

# Chemisches Zentralblatt.

1914 Band I.

Nr. 8.

25. Februar.

## Apparate.

**Probodha Chundra Chattopadhyay**, *Eine neue Form eines Extraktionsapparats und Rückflußkühlers*. Bei dem Extraktionsapp. fällt die kondensierte Fl. aus dem Kühler in eine gläserne Hülse, in der sich die zu extrahierende Substanz befindet, und fließt aus in gewisser Höhe der Hülse angebrachten Löchern in ein umgebendes Gefäß, das unten mit dem Kochgefäß und oben mit dem Kühler verbunden ist. Die Hülse besitzt an ihrem unteren Ende noch ein kleines Loch, um ein bequemes Entleeren zu ermöglichen. Die Dämpfe des Extraktionsmittels steigen zwischen der Hülse und dem diese umschließenden Gefäß auf. Das Kühlrohr des Rückflußkühlers ist zu vier Kugeln ausgeblasen; zwischen der zweiten und dritten und zwischen der dritten und vierten Kugel, von unten gerechnet, ist das verbindende Glasrohr spiralig gebogen, und somit eine bessere Kühlwrkg. gewährleistet. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 1145—46. 31/12. [25/11.\*] 1913.) RÜHLE.

**Arnold Hahn**, *Thermometer mit Vakuummantel*. Um den durch Erwärmung des Quecksilberfadens bei Thermometern bedingten Fehler zu vermeiden, ist die Capillare oberhalb der Kugel mit einem Vakuummantel in der Art eines DEWARschen Gefäßes umgeben. Die Herstellung des Thermometers hat die Firma FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig übernommen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 24. 13/1. 1914. [26/11. 1913].) JUNG.

**R. P. Anderson**, *Eine Modifikation der Hempelschen Gaspipetten*. Die Capillare an der HEMPELSchen Pipette ist möglichst verkürzt worden und mit einer Erweiterung von ungefähr 3 mm Durchmesser versehen, um die Absorptionsfl. vollständig zurückzuhalten. An der Pipette für rauchende  $H_2SO_4$  ist zum Verschluss während des Nichtgebrauchs eine Glashaube aufgeschliffen. Die Pipetten werden von der Firma GREINER und FRIEDRICHS G. m. b. H., Stützerbach i. Thür. angefertigt. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 23. 13/1. 1914. [26/11. 1913].) Cornell University, Ithaca N. Y.) JUNG.

**Fritz Friedrichs**, *Die Modifikation des Lothar Meyerschen Apparates zur Reinigung von Quecksilber*. Das Rohr des LOTHAR MEYERSchen App. zur Quecksilberreinigung ist mit kleinen Einbuchtungen versehen, wodurch durch wiederholtes Aufprallen eine feine Verteilung des Quecksilbers erzielt wird. Zum Zurückhalten der größeren Verunreinigungen befindet sich oben ein mit Musselin lose überspannter Trichter, dessen unteres Ende schräg zu einer Spitze ausgezogen ist. Der App. wird von der Firma GREINER u. FRIEDRICHS G. m. b. H., Stützerbach i. Thür., vertrieben. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 24. 13/1. 1914. [4/12. 1913].) JUNG.

**Bertram Lambert**, *Apparat zur Reinigung von Quecksilber durch Destillation im Vakuum*. Bei Benutzung des App. (Fig. 11) wird Quecksilber in *M* gegossen bis *M* und *L* ungefähr  $\frac{2}{3}$  voll sind. *Z* dient zum Ausgleich des Luftdruckes;

die Spitze von *Z* wird nach der Füllung mit Hg zugesiegelt. Durch Heben von *M* läßt man das Hg in die Kugel *A* steigen, es fließt in das Gefäß *C*, wobei *H* mit einem Gummistopfen verschlossen sein muß. Man hebt *M*, bis das Quecksilber in die ausgezogene Spitze von *F* gestiegen ist, versiegelt die Spitze und senkt *M* derart, daß sich die Quecksilberoberfläche in *A* etwa 5 mm unterhalb des Randes von *C* befindet. Die Spitze von *Z* wird dann abgeschnitten und *H* geöffnet. Das Quecksilber fließt nun aus *C* heraus und verdrängt die Luft in der Capillare *G*. Der Niveauunterschied zwischen dem Quecksilber in *G* und *H* ist der Barometerdruck. Durch den Kondensator *B* läßt man nun kaltes Wasser fließen und erhitzt die Kugel durch den Ringbrenner *R*. Das verdampfte Hg wird durch die Röhre *B* kondensiert und tropft in die Capillare *G*, verdrängt das in dieser befindliche Quecksilber und kann aufgefangen werden. Die in die Capillare fallenden Tropfen wirken nach dem Prinzip einer SPRENGELschen Pumpe und erhalten in der Kugel



Fig. 11.



