chrysoin kein Absorptionsband. Orange I und Naphtholgelb S weisen in dünner Schicht ein kleines Absorptionsband von verschiedener Lage auf. Das Auramin O endlich zeigt ein sehr charakteristisches Absorptionsspektrum mit 3 Bändern von $\lambda = 350, 310$ und 265 im Mittel. Das Orange I, Chrysoin u. Naphtholgelb S zeichnen sich durch ihr großes Absorptionsvermögen für die violetten und ultravioletten Strahlen in verd. Lsgg. u. geringen Schichthöhen aus. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 700—4. 20/7.) DÜSTERBEHN.

A. Angeli und Luigi Alessandri, Über eine neue Zersetzung der Oxime. Schon früher (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 21. I. 83; C. 1912. I. 914) haben Vff. die Spaltung des Benzophenonoxims in Benzophenon, N_2 u. Ammoniak beim Erwärmen auf 180° beobachtet. Die Rk., welche Vff. nach dem Schema:



formulieren, ist eine allgemeine Eigenschaft der Oxime. Eine Ausnahme bildet das *Acetophenonoxim*; aber wahrscheinlich ist diese Ausnahme nur dadurch bedingt, daß die Zersetzungstemp. hier höher liegt als der Kp. Mischt man nämlich dem Oxim eine indifferente Substanz, z. B. Paraffin, zu und erhöt dadurch gewissermaßen den Kp., so läßt sich in der Reaktionsmasse, wenn auch nur zum kleinen Teile, die B. von Acetophenon und Stickstoff konstatieren. Analoge Rkk. sind übrigens schon bekannt, wie z. B. die Zers. des Hydroxylamins selber in NH_3 , N_2 und H_2O (vgl. BERTHELOT, C. r. d. l'Acad. des sciences 110. 830; C. 90. I. 955), diejenige einiger Phenylhydrazone (vgl. CHATTAWAY u. Mitarbeiter, Journ. Chem. Soc. London 99. 1950; C. 1912. I. 333), des Phenylhydrazins (ARBUSOW, TICHIWINSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 69), die Zers. einiger Nitronsäuren nach NEF: $(\text{R})_2\text{C}:\text{NO}\cdot\text{OH} \rightarrow (\text{R})_2\text{CO} + \text{NOH}, 2\text{NOH} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, sowie die B.



von Dibrommaleinsäureimid und NO durch Erwärmen von Dibromdinitropropyl (s. nebensteh. Formel) (vgl. CIAMICIAN, SILBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2598).

Experimenteller Teil. *Einw. der Wärme auf das Benzophenonoxim.* Beim Erhitzen der Verb. tritt bei etwa 180° heftige Zers. unter lebhafter Gasentw. ein. Das gebildete Gas besteht, wenn man im CO_2 -Strom erhitzt hat, aus reinem Stickstoff und NH_3 , bezw. Ammoniumsalzen, hat man dagegen bei Luftzutritt gearbeitet, so ist dem Gas salpetrige S. beigemischt. Die Rk. verläuft nicht quantitativ (nur 68% des theoretisch erforderlichen N_2 wurden gefunden), da ein Teil des Oxims die BECKMANNsche Umlagerung erleidet u. sich dadurch der Rk. entzieht. Viel gemäßigter u. bei viel niedrigerer Temp. ($140\text{--}145^\circ$) verläuft die Zers., wenn man die Substanz vorher innig mit feinem CuO-Pulver mischt. Nicht so stark erniedrigt wird die Zersetzungstemp. beim Mischen mit Silberpulver oder mit reduziertem Eisen. Dagegen wird durch Kupferchlorür die Reaktionstemp. bis auf ca. 100° herabgedrückt.

Zers. des Silbersalzes des Benzophenonoxims. Da vermutet wurde, daß die Wrkg. des CuO auf der intermediären B. des Cu-Salzes beruhe, wurde versucht, dieses darzustellen, es gelang aber nicht, das Salz zu isolieren, da dasselbe fast vollständig der Hydrolyse anheimfiel. Dagegen ist das Silbersalz trocken und im Dunkeln aufbewahrt ziemlich beständig, bei Ggw. von Feuchtigkeit zers. es sich unter Gasentw. und Metallabscheidung. Das Gas war reiner Stickstoff (bei Luftzutritt entstand auch etwas salpetrige S.), im Rückstand wurde Benzophenon (bestimmt als Oxim) nachgewiesen. Die Ausbeute an N_2 betrug 40% der theoretischen.

Die Zersetzung des Ag-Salzes des *Piperonaloxims* ist, was die festen Zersetzungsprodd. anbetrifft, schon beschrieben (vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 784; C. 1910. II. 731). Die Rk. wurde analog wie beim Ag-Salz des Benzophenonoxims ausgeführt; das entstandene Gas erwies sich als reiner Stickstoff.

Einwirkung der Wärme auf das Fluorennoxim. Die Verb. kristallisiert aus sd. Bzl. F. 194° . Erhält man einige Zeit auf Schmelztemp., so zers. sich die Substanz unter Gasentw. Das Gas enthält rote, schwere Dämpfe, Spuren nitroser Gase und beträchtliche Mengen NH_3 , wenn die Luft freien Zutritt hat, aber auch beim Erhitzen in CO_2 -Atmosphäre bläuen die sich entwickelnden Dämpfe Jodstärkepapier. Quantitative Best. ergab neben NO 58% der theoretischen Menge Stickstoff. Der Rückstand ergab unverändertes Oxim, Ammoniumsalze, sowie *Fluoren* neben geringen Mengen anderer Prodd.

Einwirkung der Wärme auf p-Tolylphenylketoxim (Gemisch der beiden Stereoisomeren). Nadeln, erweichen bei 113° u. schm. bei ca. 120° zu einer trüben Fl., die bei ca. 130° klar wird. Beim Erhitzen auf einige Grade über 200° tritt die

bekannte Zers. unter Gasentw. ein, aber noch viel heftiger als beim Oxim des Benzophenons. Es entwickeln sich nitrose Dämpfe, Stickoxyd und 50% der theoretischen Menge N_2 (berechnet nach der Gleichung:



Im Rückstand finden sich Ammoniumsalze und p-Toluylyphenylketon.

Einwirkung der Wärme auf Desoxybenzoinoxim und auf Acetophenonoxim. *Desoxybenzoinoxim* (Gemisch der beiden Stereoisomeren) siedet fast unzersetzt, auch beim Mischen mit dem doppelten seines Gewichtes Paraffin (F. 56°) und Erhitzen tritt nur geringe Zers. ein. Analog verhält sich auch *Acetophenonoxim*. Mischt man letzteres vorher mit etwas Kupferoxyd und erhitzt dann, so ist die Zers. größer. Mischt man mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Kupferchlorür, so kann man bei etwa 190° die Entw. von Gas mit Spuren nitroser Dämpfe beobachten u. im Rückstand die Ggw. von NH_3 mittels NESSLERSchen Reagenses nachweisen; das entstandene Acetophenon wurde am Geruch erkannt. Doch beträgt die Ausbeute an Gas nur wenige Prozente der theoretischen.

Freiwillige Zersetzung einiger der untersuchten Oxime. Bei mehreren Oximen, z. B. bei den Oximen des Benzophenons, p-Toluylyphenylketons u. Acetophenons, haben Vf. beobachtet, daß noch nicht genügend gereinigte Präparate sich an der Luft lange Zeit unverändert hielten, daß dagegen sehr reine Proben im Exsiccator, wo sie mit geringen abgeschlossenen Mengen Luft in Berührung standen, unter Entw. nitroser Gase u. salpetriger S. rasch zu einem gelblichen Öl zerflossen. Diese Erscheinung lasse sich vielleicht durch Anwesenheit eines festen oder gasförmigen Katalysators erklären. Daher empfehlen Vf., weitgehend gereinigte Oxime nur in gutem Vakuum aufzubehalten. Zum Schluß erklären Vf. in einer Anmerkung im Gegensatz zu CLAISEN und L. FISCHER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1135; C. 88. 744), daß das Ag-Salz des Benzoylaldehyds rasch getrocknet und trocken und im Dunkeln aufbewahrt, beständig ist, sich dagegen in Ggw. von Feuchtigkeit rasch zers. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 735—44. 31/5. Florenz. Chem.-Pharm. Lab. des Inst. der Hochschule.) CZEWSNY.

Em. Bourquelot, *Die Synthese der Glucoside mit Hilfe der Enzyme. Umkehrbarkeit der Enzymwirkungen*. Vortrag über die vom Vf. in Gemeinschaft mit HÉRISSEY, BRIDEL, VERDON und COIRRE ausgeführten Unterss., soweit dieselben die Synthese der Glucoside mit Hilfe von Emulsin, α -Glucosidase und Lactase u. die Umkehrbarkeit dieser Enzymwrkkg. betreffen. Über diese Arbeiten ist im C. bereits in einer Reihe von Einzelreferaten berichtet worden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 1—28. 20/7. [9/5.*]) DÜSTERBEHN.

Arthur Henry Salway, *Die Synthese der d-Glucoside des Sitosterins, Cholesterins und einiger fetten Alkohole*. Das aus Sitosterin und Bromacetoglucose dargestellte Glucosid hat alle Eigenschaften der Phytosteroline (Journ. Chem. Soc. London 103. 399; C. 1913. I. 2036), so daß *Ipuranol*, *Cluytianol* und *Trifolianol* fast ganz aus Sitosterin-d-glucosid bestehen müssen. Die Glucoside des Cholesterins, Myricylalkohols, Cerylalkohols und Cetylalkohols wurden dargestellt, da diese Stoffe sehr wahrscheinlich in der Natur vorkommen. Nach E. FISCHER und HELFERICH (LIEBIGS Ann. 383. 68; C. 1911. II. 1124) entstehen bei dieser Synthese in der Regel β -Glucoside; beim Ceryl-d-glucosid konnten jedoch zwei Formen isoliert werden, die vielleicht die α - und β -Verbb. sind. Beim Cetyl-d-glucosid, dessen schon von FISCHER und HELFERICH beschriebenen Eigenschaften die Existenz zweier Modifikationen vermuten ließen, gelang eine solche Zerlegung nicht. — Eine Probe gekauften *Isocholesterins*, dessen Eigenschaften sehr verschieden beschrieben

worden sind, so daß eine Nachprüfung wünschenswert ist, erwies sich als ein Gemisch von Cholesterin und Carnaubylalkohol.

Experimentelles. *Sitosterin-d-glucosid*, $C_{33}H_{56}O_6 = C_{27}H_{44}O \cdot C_6H_{11}O_5$, aus 15 g Sitosterin und 15 g Bromacetoglucose in Ä. bei 8-stdg. Schütteln mit Ag_2O ; die Acetylgruppen spaltet man durch Digerieren der Lsg. des Prod. in h. Ä. mit KOH in einer Minute ab; farblose Nadeln aus Pyridin + Ä., F. 295—300° (Zers.) nach dem Erweichen bei ca. 270°, unl. in W., wl. in Ä., Ä., Chlf., Bzl., ll. in Pyridin; zeigt die Rkk. der Phytosteroline; bei der Hydrolyse mit wss. anylalkoh. HCl entstehen Sitosterin und Glucose. — *Tetraacetylsitosterin-d-glucosid*, $C_{41}H_{64}O_{10} = C_{37}H_{45}O \cdot C_6H_7O_5(C_2H_5O)_4$, aus dem Glucosid und Acetanhydrid beim Erhitzen in 30 Minuten, farblose Blättchen aus Ä., F. 166—167°, sl. in Ä., Chlf., Bzl., h. Ä., $[\alpha]_D = -22,9^\circ$ (0,5694 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *Tetrabenzoylsitosterin-d-glucosid*, $C_{61}H_{72}O_{10} = C_{37}H_{45}O \cdot C_6H_7O_5(CO \cdot C_6H_5)_4$, aus dem Glucosid in Pyridin beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in ca. einer Minute, farblose Nadeln aus Ä., F. 198°, ll. in Chlf., Essigester, Bzl., wl. in Ä., $[\alpha]_D = +18,3^\circ$ (0,4733 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *Cholesterin-d-glucosid*, $C_{33}H_{56}O_6 = C_{27}H_{45}O \cdot C_6H_{11}O_5$, aus je 5 g Cholesterin und Bromacetoglucose in Ä. bei 8-stdg. Schütteln mit Ag_2O ; die Acetylgruppen werden schnell durch alkoh. KOH abgespalten; farblose Nadeln aus verd. Pyridin, F. 285° nach dem Erweichen bei ca. 270°, swl. in Ä., Chlf., Ä., ll. in Pyridin, h. Amylalkohol. — *Tetraacetylcholesterin-d-glucosid*, $C_{41}H_{64}O_{10} = C_{37}H_{45}O \cdot C_6H_7O_5(C_2H_5O)_4$, aus dem Glucosid beim Erhitzen mit Acetanhydrid in $\frac{1}{2}$ Stde., Nadeln aus Ä., F. 159—160°, $[\alpha]_D = -23,8^\circ$ (0,1822 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.).

Myricyl-d-glucosid, $C_{38}H_{72}O_6 = C_{30}H_{61}O \cdot C_6H_{11}O_5$, aus je 5 g Myricylalkohol und Bromacetoglucose in Ä. bei 8-stdg. Schütteln mit 5 g Ag_2O ; das Prod. wird zur Abscheidung des Myricylalkohols in Bzl. + Ä. gel. und dann 1 Minute mit alkoh. KOH erhitzt; farblose Tafeln aus Ä., F. 99°, unl. in W., wl. in Chlf., Ä., ll. in Pyridin, h. Ä. — *Tetraacetylmyricyl-d-glucosid*, $C_{44}H_{80}O_{10} = C_{30}H_{61}O \cdot C_6H_7O_5(C_2H_5O)_4$, aus dem Glucosid beim Erhitzen mit Acetanhydrid, Blättchen aus Essigester + Ä., F. 78—79°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., wl. in k. Ä., $[\alpha]_D = -10,8^\circ$ (0,1542 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *Ceryl-d-glucosid*, $C_{33}H_{66}O_6 = C_{27}H_{55}O \cdot C_6H_{11}O_5$, analog der Myricylverb. dargestellt, hexagonale Tafeln aus Methylalkohol, F. 94°, oder Blättchen aus Chlf., F. 135°. — *Tetraacetylceryl-d-glucosid*, $C_{41}H_{74}O_{10} = C_{27}H_{55}O \cdot C_6H_7O_5(C_2H_5O)_4$, farblose Blättchen aus Ä. + Essigester, F. 85—87°, $[\alpha]_D = -14,1^\circ$ (0,2010 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). — *Cetyl-d-glucosid*, $C_{16}H_{33}O \cdot C_6H_{11}O_5$, farblose Nadeln aus Chlf., F. ca. 150° nach dem Erweichen bei 78°. — *Tetrabenzoylcetyl-d-glucosid*, $C_{60}H_{80}O_{10} = C_{16}H_{33}O \cdot C_6H_7O_5(C_6H_5 \cdot CO)_4$, aus dem Glucosid und Benzoylchlorid bei kurzem Erhitzen mit Pyridin, Nadeln aus Pyridin + Ä., F. 65°, ll. in Ä., Chlf., Bzl., wl. in Ä., $[\alpha]_D = +15,4^\circ$ (0,2380 g in 20 ccm Lsg. in Chlf.). (Journ. Chem. Soc. London 103. 1022—29. Juni. London. The WELLCOME Chem. Research Labb.)

FRANZ.

Arthur Lapworth, *Oxydation des Sphingosins und die Isolierung und Reinigung des Cerebrons*. (Vgl. THOMAS, THIERFELDER, Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 202; C. 1912. I. 2020.) Zur Darst. größerer Mengen von Cerebron wird der h. methylalkoh. Hirnextrakt mit k. methylalkoh. $Ba(OH)_2$ bis zum Eintritt der alkal. Rk. versetzt. Die vom Nd. abgeessene Lsg. wird dann 10—12 Stdn. mit je 1 g BaO auf 6 g nichtflüchtiger gel. Substanz gekocht und eingedampft, der Rückstand in einem Gemisch gleicher Raumteile Chlf. und Methylalkohol gel., mit Eg. neutralisiert und wieder eingedampft; nun löst h. Methylalkohol Cholesterin und Cerebron, die mittels Ä. getrennt werden, wobei in der Regel ein von Phosphatiden freies Cerebron zurückbleibt. Der sogenannte F. des Cerebrons, F. ca. 200°, ist der Klärungspunkt der kristallinischen Fl. *Sphingosin*, aus Cerebron durch 24-stdg.

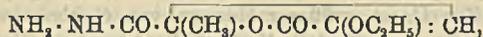
Erhitzen mit 3⁰/₆ig. HCl dargestellt und als Sulfat isoliert, liefert bei der Oxydation mit CrO₃ in Eg. u. a. n. *Tridecylsäure*, C₁₃H₂₆O₂, F. 38,5—40,5°, Kp.₁₀₀ 136—137°. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1029—34. Juni. Manchester. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Guido Cusmano, *Hydrierung der Santoninsäure. Ein Dihydrosantonin*. II. Mitteilung. (Vgl. S. 50.) Vf. diskutiert die für das Santonin aufgestellten (fünf) Formeln u. macht darauf aufmerksam, daß die Schlüsse, die man bisher aus dem Verhalten der Substanz bei der Hydrierung auf ihre Konstitution gezogen hat, keine unbedingte Geltung haben; denn nach PAAL, GOES und SCHÖNINGER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2221; C. 1912. II. 919) findet die schrittweise Reduktion (B. eines Dihydroderivats) einer doppelt ungesättigten Substanz auch dann statt, wenn die beiden Doppelbindungen nicht konjugiert sind. Ferner könnte bei der Reduktion auch eine Öffnung des Ringes erfolgen, wie dies von ZELINSKY (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 168; C. 1913. I. 605) bei der Hydrierung des Spirocyclans mittels H₂ + Palladiumschwarz beobachtet wurde. Endlich ist auch die Möglichkeit der Isomerisierung der Substanz bei der Rk. nicht ausgeschlossen, wie dies ebenfalls von ZELINSKY (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2782; C. 1911. II. 1340) für das Pinen festgestellt wurde. Vielleicht dürfte auch die Schwierigkeit der Isolierung des Zwischenprod. der Reduktion (des Dihydrosantonins) auf das Vorhandensein einer Doppelbindung zurückzuführen sein, welche von dem H₂ viel schneller reduziert wird, als die Anlagerung der ersten beiden H-Atome an das Santonin erfolgt.

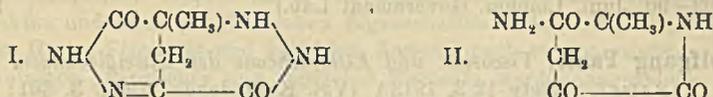
Experimenteller Teil. *Dihydrosantonin*, C₁₅H₂₀O₂ (vgl. auch S. 51 die bei ungenügender H₂-Zufuhr entstehende Verb. vom F. 99°). Nachzutragen ist folgendes: Büschel aus transparenten Prismen bei langsamem Umkrystallisieren aus was. A. oder aus Gemischen von Ä. und Petroleumbenzin; F. 99°; ll. in A. oder Ä., zll. in w. Petroleumbenzin; wird im Gegensatz zum Santonin am Licht nicht gelb; l. in wss. KOH mit gelbgrüner Farbe, die Lsg. fluoresciert grün (charakteristisch); [α]_D¹⁸ = +75,19° (0,2194 g Substanz in 15 ccm 90-gradigem A.). Reagiert leicht mit Hydroxylamin, das Oxim gibt mit KOH keine Färbung. — *Oxim des Dihydrosantonins*, C₁₅H₂₁O₂N = C₁₅H₂₀O₂:N·OH, strahlig vereinigte Prismen aus A., F. ca. 235°; zll. in sd. A., wl. in k. A.; unl. in Carbonaten, wl. in Mineralsäuren; wird beim Erwärmen mit $\frac{1}{2}$ -n. H₂SO₄ zerlegt. — *Semicarbazon des Dihydrosantonins*, Prismen aus A., F. 243° unter Zers.; wl. in k. A.; beim Erwärmen mit verd. H₂SO₄ wird Dihydrosantonin zurückgebildet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 711—14. 18/5. Florenz. Allg. Chem. Lab. der Hochschule.) CZESNY.

H. Gault, *Lactonisierung der α-Ketoester*. (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 439; C. 1912. I. 1100.) Läßt man auf den *Methyläthoxyketodihydrofurancarbonsäureäthylester*, C₈H₅OOCC·C(CH₃)·O·CO·C(OC₂H₅):CH, die äquimolekulare Menge Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temp. einwirken, so erhält man in quantitativer Ausbeute das entsprechende Hydrazid:



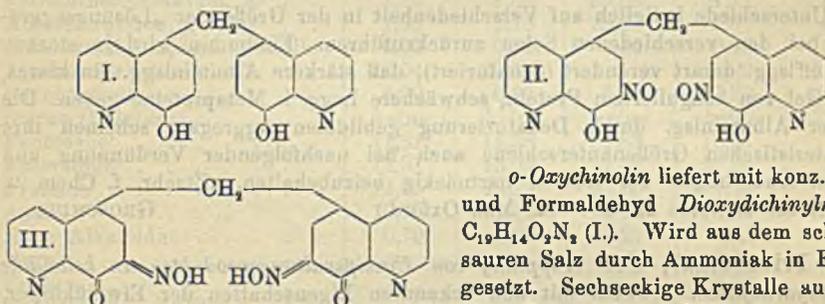
F. 146°, l. in h. W., neben einer geringen Menge einer Verb. vom F. 230° unter Zers. Überschüssiges Hydrazinhydrat reagiert dagegen auf den Lactonäther oder das obige Hydrazid in der Hitze unter B. des Hydrazinolactonhydrazids, NH₂·NH·CO·C(CH₃)·O·C(OH)(NH·NH₂)·C(OC₂H₅):CH, F. 180° unter Zers. Wss. NH₃ reagiert in der Kälte in gleicher Weise unter B. des Amids, F. 190°, wl. in W., und einer geringen Menge einer anderen Aminoverb. vom F. 245° unter Zers. — Die beiden Nebenprodd. vom F. 230 und 245° sind ohne Zweifel durch Einw. von

Hydrazinhydrat, bezw. NH_3 auf den 2,2-Methylchlor-4-ketoglutarisäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}\cdot\text{CCl}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, entstanden. Letzterer Körper, ein Nebenprod. des obigen Lactonäthers, bildet sich wahrscheinlich nach vorausgegangener Aldolisation des Brenztraubensäureesters durch direkte Einw. der HCl auf das Ketol. Das



Nebenprod. vom F. 230° ist demnach die Verb. I., dasjenige vom F. 245° die Verb. II. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 135—37. [15/7.*]) DÜSTERBEHN.