Fig. 13.

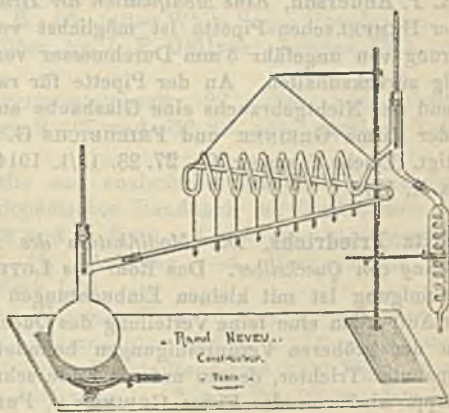


Fig. 12.

ein hohes Vakuum aufrecht. Der App. wird von der Firma Messrs. A. GALLENKAMP & Co. Ltd. Sun Street, Finsbury Square E. C., geliefert. (Chem. News 108. 224—25. 7/11. 1913. Chem. Departm. University Museum, Oxford.) JUNG.

E. Hildt, *E. Chenardsche Röhre für mehrfache Fraktionierungen durch adiabatische Kondensation*. Der nebenst. abgebildete App. (Fig. 12) beruht auf dem CHENARDSchen Prinzip der Ausnutzung der Arbeit der Dämpfe gegen den äußeren Druck, um in sehr langen, engen Leitungen außerordentlich rasche Fraktionierungen leicht und sicher zu erreichen. So gelingt es z. B. leicht, einen 12%igen A. mit Hilfe dieses App. so zu trennen, daß die ersten 10% des Destillats aus 91%ig. A. bestehen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 37—41. 5/1.) DÜSTERBEHN.

Probodha C. Chattopadhyay, *Das Tailameter: ein einfacher Apparat zur schnellen Bestimmung flüchtiger Öle in aromatischen Pflanzen, Drogen und Gewürzen*. Das Tailameter (Fig. 13; taila = Öl, Sanskrit) gestattet die Best. flüchtiger Öle in Wasserdampfdestillaten ohne Anwendung flüchtiger Lösungsmittel. Nach Beendigung der Dest. wird der Hahn geschlossen und das Öl durch Auffüllen mit vorher abgeflossenem Destillat in den graduierten Hals gebracht; gegebenenfalls ist die Löslichkeit des Öles in W. zu berücksichtigen. Zu beziehen von A. GALLENKAMP & Co., London, u. KUEHNLENZ, Frauenwald, Thüringen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 968. 31/10. 1913.) HÖHN.

Albert Hutin, *Neuer praktischer Apparat zur Bestimmung des Stickstoffs im Boden nach der Kjeldahlschen Methode*. Der App. besteht aus einem Wasserkessel, einer zum Überhitzen des Wasserdampfes dienenden Kupferrohrspirale von 8 mm äußerem Durchmesser und einem mit einem vierfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossenen Kolben. Durch das eine Loch des Stopfens geht das stark verzinnete Ende des Kupferrohres hindurch, durch das zweite eine ebenfalls bis auf den Boden reichende, zur Luftpumpe führende Röhre, durch das dritte eine unter dem Stopfen endigende, zur Ableitung des  $\text{NH}_3$  in den AUBINSchen App. dienende Röhre, durch das vierte endlich ein Tropftrichter, durch welchen sowohl die zu analysierende Fl., als auch die Natronlauge in den Kolben eingeführt wird. Die mit der Luftpumpe in Verb. stehende Röhre dient zur Entleerung des Kolbens nach beendigter Analyse. — Dieser App., welcher im Original abgebildet ist, ermöglicht, in ununterbrochener Folge innerhalb 8 Stdn. 12—14 Analysen auszuführen. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 426—30. 15/11. 1913.) DÜSTERBEHN.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Th. De Donder, *Über die Fundamentalformel der kinetischen Theorie*. Die Abhandlung ist rein mathematischen Inhaltes und muß im Original nachgesehen werden. (Bull. Acad. roy Belgique, Classe des sciences 1913. 946—52. 8/11. [6/11.] 1913.) MEYER.

Hawksworth Collins, *Die Konstitution und Struktur der Elemente*. (Vgl. S. 211.) Die Zahl 23 (At.-Gew. des Natriums) scheint eine große Rolle als Teil der At.-Geww. vieler anderer Elemente zu spielen:

Element	At.-Gew.	Nächste ganze Zahl	Zahl der Teile des At.-Gew.	Maxim. Valenz
Na . .	23,00	23	1	1
Mg . .	24,32	24 = 23 + 1	2	2
Al . .	27,1	27 = 23 + 1 + 3	3	3
Si . .	28,3	28 = 23 + 1 + 3 + 1	4	4
P . .	31,04	31 = 23 + 1 + 3 + 1 + 3	5	5
S . .	32,07	32 = 23 + 1 + 3 + 1 + 3 + 1	6	6
Cl . .	35,46	35 = 23 + 1 + 3 + 1 + 3 + 1 + 3	7	7

Die Differenz der At.-Geww. zweier chemisch verwandter oder mineralogisch zusammengehöriger Elemente (z. B. Cd-Zn, Cs-K, Rb-K, Se-S etc.) ist häufig ein Multiplum von 23. Auf Grund dieser Tatsachen leitet der Vf. „Formeln“ für die Konstitution der Elemente ab (z. B. Cd = Na<sub>2</sub>Zn, Cs = Na<sub>2</sub>K, Rb = Na<sub>2</sub>K, Se = Na<sub>2</sub>S etc.). Neben dem At.-Gew. des Na scheint auch das des Zirkons (90) in vielen Fällen ein konstituierender Bestandteil der At.-Geww. der Elemente zu sein (z. B. Sa = ZrSi, Ir = ZrRh, Pt = ZrPd, Ra = ZrBa, Xe = ZrAr etc.) (Chem. News 109. 26–28. 16/1.)

BUGGE.

Alfred Werner, *Über die Konstitution und Konfiguration von Verbindungen höherer Ordnung*. Nobelvortrag vor der Schwedischen Akademie der Wissenschaften, in welchem ein Bild vom Fortschritt der Kenntnisse des Baues der Moleküle besonders hinsichtlich der Konstitution und Konfiguration der Molekülverb. entwickelt wird. (Die Naturwissenschaften 2. 1–6. 2/1. 1914 [11/12.\* 1913.] Zürich-Stockholm.)

BLOCH.

Werner Mecklenburg, *Über Gleichgewichte zwischen isomeren Stoffen*. Kurze Schilderung des heutigen Standes der Kenntnisse über die Geschwindigkeit der gegenseitigen Umwandlung isomerer Stoffe. (Die Naturwissenschaften 2. 56–61. 16/1. Clausthal i. H.)

BLOCH.

Fritz Friedrichs, *Über kritische Erscheinungen in binären Systemen*. Es wurde eine Systematik binärer Systeme unter Berücksichtigung der kritischen Erscheinungen aufgestellt. 2 Hauptgruppen werden unterschieden, je nachdem die Komponenten in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen mischbar sind oder nicht. A. Für den Fall der unbegrenzten Mischbarkeit lassen sich 2 Untergruppen unterscheiden, 1. Die Löslichkeitskurve liegt in ihrem ganzen Verlaufe unterhalb der kritischen Kurve, 2. Die Löslichkeit des Systemes ist so gering, daß die Löslichkeitskurve mit der kritischen Kurve zum Schnitt kommt. B. Die beiden Komponenten zeigen in fl. Zustand beschränkte Mischbarkeit, außer der Löslichkeits- und der kritischen Kurve tritt auch noch eine Entmischungskurve auf. Da ist dann zu unterscheiden: 1. Das von der heterogenen Flüssigkeitskurve eingeschlossene Entmischungsgebiet liegt vollständig im Gebiet der verdünnten Lsg., wird also weder von der Löslichkeitskurve, noch von der kritischen Kurve geschnitten, und beide Mischungspunkte bleiben stabil.