Hans Schüller, Über einige Derivate des *o*-Oxychinolins. Entsprechend seinem amphoterem Charakter kann sich das *o*-Oxychinolin bei Kondensationen wie ein Phenol, bezw. wie ein Amin verhalten. Vf. hat die Einw. des Formaldehyds auf *o*-Oxychinolin untersucht. Speziell aus dem Verhalten des Nitrosoderivates des Kondensationsprod. läßt sich schließen, daß der Eintritt der Methylengruppe unter den gegebenen Bedingungen in 2 Mol. *o*-Oxychinolin in der *ana*-Stellung erfolgt.



o-Oxychinolin liefert mit konz. H_2SO_4 und Formaldehyd *Dioxydichinylmethan*, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ (I.). Wird aus dem schwefelsauren Salz durch Ammoniak in Freiheit gesetzt. Sechseckige Krystalle aus Pyridin. Zers. sich bei 247° , ohne zu schm.

unl. in W., A., Ä., Chlf., unl. in verd. Essigsäure, l. in sehr verd. Kalilauge. — $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$. Zu Büscheln vereinigte gelbe Nadeln aus W., F. $198\text{--}200^\circ$; swl. in k. A., unl. in Ä. Gibt beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 tiefrote, mit FeCl_3 grüne Färbung. — $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2, 2\text{HCl}$. Sternförmig angeordnete mkr. Nadeln aus W. Zers. sich bei 260° unter Bräunung, ohne zu schm., unl. in k. W., swl. in k. A., unl. in Ä. — $(\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2, 2\text{HCl})\cdot\text{ZnCl}_2$. Gelbgrüne, prismatische Krystalle, wl. in k. W., l. in A., unl. in Ä. — *Diacetyldioxydichinylmethan*, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ (analog I.). Ließ sich nicht krystallinisch erhalten, F. 160° (in feuchtem Zustande schon unter 100°). — *Dibenzoyldioxydichinylmethan*, $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$ (analog I.). Kleine Krystalle aus A. — *Dinitrosodioxydichinylmethan* (*Dichinylmethandichinonoxim*) (II., bezw. III.). Aus dem Dioxydichinylmethan mit salpetriger S. Gelbe, krystallinische M. Verpufft bei ca. 130° , l. in Sodalg., durch verd. Essigsäure zuerst rot u. gallertartig gefällt, unl. in W., wl. in A., unl. in Ä. Zeigt das Verhalten eines Orthochinonoxims, indem es mit Eisen- und Nickelsalzen Lacke liefert. Es gelang nicht, aus *o*-Oxychinolin mit Oxalsäure Trichinylprodd. oder mit Ameisensäure aurinartige Körper oder mit Tetrachlorkohlenstoff Kondensationsprodd. zu erhalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 180—88. 7/7. Wien. Lab. f. Chem. Technologie organ. Stoffe a. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

James Johnston Dobbie und John Jacob Fox, Die Beziehung zwischen Absorptionsspektrum und Konstitution des Piperins, Nicotins, Cocains, Atropins, Hyoscyamins und Hyoscins. Piperin zeigt die Absorption der Piperinsäure, Nicotin die

eines Picolins, Cocain die der Benzoesäure, Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin die der Tropasäure. Man beobachtet also immer nur die Absorption der ungesättigten Komponente (Journ. Chem. Soc. London 101. 77; C. 1912. I. 1024), während sonst die Absorption als eine additive Eigenschaft erscheint. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1193—96. Juni. London. Government Lab.)
FRANZ.

Wolfgang Pauli, *Viscosität und Elektrochemie der Eiweißlösungen*. (Vortrag vor der FARADAY-Society 12/3. 1913.) (Vgl. Kolloidechem. Beih. 3. 361; C. 1912. II. 1380; PAULI und FALCK, Biochem. Ztschr. 47. 269; C. 1913. I. 435.) Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. des Viscositätsverhaltens von Eiweiß im isoelektrischen Gebiet u. außerhalb desselben. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 12. 222—30. Mai. Wien.)
GROSCHUFF.

W. Ramsden und N. G. Chavasse, *Über Proteinsole stetig variierenden Dispersitätsgrades*. (Vortrag vor der FARADAY-Society 12/3.) Vff. berichten über die *Viscosität von denaturierten Eialbuminlösungen* und die Herst. von Proteinsolen, welche, trotzdem sie anscheinend chemisch identisch waren, sich durch verschiedene physikalische Eigenschaften bedeutend unterschieden. Nach Ansicht der Vff. sind diese Unterschiede lediglich auf Verschiedenheit in der Größe der „Lösungsaggregate“ bei den verschiedenen Solen zurückzuführen. Eialbumin wird in starken Harnstofflsgg. derart verändert (denaturiert), daß stärkere Albuminlsgg. ein klares, festes Gel von koaguliertem Protein, schwächere Lsgg. l. Metaproteine geben. Die aus der Albuminlsg. durch Denaturierung gebildeten Aggregate scheinen ihre charakteristischen Größenunterschiede auch bei nachfolgender Verdünnung und anderen Änderungen der Medien hartnäckig beizubehalten. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 12. 250—52. Mai. Oxford.)
GROSCHUFF.

H. Friedenthal, *Über Kupplung von Eiweißspaltungsprodukten an kolloidale Kohlenhydratketten*. Sowohl mit den bekannten Eigenschaften der Eiweißkörper, wie mit ihrer empirischen Zusammensetzung stimmt es gut überein, wenn man annimmt, daß den Proteinen eine kolloidale Kohlenhydratkette zugrunde liegt, deren OH-Gruppen mit Amidogruppen von einzelnen Amidosäuren oder von Amidosäurenketten unter Austritt von H₂O reagieren. Vf. diskutiert im einzelnen die Vorteile einer solchen Theorie. (Biochem. Ztschr. 54. 174—81. 9/8. [5/7.] Nikolassee-Berlin. Privatlabor. d. Vfs.)
RIESSER.

A. Baumann, *Über den stickstoffhaltigen Bestandteil des Kephalsins*. Bei der Säurehydrolyse des Kephalsins aus Menschenhirn wurde Oxäthylamin als alleiniger N-haltiger Bestandteil dieser Substanz gefunden und als Chloraurat identifiziert. Die Ggw. dieser Base im Kephalin hat schon THUDICHUM in Betracht gezogen. Der gesamte N des Kephalsins ist sowohl vor wie nach der Hydrolyse nach VAN SLYKE als primärer Amino-N nachweisbar. Es ist anzunehmen, daß der gesamte N des Kephalsins in Form des Oxäthylamins präformiert ist. (Biochem. Ztschr. 54. 30—39. 31/7. [20/6.] Straßburg. Physiolog.-chem. Inst. d. Univ.)
RIESSER.

Physiologische Chemie.

G. L. Kite, *Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften des Protoplasmas*. I. *Die physikalischen Eigenschaften des Protoplasmas gewisser tierischer und pflanzlicher Zellen*. Einleitende Bemerkungen zu einer Unters. über die Struktur des Protoplasmas. Vf. kennzeichnet die Fehler der bisherigen Untersuchungs-

methoden, der Fixierung der Zellen durch möglicherweise deren Struktur ändernde Mittel und der Beobachtung lebender Zellen unter dem Mikroskop. Durch Benutzung einer Glasnadel von weniger als $1\ \mu$ Durchmesser, die an einem Jenaer Glasrohr von 200 mm Länge und 4 mm Durchmesser angebracht ist, gelingt es, u. Mk. die im hängenden Tropfen durch Wasserglas befestigte Zelle zu sezieren und ihrer Struktur und ihren physikalischen Eigenschaften, wie Festigkeit, Zähigkeit, Elastizität, Härte, Viscosität und kolloidem Zustand nach zu analysieren. Die Ergebnisse einiger pflanzlicher und tierischer Plasmata werden angegeben. Einzelheiten entziehen sich einer kurzen Darst. (Amer. Journ. Physiol. 32. 146—64. 2/6. Hull Laboratories of Biochemistry and Pharmacology, Univ. Chicago.) FRANCK.

F. W. Heyl, F. E. Hepner und S. K. Loy, *Analysen einiger Rittersporne (Delphinium) aus Wyoming*. Vff. haben *Delphinium Geyerii*, *D. glaucum* und *D.*

	Delphinium Nelsonii				
	Blüten	Hülsen	Samen	Blätter	Wurzeln
Petrolätherextraktion, 93° . .	1,10	1,68	20,86	1,11	0,23
Ätherextraktion, gesamt . .	1,93	3,70	23,28	1,87	0,41
Ätherextraktion, flücht. Anteile	0,05	0,12	0,46	0,02	0,02
Alkoholextraktion, 100° . . .	42,04	29,19	—	34,89	31,83
Feuchtigkeit	6,90	6,89	5,96	7,20	8,11
Stärke (Diastase)	keine	keine	keine	keine	20,08
Pentosane	11,31	14,58	9,62	13,04	7,32
Faserstoffe	12,91	15,92	7,48	21,92	5,18
Proteine	11,65	16,23	23,05	7,52	5,27
Asche	10,90	11,15	6,21	10,34	11,15
Rohe Alkaloide	0,79	0,60	1,27	0,34	0,48
Harz	—	—	—	2,00	—
Zucker	—	—	—	3,83	—
Reduzierende Zucker	—	—	—	5,74	—
Dextrin	1,10	1,17	—	0,72	6,16

	D. glaucum			D. Geyerii	
	Blüten	Blätter	Wurzeln	Blätter u. Stengel	Wurzeln
Petrolätherextraktion, 93° . .	1,52	2,05	0,84	0,86	0,30
Ätherextraktion, gesamt . .	3,70	3,08	0,95	2,25	0,79
Ätherextraktion, flücht. Anteile	0,20	0,15	0,04	0,06	0,05
Alkoholextraktion, 100° . . .	35,17	28,06	26,96	32,46	16,48
Feuchtigkeit	4,87	5,54	5,37	8,94	5,75
Stärke (Diastase)	keine	keine	2,54	keine	7,20
Pentosane	12,74	12,42	17,63	11,70	11,84
Faserstoffe	14,72	22,31	33,86	16,77	18,03
Proteine	15,61	13,46	8,96	9,31	9,98
Asche	10,14	13,58	5,30	17,47	19,49
Rohe Alkaloide	0,77	0,62	1,79	1,15	0,93
Harz	—	2,28	—	2,19	—
Zucker	—	1,15	—	1,69	—
Reduzierende Zucker	—	0,87	—	1,06	—
Dextrin	1,44	0,53	1,09	0,49	1,09

Nelsonii einer näheren Unters. unterzogen. Die amerikanischen Rittersporne unterscheiden sich von denen europäischen, bezw. asiatischen Ursprungs. In bezug auf

Giftigkeit ist *Dephinium Geyerii* der gefährlichste Rittersporn. 0,0564 g des Alkaloid-sulfats tötet ein 675 g schweres Meerschweinchen in 9 Min. und eine Einspritzung von 0,02 g des Sulfats ins Bauchfell eines Meerschweinchens von 623 g Gewicht in 35 Min. Das Einsammeln der Pflanzen von *D. glaucum* geschah während der Blüte (Anfang August), von *D. Nelsonii* Mitte Juni ebenfalls zur Blütezeit u. von *D. Geyerii* Ende Mai bis Anfang Juni, vor Beginn der Blüte. Durch Extraktion mit A. erhält man *d-Mannitol*, $C_6H_{14}O_6$, F. 165°. Schöne, farblose Nadeln. Der Gehalt an verschiedenen Bestandteilen ist aus den Tabellen auf S. 968 ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 880—85. Juli. [17/5.] Lavamie. Wyoming. Chem. Lab. of the Univ. of Wyoming.)

STEINHORST.

J. B. Rafter, *Phytinsäure in Baumwollsamemehl und Weizenkleie*. Vf. hat früher (Texas Exp. Stat. Bulletin 146) gezeigt, daß die Phosphorverbindungen von *Baumwollsamemehl* nahezu ganz organischer Natur sind, und das Meta- oder Pyrophosphorsäure nicht vorkommen, wie von anderer Seite angenommen wurde [HARDIN, S. C. Exp. Stat. Bull. 8 (neue Serie) und CRAWFORD, Journ. Pharm. Exp. Therapeutics 1. 51]. Bei den Verss. des Vfs., die organischen Phosphorsäuren des *Baumwollsamemehls* zu reinigen, wurde gefunden, daß mit der von PATTEN, HART [N. Y. (Geneva) Exp. Stat. Bulletin 250] benutzten Modifikation der POSTERNAK-schen Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 358; C. 1904. I. 717) nicht alle unorganischen Bestandteile, vor allem nicht Eisen, entfernt werden. Eine Analyse der Inositphosphorsäure aus *Weizenkleie*, nach PATTEN, HART (l. c.) hergestellt, ergab ca. 5% anorganische Verunreinigungen. $Fe + Al = 3,33\%$, $Ca = 0,30\%$, $Mg = 0,18\%$ und Orthophosphorsäure 1,01%. Vf. hat die Phosphorverb. von Weizenkleie und Baumwollsamemehl untersucht, die in 0,2% HCl löslich sind u. die Phosphorverb. von Baumwollsamemehl, die nach der Extraktion mit 0,2% HCl in 0,2%ig. NH_3 l. sind. Die Reinigungsmethode ist folgende: Die Phosphorverb. in saurer Lsg. werden mit Kupferacetat ausgefällt, das Cu wird mit H_2S entfernt und die Fl. eingedampft. Der Rückstand wird in möglichst wenig W. gelöst, mit dem zehnfachen Volumen NH_3 versetzt und über Nacht absitzen gelassen. Nach der Filtration wird zur Entfernung des NH_3 eingeeengt und mit W. aufgenommen. Mit $BaCl_2$ wird mehrfach in alkal. Lsg. ausgefällt und endlich die freie S. aus dem Cu-Salz in Freiheit gesetzt. Nachdem der Nd. abgesetzt ist, wird filtriert und das Filtrat zu einer sirupösen Konsistenz eingeeengt. Analysen der Prodd., bei 110° getrocknet, ergaben:

	Weizenkleie HCl-Auszug	Baumwollsamemehl	
		HCl-Auszug	NH_3 -Auszug
Anorganische Basen (berechnet als Fe) .	0,08	0,11	0,14
o-Phosphorsäure (aus d. Ag-Salz berechnet)	0,10	0,12	0,10

Quantitative Bestst. ergaben das Fehlen von N u. Pentosanen. Die prozentuale Zus. der Silbersalze der Phosphorsäureverb. ist folgende:

Baumwollsamemehl:	HCl-Extrakt, Fraktion I.,	$C_{12}H_{24}Ag_{17}P_9O_{42}$
"	HCl- " " II.,	$C_{12}H_{25}Ag_{16}P_9O_{42}$
"	NH_3 - " " I.,	$C_{12}H_{24}Ag_{17}P_9O_{42}$
"	NH_3 - " " II.,	$C_{12}H_{27}Ag_{14}P_9O_{42}$
Weizenkleie:	HCl- " " I.,	$C_{12}H_{24}Ag_{17}P_9O_{42}$
"	HCl- " " II.,	$C_{12}H_{26}Ag_{15}P_9O_{42}$

Die Verb. entsprechen Salzen der Säure $C_{12}H_{41}O_{42}P_9$. Die Resultate stimmen

nicht mit denen von PATTEN und HART (l. c.) überein, die eine Inositphosphorsäure der Zus. $C_2H_8O_9P_2$ annehmen, noch mit denen von ANDERSON [N. Y. (Geneva) Exp. Stat. Tech. Bull. 19. 21. 22. 25], der für Baumwollsamemehle eine S. gleicher Zus. annimmt, für Weizenkleie dagegen eine Inositphosphorsäure von der Zus. $C_{20}H_{55}O_{45}P_6$.

Ein Teil des rohen Prod. aus Baumwollsamemehl ist durch Erhitzen mit H_2SO_4 im geschlossenen Rohr in Inosit und Phosphorsäure zerlegt. Der Inosit ist identifiziert durch die Analyse, F. und die Rkk. von GALLOIS und SHERER. Vf. nimmt auf Grund seiner Verss. an, daß die Verb. aus Weizenkleie und Baumwollsamemehl Salze derselben Säure sind. Die freien *Inositphosphorsäuren* (*Phytinsäure*) geben beim Erhitzen mit H_2SO_4 Inosit, die Ag-Salze entsprechen alle der Säure $C_{12}H_{41}O_{42}P_9$. Die Ag-Salze haben, unter gleichen Bedingungen hergestellt, den gleichen Ag-Gehalt, die qualitativen Rkk. der SS. sind die gleichen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 890—95. Juli. [19/4.] Texas. College Station. Texas Agric. Exp. Station.)

STEINHORST.

Frederick B. Power, *Der giftige Bestandteil der Rinde von Robinia Pseud-acacia*. Entgegen den Angaben KOBERTS (Landw. Vers.-Stat. 79 und 80. 97; C. 1913. I. 2163) hält Vf. seine früheren Angaben über die enzymatischen Eigenschaften des *Robins* (vgl. Pharmaceutical Journ. 67. 258; C. 1901. II. 695) aufrecht u. bringt neue Belege für diese Behauptungen. (Amer. Journ. Pharm. 85. 339—44. August. London E. C. Wellcome Chemical Research Lab.)

GRIMME.

Armand Gautier und P. Clausmann, *Das Fluor im tierischen Organismus*. — C. Gehirn, Drüsen, Muskeln, Blut, Milch, Ausscheidungen. (Forts. von S. 58. 59.) Es werden die Ergebnisse der Fluor- u. Phosphorbest. in den oben bezeichneten menschlichen und tierischen Organen, bzw. Ausscheidungen mitgeteilt u. in einer Reihe von Schlußfolgerungen, welche auch die l. c. erwähnten Unterss. umfassen, zusammengestellt. — Wie der P existiert auch das Fluor in allen tierischen Organen und Geweben, aber in sehr verschiedenen Mengen. Am fluorreichsten, ausgedrückt in mg pro 100 g trockener Substanz, sind der Zahnschmelz (180—118 mg), der Diaphysenteil der Knochen (87—56 mg), die Epidermis (16,4 mg). Hierauf folgen die Haare (19,7—13 mg), die Thymusdrüse (11—4 mg), die Hoden (3,3—4,2 mg), das Blut (4,4—2,5 mg), das Gehirn (3 mg). Die fluorärmsten Organe sind die Knorpeln (1,5—0,3 mg), die Sehnen (0,35 mg), die Muskeln (0,6—0,15 mg). Die Ausscheidungen (Harn und Faeces) sind außerordentlich arm an Fluor.

Bezieht man die Fluormengen nicht auf das Gewicht der Organe, sondern auf die in derselben Organmenge etc. enthaltene Gewichtsmenge an Gesamt-P, so sieht man, daß der Fluorgehalt nur geringe Schwankungen aufweist. So fanden Vf. in den folgenden Organen die nachstehenden Mengen an Gesamt-P, bezogen auf 1 Tl. Fluor. Weiße Gehirnschubstanz: 494, graue Gehirnschubstanz: 511, menschliche Leber: 459, menschliche Niere: 737, Ochseniere: 450, menschliche Schilddrüse: 470, Thymusdrüse: 574, menschliche Hoden: 318, Stierhoden: 432, Milchdrüse der Kuh: 362, Stierherz: 720, Hammellunge: 776, Frauenmilch: 400, Kuhmilch: 472. Eine Ausnahme hiervon bilden die noch unfertigen Organe sehr junger Tiere, die Ausscheidungen, der Zahnschmelz, der Diaphysenteil der Knochen u. das Blut. Am fluorreichsten im Verhältnis zum Phosphorgehalt sind der Zahnschmelz (1 Tl. F auf 163 Tle. P) und das Blut (1 Tl. F auf 123 Tle. P).

In den verschiedenen Teilen eines u. desselben Gewebes kann der Fluorgehalt, wie z. B. beim Diaphysen- und Epiphysenteil der Knochen, ein sehr verschiedener sein. Auch schwankt der Fluorgehalt eines u. desselben Organs mit dem Alter desselben. Das Muskelgewebe ist bemerkenswert arm an Fluor, ebenso die Milz und

der Magen. Die Thymusdrüse ist eines der fluorreichsten Organe, doch nimmt der Fluorgehalt mit dem Alter des Tieres rasch ab; das Fluor verhält sich hier wie der Phosphor. Die graue Gehirnschicht enthält fast ebensoviel Fluor, wie die weiße. Die Medulla oblongata ist weit reicher an Fluor, als der übrige Teil des Gehirns. Der Fluorgehalt der Lungen war bei allen untersuchten Tieren ein relativ konstanter. Die Frauenmilch ist relativ arm an Fluor; die Kuhmilch ist um das Vierfache reicher an Fluor und Phosphor. Der Harn scheidet beim Menschen pro Tag nur 0,23 mg, pro 1 nur 0,18 mg, bei der Kuh 0,13, beim Kalb 0,11 mg Fluor aus. Die menschlichen Faeces enthalten pro 100 g 0,42 mg, pro Tag also ca. 0,80 mg Fluor. Der Gesamtfluorverlust beträgt demnach beim Menschen ca. 1,03 mg pro Tag. Die Fluorzufuhr durch die Nahrungsmittel übersteigt, wie Vf. zeigen werden, 1 mg pro Tag bei weitem. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 94—100. [15/7.*])

DÜSTERBEHN.

B. Fosse, *Gegenwart von Harnstoff bei den wirbellosen Tieren und in ihren Ausscheidungsprodukten*. (Vgl. S. 587.) Vf. konnte in den alkoh. Auszügen, dem Zellsaft und den Ausscheidungsprodd. von Seeanemonen, Seesternen, Blutegeln, Krebsen, Langusten, Seidenraupen u. Weinbergschnecken Harnstoff in der früher angegebenen Weise mit Hilfe von Xanthidrol nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 151—54. [15/7.*])

DÜSTERBEHN.

E. Schreiber und Lénard, *Versuche über hämolysehemmende Eigenschaften des Cholesterins und Oxycholesterins*. Oxycholesterin hemmt die Saponinhämolyse erheblich weniger intensiv als Cholesterin; es ist erst in viel höheren Konzentrationen wirksam. Dagegen hemmt ein Gemisch von Cholesterin mit selbst ganz wenig Oxycholesterin die Saponinhämolyse nicht nur stärker als Oxycholesterin allein, sondern auch stärker als die gleiche Menge Cholesterin allein. Ein solches Gemisch wirkt ebenso stark hemmend, wie das Unverseifbare aus Blut. — Auf die Kobrahämolyse übt das Oxycholesterin keinen merklichen Einfluß aus. (Biochem. Ztschr. 54. 291 bis 96. 9/8. [17/7.] Magdeburg-Sudenburg. Labor. d. inner. Abt. d. Krankenh.)

RIESSER.

Marie Manthner, *Über den Carnosin Gehalt der Säugetiermuskeln*. (Vgl. VON FÜRTH, SCHWARZ, Biochem. Ztschr. 30. 414; C. 1911. I. 1067.) In der Skelettmuskulatur des Pferdes entfällt etwa $\frac{1}{3}$ des Extraktivstickstoffs auf Kreatin und Kreatinin, ein weiteres Drittel auf die Carnosinfraktion, während alle anderen Bestandteile zusammengenommen nur das letzte Drittel ausmachen. Es war nun festzustellen, ob die Carnosinfraktion wirklich ganz oder zur Hauptsache aus Carnosin besteht, oder ob in derselben neben dem Carnosin noch andere stickstoffhaltige Substanzen enthalten sind; dabei wurde auch eine exakte Methode zur Best. des Carnosins ausgearbeitet. — Es gelingt vielfach, aus der Carnosinfraktion, dargestellt aus Fleischextrakt nach Beseitigung der durch Bleiacetat in Silbernitrat fällbaren Substanzen durch Silberbarytfällung u. Zerlegung des Nd. mit H_2S , das Carnosin in Form der von GULEWITSCH beschriebenen, in blauen, sechsseitigen, cystinähnlichen Täfelchen krystallisierenden, wl. Kupferverb., $CuO \cdot C_6H_{14}O_3N_4$, abzuscheiden; doch ließen sich niemals auch nur annähernd quantitative Ausbeuten erzielen. Die nach GULEWITSCH aus Muskeln dargestellten Fraktionen enthalten vermutlich neben dem typischen Carnosin vielfach eine Modifikation, bezw. ein Umwandlungsprodukt des Carnosins, dem die Eigenschaft, Kupferoxyd zu lösen, abgeht.

Die Bestimmung des nach Säurehydrolyse aus Carnosinfraktionen abspaltbaren *Histidins* nach dem KOSSELSchen Pikrolonsäureverf. ergab, daß erst bis neun Zehntel des in Carnosinfraktionen enthaltenen N in Form von Carnosin oder einer diesem sehr nahestehenden Verb. enthalten sind. — Zu demselben Resultat führte die

Abscheidung der Base aus den Carnosinfraktionen in Form der *Mononatriumverb. des Carnosindipikrolonats*. Man entfernt aus der Carnosinfraktion durch wenig überschüssige H_2SO_4 das Ba, neutralisiert mit NaOH, ermittelt in einem aliquoten Teil der Fl. den Stickstoffgehalt und gibt zur h. Lsg. eine alkoh. Lsg. von 2 Mol. Pikrolonsäure auf 1 Mol. Carnosin, wobei je nach Konzentration eine Trübung oder ein Nd. entsteht, dessen vollständige Abscheidung durch Einengen am Wasserbad erzielt wird. Das Mononatriumcarnosindipikrolonat, $Na \cdot C_{20}H_{29}O_{13}N_{12}$, bildet intensiv gelbe, spieBige, mkr. Krystalle (aus h. W.). (Monatshefte f. Chemie 34. 883—900. 30/6. [6/3.*] Wien. Physiol. Inst. d. Univ.) HÖHN.

Georg Schein, *Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Knochens an verschiedenen Körperstellen und bei verschiedenen Behandlungsmethoden*. Vf. bespricht in ausführlicher Weise die Resultate seiner Untersuchungen, die an dem Knochenmaterial zweier Eselinnen ausgeführt wurden. Die Knochen wurden zum Teil präpariert, zum Teil maceriert, u. die Ergebnisse beider Methoden verglichen. In zahlreichen Tabellen sind die prozentische Zus. der proximalen und distalen Epiphysen- und Diaphysensubstanz, ihr Fett-, Wasser-, Aschen- (Kalk, Phosphorsäure, CO_2) gehalt angegeben. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Ztschr. f. Naturw. (Halle) 84. 241—98. Juni. Landw. Inst. Univ. Halle.) FRANCK.

C. Sakaki, *Über einige Phosphatide aus der menschlichen Placenta*. III. Mitteilung. (Vgl. Biochem. Ztschr. 49. 329; C. 1913. I. 1613.) Vf. hatte beobachtet, daß die von ihm aus Placentargewebe dargestellte jecorinartige Substanz nach mehrmaligem Umfällen 4mal mehr S. und um $\frac{1}{5}$ weniger Na enthielt als die Ausgangssubstanz. Er hat daher die Mutterlaugen auf Lecithin, als in Betracht kommende Beimengung, untersucht. Er gelangte durch $CdCl_2$ -Fällung u. Behandlung mit Ä. zu 2 lecithinähnlichen Fraktionen, von denen die eine in Ä. l., die andere unl. war, die aber eine bestimmte chemische Charakterisierung nicht gestatten. (Biochem. Ztschr. 54. 1—4. 31/7. [17/6.] Kiushu. Physiolog.-chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

C. Sakaki, *Über die Phosphorverteilung in der Placenta*. Im Placentarbrei wurden Gesamt-P und Lipoid-P bestimmt. Die Best. des letzteren geschah nach zwei Verff. Einmal durch Extraktion mit A. und PAe., Lösen des Extraktückstandes in PAe. und Aufnahme des in PAe. nicht mehr l. Anteils mittels Chl_f . Andererseits durch sukzessive Extraktion mit A., Bzl.-A. und Bzl., Vereinigung u. Verdunstung der Auszüge und Wiederaufnehmen mit Bzl. Die letzten Extrakte wurden verascht. Vf. findet nach dem zweiten Verf. etwas weniger Lipoid-P als nach dem ersten, das durchschnittlich 6,8% aus dem P-Gehalt berechnetes Lecithin ergibt. Diese Zahlen sind erheblich höher als die von BIENENFELD (Biochem. Ztschr. 43. 245; C. 1912. II. 1474) angegebenen und übertreffen auch die Werte von MOHR und HEIMANN (Biochem. Ztschr. 46. 367; C. 1913. I. 37). Die Unterschiede sind durch die angewandten Verff. bedingt. (Biochem. Ztschr. 54. 5—10. 31/7. [17/6.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Vladimir Njegovan, *Enthält die Milch Phosphatide?* Milch, die nach dem vom Vf. früher beschriebenen (Biochem. Ztschr. 43. 203; C. 1912. II. 1468) u. inzwischen noch etwas vereinfachten Verf. mit Hilfe von wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet ist, wurde in einer Reihe von Verss. mit den verschiedenen Fett-Extraktionsmitteln erschöpft. Der Extraktückstand wurde nach Veraschung auf P-Gehalt geprüft. Es wurde durchweg überhaupt kein P, oder nur Spuren davon gefunden, die auf (in A.) gel. oder, bei nicht ganz klar zu filtrierenden Extrakten, auf Spuren von

suspendiertem Casein zurückzuführen sind. Wahrscheinlich enthält demnach die Milch überhaupt keine Phosphatide. (Biochem. Ztschr. 54. 78—82. 31/7. [24/6.] Križevci [Kroatien]. Kgl. Kroat.-slav. landesagrikulturchem. Inst.) RIESSER.

Lucie Buetow, *Zur Kenntnis der Hypophysenzymen*. Das Trockenpulver blut- und fettfrei gemachter *Hypophysen* des Pferdes wurde nach den üblichen Methoden auf verschiedenartige Fermentwrkgg. geprüft. Von allgemeinen Zellenzymen wurden nachgewiesen: Katalase, Diastase, Pepsin, Trypsin; von den mehr speziellen Enzymen: Peroxydase, Tributyrinase und Urease. Es fehlen: Invertase, Lactase, glykolytisches Ferment und Desamidase. (Biochem. Ztschr. 54. 40—52. 31/7. [20/6.] Berlin. I. Innere Abt. (Prof. KUTTNER) u. Chem. Abt. (Prof. W. LÖB) des VIRCHOW-Krankenh.) RIESSER.

W. E. Burge, *Das konstante Verhältnis der Zerstörung des Pepsins beim Durchgang des direkten elektrischen Stromes*. Um festzustellen, ob die Abnahme der Aktivität des Pepsins beim Durchgang des elektrischen Stromes der Coulombzahl proportional ist, wurde die Verdauungsfähigkeit einer 1%igen wss. Pepsinlösung an Hühnereiweiß vor u. nach der Elektrolyse in METTSCHEschen Röhren gemessen. Es wurde gefunden, daß die Menge des abgebauten Eiweißes abnahm mit der Anzahl Coulomb, mit der die Pepsinlösung elektrolysiert war, u. zwar ergab sich ein konstantes Verhältnis von 0,04 mm (in der METTSCHEschen Röhre gemessen) pro Coulomb. (Amer. Journ. Physiol. 32. 41—43. 1/5. Physiol. Lab. Univ. Illinois.) FRANCK.

W. M. Bayliss, *Untersuchungen über die Natur der Enzymwirkung. III. Die synthetische Tätigkeit der Fermente*. Bei eingehendem Studium der früher (Proc. Physiol. Soc. 1913) beschriebenen *B. von Glyceringlucosid* durch Emulsin (vgl. auch VAN'T HOFF, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 48. 963; C. 1910. I. 83) erwies sich diese als typische reversible katalytische Rk., welche gegen die Annahme einer besonderen synthetischen Enzymtätigkeit sprach. Die Geschwindigkeit der Synthese ist maximal in einer Lsg. von 18 Tln. Glucose (wasserfrei), 12 Tln. W., 40 Tln. Glycerin und 3 Tln. Emulsin bei 45—47°. Bei Zimmertemp. war innerhalb 11 Tagen kein Effekt zu beobachten. Der Reaktionsverlauf ließ sich reduktometrisch oder polarimetrisch verfolgen. Es zeigte sich, daß sowohl im synthetischen Vers. (ausgehend von den Komponenten), wie im hydrolytischen (ausgehend vom Glyceringlucosid) derselbe Gleichgewichtszustand erreicht wird, und zwar besitzen die beiden Rkk. während ihres ganzen Verlaufes die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit. Soweit W. und Glycerin in Betracht kommen, folgt die Synthese dem Massenwirkungsgesetz ($\text{Glucose} \times \text{Glycerin} = K [\text{Glucosid} \times \text{W.}]$). Unterschiede in der Glucosekonzentration bedingten Verschiebungen des Reaktionsgleichgewichtes, die in linearer Proportion zur Glucosekonzentration standen. Die Menge des Emulsins hat keinen Einfluß auf den schließlichen Gleichgewichtszustand; eine Abhängigkeit zeigt sich insofern, als die Aktivität des Ferments proportional der Größe der Adsorption zwischen Substrat u. Ferment erscheint. Resultate, nach denen mit großen Fermentmengen ein anderer Gleichgewichtszustand erzielt wurde als mit kleineren Quantitäten (vgl. TAMMAN, Ztschr. f. physik. Ch. 18. 426), wurden durch Zerstörung oder Paralyse des Enzyms durch Reaktionsprodd. vorgetäuscht.

Die Ansicht VAN'T HOFFS, nach der primäre Alkohole leichter zur Glucosidbildung neigen als tertiäre, bestätigte sich durch das Verhalten von *Isoamylalkohol* und *Dimethyläthylcarbinol* bei der Glucosidbildung unter Emulsinwirkung. Das *Emulsin* entfaltet in Medien, in denen es völlig unlöslich ist, seine Tätigkeit wahrscheinlich an seiner Oberfläche, indem es die reagierenden Substanzen adsor-

biert. Hierfür spricht die Tatsache, daß Emulsin aus wss., 90%ig. A. erhebliche Mengen W. adsorbiert. Ähnlich verhalten sich andere Kolloide (Gelatine). — Die von VAN'T HOFF ausgeführten dilatometrischen Verss., welche einen hydrolytischen Prozeß durch Kontraktion, einen synthetischen durch Dilatation der Reaktionsflüssigkeit in einem Capillarrohr indizierten, sind nach den Darlegungen des Vfs. nicht beweisführend, um die Existenz oder Nichtexistenz eines reversiblen Gleichgewichts bei Fermentrkk. darzutun. — Nach ROSENTHALER (Biochem. Ztschr. 17. 257; C. 1909. I. 1994; vgl. auch Arch. der Pharm. 25. 56) ist es möglich, das Emulsin in ein Benzaldehydcyanhydrin synthetisierendes σ -Emulsin u. in ein diese Verb. hydrolysierendes δ -Emulsin zu trennen. Vf. konnte beweisen, daß die scheinbare Trennung — Fällung des σ -Emulsins mit CuSO_4 oder MgSO_4 — vorgetäuscht war durch die starke Verdünnung der Fermentlsg., wobei die schwächere synthetisierende Wrkg. eher verschwand als die stärkere hydrolysierende. Auch die Beobachtung, daß beim Erhitzen auf 45° die δ -Komponente zerstört, die σ -Komponente erhalten bleibe, konnte nicht bestätigt werden.

Das durch Emulsin gebildete *Glyceringlucosid* ist die linksdrehende β -Form, $[\alpha]_D$ (indirekt durch Hydrolyse ermittelt) = -38° . Das unter der Einw. von konz. HCl gebildete Glyceringlucosid ist eine Mischung aus 75,3% der α -Form — $[\alpha]_D = +91' 2''$ — u. 24,7% der β -Form. Das die B. der β -Form begünstigende Emulsin hydrolysiert ebenfalls vorzugsweise die β -Form. Ebenso spaltet die Maltase (von Takadiastase), welche hauptsächlich die α -Form des Glyceringlucosids bildet, vorzugsweise das β -Glucosid. Es konnte fernerhin gezeigt werden, daß nicht fermentartige optisch-aktive Substanzen — Chinidin —, das nach BREDIG und FISKE (Biochem. Ztschr. 46. 7; C. 1912. II. 1968) die B. von α -Benzaldehydcyanhydrin begünstigt, auch dessen Hydrolyse erleichtert.

Die von BRAILSFORD ROBERTSON (Journ. of Biol. Chem. 5. 493; C. 1909. I. 1488) beschriebene B. von „*Paranucllein*“ aus verdautem Casein und 10% Pepsin ist keine synthetische Rk. des Pepsinferments, sondern die gegenseitige Ausfällung entgegengesetzt geladener Kolloide. Dies erhellt aus dem Umstand, daß die Fällung unmittelbar erfolgt, daß sie von dem peptisch aktiven Pepsin SCHUCHARDT nicht erzielt wird, daß sie von dem durch Hitze oder Stehenlassen inaktivierten Pepsin MERCK in unveränderter Weise ausgelöst wird. — Indem durch die vorstehenden Ausführungen sämtliche experimentelle Befunde, welche die Emulsinwrkg. nicht als eine durch einen Katalysator bewirkte Katalyse hatten erscheinen lassen, widerlegt worden sind, hält es Vf. für wahrscheinlich, daß auch bei anderen Fermentrkk. scheinbare Abweichungen von den Gesetzen der Katalyse erklärbar sind, und schlägt vor, den Namen *Enzyme* und *Fermente* überhaupt nur für solche Substanzen zu verwenden, welche den Gesetzen der Katalyse folgen. (Journ. of Physiol. 46. 236—66. 19/6. London. Physiol. Inst. Univ. Coll.) GUGGENHEIM.

A. H. Bizarro, *Über den Einfluß des vorhergehenden Erhitzens auf die peptische und tryptische Proteolyse*. Durch Unters. der peptischen und tryptischen Verdauung von Hühnereiweiß, Gelatine, Fibrin, Rindfleisch und Casein mittels der titrimetrischen Methode von SÖRENSEN ließ sich feststellen, daß Eiereiweiß durch vorhergehendes Erhitzen auf 120 — 140° tryptisch leichter verdaulich wird, ebenso wird die tryptische Proteolyse von Fibrin, Casein, Rindfleisch beschleunigt, von Gelatine gehemmt. Bei der peptischen Verdauung zeigte ungekochtes Ovalbumin die leichteste Spaltbarkeit. Die Hydrolysierbarkeit nahm mit der Intensität u. Dauer des Erhitzens ab. Bei Gelatine erleichtert vorhergehendes Erhitzen auf 100° die peptische Hydrolyse, eine Temp. von 140° bedingt jedoch wieder eine Verschlechterung der Spaltbarkeit. Fibrin hat für die Pepsinwirkung ein Optimum bei 80° und eins bei 140° , Rindfleisch bei 80° . Casein ist ohne vorgehendes Erhitzen und

nach Erhitzen auf 140° am leichtesten verdaulich. Bei der tryptischen Proteolyse zeigt sich schon nach 15 Stdn. eine intensive Vermehrung der formoltitrierbaren Aminosäuren, bei der peptischen dauert es viel länger. (Journ. of Physiol. 46. 267—84. 19/6. Lissabon. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. H. Long und W. A. Johnson, *Einige Bedingungen, die Aktivität und Stabilität gewisser Fermente beeinflussen*. Vff. haben auf Grund vieler Verss. bewiesen, daß langes Waschen und Kochen von *Handelsstärke* nicht immer genügt, um ein den Anforderungen entsprechendes Prod. zu erzielen. Es sollte daher Stärkepaste für diastatische Vergleichsverss. stets im Laboratorium aus gesunden und völlig reifen Kartoffeln hergestellt werden. Die amylytische Wrkg. von Pankreaspräparaten wird am besten in einem Gemisch ausgeführt, welches 25 mg NaHCO₃ auf 100 ccm Stärkepaste und Fermentlsg. enthält. Größere Mengen von Bicarbonat verzögern die Rk. etwas, ohne das Ferment zu zerstören, die gesamte Umwandlungsgeschwindigkeit wird durch partielle Neutralisation der Soda u. verd. HCl wieder erlangt. Durch Neutralisation der gesamten Soda wird das Ferment zerstört. Glycerinauszüge der Bauchspeicheldrüse behalten ihre amylytische Kraft einige Monate, durch Zugabe von W. geht diese Aktivität schnell verloren. Der Verlust der verdauenden Kraft wird erhalten durch Erwärmen des verdünnten Extraktes auf 40°, ist Salz zugegen, so wird der zerstörende Einfluß der Erwärmung stark verringert. Die Wrkg. der Erwärmung auf Handelspräparate ist die gleiche wie auf Glycerinauszüge. Die Ggw. von Salz vermindert auch hier die zerstörende Einw. der Alkalien.

Die *Pankreasdiastase* ist besonders empfindlich gegen Spuren starker SS., was an Verss. mit Glycerinauszügen und HCl bewiesen ist. Salz dient auch hier schützend. Die Einw. von S. ist eine ausgesprochenere als bei schwachem Alkali, eine Neutralisation mit Soda stellt die Eigenschaften nicht wieder her. Der Berührung mit S. folgt wahrscheinlich eine Zerstörung des Enzyms. Die schwachen anorganischen und organischen Salze, die in allen Pankreaspräparaten vorkommen, sind wichtige Faktoren bei der Einschränkung der Einw. von zugefügten SS., sowie auch Alkalien. Das Verhalten der Phosphate ist in dieser Hinsicht von besonderer Wichtigkeit, besonders in den Handelspankreatinen. Ohne die Anwesenheit dieser Salze würde die Zugabe der geringsten Säurespur viel stärker zum Ausdruck kommen und stärker zerstörend einwirken. In bezug auf die Einzelheiten muß auf die Ausführungen des Originals verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 895 bis 913. Juli. [6/5.] Chicago. Ill. Northwestern Univ. Medical School.) STEINHORST.

Leonard T. Troland, *Eine ausgesprochen chemisch-physikalische Hypothese, um den Sehvorgang zu erklären*. Es wird eine Theorie zur Erklärung der Phänomene des Sehens unter Zuhilfenahme aus der modernen physikalischen u. Elektrochemie entliehener Begriffe gegeben. Die Retinareizung durch den Lichtstrahl stellt eine „*Ionisation*“ gewisser, dem Auge spezifischer chem. Substanzen dar, im Sinne der NERNSTschen Reiztheorie (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 122. 275—315; C. 1908. II. 1149; HILL, Journ. of Phys. 40. 190—224; C. 1910. II. 1315; LILLIE, Amer. Journ. Physiol. 28. 197—223). Für die physiologischen Qualitäten Rot, Grün, Blau, Gelb und Weiß werden fünf spezifische Substanzen oder „*Molekularresonatoren*“ angenommen, die erst durch die Wellenlänge ihrer korrelativen Farbe ionisiert werden. Es werden die Erscheinungen des gereizten und ungereizten Auges besprochen; die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Ionisationsvorgang steht in Übereinstimmung mit dem WEBER-FECHNERSchen Gesetz. Das Farbensehen, die Helligkeitsempfindung und die übrigen Erscheinungen des Sehprozesses werden in den Kreis der Betrachtung gezogen. Einzelheiten und die Belege der Hypothese

durch experimentelle Befunde müssen im Original nachgesehen werden. (Amer. Journ. Physiol. 32. 8—40. 1/5. Biolog. Lab. MASSACHUSETTS. Inst. of Technology.)

FRANCK.

Rudolf Strisower, *Über die Ausscheidung der Ameisensäure im menschlichen Urin in physiologischen und pathologischen Zuständen.* Zur Best. der Ameisensäure im Harn des Menschen wurde der mit P_2O_5 angesäuerte Urin bei 15—25 mm Druck u. einer Innentemp. von 22—30° destilliert. Im Destillat wurde die Ameisensäure in der üblichen Weise durch die Reduktion von Quecksilberchlorid bestimmt. Zugewetzte Ameisensäure wird hierbei in einer Ausbeute von 92—98% wiedergewonnen. Die Ggw. von Zucker, Eiweiß, β -Oxybuttersäure, Aceton, Milchsäure, ist ohne Einfluß auf die quantitative Genauigkeit. — Im Tagesharn normaler Menschen sind durchschnittlich 13,5 mg Ameisensäure vorhanden; weder einseitige Ernährung, noch Muskelbewegung sind von Einfluß. Bei einer großen Zahl der verschiedenartigsten Krankheiten wurden normale Ameisensäurewerte gefunden. Vermehrt ist die Menge der Ameisensäureausscheidung bei asphyktischen Zuständen, so bei dekompensierten Herzfehlern, bei dyspnoischen Zuständen von Herzkranken, auch bei Tieren, die experimentell in starke Dyspnoe versetzt werden (Hund nach Strychninvergiftung u. nach übermäßiger Arbeit). Auch bei Diabetes, besonders bei gleichzeitiger starker Acidose, wurden hohe Ameisensäurewerte gefunden, was Vf. auf eine qualitative u. quantitative Veränderung des Fettstoffwechsels zurückführt. In einem Fall von Muskeldystrophie war die Menge der Ameisensäure ebenfalls vermehrt. (Biochem. Ztschr. 54. 189—211. 9/8. [7/7.] Wien. I. med. Klinik d. Univ.)

RIESSER.

Wilhelm Ritter von Kaufmann-Asser, *Über die Ausscheidung des Morphins im Harn.* Da sich weder die Methode von VAN RIJN (Pharmaceutisch Weekblad 44. Nr. 46), noch die von HERRMANN (Biochem. Ztschr. 39. 216; C. 1912. I. 1865) zur Best. des Morphins im Harn eignen, so verfuhr Vf. folgendermaßen. Der mit Weinsäure angesäuerte Harn wurde eingedampft, der Rückstand mit A. aufgenommen und 1 Stde. mit A. am Rückflußkühler extrahiert. Der alkoh. Extrakt wurde eingedampft, der Rückstand mit W. aufgenommen und, nach Zusatz von NH_3 , im Chlf.-Extraktionsapp. extrahiert. Der Chlf.-Rückstand wurde mit 30 ccm $\frac{1}{20}$ -n. HCl und Ä. geschüttelt und die wss. Lsg. mit einer alkoh. Jodeosinlsg. titriert. Von zugewetztem Morphin werden auf diese Weise 68—83% wiedergefunden. Nach subcutaner oder intravenöser Zufuhr von Morphin wurden, innerhalb von 24 Stdn., beim Kaninchen in 7 Verss. 3—23% des Morphins im Harn wiedergefunden, in einem Vers. am Hunde 5,7%. Die Morphinausscheidung ist nach 48 Stdn. vollständig beendet. Ein Dauerversuch am Hunde von 17 Tagen ergab eine tägliche Morphinausscheidung von 3—13,4%, und eine Gesamtausscheidung von 6,9% des injizierten Morphins. Beim Kaninchen erreichte die ausgeschiedene Menge in einem Versuch von 22 Tagen an den Einzeltagen bis 39%, insgesamt 15—19%. 72 Stdn. nach der letzten Morphininjektion waren in Nieren, Leber u. Magen noch 1,2% der Gesamtmenge des injizierten Morphins festzustellen. — Auch beim Menschen konnten in einem Fall von Morphinvergiftung innerhalb 24 Stdn. nach der Einnahme etwa 9% des Giftes im Harn wiedergefunden werden. (Biochem. Ztschr. 54. 161—73. 9/8. [29/6.] Berlin. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

Shiro Tashiro, *Kohlendioxydausscheidung ruhender und gereizter Nerven; ein Beitrag zur chemischen Grundlage der Reizbarkeit.* Mit Hilfe eines vom Vf. angegebenen App. (vgl. nachfolgendes Referat), der es ermöglicht, noch CO_2 -Mengen von der Größenordnung 1×10^{-7} g quantitativ zu bestimmen, gelang es, einige Beobachtungen zu machen, die für einen respiratorischen Stoffwechsel im Nerven u.

damit für eine chemische Ursache der Nervenreizbarkeit sprechen. Es wurden die CO_2 -Ausscheidungen verschiedener markloser und markhaltiger Nerven unter verschiedenen Bedingungen gemessen und folgendes festgestellt: Alle Nerven scheiden Kohlendioxyd aus. Der ruhende, isolierte Nerv der *Labinia caniliculata* produziert $6,7 \times 10^{-7}$ g auf 10 mg Nervengewicht in 10 Min., der *Sciaticus* des Frosches (*Rana pipiens*) $5,5 \times 10^{-7}$ g. Die CO_2 -Ausscheidung wächst bei Reizung der Nerven, das Verhältnis der Steigerung gegenüber ruhenden Nerven kann bis über 2,5 betragen. Die CO_2 -Abscheidung des ruhenden Nerven rührt vom Lebensprozeß her; durch Anästhetica wird sie herabgesetzt, mit der Abtötung verschwindet sie ganz, während mechanische, thermische u. chemische Reize sie wachsen läßt. Lebensfähiger Samen (Hafer, Weizen) reagiert in manchen Einzelheiten analog den Nerven in bezug auf seine Reizbarkeit, und es bestehen ähnliche Beziehungen zwischen der Wrkg. der Anästhetica, der mechanischen Reizung und der CO_2 -Ausscheidung. Es läßt sich also der allgemeine Schluß ziehen, daß die Reizbarkeit in direkter Beziehung zur Gewebeatmung steht und in erster Linie ein chemischer Prozeß ist. (Amer. Journ. Physiol. 32. 107—36. 2/6. Department of Biochemistry and Pharmacology, Univ. Chicago und Marine Biological Lab., Woods Hole, Mass.) FRANCK.