2. Das Entmischungsgebiet wird von der Kurve geschnitten, so daß der maximale Mischungspunkt stabil bleibt. Hier ist dann zu unterscheiden der symmetrische Schnitt wie bei dem System p-Toluidin-Wasser und der asymmetrische Schnitt, für den ein Beispiel nicht bekannt ist. 3. Das Entmischungsgebiet wird nur von der kritischen Kurve geschnitten, und der minimale Mischungspunkt bleibt stabil. 4. Das Entmischungsgebiet wird sowohl von der Löslichkeitskurve als von der kritischen Kurve geschnitten. Da ist dann wieder zu unterscheiden: a) Die Schnittlinien liegen auf beiden Seiten der Tempp. maximaler Entmischung, b) sie liegen oberhalb, c) unterhalb der Entmischungsmaxima, d) der Schnitt ist asymmetrisch, und der minimale Mischungspunkt bleibt stabil. 5. Die Löslichkeitskurve kommt mit der kritischen Kurve zum Schnitt, und das ganze Entmischungsgebiet wird metastabil. Die Diagramme sind dann in ihren TX-Projektionen vom Falle A 2. nicht zu unterscheiden.

Im folgenden ist eine Reihe von Lsgg. anorganischer Salze im Ammoniak und Schwefeldioxyd untersucht und in die Statistik eingereiht worden: A 1. Jod-, Wasser-, Natriumbromid-, Natriumazid-, Kaliumjodid-, Kaliumthiocyanat-, Ammoniumbromid-, Ammoniumjodid-, Silbercyanid-Ammoniak; Jod-, Schwefel-Schwefeldioxyd. B 2. Äther-Ammoniak; Wasser-, Schwefelsäure-Schwefeldioxyd. B 3. Schwefel-, Ammonium-

chlorid-, Ammoniumazid-, Hydroxylaminhydrochlorid-, Hydrazinhydrochlorid-, Bariumnitrat-, Strontiumnitrat-, Bleinitrat-, Stannochlorid-, Silberbromid-, Silberazid-, Silbernitrat-Ammoniak; Ammoniumjodid-, Ammoniumthiocyanat-, Kaliumjodid-Schwefeldioxyd. B 4. Ammoniumcarbonat-, Silberchlorid-Ammoniak; Ammoniumazid-Schwefeldioxyd. B 4. d) Cuprinitrat-Ammoniak; Ammoniumbromid-, Kaliumjodid-Schwefeldioxyd.

Schließlich wurde auch das Verhalten von in Ammoniak unl. Ammonaten bei der kritischen Temp. des Ammoniaks studiert, ohne daß aber eine Veränderung derselben wahrgenommen werden konnte. (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1866 bis 1883. Dezember. [20/9.] 1913; Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 373—400. 19/12. 1913. Ithaca, N. Y. CORNELL Univ.) LEIMBACH.

Harry C. Jones, *Beweisführung für die Richtigkeit der Solvattheorie der Lösung.* Eine sehr ausführliche Zusammenfassung der Ergebnisse aller hierher gehörenden Arbeiten des Vf. und seiner Mitarbeiter seit 1900. (Vgl.: Physikal. Ztschr. 14. 278; C. 1913. I. 1655 u. frühere Arbeiten.) (Journ. Franklin Inst. 176. 479—564. November 1913. 677—710. Dezember [Sept.] 1913. Baltimore. JOHNS HOPKINS Univ.) LEIMBACH.