Shiro Tashiro, *Eine neue Methode und Vorrichtung zur Bestimmung außerordentlich kleiner Mengen Kohlendioxyd*. Das Prinzip der Methode beruht auf der Ausfällung von BaCO_3 an der Oberfläche eines Tropfens einer Ba(OH)_2 -Lsg. durch den CO_2 -Gehalt des zu untersuchenden Gases. Es wird zunächst die kleinste noch eben eine Trübung hervorrufende Menge reines CO_2 an einem Tropfen von bekanntem Ba(OH)_2 -Gehalt bestimmt und bei dem zu untersuchenden Gase dann das kleinste Gasvolumen festgestellt, das eben noch die gleiche Trübung ergibt. Der Gesamtgehalt an CO_2 ergibt sich dann aus einer einfachen Umrechnung. Der App. besteht aus zwei durch eine mit Hahn versehene Capillarleitung verbundenen Kammern von bekanntem Volumen, der Gas- oder bei biologischen Unterss. „Atmungskammer“ und der Analysenkammer. Man füllt erstere zuerst bei geschlossenem Capillarahn mit dem zu untersuchenden Gas, läßt in die letztere durch eine feine Capillare einen Tropfen der Ba(OH)_2 -Lsg. eintreten u. drückt nun das Gas durch die Capillarleitung in die Analysenkammer hinüber. Einzelheiten der Ausführung, die in zwei Modifikationen angegeben wird, sind aus dem Original ersichtlich. (Amer. Journ. Physiol. 32. 137—45. 2/6. Department of Biochemistry and Pharmacology, Univ. Chicago und Marine Biological Lab., Woods Hole, Mass.) FRANCK.

G. G. Scott und W. Denis, *Die Beziehung des osmotischen Drucks zu den Absorptionerscheinungen am Hundshai*. Konzentrationsschwankungen von Lösungen von *Methylenblau*, *Borsäure* und *Kaliumjodid* wurden in ihrem Einfluß auf die Absorption der gelösten Substanzen durch den Tierkörper untersucht. Die Versuchsanordnung ermöglichte es, nur die Kopfhaut, die Mund- und Pharynxschleimhaut und die Kiemen des Versuchstieres, zu welchem der glatte Hundshai benutzt wurde, den Lsgg. auszusetzen, während der Ösophagus durch einen mit Olivenöl getränkten Wattebausch verstopft war. Der Grad der Absorption wurde durch die Ggw. der Fremdsubstanzen in den Körperflüssigkeiten und durch die Zeit kontrolliert, die bis zu ihrer Nachweisbarkeit verging. Die Resultate stehen im Einklang mit den Diffusionsgesetzen, denn es wurde allgemein gefunden, daß eine Herabsetzung des osmotischen Drucks der äußeren Fl. unter den des Bluts die Absorption der gelösten Substanz durch den Tierkörper förderte. Da aber das Blut in bezug z. B. auf KJ in jedem Falle den osmotischen Druck O hat, so findet bei Lsgg. von KJ in Seewasser, hypotonischem und hypertonischem Seewasser immer ein Übergang von KJ ins Blut statt. Bei verd. Seewasserlösung befördert

das in den Körper diffundierende W. den KJ-Übergang, bei hypertonischem Seewasser hemmt das aus dem Körper diffundierende W. ihn. (Amer. Journ. Phys. 32. 1—7. 1/5. Lab. of the U.S. Bureau of Fisheries. Woods Hole, Mass.) FRANCK.

J. Greenwald, *Bemerkungen zu der Mitteilung von Raffaele Paladino: „Untersuchungen über einige Veränderungen des Stoffwechsels bei Tieren nach Exstirpation der Schilddrüse und der Parathyreoiden“.* (Vgl. S. 66 und S. 164.) Die Folgerung PALADINOS, daß nach vollständiger Thyreo-Parathyreoidexstirpation die P-Ausscheidung übermäßig, bis zur 3-fachen Menge des Normalen, zunehme, steht im Widerspruch zu mehreren von ihm nicht zitierten Arbeiten anderer Autoren, auch des Vfs., in denen gerade eine starke Verminderung der P-Ausscheidung konstatiert wurde, wenigstens so lange, bis die Tetanie eintritt. PALADINOS Resultate erklären sich dadurch, daß er den Harn dieser Periode nicht untersuchte, sondern erst nach Eintritt der Tetanie, die durch erhöhte Muskeltätigkeit und sonstige sekundäre Stoffwechselstörungen eine Vermehrung der P-Ausscheidung bedingt. (Biochem. Ztschr. 54. 159—60. 31/7. [10/7.] New-York. Chem. Lab. des Montefiore-Home.) RIESSER.

Ernst J. Lesser, *Über die Beeinflussung des Glykogenschwunds in autonomen Organen des Frosches durch Anoxybiose.* (Vgl. S. 593 und Ztschr. f. Biologie 60. 371; C. 1913. I. 1525.) In der unverletzten, überlebenden („autonomen“) Leber des Frosches nimmt im Winter bei guter O₂-Versorgung das Glykogen innerhalb 24 Stdn. u. bei 24° nicht ab, während im Sommer unter den gleichen Bedingungen die Abnahme eine beträchtliche ist. Leitet man statt O₂ Stickstoff durch die RINGERSche Lsg., in der die Leber suspendiert ist, führt man also Anoxybiose herbei, so bleibt in den Winterverss. das Verhalten des Glykogens das gleiche wie in den Sommerverss. In den Sommermonaten dagegen wird der Glykogenschwund durch Anoxybiose verstärkt. Das Glykogen der Froschmuskeln verhält sich im Winter und Sommer ebenso wie das der Leber, auch bezüglich des Einflusses der Anoxybiose. Eine Beeinflussung des Glykogenschwundes in Froscheiern u. in den Ovarien durch Anoxybiose fehlt in den neuen Verss. fast regelmäßig. (Biochem. Ztschr. 54. 236—51. 9/8. [9/7.] Mannheim. Lab. d. städt. Krankenanst.) RIESSER.

L. Bounoure, *Der Einfluß der Größe der Insekten auf die Chitinbildung als Abscheidung der Oberfläche.* Vf. hat festgestellt, daß, wenn man homomorphe Insekten, welche sich nur durch ihre Größe voneinander unterscheiden, oder Larven aus verschiedenen Wachstumsstadien miteinander vergleicht, die mittlere Chitinschicht die gleiche ist, daß also mit anderen Worten die Chitinmenge proportional der Ausdehnung der absondernden Oberfläche ist. Demnach ist die Größe der Insekten der Faktor, welcher unter sonst gleichen Bedingungen die Menge des ausgeschiedenen Chitins bestimmt, da die kleinen Arten relativ mehr Chitin besitzen, als die großen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 140—42. [15/7.*]) DÜSTERB.

W. B. Cannon und L. B. Nice, *Der Einfluß der Adrenalinsekretion auf die Ermüdung der Muskeln.* Da die Muskelschwäche von an ADDISONscher Krankheit Leidenden festgestellt ist, ebenso der stärkende Einfluß einer Injektion von Nebennierenextrakt, so erschien es möglich, daß infolge direkter Splanchnicusreizung oder als Reflex von Schmerz oder starker Emotion vermehrte Nebennierensekretion als dynamogener Faktor bei der Ausführung muskulärer Arbeit wirken könnte. Vff. teilen folgende Ergebnisse ihrer Verss. mit: Läßt man den Tibialis anticus von Katzen unter Reizung durch seinen vom Rückenmark isolierten Nerven eine Ermüdungskurve schreiben, so ruft im allgemeinen Reizung des gleichfalls vom

Rückenmark isolierten Splanchnicus eine verstärkte Muskelkontraktion hervor. Da aber jene auch Adrenalinsekretion bewirkt, so erhebt sich die Frage nach dem Einfluß der Adrenalinsekretion auf den Muskel. Die Aktivitätsverstärkung des ermüdenden Muskels rührt hauptsächlich von der verstärkten Blutzirkulation her u. ist um so ausgesprochener, je niedriger der Blutdruck bei der Splanchnicusreizung war. Die Verstärkung der Muskelkontraktion kann die Zirkulationsänderung bedeutend überdauern. Wahrscheinlich lassen sich die meisten der Einwirkung des Adrenalins zugeschriebenen Veränderungen im Muskel der veränderten Blutzirkulation zuschreiben.

Schließt man die Blutdruckerhöhung durch Druck auf den Thorax oder Zug an der Aorta aus, so ist ein geringer, aber deutlicher Anstieg in der Kontraktionskurve wahrnehmbar, dessen Anfang mit der Adrenalinsekretion zusammenfällt; er läßt sich auch durch intravenöse Injektion einer 1:100000-Lsg. hervorrufen. Um aber die bei Anstrengungen wachsende Muskelkraft zu erklären, ist die durch Adrenalin verursachte Verstärkung der Muskelkontraktion zu gering. (Amer. Journ. Physiol. 32. 44—60. 1/5. Lab. of Physiol. HARVARD Medical School.) FRANCK.

H. H. Dale, *Über die Wirkung des Ergotoxins mit speziellem Hinblick auf die Existenz sympathischer Vasodilatoren.* Nach CANNON und LYMAN (Amer. Journ. Physiol. 31. 376) ist die Umkehrung der motorischen Wrkg. des Adrenalins durch *Ergotoxin* bedingt, durch die infolge der Ergotoxingabe eintretende hohe Tonisierung der glatten Muskulatur. Durch Verss. am Blutdruck der Katze u. am Uterus des Frettchens wird gezeigt, daß *Ergotoxin* den Tonus erniedrigen und dennoch den motorischen Effekt des Adrenalins in einen hemmenden umwandeln kann. Diese Tatsache, sowie der Umstand, daß Reizung des Splanchnicus nach einer genügend großen Dosis *Ergotoxin* trotz Entfernung der Nebennieren den Blutdruck senkt, wird zugunsten der Annahme einer Mischung von motorischen und hemmenden Fasern in den sympathischen Nerven gedeutet. (Journ. of Physiol. 46. 291—300. 19/6. Herne Hill. Wellcome. Physiol. Research Lab.) GUGGENHEIM.

E. Sieburg, *Pharmakologische Notizen über zwei neue Santoninderivate, α - und β -Santonan.* Die von WIENHAUS und v. OETTINGEN (LIEBIGS Ann. 397. 219; C. 1913. I. 2136) dargestellten α - und β -Santonane wurden auf ihre physiologischen Wrkkg. hin untersucht. Verwendet wurde α -santonansaures Natrium u. β -santonansaures Natrium in ihrer höchsten wasserlöslichen Konzentration 1:20. Als Kontrolle diente eine gleich starke Lsg. von Santonin. Das Ergebnis der Verss. war, daß den Santonanen weder die Eigenschaft als Krampfgift, noch eine wurmwidrige Wrkg. zukommt. Nur das Santonin wirkt in diesem Sinne, jede Änderung im Bau des Moleküls hebt die Wrkg. auf. (Chem.-Ztg. 37. 945—46. 7/8. Inst. f. Pharmakologie u. physiol. Chem. Univ. Rostock.) JUNG.

D. M. Lawrow, *Zur Frage über die Beeinflussung der Wirkung von Medikamenten durch Lecithin.* Die Beeinflussung der Wrkg. verschiedener pharmakologisch wirksamer Substanzen durch *Lecithin* ist abhängig von der Größe der Lecithindosis u. kann je nach der Dosis eine abschwächende oder verstärkende sein. In großen Versuchsreihen an Fröschen wurde am Beispiel der *Ricinvergiftung* untersucht, von welchen Faktoren die *Lecithinwrkg.* abhängig ist, insbesondere im Hinblick auf den jeweiligen Zustand der Versuchstiere. Frösche, die gerade überwintert haben, sind gegen Ricin besonders empfindlich, wenn sie *Lecithin* erhalten, und zwar nahezu unabhängig von der Größe der Dosis zwischen 0,0005 u. 0,1 g. Frische, gerade eingefangene Frösche verhalten sich anders. Sehr kleine Dosen, bis 0,003 g, und große, von 0,1 g aufwärts, verstärken die *Ricinwrkg.*, mittlere dagegen, von

0,006—0,05 g, wirken stark entgiftend. Frösche, die gerade zu überwintern beginnen, sind wieder empfindlicher; eine abschwächende Wrkg. des Lecithins ist nur in sehr geringem Maße bei Dosen zwischen 0,0015 und 0,006 g zu beobachten. Endlich wirkte das Lecithin bei noch länger überwinternden Fröschen so gut wie gar nicht mehr entgiftend. Es ist also die Lecithinwrkg. auf die Ricinvergiftung abhängig sowohl von der Dosis des Lecithins, als von dem allgemeinen Zustande der Versuchstiere. (Biochem. Ztschr. 54. 16—26. 31/7. [16/6.] Jurjew [Dorpat]. Pharmakolog. Inst. d. Kaiserl. Univ.)

RIESSER.

Suleiman Rifätwachdani, *Das Schicksal des Cocains und des Ekgonins im Organismus*. Zur Best. des Cocains im Harn wurde der Urin zunächst bei saurer Rk. mit Bzl. extrahiert, um Farbstoffe etc. zu entfernen, dann mit NH_3 alkal. gemacht u. wiederum mit mehrfach erneuertem Bzl. extrahiert, bis das Extrakt mit Jodkaliumjodid keine Trübung mehr gab. Auch Ausschütteln mit Ä. im Scheidetrichter genügt zur vollständigen Extraktion des Cocains. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand nach GORDIN titriert. Von dem Harn zugesetztem Cocain lassen sich so im Mittel 98,5% wiederfinden. Mit Hilfe dieses Verf. wurde festgestellt, daß bei Kaninchen nach Injektion von Cocain 42—85% im Harn ausgeschieden werden. Bei längere Zeit fortgesetzter, täglicher Zufuhr von Cocain steigt die prozentische Menge des ausgeschiedenen Cocains stetig an, wahrscheinlich infolge Cocainretention während der ersten Tage. Um das Cocain in den Muskeln nachzuweisen, wurden die kleingehackten Organe mit Ä. mehrfach extrahiert; das Cocain kann dadurch nahezu quantitativ wiedergefunden werden. Auf diese Weise bestimmte Vf. das Cocain, das nach Injektion in ein fest abgeschnürtes Kaninchenbein nach 2—3 Stdn. noch in der Extremität vorhanden ist, im Hinblick auf die Ergebnisse von KOHLHARDT (Arch. f. klin. Chirurgie 64. 927), der bei ähnlicher Versuchsanordnung auf Grund toxikologischer Beobachtungen eine Zerstörung des Cocains in der Muskulatur gefunden zu haben glaubte. Der Verfasser fand indessen das Cocain in der Muskulatur zu einem so erheblichen Teil wieder, daß eine wesentliche Zerstörung des Cocains nicht angenommen werden kann.

Vf. hat ferner ein Verf. zum Nachweis des Ekgonins in Harn und Geweben ausgearbeitet. Zu dem Zweck wurde der Rückstand des bei saurer Rk. eingedampften Harns oder der Alkoholextrakt von Muskeln mit Methylalkohol aufgenommen u. durch Einleiten von trockenem HCl -Gas das Ekgonin in den salzsauren Ekgoninmethylester übergeführt. Der aus wss. ammoniakal. Lsg. mit Ä. aufgenommene freie Ester gibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels Ndd. mit Phosphorwolframsäure u. mit Jodjodkalium bis zu einer Verdünnung von 1:10000. Aus normalem Kaninchenharn erhält man bei dieser Behandlung keine Fällungen, ebensowenig in normalen Kaninchenmuskeln. Mit Hilfe dieses Verf. wurde nachgewiesen, daß subcutan injiziertes Ekgonin im Harn der Kaninchen ausgeschieden wird. Bei dem mehrere Tage lang mit Cocain behandelten Kaninchen war kein Ekgonin im Harn nachweisbar. Zu einer quantitativen Bestimmungsmethode ließ sich das Verf. nicht gestalten. (Biochem. Ztschr. 54. 83—91. 31/7. [29/6.] Berlin. Pharmakolog. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

Gärungsschemie und Bakteriologie.

Jules Ventre, *Einfluß der Hefen und der anfänglichen Zusammensetzung der Moste auf die Acidität der vergorenen Flüssigkeiten*. Nach FERNBACH (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 77; C. 1913. I. 727) tritt im Verlaufe der Gärung stets

eine Erhöhung der ursprünglichen Acidität ein, welche teils auf der B. von Bernsteinsäure, teils auf derjenigen flüchtiger SS., insbesondere Essigsäure, beruht. Wie Vf. nachzuweisen vermochte, ist dies durchaus nicht immer der Fall und in gewissen Fällen tritt sogar während der Gärung eine Verminderung der Gesamtacidität ein. Studiert wurde die Wirkung verschiedener Weinhaefen (Beaujolais, Medoc, Bourgogne, Champagne) auf Traubenmoste und künstliche, teils neutrale, teils saure Moste. Die Resultate waren folgende: Jede Hefenart bildet in besonderer Weise bestimmte Mengen von flüchtigen und nichtflüchtigen SS. In den neutralen künstlichen Mosten erschien eine fixe Acidität von 1—1,17 g pro 100 g vergorenen Zuckers. In den natürlichen oder künstlichen sauren Mosten nahm die fixe Acidität trotz der biologischen B. von Bernsteinsäure ab. Die Weinsäure wird von den Hefen während der Gärung wenig angegriffen, während die übrigen fixen SS. eine verschiedene Widerstandsfähigkeit gegenüber den Hefen zeigen. Die Äpfelsäure scheint am leichtesten von den Hefen zerstört zu werden, u. zwar schwankte die von den Hefen verbrauchte Säuremenge mit der Art der Hefe und des Mostes zwischen 2,52 u. 4 g. Von den untersuchten Hefen bildete die Medochefe am meisten, die Champagnehefe am wenigsten Bernsteinsäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 154—56. [15/7.*])

DÜSTERBEHN.

M. Javillier, *Untersuchungen über den Ersatz des Zinks durch verschiedene chemische Elemente bei der Kultur des Aspergillus niger (Sterigmatocystis nigra V. Tgh.)*. — *Besondere Untersuchung des Cadmiums und Berylliums*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 705—21. 20/7. — C. 1913. II. 603.)

DÜSTERBEHN.

J. Meisenheimer, St. Gambarjan und L. Semper, *Reinigung von Invertasepräparaten durch Behandlung mit Säuren*. (I. Mitteilung über Invertase.) Versetzt man BUCHNERSCHEN Hefepreßsaft mit SS., am besten mit H_2SO_4 oder Oxalsäure, so fallen Eiweißnd. aus, die etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ der Trockensubstanz ausmachen, u. die völlig invertasefrei sind. Das aus dem Filtrat durch Acetonfällung gewonnene Invertasepräparat zeigt dementsprechend eine um 50—100% gesteigerte Wrkg. Die durch die Säurefällung erreichbare Förderung ist proportional dem Grade der Ionisierung der SS. und wächst bis zu einer gewissen Grenzkonzentration, über die hinaus Schädigung des Ferments eintritt. Die jeweilig günstigste Konzentration der SS. hängt von der Beschaffenheit der Hefe ab und muß in jedem Fall empirisch festgestellt werden. (Biochem. Ztschr. 54. 108—21. 31/7. [30/6.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.)

RIESSER.

J. Meisenheimer, St. Gambarjan und L. Semper, *Anreicherung des Invertasegehaltes lebender Hefe*. (II. Mitteilung über Invertase vgl. vorsteh. Ref.) Durch Züchtung auf wiederholt erneuerten reinen Rohrzuckerlsgg. wird der Invertasegehalt lebender Hefe auf das Mehrfache (bis auf mehr als das 8-fache) erhöht. Dies gelingt ebensogut bei Anwendung des als Invertzucker bezeichneten Gemenges von Glucose und Fructose, im strikten Gegensatz zu den Angaben von LICHTWITZ (Ztschr. f. physiol. Ch. 78. 129; C. 1912. II. 367), der eine Schwächung der Hefeinvertase bei Züchtung auf Invertzucker beobachtete. Dem gegenüber bestätigen die Vf. die Beobachtung von EULER und MEYER (Ztschr. f. physiol. Ch. 79. 289; C. 1912. II. 1481), daß auch durch Züchtung auf Glucose allein, die Invertase anreichert wird; allerdings bleibt diese Wrkg. um 10—20% hinter derjenigen der Züchtung auf Rohrzucker oder Invertzucker zurück. Die aus diesen Tatsachen zu schließende Folgerung, daß dann die Fructose besonders fördernd wirken muß, bestätigt sich. In der Tat wird gezeigt, daß Fructose hinsichtlich der Invertaseanreicherung der Glucose erheblich überlegen ist, meist sogar auch Rohrzucker und

Invertzucker übertrifft. — Zur Erklärung der fördernden Wrkgg. nehmen die Vff. an, daß in der lebenden Hefezelle eine Additionsverb. des Zuckers mit der Invertase zustande kommt. Dadurch tritt eine Art Gleichgewichtsstörung ein, und es wird wieder neue Invertase gebildet, so lange, bis die der Hefezelle eigene Konzentration an freiem Ferment wieder erreicht ist. Nach Erschöpfung der Zuckerlag. wird die das Ferment bindende Monose schnell vergoren, und das Endresultat ist eine stark erhöhte Menge freier Invertase. Auf Grund dieser Ergebnisse bestreiten die Vff. die Richtigkeit der von LICHTWITZ geäußerten Anschauungen. (Biochem. Ztschr. 54. 122—54. 31/7. [30/6.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtsch. Hochschule.)

RIESSER.

Alb. Fischer, *Die Säurebildung beim Bacterium coli in Mischkulturen mit Bacterium paratyphi.* (Vorl. Mittlg.) Das Fortschreiten der Säurekurve bei Bact. coli geht schneller im Dextrosepeptonwasser, als im Lactosepeptonwasser vor sich. Der Paratyphus B, der im Lactosepeptonwasser eigentlich keine S. bildet, erzeugte dennoch S.; diese stammt jedoch nicht von der Lactose. Entweder enthielt das angewandte Peptonpräparat Traubenzucker, oder es läßt sich ein Teil der Lactose von der dem Pepton anhaftenden S. hydrolysieren, wobei durch Paratyphus B vergärbare Traubenzucker gebildet wird. Die Kurve für Paratyphus B geht daher zurück, sobald der Traubenzucker vergoren ist. In Dextrosepeptonwasser zeigt dieses Bacterium eine n. typische Säurekurve, deren Lage fast wie die des Coli ist. In der Mischkultur von Paratyphus B und Coli erhält man ebenfalls eine n. aussehende Säurekurve. Die Mischungskurve in Lactosepeptonwasser ist steiler und schneller, als die entsprechende Colikurve. In Dextrosepepton ist die Säurebildung der Mischkultur stärker, als die, welche jede Kultur für sich hervorbringen kann. Dem Paratyphus B fehlt die Lactase, daher kann das Bacterium Lactose nicht spalten und vergären; im Verein mit Coli, welches Lactase enthält, ist dies dem Paratyphus B möglich. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 69. 474—78. 3/7. Kopenhagen.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Amedeo Colombano, *Ein Fall einer mehrfachen Arsenvergiftung durch Gebrauch eines Schwefelsäureballons.* (Boll. Chim. Farm. 52. 500—1. — C. 1913. I. 1620.)

GRIMME.

W. Fleischmann und Georg Wiegner, *Das spezifische Gewicht der Kuhmilch und dessen Änderung kurz nach dem Ausmelken.* Die D. der Milch nimmt in den ersten Stunden nach dem Melken bei Wärmegraden, die unter dem Erstarrungspunkte des Fettes der Milch liegen, zu. Diese Erscheinung ist eine Folge der fortschreitenden Erstarrung des beim Ausmelken fl. Milchlvettes. Daß das Milchfett beim Abkühlen der Milch seinen Aggregatzustand ändert, ergibt sich aus den Polarisationserscheinungen gekühlter Milch unter dem Polarisationsmikroskop, die das Krystallinschwerden des Butterfettes unmittelbar erkennen lassen. (Journ. f. Landw. 61. 283—323. 21/7. Göttingen. Lab. f. Chem. u. Bakteriologie d. Milch d. Univ.)

KEMPE.

W. Petri, *Mosel-, Rhein- und Ahrmoste des Jahrganges 1912.* Ergebnisse der Unters. von 741 Mosel-, 94 Rhein- und 95 Ahrmosten auf Mostgewicht und Säuregehalt. Von den Mosten waren 106 Rotmoste, und zwar 19 vom Rheine, 87 von der Ahr. Die Mostgewichte lagen nicht unter denen des Jahres 1911, dagegen waren die Säurewerte abnorm hoch; an der Mosel hatte fast die Hälfte der unter-

suchten Moste über 16‰ S., der höchste dafür festgestellte Wert war 28,8‰. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel **26.** 134—37. 1/8. [29/5.] Coblenz. Öffentl. Nahrungsmittel-Unters.-Amt.) RÜHLE.

A. Wellenstein, *Moste des Jahrganges 1912 aus dem Gebiete der Mosel und ihrer Nebenflüsse*. Ergebnisse der Unters. von 1097 Mosten auf Mostgewicht und Säuregehalt. Das Jahr 1912 ist für den Moselweinbau als ein gänzlich fehlerhaftes Jahr zu bezeichnen. Die Moste sind gekennzeichnet durch hohe Säure (bis hinauf zu 29,7‰) und niedrige Mostgewichte (bis hinab zu 29,0 Grad Oechsle). (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel **26.** 137—41. 1/8. [8/6.] Trier. Nahrungsmittel-Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

Robert Cohn, *Über das Vorkommen von Lecithin im Wein*. Der von WEIRICH und ORTLIEB (Chem.-Ztg. **28.** 153; C. 1904. I. 840 u. 1036) eingeschlagene Untersuchungsgang zur Best. des Lecithins im Wein weist schwerwiegende Fehlerquellen auf. Es ist zweifelhaft, ob der untersuchte Thyrwein überhaupt Lecithin enthielt, da man keinesfalls alkohollösliche Phosphorsäure und Lecithinphosphorsäure ohne weiteres miteinander identifizieren kann. Saure Phosphate, wie primäres Calciumphosphat, werden sowohl von A., wie auch von Ä. in nicht unerheblichen Mengen gel., ebenso freie Phosphorsäure, während weder freie S., noch saure Salze durch Chlf. in Lsg. gebracht werden. Da nun im Wein die Phosphate in saurer Lsg. vorliegen, so müssen sie bei der Behandlung des Weines mit A. in Lsg. geben, u. zwar ist der Grad der Löslichkeit von der Menge und Einwirkungsdauer des verwendeten A. abhängig. Will man Wein auf Ggw. von Lecithin prüfen, so muß der alkoh. Auszug noch mit Chlf. behandelt werden, wodurch etwa vorhandenes Lecithin in Lsg. geht, während saures Phosphat oder freie Phosphorsäure ungel. bleiben. Eine Reihe von Weinen wurde nach den Vorschriften von WEIRICH und ORTLIEB untersucht, es gingen erhebliche Phosphorsäuremengen in Lsg., der Chlf.-Auszug hingegen wies nur bei einer Probe Spuren von Phosphorsäure auf, die auf minimale Mengen von Lecithin in diesem Wein schließen lassen. Aus den Verss. geht hervor, daß Lecithin im Wein gar nicht oder nur in Spuren vorhanden ist. Weiter wurden Verss. über den Einfluß höherer Temp. auf Eigelblecithin in verd. alkoh. Lsg. ausgeführt. Das Eindampfen der Lecithinlsg. auf dem Wasserbad hat einen Lecithinverlust von etwa 10% zur Folge. Die Zers. des Lecithins macht sich durch das Auftreten übelriechender Zersetzungsprod. bemerkbar. Konz. alkoh. Lsgg. von Eigelblecithin werden auch bei mehrstg. Erhitzen bis zum Kp. nicht zers. (Chem.-Ztg. **37.** 985—86. 16/8. Chem. Lab. des Vfs. Berlin.) JUNG.

Carlo Coppa, *Borsäure in konserviertem Fleisch*. Das italienische Kochsalz enthält einen natürlichen Gehalt an $B(OH)_3$, doch ist derselbe zu gering, um eine Änderung des Gesetzes über den erlaubten Höchstgehalt an Borsäure nötig zu machen. (Boll. Chim. Farm. **52.** 535—39. 31/7. 1913. [13/12. 1912.] Novara.) GRIMME.

Pharmazeutische Chemie.

Ernst Richter, *Untersuchung von Arzneigläsern*. Vf. zeigt an zahlreichen Beispielen der Praxis die Notwendigkeit der Prüfung von Arzneigläsern, die zur Aufnahme von sterilisierten Injektionsfl. bestimmt sind, auf ihre Alkaliabgabe. (Apoth.-Ztg. **28.** 588—89. 2/8. Frankfurt a/M.) GRIMME.

L. M. Zampolli, *Über die Konstitution des Anilipyrins*. Antwort an COMAN-

DUCCI (vgl. S. 535). (Boll. Chim. Farm. 52. 502—4. 15/7. Tolmezzo. Farmacia Piccottini.) GRIMME.

P. Bohrisch, *Über Extractum Filicis*. Vf. bringt eine ausführliche Literaturzusammenstellung und fordert auf Grund derselben und seiner eigenen Verss. ein Einstellen des Extraktes auf einen bestimmten Gehalt von *Rohflicin*. In einer Tabelle sind die außerordentlich großen Schwankungen käuflicher Extrakte im Rohflicingehalte gezeigt. (Pharmaz. Ztg. 58. 601—3. 30/7. Dresden.) GRIMME.

Gerhard Granz, *Salvarsanlösungen*. Vf. gibt genaue Angaben betreffs Herst. von einwandfreien Salvarsanlsgg. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Pharmaz. Ztg. 58. 603. 30/7. Dresden-Friedrichstadt. Apotheke des Stadtkrankenhauses.) GRIMME.

John K. Thum, *Mitteilung über Campherwasser*. Campher ist nur wenig löslich in W., so daß die U. S. Pharmacopoe zur Herst. von Campherwasser ihn zunächst in der gleichen Menge A. lösen läßt, die Lsg. mit Talcum zum Pulver verreiben läßt, welches dann mit W. geschüttelt wird. Nach Verss. des Vfs. ist dieser Umweg nicht nötig, es genügt vielmehr ein Stehenlassen von Campherpulver mit W., um eine gesättigte Lsg. zu erhalten. (Amer. Journ. Pharm. 85. 379—80. Aug. [Juni.*] Philadelphia. Deutsches Hospital.) GRIMME.

Agrikulturchemie.

Paul Ehrenberg und Fritz Bahr, *Zur Verwendung von Waldhumus in der Landwirtschaft*. Die N-Wrkg. der Waldhumusarten ist nach den Verss. der Vff. nur recht gering. Auf kalkarmem Sandboden darf man, um Schädigungen der Pflanzen zu vermeiden, Waldhumus nur bei gleichzeitiger, ausreichender Kalkdüngung direkt anwenden. Die beobachtete günstige Wrkg. des Kalkes auf die physikalische Bodenbeschaffenheit u. damit auf die Größe der Ernten an Trockenmasse erwies sich als unabhängig von der N-Versorgung der Pflanzen. (Journ. f. Landw. 61. 325—59. 21/7. [Juni.] Göttingen. Agrikult.-chem. Inst. der Univ.)

KEMPE.

Walter Thalau, *Die Einwirkung von im Boden befindlichen Sulfiten von Thiosulfat und Schwefel auf das Wachstum der Pflanzen*. Aus den bisherigen Verss. darf man folgern, daß, wenn durch schwefligsaure Salze oder durch freie schweflige S., welche dem Boden beigemischt werden, eine Schädigung in bezug auf das Pflanzenwachstum eintritt, diese durch saure schwefelsaure Salze, bezw. freie Schwefelsäure ausgeübt werden kann und wahrscheinlich nur dann, wenn dieser Boden arm an Basen ist, was bei gewissen Sandbodenarten, vornehmlich wohl aber in Moor- und Torfboden zutrifft. In dem 1. Abschnitt hatte Vf. versucht, die verwendeten Salze, nämlich Ammoniumsulfid, Burkheiser Salz, welches ein Gemisch von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ist, neutrales Calciumsulfid und Natriumthiosulfat in ihrer Wrkg. auf verschiedene Bodenarten (Lehmboden, reinem Quarzsand und mit Torfboden, wie er in der Torfstreu geliefert wird, Hochmoortorf, Sphagnumtorf) in bezug auf das Wachstum u. den Ertrag von darin kultivierten Pflanzen (Senf, Hafer u. Gras) zu untersuchen; in dem 2. Abschnitte bemühte sich Vf., den Einfluß genannter Sulfite auf Wasserkulturen von Hafer u. Weizenpflanzen, in dem 3. Abschnitt die Wrkg. des Ammoniumsulfits im Vergleich zu Ammoniumsulfat auf den Keimungsvorgang verschiedener Getreidearten (Weizen), Erbsen, Bohnen und Runkeln festzustellen. Der 4. Abschnitt bringt Verss. über

die *Oxydierbarkeit von Ammoniumsulfid in verschiedenen Medien*. Im letzten Abschnitt findet man Verss. über die Wrkg. von Schwefel in Form von Schwefelblumen auf den Ertrag bei Senf- und Haferkulturen.

Die erhaltenen Resultate werden folgendermaßen zusammengefaßt: *Ammoniumsulfid* hat sich im Lehm Boden dem Ammoniumsulfat bezüglich seiner düngenden Wrkg. als gleichwertig erwiesen; im Sandboden war seine Wrkg. etwas geringer, im Torfboden blieb der Ertrag weit hinter dem der vergleichsweise mit Ammoniumsulfat beschickten Gefäße zurück. In Wasserkulturen hat sich Ammoniumsulfid schon bei geringen Gaben als sehr schädlich erwiesen; auf den Keimungsprozeß wirkte es bereits in $\frac{1}{10}$ ‰ig. Lsg. hemmend, in 1‰ig. Lsg. zerstörend ein, während eine 1‰ig. Ammoniumsulfatlsg. noch keine Schädigung ausübt. Ammoniumsulfid vermag sich sowohl, wenn es frei an der Luft liegt, wie auch in wassergelöster Form in kurzer Zeit zu Ammoniumsulfat zu oxydieren; am schnellsten geht diese Oxydation vor sich, wenn das Salz mit Boden gemischt wird. — *Calciumsulfid* hat in Lehm- und Sandboden keine Ertragsverminderung hervorgerufen; im Torfboden scheint es schädigend gewirkt zu haben; auch in Wasserkulturen war mit steigenden Gaben von Calciumsulfid eine immer deutlicher hervortretende Wachstumsverminderung zu beobachten. *Natriumthiosulfat* hat keine den Pflanzenertrag schädigende Wrkg. ergeben. Aus den mit *Schwefel* in Form von Schwefelblumen angestellten Verss. unterließ es der Vf. weitere Schlußfolgerungen zu ziehen; nach Ansicht des Vfs. dürfte Schwefel aber keine das Wachstum und den Ertrag der Kulturpflanzen begünstigende Wrkg. ausüben. (Landw. Vers.-Stat. 82. 161—210. 17/7. Agrikulturchem. Inst. Univ. Königsberg.)

BLOCH.

Alfred Koch, *Ergebnisse zehnjähriger vergleichender Feldversuche über die Wirkung von Brache, Stalldünger und Klee*. Aus der Arbeit seien die Anschauungen des Vfs. über die *Natur des von den Pflanzen aufgenommenen N* erwähnt: Fügt man dem Boden Cellulose als Energiematerial für salpeterumsetzende Bakterien hinzu, so wandeln letztere das im Boden fortwährend neu entstehende Nitrat in Bakterieneiweiß um, und solange dieser Prozeß anhält, bleiben die in solchem Boden gesäten Pflanzen ganz klein und im ersten Jugendstadium stehen. Sobald aber die Cellulose aufgezehrt ist, wird das neu entstehende Nitrat nicht mehr umgewandelt, und von nun an wachsen auch die Pflanzen. Vf. schließt hieraus, daß die Pflanzen im natürlichen Boden auf Nitrat als alleinige N-Quelle im wesentlichen angewiesen sind. (Journ. f. Landw. 61. 245—81. 21/7. Göttingen. Landw.-bakteriol. Inst. d. Univ.)

KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

O. H. Erdmannsdörffer, *Über Koenenit von Sarstedt*. Klüfte in grauem Salztou waren mit Anhydrit, Carnallit und hellgelbem, eisenglanzfreiem *Koenenit* ausgefüllt. Dieser bildet aneinanderliegende Täfelchen, die zu rosettenartigen Gruppen zusammentreten können. Durch Kochen in W. gehen die Blättchen vom Rande aus bald in optisch negativen Metakoenenit über, der nach 1-stdg. Liegen bei Zimmer-temp. wieder den ursprünglichen positiven Charakter zeigt. Beim Kochen entstehen in den Spaltblättchen namentlich randlich Systeme von scharfen, sich unter 120° schneidenden Rissen, die für rhombische Symmetrie sprechen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 449—50. 1/8. Hannover.)

ETZOLD.

Schaller, *Neue Manganphosphate*. Die Phosphate stammen aus Pala, San Diego, Californien. 1. *Palait*. Wahrscheinlich monoklin, entsteht bei der Ver-

witterung des Lithiophilits. D. 3,14—3,20. Formel $5\text{MnO}, 2\text{P}_2\text{O}_5, 4\text{H}_2\text{O}$. — 2. *Stewartit*. Wahrscheinlich triklin. Entstehung gleich der des Palait. Für eine Analyse ausreichendes Material ließ sich nicht beschaffen. D. 2,94. Sehr starke Doppelbrechung. — 3. *Salmonsit*. Entsteht aus dem Hureaulit durch partielle Oxydation und Wasseraufnahme, tritt vergesellschaftet mit dem Palait auf. D. 2,88. Formel $\text{Fe}_3\text{O}_3, 9\text{MnO}, 4\text{P}_2\text{O}_5, 14\text{H}_2\text{O}$. — 4. *Sicklerit*. Dunkelbraun mit gelbbraunen Streifen. Entstehung wie beim Palait. D. 3,45. Formel $\text{Fe}_3\text{O}_3, 6\text{MnO}, 4\text{P}_2\text{O}_5, 3(\text{Li}, \text{H})_2\text{O}$.

	P_2O_5	FeO	MnO	CaO	Fe_3O_3	Mn_2O_3	H_2O	H_2O bei 110°	Li_2O	Unl.	Summe
1.	39,02	7,48	40,87	1,77	0,16	—	10,43	—	Sp.	0,89	100,62
3.	34,86	0,13	37,74	1,06	9,53	—	15,30	0,43	—	1,40	100,45
4.	43,10	—	33,60	0,20	11,26	2,10	1,71	—	3,80	4,18	99,95

(Journ. of the Wash. Acad. of Sciences 2. Nr. 6; Bull. Soc. franç. Minéral. 36. 122 bis 123. April. Ref. GONNARD.) ETZOLD.

L. Duparc, B. Sabot und M. Wunder, *Beitrag zur Kenntnis der Pegmatit-mineralien von Madagaskar*. Die beschriebenen Mineralien stammen aus einem bei Ambatofotsikely anstehenden Pegmatit. *Monazit* bildet schöne, bis 4 cm lange, 100 g und mehr wiegende, schokoladebraune, undurchsichtige oder kantendurchscheinende, abgeplattete, nicht sicher meßbare Krystalle mit D. 5,2735 u. Zus. 1. — *Columbit* bildet häufig krystalline, mehr oder minder radialstrahlige, bisweilen mehrere Kilogramm schwere Massen. Die selteneren isolierten Krystalle sind entweder würflich oder stumpf säulig oder auch ganz unregelmäßig aufgebaut. D. 5,2726. Zus. 2. — Ein *unbekanntes radioaktives*, an den *Ampangabeit* erinnerndes Mineral ist bernsteinfarben, im Innern rötlich, außen gelbbraun u. häufig mit dem Columbit vergesellschaftet, nach dem es auch Pseudomorphosen zu bilden scheint. Augenscheinlich liegt ein sekundäres Prod. vor mit D. 3,7559 und Zus. 3. — Über ein schwarzes, glänzendes, manganreiches Mineral mit D. 4,7106 und einen schönen Muscovit mit D. 2,8908 werden kurze Mitteilungen gemacht. — Alle diese Mineralien erwiesen sich als radioaktiv, am stärksten (ca. $\frac{1}{2}$ der Pechblende) das dem *Ampangabeit* ähnliche.

	Nb_2O_5	Ta_2O_5	FeO	MnO	CaO	Al_2O_3	U_3O_8	SnO_2	WO_3	SiO_2	TiO ₂	Glühverl.
1.	—	0,24	—	0,00	Sp.	0,15	—	—	—	2,87	0,00	0,56
2.	63,77	11,33	11,38	8,79	—	Sp.	2,02	0,45	—	0,40	1,50	—
3.	50,60	—	—	1,53	1,83	1,20	12,50	0,30	—	1,75	2,10	11,55

	ZrO_2	ThO_2	CeO_2	Ce_2O_3	Fe_2O_3	$(\text{La}, \text{Di})_2\text{O}_3$	$(\text{Y}, \text{Er})_2\text{O}_3$	Yttererden	P_2O_5
1.	0,11	11,23	—	26,95	0,60	32,60	—	—	0,30
3.	—	1,30	5,75	—	7,20	2,10	1,35	—	—

(Bull. Soc. franç. Minéral. 36. 5—17. Januar.)

ETZOLD.

L. Duparc, *Über den Ostrait, einen an Spinellen reichen Pyroxenit*. Das neue Gestein bildet den Ostrait-Sopka genannten Gipfel der Tschistopkette des Nordurals, ist dunkelgrün, ziemlich grobkörnig u. besteht aus Magnetit, Spinell, Pyroxen und Hornblende. Der grüne Spinell ist sehr reichlich vorhanden und spielt die Rolle eines Hauptgemengteiles. Die Hornblende ist durch Uralitisation aus dem Pyroxen hervorgegangen. Im Gegensatz zu den anderen Pyroxeniten des Urals fehlt hier der Olivin. Die Analyse ergab:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na_2O	H_2O	Summe
34,68	0,82	17,94	11,47	5,71	14,82	12,52	0,23	0,35	1,00	99,54.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 36. 18—20. Januar.)

ETZOLD.

L. Duparc und S. Pinā y Rubies, *Über die Zusammensetzung der Chromitnester im platinführenden Dunit*. Das Dunitmassiv ist ein Tiefengestein, welches im wesentlichen aus Olivin in idiomorphen Körnern und aus Chromitoktaedern besteht. Die letzteren liegen entweder frei zwischen den Peridotiten oder sind in diese eingeschlossen; auch hat der Chromit die Neigung, sich zu Nestern zusammenzuhäufen u. enthält alsdann gern das Platin. Der Chromit dieser Nester ist körnig u. krystallin und führt stets Olivinkörner, die nicht selten serpentinisiert sind. Während die platinführenden Dunitite eine sehr gleichmäßige chemische Zus. aufweisen, weichen die in ihnen enthaltenen Platinerze stark voneinander ab, besonders mit bezug auf ihren Gehalt an Osmium u. Eisen. Bei der engen Verknüpfung des Chromits mit dem Platin war es von Interesse, zu prüfen, in welchem Maße die Chromitnester chemisch voneinander abwichen. Zu diesem Zwecke wurden 5 Chromite analysiert, von den Ergebnissen der Olivingehalt in Abzug gebracht und der eigentliche Chromit in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MgO}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{MgO}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{FeO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{FeO}$ umgerechnet. Aus dem Vergleich dieser Werte mit den Analysen von Platinerzen ging hervor, daß das an Chromite mit wenig Fe_3O_4 gebundene Platin arm an Osmium und Eisen ist und umgekehrt Fe_3O_4 -reicher Chromit Platin mit viel Osmium und Eisen enthält. (Bull. Soc. franç. Minéral. 36. 20—25. Januar.) ETZOLD.

Azéma, *Über den Montmorillonit von Bordes, in der Tremouille (Vienne)*. Eine Tonstufe bestand aus drei durch die Färbung voneinander abweichenden Varietäten, nämlich hellrotem *Montmorillonit* (1), weißgrauem *Steargilit* (2) und ockergelbem gewöhnlichem *Ton* (3). Härte 1, D. 1,73. Es wurde bestimmt 1. das nach längerem Liegen an der Luft mechanisch zurückgehaltene W., 2. die geringe, in Alkalien l., gelatinöse Kieselsäuremenge und 3. die chemische Zus., welche auf die von LE CHATELIER für den Montmorillonit aufgestellte Formel $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} + n\text{Aq}$ führt.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	$\text{CoO} + \text{MnO} + \text{NiO}$	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	59,57	22,83	1,07	Sp.	3,82	2,21	—	—	10,46	99,96
2.	58,82	23,62	0,99	—	3,92	2,07	—	—	10,56	99,96
3.	59,00	18,62	11,39	—	1,04	1,04	2,38	0,13	6,45	100,05

(Bull. Soc. franç. Minéral. 36. 111—13. April.)

ETZOLD.

B. Tronquoy, *Über den Hübnerit*. Vf. teilt einige kristallographische und optische Beobachtungen an dem Hübnerit mit, auf den MICHEL (Bull. Soc. franç. Minéral. 33. 239; C. 1910. II. 909) aufmerksam machte, und bestimmte an demselben D. 7,09 u. Härte 4. (Bull. Soc. franç. Minéral. 36. 113—19. April.) ETZOLD.

F. H. Hatch und B. H. Rastall, *Dolomitisierung des Marmors von Port Shepstone (Natal)*. Ein ganzer, allseitig von Granit umgebener Dolomitkomplex ist von jenem zu Dolomitmarmor metamorphosiert worden. Mitten im Marmor lag eine etwa 1 m breite Granitmasse, die durch eine dreifache ca. 15—20 cm breite, silicatreiche Zone gegen ersteren abgegrenzt war. Die innerste Zone bestand aus Phlogopit, Spinell und Olivin, die mittlere aus farblosem Phlogopit und Forsterit, die äußere aus Ophicalcit. Die Vf. nehmen an, daß dieser Alkaligraniteinschluß nicht mit dem umgebenden Kalkalkaligranit in Verbindung steht, sondern ein Gerölle von älterem Granit darstellt, um das sich bei der von dem jüngeren Granit ausgegangenem Metamorphose Reaktionszonen gebildet haben nach den Formeln:

- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$,
- $2\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{SiO}_2 = 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CaCO}_3 + 2\text{CO}_2$,
- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 = \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Phlogopit) + $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$,
- $3\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CaCO}_3 + 3\text{CO}_2$.

Aus dem Fehlen von Periklas und Brucit wird auf Metamorphose unter sehr hohem Druck geschlossen. (Quart. Journ. Geol. Soc. 66. 507—22; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 448. 15/7. Ref. PHILIPP.) ETZOLD.

Th. L. Watson und St. Taber, *Nelsonit, ein neuer Gesteinstypus, seine Begleiter und seine Zusammensetzung*. Ein Ganggestein von Blue Ridge in Nelson- und Amherstcounty in Virginia, dessen, sowie seiner Begleiter chemische Haupt-eigentümlichkeit der hohe Gehalt an Ti und P ist. Der normale *Nelsonit* ist ein körniges Gemenge von Ilmenit, Apatit und lokal von Rutil, welcher bisweilen den Ilmenit verdrängt. Seltener sind grüne Hornblende, Magnetit u. Biotit. Analysen zur Beurteilung der Stellung im System sind beigegeben. (Bull. Geol. Soc. Amer. 21. 787; N. Jahrb. f. Mineral. 1913. I. 451. 15/7. Ref. WETZEL.) ETZOLD.

Albert Brun, *Über die Hydratation der Glimmer*. Bei synthetischen Studien über den Granit wurde folgendes festgestellt: 1. Die Entwässerung gepulverter Glimmer beginnt im Vakuum schon bei 98° und schreitet regelmäßig so fort, daß bei 360° die weißen Glimmer schon $\frac{1}{4}$, die schwarzen $\frac{1}{6}$ ihres W. abgegeben haben. — 2. Die fast vollständige Entwässerung großer Lamellen kann bei 10 bis 12 Tage langer Erhitzung auf 510—540° erhalten werden. — 3. Eine rasche 30 Min. anhaltende Erhitzung auf 830° entwässert die Glimmer vollständig. Um dabei Oxydationen zu vermeiden, arbeitet man am besten im Vakuum. — 4. Entwässerte Glimmerlamellen haben sich ihr Krystallnetz erhalten. Die optischen Eigenschaften und der Winkel 2 V haben sich nicht geändert. — 5. Bei 830—850° entwässerte Lamellen werden opak, indem sich Gasblasen zwischen den Lamellen festsetzen. Werden diese Blasen im Vakuum entfernt, so kann man konstatieren, daß der Winkel 2 V, die Stellung der Bisektrix, das Zeichen, $N_g - N_p$ keine Veränderung erlitten haben. — 6. Alle im Vakuum erhitzten Glimmer verlieren Kohlensäure, Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und Stickstoff. Die Hauptmenge der bei Rotglut aus Granit entweichenden Gase ist in dessen Glimmern enthalten. — 7. Das W. der Glimmer muß als im Zustande einer festen Lsg. befindlich betrachtet werden. (Bull. Soc. franç. Minéral. 44—45. Februar/März.) ETZOLD.

Arsandaux, *Beitrag zur Kenntnis der Umwandlung der Tonerdesilicatgesteine in tropischen Gegenden*. Vf. sammelte das untersuchte Material selbst auf fünf zwischen 1905 und 1911 nach dem Congo und dem Sudan ausgeführten Reisen. Wegen der zahlreichen Analysen muß auf das Original verwiesen werden. Da in den bereisten Gegenden fast nur saure Tonerdesilicatgesteine anstehen, möchte Vf. seine Schlüsse nicht verallgemeinern. Die Gesteinsumwandlung scheint namentlich auf einem Hydratationsphänomen der Tonerdesilicate, im besonderen der Feldspatgesteine zu beruhen. Im Verlauf dieser Hydratation wandelt sich das Tonerdesilicat der Feldspäte in eine Substanz von glimmerartiger Struktur und Zus. um, die sich weiterhin durch allmählichen Verlust der Alkalien in Kaolinit umbildet, zu dem in gleicher Weise auch das ursprüngliche glimmerige Element der phyllitischen Gesteine wird. Die chemische Rk., welche diese Umwandlung verursacht, gibt außerdem Anlaß zur Entstehung von kolloidalem Aluminiumhydrat, in dem man ein Zerfallsprod. der glimmerartigen Substanz sehen darf. Diese Tonerde ist bei der lateritischen Entw. konstant mit mehr oder weniger gleichfalls kolloidalem Eisenoxydhydrat vergesellschaftet, welches von dem färbenden Bestandteil des der Lateritisierung anheimgefallenen Gesteins her stammt. Die beiden Hydrate trennen sich im weiteren Verlauf der Lateritisierung mehr und mehr voneinander u. bilden allmählich die krystallinen Endprodd. $2Fe_2O_3, 3H_2O$ u. $Al_2O_3, 3H_2O$, den Limonit und den Hydrargillit, mit deren Entstehung die Trennung des Eisens vom Alumi-

nium vollzogen ist. Die Analogie in der chemischen Zus. der Bauxite u. Laterite ist ein Argument für die Ansicht von der Gleichartigkeit ihrer Entstehung. Die Bauxite entstehen aber nicht notwendig durch die Zusammenschwemmung lateritischer Prodd., sondern können bisweilen als Umwandlungsprodd. in situ von Tonen irgend welcher Herkunft betrachtet werden. Bei dieser Hypothese würde das Prod. der Umwandlung, welche diese Tone durchgemacht haben, sich nicht wesentlich weiter von demjenigen unterscheiden, welches beim Studium der Lateritisierung zu betrachten war, als im Hydratationsgrad der Oxyde des Eisens u. Aluminiums; vielleicht aber kann man in diesem Unterschiede auch nur den Effekt einer Entwässerung unter dem Einfluß neuer meteorologischer Bedingungen sehen, die sich gegenwärtig an ehemals viel wasserreicheren Verbb. vollzogen hat. (Bull. Soc. franç. Minéral. 36. 70—110. April.) ETZOLD.

N. L. Bowen, *Die Schmelzerscheinungen bei den Plagioklasfeldspaten.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 283—307. 29/7. [5/4.] Geophys. Lab. CARNEGIE Inst. Washington. — C. 1913. II. 302.) BLOCH.

K. W. Charitschkow, *Über einige Eigenschaften des Erdöls von Maikop.* Es werden Fraktionierungsergebnisse mitgeteilt, die sich auf ein leichtes Erdöl aus nicht zu tiefer Lage eines Bohrloches in der Nähe des Dorfes Schirwan beziehen. Das untersuchte Erdöl ist für die Benzinfabrikation sehr geeignet. (Chem.-Ztg. 37. 936. 16/8.) JUNG.

Stewart J. Lloyd und John Cunningham, *Der Radiumgehalt einiger Kohlen aus Alabama.* Vff. ermittelten den Radiumgehalt von 11 Kohlensorten aus dem Staate Alabama. Zum Aufschließen der Kohle wurde diese im Pt-Tiegel bis zur Entfernung der kohlenstoffhaltigen Substanz erhitzt, der Rückstand (hauptsächlich SiO_2) mit verd. HF erwärmt und in HCl gel. Ein etwa ungel. bleibender Rückstand wurde mit Kaliumbisulfat geschmolzen und die Lsg. der Schmelze mit der Hauptlsg. vereinigt. Die Messungen der maximal entwickelten Emanationsmengen ergaben im Durchschnitt Radiumgehalte (in 10^{-12} g) von 0,166 pro g Kohle u. 2,15 pro g Asche. Der Durchschnittsgehalt pro g Asche ist demnach merklich höher als der entsprechende Wert bei Sedimentärgesteinen (vgl. FLETCHER, Philos. Magazine [6] 23. 279; C. 1912. I. 1248). Auch zeigen die verschiedenen Kohlensorten in bezug auf ihren Ra-Gehalt untereinander größere Abweichungen als die verschiedenen sekundären Gesteine. (Amer. Chem. Journ. 50. 47—51. Juli. [Juni] Alabama. Univ.) BUGGE.

Emerich Czako, *Über Heliumgehalt und Radioaktivität von Erdgasen.* (Vgl. folg. Referat.) Mittels einer Versuchsanordnung, wie sie ähnlich von CADY und MACFARLAND beschrieben worden ist (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1523; C. 1908. I. 163), wurde in verschiedenen Erdgasen (von Kissármás, Pechelbronn, Wels, Neuengamme) der Heliumgehalt ermittelt. Alle untersuchten Gase wiesen einen höheren He-Gehalt auf als die atmosphärische Luft; die höchsten He-Gehalte wurden im allgemeinen bei den stickstoffreichsten Gasen gefunden. Das Gas von Neuengamme bei Hamburg enthielt beispielsweise 0,0141% He und 3,32% N; im Gas einer Tiefbohrung im Elsaß wurden 0,38% He und 46,55% N gefunden. Der höchste vom Vf. beobachtete He-Gehalt fand sich in dem Gas der Wildbader Thermalquellen; dieses Gas enthielt 2,8% CO_2 , 97,2% N (inkl. Edelgasen), 0,71% He, u. 1,56% Argon. Auf Grund dieser u. anderer Befunde darf wohl angenommen werden, daß sämtliche aus der Erdkruste stammenden Gasausströmungen heliumhaltig sind. Eine schätzungsweise Rechnung ergibt, daß aus der Erdgasquelle von Neuengamme täglich 70 cbm He in die Atmosphäre übergehen.

Anschließend an die Unterss. über den He-Gehalt europäischer Gasausströmungen wurden ferner Messungen ihrer Radioaktivität ausgeführt. Die Aktivität der Erdgase von Kissármás, Neuengamme etc. erwies sich als ziemlich gering; keine von sämtlichen untersuchten Gasen war ganz inaktiv. Diese Feststellung deckt sich mit der geologischen Beschaffenheit der betreffenden Quellgebiete, die in allen Fällen sedimentärer Natur war. Eine Übersicht über die Resultate der Arbeit lehrt, daß zwischen He-Gehalt u. Radioaktivität ein gewisser regelmäßiger Zusammenhang in dem Sinne besteht, daß die aktivste Quelle auch den höchsten, die schwächste Quelle auch den niedrigsten He-Gehalt aufweist. Es kommen aber auch Ausnahmen von der Regel einer Proportionalität zwischen He-Gehalt und Aktivität vor (z. B. beim Erdgas von Wels). Berechnet man für die beiden Erdgase von Neuengamme und Kissármás diejenigen Mengen Radium, die jährlich zerfallen müßten, um die in den Gasen vorhandenen und pro Jahr ausströmenden Heliummengen (25730, bezw. 4380 cbm) zu liefern, so erhält man unwahrscheinlich hohe Zahlen (165000, bezw. 28000 Tonnen Ra). Es ist daher anzunehmen, daß das He bereits fertig gebildet in ungeheuren Mengen in den Schichten der äußersten Erdkruste eingeschlossen lagert, u. daß die Gasausströmungen auf ihrem Wege bis zur Erdoberfläche von diesem „fossilen“ He kleinere oder größere Mengen in sich aufnehmen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 249—77. 29/7. 1913 [Dez. 1912.] Karlsruhe. Techn. Hochschule. Chem.-Techn. Lab.)

BUGGE.

E. Czakó und L. Lautenschläger, *Über eine stark heliumhaltige Gasausströmung.* Die Resultate der Analyse der *Thermalquellengase* von Wildbad (Schwarzwald) sind im obenstehenden Referat der Arbeit von CZAKÓ wiedergegeben. Im Wildbader Thermalquellengas ist ca. 1400 mal mehr *Helium* enthalten als in der atmosphärischen Luft. (Chem. News 108. 16. 11/7.; Chem. Ztg. 37. 936. 5/8.)

BUGGE.

Analytische Chemie.

Eric K. Rideal und Ulick R. Evans, *Ein elektrochemischer Indicator für oxydierende Stoffe.* Es ist bekannt, daß geringe Mengen oxydierender Stoffe eine beträchtliche depolarisierende Wrkg. auf eine Elektrode ausüben, die bei deren Abwesenheit H oder einen reduzierend wirkenden Körper bilden würde. Ist ein solcher oxydierender Stoff in äußerst geringer Menge zugegen, so schwankt die depolarisierende Wrkg. beträchtlich je nach dem tatsächlich vorhandenen Gehalte daran. Hierin liegt ein Mittel zum Nachweise und zur Best. der Menge des oxydierenden Stoffes. Zur Erklärung verweist Vf. auf eine Anwendungsmöglichkeit dieses Verf., nämlich auf die Best. kleinster Mengen Chlor (1 und mehr Teile in 10 Millionen Teilen) in Trink- und Gebrauchswasser und in Abwasser, die mit Chlor, Hypochloriten oder Ozon behandelt wurden. Der zur Messung der erwähnten Schwankungen benutzte App. wird nach Einrichtung und Handhabung beschrieben und die theoretischen Grundlagen des Verf. werden eingehend erörtert. (The Analyst 38. 353—63. August. [4/6.*].)

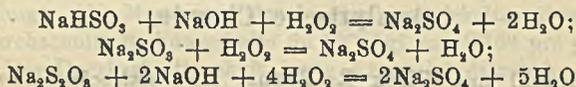
RÜHLE.

Arthur G. A. Miller, *Kritik eines kürzlich erschienenen Beitrags zur Theorie der Indicatoren.* (Vgl. WADDELL, Chem. News 107. 206; C. 1913. I. 2177.) Der Vf. kommt durch die Betrachtung der chemischen Konstitution der *Indicatoren* zu dem Schluß, daß die augenblicklich allgemein anerkannte Theorie der Indicatoren mit dem Verhalten von *Methylorange* übereinstimmt, u. daß WADDELLS Ansichten über das gelbe Na-Salz von *Methylorange* und die durch Säurezusatz hervor-

gerufene Rotfärbung unhaltbar sind. (Chem. News 108. 73—74. 15/8. Chem. Lab. Education Departm. GEORGE WILLIAMS' Coll., London Central Y. M. C. A.) JUNG.

S. Rothenfußer, *Über den Nachweis sehr kleiner Mengen von Salpetersäure in Wasser*. Bei Verwendung von *Diphenylamin-Eisessig-Salzsäure* zum Nachweis von HNO_3 verfährt der Vf. folgendermaßen: 20 ccm konz. H_2SO_4 (am besten Kontaktschwefelsäure) werden mit 1 Tropfen des Reagenses vermischt, dann 10 ccm des zu untersuchenden W. hinzugefügt. Beim Schütteln tritt sofort eine blaue diffuse Färbung auf, die noch bei 1—2 mg N_2O_5 (N_2O_3) sehr intensiv wird. Man kann als Reagens auch eine Lsg. von 1 g Diphenylamin in 100 ccm H_2SO_4 verwenden, indem man von dieser Lsg. zu 1 ccm 1 Tropfen HCl (D. 1,19) hinzufügt, mit reiner H_2SO_4 auf 100 ccm auffüllt und mischt. Zum Gebrauch werden 20 ccm dieses Reagenses mit 10 ccm W. vermengt oder geschichtet. (Chem.-Ztg. 37. 897. 26/7. Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel. München.) JUNG.

A. A. Besson, *Die Bestimmung von Thiosulfat neben Sulfiten*. Das vom Vf. ausgearbeitete Perhydrolverf. der Best. von Thiosulfat (Oxydation mit H_2O_2 zu freier Schwefelsäure (Collegium 1907. 193; C. 1907. II. 177) ist gleichfalls acidimetrisch wie das Verf. von BOSSHARD und GROB (Chem.-Ztg. 37. 465; C. 1913. I. 2066.) Handelt es sich darum, ein Gemisch von Sulfit, Bisulfit und Thiosulfat quantitativ zu untersuchen, so gestaltet sich der Analysengang bei Anwendung des Perhydrolverf. wie folgt: In einem Teil einer Stammlsg. von zweckmäßiger Konz. werden Sulfit und Bisulfit so bestimmt, wie BOSSHARD u. GROB angegeben. Ein anderer Teil der Lsg. wird mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge und 20 ccm Wasserstoffsuperoxydls. (5 ccm Perhydrol Merck auf 100 ccm verd.) versetzt, 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt (oder auch direkt auf dem Drahtnetz aufgeköcht) und nach Abkühlen mit Methylorange und S. der Alkaliüberschuß zurücktitriert. Aus den drei Gleichungen:



ergibt sich, daß nur Bisulfit und Thiosulfat Lauge verbrauchen. Die zur Neutralisation des Bisulfits erforderliche Laugenmenge ist aber bekannt und folglich die vom Thiosulfat beanspruchte leicht zu berechnen: 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge entspricht 0,01241 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — Die Perhydrolmethode hat außer ihrer größeren Einfachheit auch vor der Quecksilberchloridmethode den Vorteil, daß beim Zurücktitrieren der überschüssigen Lauge der Farbenumschlag von Gelb in Rot sehr scharf ist, nicht zutrifft. Eine Ungenauigkeit haftet ihr bei Vorhandensein eines Gemisches von Thiosulfat, Sulfit und Bisulfit, nicht bei einem Gemisch von Sulfit und Bisulfit aber auch an, und zwar dieselbe, auf welche BOSSHARD und GROB aufmerksam machen, und welche dadurch bedingt wird, daß bei der Neutralisation von Bisulfiten unter Anwendung von Phenolphthalein der Übergang von Farblos in Rot nur ein allmählicher ist. Für technische Analysen dürfte aber der so erreichbare Genauigkeitsgrad genügen. (Chem.-Ztg. 37. 926. 2/8. Basel.) BLOCH.

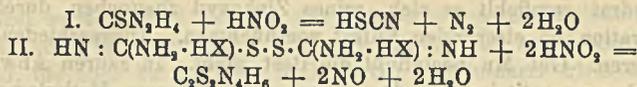
J. Tillmans und O. Heublein, *Über die Bestimmung von Chlor in natürlichen Wässern*. Bei der Chlorbest. im Wasser nach MOHR erhält man fast immer ungenaue und zu hohe Resultate, weil gewöhnlich zu weit und unter Anwendung von zu wenig Indicator titriert wird. Bei Anwendung von wenig Indicator erfolgt die Ausscheidung von chromsaurem Silber unter Änderung der Färbung der Fl. zu spät. Das von WINKLER (Ztschr. f. anal. Ch. 40. 596; C. 1901. II. 1177) aus-

gearbeitete Verf. erwies sich bei der Nachprüfung als sehr genau. Man braucht die hierfür vorgeschriebene Korrektur nicht anzubringen, wenn man zu 100 ccm W. wenigstens 1 ccm 10⁰/₁₀ig. Kaliumchromat verwendet und bis zur ersten Dunklerfärbung der Lsg. titriert. Unterhalb 7,5 mg Chlor im Liter wird der Umschlag schlecht, und man erhält ungenaue Resultate. Derartige Wässer müssen vor der Titration konzentriert werden. In eisenhaltigen Wässern mit ausgeschiedenem Eisenoxydhydrat empfiehlt es sich, reines Zinkoxyd zuzugeben, durchzuschütteln und die Titration im eisenfreien Filtrat vorzunehmen. Ausgeschiedenes Mn kann man abfiltrieren. Gel. Mn beeinflußt die Best. nicht. In sauren Abwässern kann Cl genügend genau titriert werden, wenn man bis zum Methylorangeumschlag neutralisiert oder einen Überschuß von MgO oder NaHCO₃ zusetzt. Gefärbte Abwässer entfärbt man vor der Titration mit Permanganat in saurer Lsg. Dann wird mit NaOH unter Anwendung von Methylorange oder NaHCO₃ oder Magnesia neutralisiert und titriert. Pepton, Phenol, Seife, Albumin, Harnstoff in Mengen von 100 mg im Liter haben keinen Einfluß auf die Best. (Chem.-Ztg. 37. 901—3. 29/7. Chem.-hygien. Abt. des Städt. Hygien. Inst. Frankfurt a. M.) JUNG.

H. Rogée und C. Fritsch, *Eine neue Makro- und Mikromethode zur quantitativen Bestimmung des Chlors im Blute*. Ähnlich wie es schon LARSSON (Biochem. Ztschr. 49. 479; C. 1913. I. 1724) empfohlen hat, haben auch die Vff. nach geeigneter Enteiweißung das Cl im klaren, eiweißfreien Blutfiltrat direkt nach MOHR titriert. Nur daß sie als einfachere und erheblich schneller zum Ziele führende Methode der Enteiweißung die Eisenmethode von MICHAELIS u. RONA anwenden. Die Ausführung des Verf. gestaltet sich dann folgendermaßen: In einem Kolben von 250 ccm Inhalt werden ca. 10 ccm Blut genau abgewogen und mit etwa 150 ccm W. verd.; man gibt darauf mit einer genauen Pipette 50 ccm Liquor Ferri oxydati dialysati und dann 5 ccm einer 20⁰/₁₀ig. MgSO₄-Lsg. hinzu, füllt mit W. bis zur Marke und schüttelt einige Sekunden kräftig durch. Man läßt einige Minuten stehen, filtriert durch ein Faltenfilter in ein trockenes Kölbchen und bestimmt in genau 100 ccm des wasserklaren Filtrats die Chloride nach MOHR. Da das Eisendialysat stets Cl-haltig ist, so muß man vor jeder Best. einen blinden Vers., ohne Blut, ansetzen und die hierbei verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlsg. von der im eigentlichen Vers. gebrauchten abziehen. Sowohl bei Makro- wie bei Mikrobestst. im Blut ergab das Verfahren genaue und mit den nach der VOLHARDSchen Veraschungsmethode erhaltenen sehr gut übereinstimmende Werte. Die Mikromethode wird wie folgt ausgeführt. In einem tarierten Kölbchen von 25 ccm wird ca. 1 g Blut genau abgewogen; man gibt 5 ccm Eisenhydroxydlsg. und 0,5 ccm 20⁰/₁₀ig. MgSO₄-Lsg. hinzu und füllt bis zur Marke auf. Dann weiter wie bei der Makromethode, nur daß 10 ccm des klaren Filtrats mit $\frac{1}{25}$ -n. Ag-Lsg. mit Hilfe einer in $\frac{1}{20}$ ccm geteilten Burette titriert werden. Die Methode ist für klinische Zwecke zu empfehlen. (Biochem. Ztschr. 54. 53—58. 31/7. [21/6.] Mannheim. Lab. d. städt. Krankenhauses.) RIESSER.

May Emily Coade und Emil Alphonse Werner, *Über die Bestimmung von Nitriten mittels Thioharnstoff und über die Reaktion von salpetriger Säure mit Thioharnstoff in Gegenwart von Säuren verschiedener Stärke*. Auf die Verwendung von Thioharnstoff läßt sich eine einfache, rasche und genaue Best. aller Nitrite nach einem gasometrischen Verf. gründen (vgl. Journ. Chem. Soc. London 101. 2180; C. 1913. I. 793). In Ggw. eines schwachen Ionisierungsmittels, wie Essigsäure, geht die Rk. fast vollständig nach Gleichung I, in Ggw. von HCl fast vollständig nach Gleichung II. vor sich. Die Beimengung anderer Gase neben den hauptsächlich sich bildenden (N nach I, NO nach II.) (NO bei I, N bei II.) sind für die

Best. unwesentlich, da in beiden Fällen das Gesamtvolumen das gleiche ist u. nicht geändert wird. Eine Menge Nitrit, welche einem Milligrammolekül salpetriger S. entspricht, wurde zusammen mit 0,1 g Thioharnstoff in 1 ccm W. im Nitrometerfläschchen gel., in den App. gebracht u. die letzten Spuren mit $\frac{1}{2}$ ccm W. nachgewaschen; dann wurde 1 ccm verd. Essigsäure (von 20%) zugefügt, worauf die Rk. in wenigen Min. beendet war und das Volumen des entwickelten Gases abgelesen

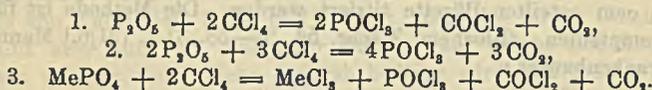


werden konnte. Wegen der erheblichen Löslichkeit von Stickoxyd in W. (verglichen mit der von N), empfiehlt es sich, Essigsäure anzuwenden. Das Verf. wurde mit AgNO_3 , NaNO_2 u. Äthylnitrit in alkoh. Lsg. geprüft. Während es bei NaNO_2 im Vergleich zum Harnstoffverf. höhere Werte lieferte, u. zwar die gleichen wie das Jodkaliumverf. von RUPP (Ztschr. f. anal. Ch. 45. 690; C. 1906. II. 1660), ergab es mit Äthylnitrit in alkoh. Lsg. niedrigere Werte als letzteres. Das ist wahrscheinlich auf den Gehalt des Äthylnitrits an etwas Salpetersäureester zurückzuführen, welcher die Resultate des Jodkaliumverf. beeinträchtigt.

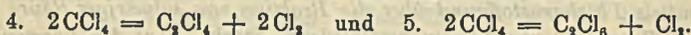
Die früher angegebenen scharfen Unterschiede im Verhalten von salpetriger S. gegen Thioharnstoff, je nach der Ggw. eines stärker oder schwächer ionisierenden Mittels, werden bestätigt, und die darauf gegründeten Anschauungen hinsichtlich der *Konstitution des Thioharnstoffs* werden gestützt durch Verss. über den Einfluß verschiedener Säuren (A. mit HCl, Oxal-, Wein-, Malon-, Apfel-, Milch-, Glykol-, Bernstein-, Essig- und Propionsäure, B. mit o-, m- und p-Brom-, und o-, m- und p-Nitrobenzoesäure) auf die Zus. des entwickelten Gases. Sie zeigen, daß der Verlauf der Rk. nach Gleichung II. direkt proportional ist der Dissoziationskonstante der S. Es zeigt sich auch der Einfluß der Verdünnung mit A. auf die Dissoziation, welche notwendig ist bei den Derivaten B. der Benzoesäure, besonders den p-Verbb. p-Brombenzoesäure erwies sich als die einzige S., mit welcher das Gas aus reinem N bestand; über ihre Dissoziationskonstante haben die Vf. keine Angaben finden können. (Journ. Chem. Soc. London 103. 1221—28. Juni. Univ. Chem. Lab. Trinity Coll. Dublin.)

BLOCH.

Paul Jannasch und Robert Leiste, *Über die quantitative Verflüchtigung und Trennung der Phosphorsäure von den Metallen der Kupfergruppe, sowie derjenigen von Aluminium, von Zinn und den Alkalien.* (Fortsetzung von Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 113; C. 1909. II. 1375.) Für den primären Reaktionsverlauf bei der Verflüchtigung der Phosphorsäure an sich, bzw. aus Phosphaten lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:



Dazu kommen für die sekundäre Aufspaltung des CCl_4 die Gleichungen:



Bei allen Rkk., die einer höheren Temp. bedurften, entstand freies Chlorgas neben Hexachloräthan. Bei Umsetzungen aber, die unter Rotglut vor sich gingen, war weder freies Chlor, noch ein organisches Sublimat zu konstatieren. Die quantitative Zers. eines Metallphosphats ist also von der pyrogenen Aufspaltung des CCl_4 unabhängig und wird nur vom CCl_4 , nicht vom freien Chlor bewirkt. Freies Chlor wirkt sogar, wie nachgewiesen wird, direkt ungünstig auf die Rk. ein.

Um daher das störende Chlor zu entfernen, wurde ein neues Verf. ausgearbeitet unter Benutzung intermittierender Gasströme, wodurch gleichzeitig einer Rückbildung von Phosphorsäure im Destillationsrohr selbst (Umkehrung von Gleichung 3) vorgebeugt werden konnte. Außerdem erwiesen sich für die vollständige Trennung der Phosphorsäure von den Basen folgende Momente als notwendig. 1. Anbringung eines Glaswollepfropfens im Rohr zum Zurückhalten der Metallchloride. 2. Anwendung eines sogenannten „Magerungsmittels“, wie Quarzpulver, zum Verhüten des Zusammenschmelzens. 3. Absolute Abwesenheit von Feuchtigkeit.

Vff. beschreiben dann an der Hand einer Zeichnung Apparatur und Arbeitsmethode genau und besprechen dann im experimentellen Teil das Verhalten der *Metallphosphate der Kupfergruppe* und einiger anderer Phosphate im Tetrachlorkohlenstoffstrom. Die Trennung der Phosphorsäure von Cu, Ag, Pb, Cd, Hg, Bi, Al, Sn u. von den Alkalien wird ausführlich besprochen. Die bisherigen Unterss. haben gezeigt, daß durch Zuschlag von Quarzpulver zu dem Ausgangsmaterial die Phosphorsäure sich aus sämtlichen Phosphaten der alkal. Erden, der Alkalien, der Metalle der Schwefelammonium-, sowie auch der Schwefelwasserstoffgruppe quantitativ verflüchtigen läßt. Eine besondere Ausnahme hiervon bilden nur die Phosphate des Aluminiums u. des Zinns, welche infolge abweichenden Verhaltens ihrer Spaltungsprodd. hierzu eines besonderen Zuschlages von Kaliumchlorid bedurften. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 129—67. 7/7. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

G. Malatesta und E. Di Nola, *Über den Nachweis kleiner Silbermengen*. Die Methode der Vff. beruht auf der Abscheidung des Ag als Ag_2O durch alkalische Chromatlg. und wird am besten wie folgt ausgeführt: Von der zu untersuchenden Probe wird etwas abgefeilt und in verd. HNO_3 oder in GIRARDScher Mischung von $HNO_3 + H_2SO_4$ gel., bei sehr kleinen Objekten bringt man dasselbe kurze Zeit ganz in die S. Die erhaltene Lsg. wird verd. und im Reagensglase oder einer Porzellanschale mit einigen Tropfen Chromnitratslg. versetzt und sodann mit KOH alkalisiert. In Ggw. von Ag entsteht je nach der Menge eine bräunliche Trübung bis schwarze Fällung. Man kann das Reagens auch in einer Lsg. herstellen durch Vermischen von 300 ccm KOH (30%), 100 ccm 1%ig. Chromsulfatlg. und 200 ccm W., wobei jedoch zu beachten ist, daß die Haltbarkeit der Lsg. nicht unbegrenzt ist. Empfindlichkeit der Rk. 0,000 005 g Ag. (Boll. Chim. Farm. 52. 533—35. 31/7. [Juni.] Mailand. Zollab.)

GRIMME.

Philippe Malvezin, *Bestimmung des Kupfers mittels methanalschwefliger Säure*. Das auch bei geringen Substanzmengen anwendbare Verf. beruht auf der Einw. von *methanalschwefliger S.* (*formaldehydschwefliger S.*) auf Kupfer in ammoniakal. Lsg. Die Titrationsfl. wird so dargestellt, daß man SO_2 durch eine 40%ig. Formaldehydsg. des Handels leitet und nun den Titer der Lsg. bestimmt. Man löst dazu 1 g reines Kupfer in Salpetersäure, füllt auf 100 ccm auf, bringt in ein Reagensrohr 1 ccm der Lsg., 2 ccm NH_3 u. 1 ccm dest. W. u. läßt so viel Formaldehydschwefligsäurelg. zufließen, bis die intensiv blaue Lsg. über Grün in Farblos übergeht. Es sei n die Anzahl der gebrauchten ccm (der Wert liegt um 5 ccm herum). Um das Kupfer zu bestimmen, glüht man 0,100 g der Probe gelinde im Porzellantiegel, behandelt mit HNO_3 , füllt mit W. auf 20 ccm auf, nimmt 10 ccm des Filtrats, fügt 2 ccm Ammoniaklg. u. W. bis zu 20 ccm zu, filtriert wieder, fügt zu 10 ccm des neuen Filtrats 1 ccm Ammoniak u. verfährt weiter, wie beim Probevers. angegeben. Ist n' die Zahl der gefundenen ccm, so hat man $x = \frac{40 \cdot n'}{n}$

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 721—22. 20/7. [7/6.]

BLOCH.

Gustav Wegelin, *Über die Verwendung von Tantalelektroden zur elektroanalytischen Bestimmung von Kupfer und Zink*. Verss., die WINKLERSchen Platin-drahtnetzlektroden bei der Best. von Cu und Zn durch Tantalelektroden zu ersetzen, haben gezeigt, daß die letzteren Nachteile aufweisen, die sie für gewisse Zwecke unbrauchbar erscheinen lassen. Bei gewöhnlicher Temp. läßt sich Cu durch Abscheidung auf Tantalelektroden genau bestimmen, die Abscheidung erfordert aber längere Zeit als bei Verwendung von Platinnetzlektroden. Für die Elektrolyse bei erhöhter Temp. lassen sich Tantalelektroden nicht verwenden. Bei der Abscheidung von Zink aus alkal. Zinkatlsg. besitzt der Nd. auf Tantalelektroden so geringe Haftfestigkeit, daß er nicht zur Wägung gebracht werden kann. Ähnlich war das Ergebnis beim Arbeiten in natriumacetathaltiger Lsg. (Chem.-Ztg. 37. 989. 19/8. Inst. f. Elektrochemie u. physikal. Chem. der K. S. Techn. Hochschule Dresden.) JUNG.

E. Kedesdy, *Zum Nachweis des Molybdäns*. TREADWELL (Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie) empfiehlt zum Nachweise kleiner Mengen Molybdäns die Rk. mit KCNS. Dieses gibt danach mit sauren Molybdatlsgg. keine Rk., auf Zusatz von Zn oder SnCl₂ entsteht aber eine blutrote Färbung von Molybdänrhodanid auch bei Ggw. von Phosphorsäure (Unterschied von Fe). Durch Ausschütteln mit Ä. geht das Molybdänrhodanid in diesen über. Da sechswertiges Molybdän die Rk. nach TREADWELL (l. c.) und BRAUN (GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM-PETERS III. 1, S. 1487; Ztschr. f. anorg. Ch. 2. 37 [1863]) nicht gibt, ist eine Reduktion vor Ausführung der Rk. zu empfehlen, ebenso wenn die Wertigkeit des Molybdäns unbekannt ist. Die Reduktion ist auch nötig zur Überführung etwa vorhandenen Fe₂O₃ in FeO, da H₃PO₄ oder Phosphat nicht nur die Rk. des Fe, sondern auch des Molybdäns mit KCNS hintanhält. Bei zu weit gehender Reduktion kann die Rk. des Molybdäns ganz ausbleiben oder stark geschwächt werden. Beim Ausschütteln mit Ä. ist zu beachten, daß der meiste Ä. des Handels superoxydhaltig ist, wodurch kleine Mengen FeO wieder zu Fe₂O₃ oxydiert werden können. Zum Nachweise des Molybdäns mittels KCNS empfiehlt sich somit, Fe nach Möglichkeit auszuschließen, eine zu weit gehende Reduktion des Molybdäns zu vermeiden und zum Ausschütteln frisch über SnCl₂ destillierten Ä. zu verwenden. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 31. 173—76. Abt. 5 [allgem. Chemie].) RÜHLE.

A. Komarowsky, *Über eine empfindliche Reaktion auf Molybdän*. Die von MELKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 608; C. 1912. II. 1579) vorgeschlagene Rk. auf Molybdän wurde mit der üblichen Rk. mittels konz. H₂SO₄ verglichen. Ihrer Empfindlichkeit nach steht die Rk. von MELKOW keineswegs derjenigen mit H₂SO₄ nach und hat den Vorzug, daß sie nie versagt. 0,006 mg Molybdän reichen aus, um die B. des permolybdänsauren Ammoniums zu bewirken. (Chem.-Ztg. 37. 957. 9/8.) JUNG.

Alfons Klemenc, *Methoxyl- und Äthoxylbestimmung durch Maßanalyse*. Um die Best. der Alkylbläther nach ZEISEL auch für technische Analysen geeignet zu machen, hat Vf. die gewichtsanalytische Best. durch eine maßanalytische Methode ersetzt. — An der von ZEISEL ausgebildeten Methode zur Abspaltung des Alkyls mit HJ wird nichts verändert; die Jodalkyle werden durch Überleiten über glühenden Bimsstein unter Abscheidung von Jod zersetzt, welches dann mit Thiosulfat titriert wird. Dadurch ist nicht nur die alkoh. Silbernitratlsg. ausgeschaltet, sondern auch die Zeit der Best. auf mindestens die Hälfte der bisher erforderten reduziert. — Die hinter den Wäscher geschaltete, 25—28 cm lange, aus Jenaer- oder Quarzglas bestehende Zersetzungsröhre wird mit Bimsstein von Hirsekorngröße, Platin-

blech und Platinasbest beschickt und durch 2 kräftige Bunsenbrenner mit Schlitzaufsatz zum Glühen gebracht. Werden nur Methoxylbestst. gemacht, so ist nur Bimssteinfüllung nötig; bei Bestst. von Äthoxyl bilden sich, wenn kein Pt in der Zersetzungsröhre ist, aus C_2H_5J an dem glühenden Bimsstein ungesättigte KW-stoffe, die dann beim Zusammentreffen mit der jodhaltigen Absorptionsflüssigkeit J addieren und es so der Titration entziehen.

Bei der Zers. des Methyl- u. Äthyljodids wird Jod und zum geringeren Teil auch HJ gebildet. Das ausgeschiedene in konz. Kaliumjodidlsg. aufgefangene J wird mit $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ -n. Thiosulfatlsg. und zum etwa notwendigen Zurücktitrieren mit einer der Thiosulfatlsg. annähernd gleich normalen Jodlsg. titriert, dann die HJ durch Zusatz von Kaliumjodatlsg. als J bestimmt. Um den Einfluß der CO_2 im W. und anderer, in den Reagenzien enthaltener, jodabscheidender Stoffe zu eliminieren, wird mit einer Kaliumjodidlösung von gleichem Volumen unter Zusatz von KJO_3 etc. eine Blindprobe gemacht. — Die Fehler sind bei dieser Methode etwas größer als bei der gravimetrischen Best. nach ZEISEL und kommen meist zwischen +0,5 und -1% zu liegen. (Monatshefte f. Chemie 34. 901—12. 30/6. [13/3.]* Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

J. Lifschütz, *Quantitative Bestimmungen der Cholesterinstoffe nebeneinander*. Zweiter Teil: *Cholesterin*. Bei der Best. des Cholesterins nach WINDAUS (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 110; C. 1910. I. 1752) als Digitonincholesterid fällt auch etwa anwesendes Oxcholesterin als krystallinische Digitoninverb. mit aus. (Vgl. LIFSCHÜTZ, S. 599.) Um beide Substanzen nebeneinander zu bestimmen, hat Vf. ein *spektrometrisches Verf.* ausgearbeitet. Die Cholestolrk. des Cholesterins läßt sich unter geeigneten Bedingungen so gestalten, daß man es nach Belieben in der Hand hat, die Rk. schnell zu dem für die Spektrometrie geeignetsten dritten Stadium, u. zwar in der höchsten Reaktionsintensität, zu führen. Das hier auftretende scharfe Absorptionsband in charakteristischer Lage im Rot dient der spektrometrischen Best. Die Minimalabsorption in diesem Stadium ist bei einer Verd. von 1 : 10000 bis 1 : 12000 erreicht. — Es wird weiterhin exakt nachgewiesen, daß die Spektralintensität der so ausgeführten Rk. einer Cholesterinlsg. dem Gehalt an Cholesterin direkt proportional ist, so daß durch Vergleich mit einer Cholesteringrundlsg. aus der Größe der bis zur gleichen Spektralintensität zu wählenden Verdünnung die Konzentration der zu untersuchenden Cholesterinlösung berechnet werden kann. Dieselbe Regel gilt auch für die Cholestolrk. des Oxcholesterins. Demnach gestattet das Verf. die quantitative Best. von Cholesterin plus Oxcholesterin. Bestimmt man dann in einer anderen Portion das Oxcholesterin mittels der Essigschwefelsäure-Eisenrk. (vgl. Biochem. Ztschr. 48. 373; C. 1913. I. 1233), so ergibt die Differenz die Menge des Cholesterins. Die Anwendung des Verf. auf ein künstliches Gemisch von Cholesterin und Oxcholesterin ergab sehr genaue Werte. — Eine spektrometrische Best. der Gesamtcholesterinstoffe, also einschließlich der *Cholesterinester*, ist mit Hilfe der LIEBERMANN-BURCHARDSchen Rk. mit Chlf.-Acetanhydridschwefelsäure möglich, wie aus orientierenden Verss. hervorgeht. (Biochem. Ztschr. 54. 212—35. 9/8. [7/7.] Hamburg.) RIESSER.

L. und J. Gadais, *Über die Ausbeuten der verbesserten Goldenbergschen Methoden von 1898 und 1907*. Vf. beantworten die Frage, ob die GOLDENBERGSche Methode (zur Best. der Weinsäure) von 1907 höhere Werte liefere, als diejenige von 1898 dahin, daß diese beiden Methoden bisweilen dieselben Resultate geben, daß im allgemeinen aber die Methode von 1907 höhere Werte liefert, als diejenige von 1898. Als Grund für die Differenz der Resultate der beiden Verf. geben Vf. an: 1. die verschiedene Korrektur bei den beiden Verf., 2. die Löslichkeit gewisser

Carbonate, insbesondere des CaCO_3 , und möglicherweise auch die teilweise Dissoziation dieser während des Kochens der salzsauren Lsg. mit K_2CO_3 gebildeten Carbonate beim Auswaschen. Vf. empfehlen, sich auf die Methode von 1907 als die bessere zu einigen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 722—25. [20/7.])

DÜSTERBEHN.

Charles H. La Wall, *Der Nachweis von Rohrzucker in Honig*. Das amerikanische Gesetz gibt als Höchstgrenze für den Gehalt an Rohrzucker in Honig 8% an, mehr wird als Verfälschung angesprochen. Als beste Methode für seine Best. hat sich die Polarisation erwiesen, wogegen die Methode von C. A. BROWNE (Bull. of U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Chemistry, 110. 68) keine einwandfreien Resultate liefert. (Amer. Journ. Pharm. 85. 376—78. Aug. [Juni.*.]) GRIMME.

Ernst J. Lesser, *Über eine Fehlerquelle bei Blutzuckerbestimmungen im Frosch- und Schildkrötenblut*. Bei der Enteiweißung von Frosch- und Schildkrötenblut mit Hilfe von kolloidalem Eisenhydroxyd gehen Substanzen ins eiweißfreie Filtrat, die, bei der Zuckerbest. nach BERTRAND, eine gewisse Menge Kupferoxydul in Lsg. halten. Schiebt man eine Fällung mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ein, so werden die Substanzen entfernt. In derartig gereinigten Blutfiltraten konnte Vf. regelmäßig Zucker nachweisen, im Mittel 0,035%. Die früheren, negativen Befunde des Vfs. (Ztschr. f. Biologie 60. 396; C. 1913. I. 1525) sind also zu berichtigen. Die gefundenen Werte stimmen nahe mit denen von BANG (Biochem. Ztschr. 49. 40; C. 1913. I. 1546) mittels der Mikromethode bestimmten überein. (Biochem. Ztschr. 54. 252 bis 255. 9/8. [13/7.] Mannheim. Lab. d. städt. Krankenanstalten.) RIESSER.

Clemens Grimme, *Über Farbenreaktionen bei gehärteten Waltranen*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (vgl. S. 183) berichtet Vf. über Farbenreaktionen bei gehärteten Waltranen. Die Verss. wurden ausgeführt mit 6 garantiert echten Proben, die verschieden weit gehärtet waren. Sie waren alle von reinweißer Farbe und hatten angenehmen Geruch und Geschmack. Konsistenz bei einer Probe schmalzartig, bei den übrigen talgig. Die Farbrkk. wurden ausgeführt mit der 5%ig. Lsg. in Bzn. + Xylol; je 5 ccm mit dem betreffenden Reagens tüchtig durchschütteln und Färbung sofort und nach einiger Zeit notieren. Die erhaltenen Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt, desgleichen die chemischen Konstanten. Aus ihnen ergibt sich, daß mit dem Grade der Härtung D, F. und E. steigen, während $(n)_D$ und Jodzahl rapid sinken. Ebenso nehmen die Farbrkk. mit dem Grade der Härtung an Intensität ab. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 20. 155—56. Juli. Hamburg. Lab. für Warenkunde des Inst. für angew. Botanik.)

GRIMME.

A. Lechler, *Die titrimetrische Bestimmung der Chinaalkaloide mittels Pikrinsäure*. Vf. hat die Methode RICHTERS (Apoth.-Ztg. 27. 949; C. 1913. I. 194) einer Nachprüfung unterzogen und kommt entgegen AYE (vgl. Apoth.-Ztg. 28. 27; C. 1913. I. 661) zu dem Ergebnis, daß mit ihr sehr leicht gut mit Bestst. nach anderen Methoden übereinstimmende Resultate erhalten werden. (Pharmaz. Ztg. 58. 611. 2/8.)

GRIMME.

M. C. Lamb, *Die Analyse verschiedener ostindischer gegerbter Häute*. (The Analyst 38. 363—64. August. [4/6.*]. — C. 1913. II. 388.)

RÜHLE.

Joseph L. Mayer, *Eine genaue Schnellmethode zur quantitativen Untersuchung von Zinksalbe*. 1 g der gutgemischten Mittelprobe wird im gewogenen Porzellantiegel vorsichtig verkohlt und der Rückstand weißgebrannt. Zur schnelleren Zerstörung der letzten Spuren organischer Substanz empfiehlt sich ein Anfeuchten

des Rückstandes mit HNO_3 , Abdampfen und Glühen. Gewogenes $\text{ZnO} \times 100 =$
 $\%$ ZnO . (Amer. Journ. Pharm. 85. 378—79. August. [Juni*].) GRIMME.

P. Heermann, *Die Bestimmung geringer Mengen von Wolle in Baumwollwaren*. Das Verf. beruht auf der Löslichkeit der Baumwolle und der Schwer- oder Unlöslichkeit der Wolle in Schwefelsäure bestimmter Konzentration. 5—10 g des Materiales werden mit Ä. und darauf mit 96%ig. A. ausgekocht, ausgedrückt und sofort, je nach dem Volumen des Versuchsmateriales, in die 20—50—100fache Gewichtsmenge kalter H_2SO_4 von 80 Gew.-% eingetragen und häufig, namentlich in der ersten Stunde, geschüttelt. Nach längstens 3—4 Stdn. ist die Baumwolle gelöst. Das Gemisch wird in einen Überschub von kaltem W. gegossen, das Unl. auf einem feinen Cu-Siebe gesammelt und mit W., dem zuletzt etwas NH_3 zugesetzt wird, ausgewaschen. Die lufttrockene Wolle wird gewogen; die erhaltene Wolle kann auch bei 105—110° getrocknet und darauf gewogen werden; dann sind 17% für normale Feuchtigkeit zuzuzählen. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 31. 176—82. Abt. 3 [papier- u. textiltechn. Prüfungen].) RÜHLE.

Emil Votoček, *Einfaches Reagens für den Nachweis von Holzschliff in Papier*. Die im Tee enthaltenen Tannoide geben mit Furol und verd. HCl ähnliche wasserunl., grünschwarze Kondensationsprodd. wie Phloroglucin u. verhalten sich ebenso wie dieses gegen Ligninsubstanzen, indem sie in Ggw. genügend konz. HCl mit Holzpapier (gewöhnlichem Zeitungspapier) eine hübsche violette Färbung hervorrufen, während sie reines Hadern-, bezw. Cellulosepapier nicht färben. Man besitzt also in wss. Teextrakten ein einfaches Reagens für den Nachweis von Holzschliff in Papier. (Chem.-Ztg. 37. 897. 26/7. Organ. Lab. der K. K. Böhm. Techn. Hochschule Prag.) JUNG.

Technische Chemie.

B. Haack, *Gase im Grundwasser, ihre Bedeutung und Wirkung*. Die Gase im Grundwasser sowohl vom Werk Tegel als von dem am Müggelsee bestehen in der Hauptsache aus Stickstoff, daneben enthalten sie in geringen Mengen Kohlensäure u. Schwefelwasserstoff, welche schwerer aus dem W. entweichen als Stickstoff. Sauerstoff fehlt. Der Gehalt an N ergab sich auf dem Tegeler Werk zu durchschnittlich 19,52 cem im l, was einer Gesamtförderung von jährlich 400000 cbm entspricht. H_2S fand sich von $\frac{1}{100}$ — $\frac{9}{100}$ mg im l, CO_2 60 mg im l. Die die Röhre bedeckende weiße Schicht enthielt im Tegeler Werk als säurelösliche Bestandteile Eisen, Zink, Kalk, Magnesia, und entwickelte mit SS. H_2S u. CO_2 . Die gefundene Menge Zink war so groß, daß der vorhandene Schwefel bei weitem nicht zur Bindung des im Pulver enthaltenen Zinks ausreichte, so daß der Schwefelwasserstoff nicht allein an der Zerstörung schuld sein könnte, wenn er auch nach dem Gehalt der Pulver an Schwefelzink (11,5—41,6%) eine nicht unbedeutende Rolle dabei gespielt haben mußte. Eisenoxyd wurde wenig ermittelt. — Beim Werk am Müggelsee wurden $\frac{6}{100}$ — $\frac{14}{100}$ mg H_2S im l ermittelt, so daß für das Grundwasser für Berlin u. Umgegend $\frac{10}{100}$ l/mg schon einen großen Gehalt an Schwefelwasserstoff vorstellen; ZnS-Gehalt der Ansätze 21—52%. — Die Unterss. lehren, daß es sich empfiehlt, trotz der hohen Kosten die Brunnen aus Kupferrohr zu machen und mit Gaze aus Kupferdraht zu umgeben.

In der Diskussion des Vortrages betont E. PRINZ, daß, je weicher und kohlen-säurehaltiger das W. ist, desto größer seine Zerstörungskraft gegenüber den Bestandteilen des Grundwasserträgers ist. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 761—65. 2/8. Berlin.) BLOCH.

Besemfelder, *Darstellung von Salzsäure aus Chlor*. Das in dem Aufsatz von HERRMANN (S. 738) erwähnte Verf. von NAGEL zur Darst. von HCl aus bei der Elektrolyse erhaltenem Chlor veranlaßt den Vf., auf sein patentiertes Verf. (D.R.P. 123 862, C. 1901. II. 748*) hinzuweisen, das noch einen Schritt weiter geht als das NAGELsche Verf., und dieses schon eigentlich enthält. (Chem.-Ztg. 37. 959. 9/8. [27/7.] Charlottenburg.) JUNG.

Paul Braesco, *Das Brennen der Tone*. Beim Brennen der Tone findet neben dem Schwinden der Maße eine Ausdehnung infolge Temperaturerhöhung statt. Es wurde deshalb der Einfluß des Erhitzens auf verschiedene plastische Massen bis gegen 1000° hinauf untersucht, indem lufttrockene Zylinder von 1 cm Durchmesser und 10 cm Länge, die aus *Glaukonit*, *Kaolin*, *Ton von Fresnes*, *Cessoy*, *Nevers* und *Salernes*, aus *Gemischen von Glimmer und Cessoyton*, u. von *Quarz*, *Kalkstein* und *Cessoyton* geformt waren, im elektrischen Ofen erhitzt wurden, wobei ihre Längenveränderungen festgestellt wurden. Es zeigte sich, daß sich sämtliche Stoffe bis etwa 600° ausdehnten, um sich dann mehr oder minder stark zu verkürzen. Diese Umkehrungspunkte liegen beim Kaolin bei 590°, beim Cessoyton bei 610°, beim Fresneston bei 740°, beim Salerneston bei 840°, beim Neverston bei 790°, beim Vallauriston, beim Glimmer und bei einem Gemisch von Glimmer und Cessoyton bei 630°, bei dem Gemisch von Cessoyton, Quarz und Kalkstein bei 800°, u. beim Glaukonit bei 520°. Diese Temp. der beginnenden Kontraktion scheint in keiner Beziehung zur Dehydratationstemp. der Aluminiumsilicate zu stehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 123—25. [25/8.*]) MEYER.

B. Osann, *Der Einfluß der Feuchtigkeit des Gebläsewindes auf den Kupolofengang*. Die atmosphärische Luft enthält in völlig gesättigtem Zustand mit steigender Temp. eine steigende Menge Wasserdampf im cbm. Bei einer durchschnittlichen Sättigung von etwa 66% ergeben sich ungefähr 7 g Wasserdampf bei jahresdurchschnittlicher Temp. und 20 g an sehr h. Tagen (30°). An sehr h. Tagen muß man daher 15% des Kokes für die Zerlegung der Luftfeuchtigkeit aufwenden, während im Durchschnitt 5% für diesen Zweck genügen (bei trockener Winterkälte sogar 1—2%). Der bei der Rk. frei werdende Wasserstoffgehalt gesellt sich unverändert den Gichtgasen zu. (Stahl u. Eisen 33. 1279. 31/7. Eisenhüttenmänn. Inst. Bergakademie Clausthal.) BLOCH.

A. Beielstein, *Neueres aus der Elektroroheisenerzeugung Skandinaviens*. Bericht erstattet auf der 19. Versammlung deutscher Gießereifachleute. Die Frage der Roheisenerzeugung mittels des elektrischen Stromes ist nun auch für die Verwendung im Großbetrieb als gelöst zu betrachten, jedoch bei der Ofenbauart Elektrometall nur unter Verwendung von Holzkohle u. bei einem entsprechend niedrigen Preis für die elektrische Kraft. (Stahl u. Eisen 33. 1270—78. 31/7. [3/5.*] Charlottenburg-Düsseldorf.) BLOCH.

M. v. Schwarz, *Untersuchung über die Oxydierbarkeit von Ferrosilicium*. Kleine Splitter eines 50% Silicium enthaltenden Prod. wurden in der Lötrohrflamme nur oberflächlich verändert; auch auf der Kohle erhitzt, bleibt es im Innern unverändert; nur außen bilden sich blaugraue und grünlche Überzüge, welche wohl als Nitride oder Carbonitride, mit Kieselsäure gemischt anzusprechen sein dürfen. Bei 850 bis etwa 900° im Porzellantiegel an der Luft erhitzt, nimmt es anfänglich rascher, später langsamer Sauerstoff auf, wird dunkelschwarzbraun, dann schokoladebraun und frittet etwas zusammen. Hernach geht es allmählich in das rote Ferrioxyd über. In Sauerstoffatmosphäre im Widerstandsofen erhitzt, ist eine Gewichtszunahme eine viel raschere. — Die Resultate unter den verschiedenen Ver-

suchsbedingungen sind im Original in Kurvenform zusammengestellt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 82. 353—56. 29/7. [15/5.] Elektrotechn. Lab. Techn. Hochsch. München.)

BLOCH.

Witold Broniewski, *Über die Thermoelktrizität der Stähle*. Nachdem früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 699—702; C. 1913. I. 1859) das Verhalten der thermoelktrischen Kraft des Elektrolyteisens gegen Kupfer und Platin gegen die kritischen Punkte des Elektrolyteisens untersucht worden war, werden jetzt *Stähle mit verschiedenem C-Gehalte* in gleicher Weise einer Prüfung ihrer thermoelktrischen Kraft gegen Kupfer unterworfen. Bei einem sehr weichen Stahl von 0,07% C behält der erste kritische Punkt fast dieselbe Lage wie beim Elektrolyteisen, nämlich 730°, während der zweite, früher nicht beobachtete Punkt, von 950 auf 850° herabsinkt. Bei einem Stahle von 0,24% C ist der Rekaleszenzpunkt a_1 mit dem kritischen Punkte a_2 sehr nahe zusammengerückt, während a_3 etwas unterhalb 800° liegt. Bei den mit C-reicheren Stählen (0,44, 0,79 und 1,12% C) fallen a_2 und a_3 mit dem Rekaleszenzpunkte zusammen, und die Temperaturkurve der thermoelktrischen Kraft weist hier eine deutliche Diskontinuität auf. Zwischen 0 und 700° hat diese Kurve parabolische Form und wird für das Elektrolyteisen durch die Formel: $E = 13,7 - 0,0780 \cdot t + 0,000,066 \cdot t^2$, für Stahl mit 0,7% C durch $E = 18,1 - 0,0986 \cdot t + 0,000,090 \cdot t^2$, für Stahl mit 0,24% C durch $E = 16,6 - 0,0906 \cdot t + 0,000,081 \cdot t^2$ wiedergegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1933 bis 1935. [30/6.*])

MEYER.

K. Neukam, *Fortschritte auf dem Gebiet der Galvanotechnik im Jahre 1912*. Zusammenfassende Übersicht über die neuesten Verff. u. App. (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 441—44. 8/8. [16/7.]

JUNG.

E. Heyn und O. Bauer, *Untersuchung eines gebrochenen Propellerflügels*. Beschreibung der *metallographischen Unters.*, die zum Zwecke der Feststellung der Ursache des Bruches ausgeführt wurde. Das Material war Nickelstahlguß; Proben von 2 im Gefüge deutlich von einander verschiedenen Teilen ergaben einen Gehalt an Gesamtkohlenstoff von 0,26 und 0,90%; außerdem betrug im ersten Falle der Gehalt (%) an Si 0,42, Mn 0,47, P 0,03, S 0,01, Cu 0,04, Ni 2,78. Es ergab sich, daß durch Aufschweißen von anderem Materiale eine Flickarbeit vorgenommen worden war. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 31. 168—73. Abt. 4 [Metallographie].)

RÜHLE.

H. Oldekop, *Der Holzgeist als Branntweinvergällungsmittel*. Nach dem Gesetze zur Beseitigung des Branntweinkontingentes vom 14/6. 1912 soll der zur Vergällung von Branntwein benutzte Holzgeist vom 1/4. 1914 nicht mehr als 40% Methylalkohol enthalten. Zur *quantitativen Best. des Methylalkohols in Vergällungsholzgeist* erwies sich das Verf. von VERLEY und BÖLSING (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3354; C. 1901. II. 1223) bei Beobachtung einiger besonderer Maßnahmen als geeignet. Es beruht darauf, daß sich Alkohole mit organischen Säureanhydriden bei Ggw. von Pyridin unter Erwärmung in die betreffenden Ester umsetzen; die zugleich entstehende Essigsäure verbindet sich mit dem Pyridin zu einem neutralen Salze, so daß die Umkehrung dieser Rk. nicht möglich ist. Pyridin u. Essigsäureanhydrid reagieren in wasserfreiem Zustande nicht miteinander, wohl aber bei Ggw. von W. unter Erwärmung und B. von Pyridinacetat, das durch Alkalien in Alkaliacetat und Pyridin gespalten wird, also titrierbar ist. Es wird wie folgt verfahren: 50 ccm eines Gemisches aus 120 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid und 880 Tln. Pyridin werden in einem mit Rückflußkühler versehenen 250 ccm-Kolben mit einer genau abgewogenen Menge von etwa 1,250 g Holzgeist gemischt; der Kolben wird 30 Min. bis zum Halse in ein lebhaft sd. Wasserbad gestellt und ab-

gekühlt. Dann wird die Fl. mit 50 ccm W. vermischt, wieder abgekühlt u. nach Zusatz von wenig Phenolphthalein mit n. NaOH oder n. KOH titriert, bis die Flüssigkeitsmenge in ihrer Gesamtheit vorübergehend rötlich gefärbt erscheint. Um Verseifung des Esters zu vermeiden, muß schnell titriert werden; es ist deshalb die Hauptmenge der Lauge mit Pipette, der Rest mit Bürette zuzusetzen. 1 Mol. verbrauchter Essigsäure entspricht 1 Mol. Methylalkohol oder 1 ccm n. KOH = 0,032 g Methylalkohol. 1,250 g Holzgeist mit 40% Methylalkohol dürften daher theoretisch 15,63 ccm n. KOH verbrauchen. Da jedoch der Vergällungsholzgeist außer dem Methylalkohol noch Allylalkohol enthält, für den ein Höchstgehalt von 1,5% zugelassen ist, so erhöht sich der für den Verbrauch an ccm n. KOH angegebene Wert auf 16,0 ccm. Ein Mehrverbrauch von n. Alkalilauge für die Veresterung würde auf einen unzulässigen höheren Gehalt des Holzgeistes an Methylalkohol hinweisen. 1 mg angewandter Holzgeist mehr oder weniger entspricht einem Minder- oder Mehrverbrauche von je 0,0125 ccm n. Alkalilauge beim Titrieren. An einigen Beispielen wird die Brauchbarkeit des Verf. gezeigt. (Ztschr. f. Unt. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 129—34. 1/8. [8/5.] Berlin. Lab. d. Kaiserl. Techn. Prüfungsstelle.)

RÜHLE.

Gabriel Bertrand und Robert Sazerac, *Günstige Wirkung des Mangans auf die Essiggärung*. Studiert wurde der Einfluß des Mn auf die Essiggärung des *Mycoderma aceti* in Hefebouillon als Nährlg. Es ergab sich, daß die in der Umwandlung des A. in Essigsäure bestehende Wrkg. der Mikrobe durch den Zusatz einer gewissen Menge von $MnSO_4$ beträchtlich beschleunigt wird. Die Beschleunigung wächst zunächst mit der zugesetzten Mn-Menge, um nach Erreichung eines Maximums wieder abzunehmen. Unter den von den Vff. gewählten Versuchsbedingungen und mit der von ihnen verwendeten Mikrobenrasse lag das Maximum bei etwa $\frac{1}{10.000} MnSO_4 = \frac{1}{40.000} Mn$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 149—51. [15/7.*].)

DÜSTERBEHN.

J. Marcusson und A. v. Skopnik, *Die salbenartigen und festen Destillate des Wollfetts*. Salbenartiges Wollfettdestillat wird erhalten, indem man die bei der Dest. des Wollfetts mit Wasserdampf zwischen 300 und 310° übergehenden Anteile krystallisieren u. das fl. Olein ablaufen läßt; Wollfettstearin wird aus dem oberhalb 310° übergehenden Prod. erhalten, indem man dieses langsam erstarren läßt u. bei etwa 200 Atmosphären Druck abpreßt; es ist eine dunkelgelbe M. Im übrigen vgl. Vff., Ztschr. f. angew. Ch. 25. 2577; C. 1913. I. 472, und MARCUSSON, Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 469; C. 1910. II. 1953. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 31. 165—68. Abt. 6. [Ölprüfung.])

RÜHLE.

Frédéric Reverdin, *Farbstoffe*. (Vgl. Moniteur scient. [5] 3. I. 153; C. 1913. I. 1371.) Übersicht über die neuesten Farbstoffmarken mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendung in der Färberei. (Moniteur scient. [5] 3. II. 499 bis 508. August.)

BLOCH.

A. Cobenzl, *Zur Photochemie der photographischen Papiere und der zu ihrer Herstellung benötigten Materialien*. Besprechung der Anforderungen, die an die zur Herst. photographischer Papiere verwendeten Materialien gestellt werden müssen, und der Vorsichtsmaßregeln, die bei der Fabrikation beachtet werden müssen. (Chem.-Ztg. 37. 837—38. 12/7. 886—88. 24/7. 957—58. 9/8. und 990—91. 19/8. Nußloch b. Heidelberg.)

JUNG.

W. Herzberg, *Aschengehalt der Normalpapiere*. (Vgl. S. 184.) Die Befürchtung, daß die seit 1904 bestehende Freigabe des Zusatzes mineralischer Füllstoffe un-

günstig auf die Güte der Normalpapiere einwirken werde, hat sich als unbegründet erwiesen. Die Verhältnisse sind seit dem Fortfalle der Grenzen für den Aschengehalt nicht nennenswert anders geworden als sie vorher waren, zu welcher Zeit der zugelassene Spielraum für den Aschengehalt, der bis zu 15%, je nach der Art des Papiers, betragen durfte, seitens der Industrie nicht voll ausgenutzt wurde. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 31. 182—94. Abt. 3 [papier-u. textiltechn. Prüfungen].) RÜHLE.

Leopold Singer, *Über Paraffinfabrikation*. Bemerkungen und Berichtungen zu einem Artikel ähnlichen Inhalts von WILD (vgl. *Pharmaceutical Journ.* 8. 668; C. 1913. I. 1244). (Petroleum 8. 1428—31. 6/8. Wien.) BLOCH.

M. A. Rakusin, *Fortschritte der Naphthologie in Rußland*. Bericht über das Jahr 1912. (Petroleum 8. 1421—27. 6/8.) BLOCH.

Knoevenagel, *Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus Gasen*. Laboratoriumsverss. zeigen, daß Alkalicellulose zur Entfernung geringer Mengen Schwefelkohlenstoff aus Leuchtgasen bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten bei Zimmertemp. sehr gut brauchbar ist, wenn nur von Kohlensäure befreites Gas durch die M. hindurchgeschickt wird. Sind die Gase kohlenensäurehaltig, so verliert die Alkalicellulose um so mehr an Wirksamkeit, je mehr Alkali durch die Kohlensäure in Alkalicarbonat übergeführt wird. Während des lange dauernden Vorganges der Aufnahme des Schwefelkohlenstoffs verwandelt sich die zuerst entstandene l. Viscose in unl. Polycellulosexanthogenate und schließlich in Hydratcellulose und Natriumsulfocarbonate, während noch unangegriffene Teile Alkalicellulose dicht daneben lagern. Dieses Verhalten verursacht in erster Linie die gutartigen Eigenschaften der Alkalicellulose, daß der ursprünglich lockere Zustand der Reinigungsmasse erhalten bleibt. — Die notwendige Entfernung der Kohlensäure wurde bis jetzt mit Pottaschensg. nur bis zum Gehalt einiger Zehntelprozente CO_2 im Gase erreicht. Daher ist eine Nachreinigung, z. B. mit Kalk, unentbehrlich. (*Journ. f. Gasbeleuchtung* 56. 757—60. 2/8. Heidelberg. Vortrag vor dem Deutschen Verein von Gas- u. Wasserfachmännern in Straßburg.) BLOCH.

Fr. Kuckuk, *Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus Gasen und Mitteilungen über das Athionverfahren*. Bericht über die Ergebnisse der Übertragung des von KNOEVENAGEL (vgl. vorstehendes Ref.) angegebenen Verf. der Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus dem Gase (*Athionverf.*) in der Praxis. Die Athionmasse wird hergestellt durch Behandeln von Sulfitzellstoff mit Natronlauge. Die gekollerte, feinkrümlige, lockere M. wird in gewöhnlichen Reinigerkästen in der gleichen Weise wie Raseneisenerz auf Horden aufgeschichtet. Von den 74 g CS_2 in 100 cbm eines Versuchsgases sind regelmäßig 75% durch Athionmasse ausgeschieden worden. Mit dem Kaliumcarbonat wurden 87% der noch im Gase vorhandenen Kohlensäure entfernt; die letzten Spuren werden in einem Kalkreiniger ausgeschieden. (*Journ. f. Gasbeleuchtung* 56. 788—91. 9/8. Gaswerk Heidelberg. Vortrag vor dem Deutschen Verein von Gas- u. Wasserfachmännern in Straßburg.) BLOCH.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 263455 vom 27/1. 1911. [9/8. 1913].

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Lehnitz b. Berlin, Nordbahn, Verfahren zur Herstellung von Antimon und Glykolsäure enthaltenden Verbindungen.

Aus wss. Lsgg. solcher Verbb., die durch Einw. von *Glykolsäure* und ihren Salzen auf *Antimon* und seine Verbb. gewonnen sind, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Zwecke ihrer Darst. in fester Form die Lsgg. zur Trockne dampft oder zur Krystallisation bringt. Aus Lsgg., die man sich durch Absättigen von saurem Glykolat mit Antimonoxyd oder Antimon herstellt, erhält man feste, nicht hygroskopische, fast weiße Verbb., wenn man die Lsgg. in einer in der Technik üblichen Weise zur Trockne dampft oder zur Krystallisation bringt. Der Antimongehalt beträgt etwa 30%. Beim Eindampfen erleiden diese Verbb. keinerlei Einbuße an ihren Eigenschaften und lassen sich wieder ungefährdet in wss. Lsg. überführen. — Durch Erhöhung des Gehaltes an saurem Natriunglykolat gewinnt man durch Eindampfen ein 18% Antimon enthaltendes Prod., das sich auch beim Erwärmen in sehr verd. Lsg. nicht zersetzt.

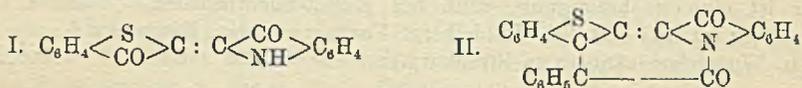
Kl. 21c. Nr. 263603 vom 29/6. 1910. [27/8. 1913].

Gesellschaft für elektrotechnische Industrie m. b. H., Berlin, *Verfahren, Draht aus Aluminium oder verwandten Metallen mit einer Isolationsschicht von hoher mechanischer, thermischer und elektrischer Widerstandsfähigkeit zu versehen.* Der Draht wird als Elektrode durch ein elektrolytisches Bad hindurchgezogen, dessen Spannung die der Badflüssigkeit entsprechende maximale Polarisationsspannung erheblich übertrifft, derart, daß infolge der hohen Stromdichte an der Drahtoberfläche elektrothermische Wrkgg. auftreten, welche die elektrochemischen Wrkgg. unterstützen.

Kl. 22a. Nr. 263470 vom 10/9. 1912. [9/8. 1913].

(Zus.-Pat. zu Nr. 259145; früheres Zus.-Pat. 260243; C. 1913. II. 108.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Herstellung roter Kondensationsprodukte der Indigoreihe.* Es wurde gefunden, daß man ebenfalls zu roten Kondensationsprodd. gelangt, wenn man den 2-Thionaphthen-2-indolindigo (I), bezw. dessen Derivate mit arylierten Fettsäurehalogeniden behandelt.



Die Prodd. zeigen gegenüber den von Indigo und dessen Substitutionsprodd. sich ableitenden Verbb. nach Patent 260243 eine erheblich gelbstichigere Nuance. Ferner besitzt das Kondensationsprod. (II.) aus 2-Thionaphthen-2-indolindigo und *Phenyl-essigsäurechlorid* die Eigenschaften eines Küpenfarbstoffs, während die von Indigo oder dessen Derivaten sich ableitenden Kondensationsprodd. nicht befähigt sind, Küpen zu bilden. Das Kondensationsprod. II., $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$, bildet rote Kryställchen (aus Nitrobenzol), l. in Bzl. mit rotoranger Farbe und orange-gelber Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure mit tief orangebrauner Farbe. Beim Verdünnen der schwefelsauren Lsg. mit W. fällt das unveränderte Prod. in Form lebhaft rotorange gefärbter Flocken aus. In rauchender Schwefelsäure (24%ig) löst sich das Kondensationsprod. mit violetter Farbe, wobei Sulferung eintritt; beim Ausgießen der Lsg. in W. entsteht eine orangerote Lsg., aus welcher Wolle in reinen orangeroten Tönen angefärbt wird. Die entstandene Sulfosäure kann durch Aussalzen isoliert werden und bildet getrocknet ein orangefarbiges Pulver. — Das Tribromderivat von 2-Thionaphthen-2-indolindigo liefert mit Phenyl-essigsäurechlorid ein Kondensationsprod., in Bzl. oder Xylol mit weinroter Farbe und gelber Fluoreszenz, in Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe l. Beim Verdünnen der schwefelsauren Lsg. mit W. fällt die unveränderte Verb. in Form bordeauxroter Flocken aus.