John Holmes, *Beiträge zur Theorie der Lösungen. Die Mischbarkeit von Flüssigkeiten.* Aus rein mechanischen Gründen müssen zwei Fl. mit Molekularsphären gleicher Radien, wenn eine chemische Veränderung ausgeschlossen ist, in jedem Verhältnis mischbar sein. Eine Änderung des Verhältnisses der Längen der Radien bedingt zugleich eine Änderung der Dimensionen der Zwischenräume. Die dichteste Lagerung in einem äquimolekularen Gemisch tritt ein, wenn das Verhältnis der Radien 1,618 : 1 beträgt. An diesem Punkte muß die Grenze zwischen vollkommener u. partieller Mischbarkeit liegen. Nimmt das Verhältnis den Wert 2,414 an, so müßten die Fl. vollkommen unmischbar sein. Zur Best. der relativen Radien ist die Kenntnis der wahren Mol.-Geww. erforderlich, die sich aus der Lage der größten Volumänderung ergeben, die beim Mischen zweier Fl. eintritt (Journ. Chem. Soc. London 95. 1919; C. 1910. I. 319). Bei den Verss. wurde eine zu untersuchende Fl. mit einer solchen gemischt, deren Mol.-Gew. im fl. Zustande schon mit  $(H_2O)_4$  als Einheit verglichen war. Bei 15—25° wurden folgende Resultate erhalten: Glycerin,  $C_3H_8O_3$ ,  $D_{15}^{25}$  1,26396, Ameisensäure,  $(CH_2O)_4$ , Methylalkohol,  $(CH_4O)_4$ , Weinsäureäthylester,  $C_8H_{14}O_6$ ,  $D_{15}^{25}$  1,20990, Essigsäure,  $(C_2H_4O_2)_4$ , Äthylalkohol,  $(C_2H_6O)_4$ , Propionsäure,  $(C_3H_6O_2)_4$ , Aceton,  $(C_3H_6O)_4$ ,  $D_{25}^{25}$  0,78763, n. Propylalkohol,  $(C_3H_8O)_4$ , Pyridin,  $(C_5H_8N)_4$ , Nicotin,  $(C_{10}H_{14}N_2)_4$ , Phenol,  $(C_6H_6O)_4$ , n. Anilin,  $(C_6H_7N)_4$ , n. Butylalkohol,  $(C_4H_{10}O)_4$ , n. Buttersäure,  $(C_4H_8O_2)_4$ , Isobutylalkohol,  $(C_4H_{10}O)_4$ , Isobuttersäure,  $(C_4H_8O_2)_4$ , Essigsäureäthylester,  $(C_4H_8O_2)_4$ , Äthyläther,  $(C_4H_{10}O)_4$ , n. Amylalkohol,  $(C_5H_{12}O)_4$ ,  $D_{25}^{25}$  0,80915, Methyljodid,  $(CH_3J)_8$ , Chloroform,  $(CHCl_3)_8$ ,  $D_{25}^{25}$  1,48434, Äthyljodid,  $(C_2H_5J)_8$ , Benzol,  $(C_6H_6)_8$ , Kohlenstoffdisulfid,  $(CS_2)_{16}$ , n. Hexan,  $(C_6H_{14})_8$ , n. Heptan,  $(C_7H_{16})_8$ . Berechnet man aus diesen Mol.-Geww. die Mol.-Volumina und hieraus die relativen Radien, so findet man keine Ausnahme von der aufgestellten Theorie. (Journ. Chem. Soc. London 103. 2147—66. Dez. 1913. London. The Government Lab.) FRANZ.

J. Lebrun, *Untersuchungen über die Asymmetrie bei der Auflösungsgeschwindigkeit der Krystalle auf ihren verschiedenen Flächen.* Nach einer eingehenden Übersicht über die bisherigen Veröffentlichungen auf diesem Gebiete werden die Theorien der Geschwindigkeit in heterogenen Systemen von NOYES-WHITNEY, von NERNST-BRUNNER, von BERTHOUD u. a. dargelegt. Es wird dann die Entstehung der Korrosions- und Konvektionsfiguren bei der Einwirkung von Lösungsmitteln auf Krystallflächen besprochen. Um die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit

von der Krystallfläche kennen zu lernen, wurden Krystalle so in Paraffin eingebettet, daß nur die zu untersuchende Fläche von bestimmter Größe freibleib. Dann wurden diese Krystalle in Wasser von bestimmter Temp. getaucht, bestimmte Zeiten daringelassen und nach dem Abtrocknen gewogen. Aus dem Gewichtsverlust ergibt sich dann die Auflösungs geschwindigkeit des Salzes an dieser Krystallfläche. Beim *Natriumnitrat* stehen diese Auflösungs geschwindigkeiten bei 25° für die Krystallflächen (10 $\bar{1}$ 1), (0001) und ( $\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0) im Verhältnis 11,8:10,8:10,7. Berechnet man mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten für NaNO<sub>3</sub>  $D = 1,08$  qcm-Tag die Dicke der an den verschiedenen Flächen *adhärierenden Schicht*, so erhält man für das Rhomboeder (10 $\bar{1}$ 1) den ungewöhnlich hohen Wert  $\delta = 126 \mu$ , für die Basis (0001) die Zahl  $\delta = 134 \mu$ . Beim *Magnesiumsulfathexahydrat* ergaben sich die Auflösungs geschwindigkeiten für die verschiedenen Flächen als fast gleich. Erheblich größere Unterschiede wurden dann bei der Auflösung von *Quarz* durch Flußsäure beobachtet. Bei einer HF-Lsg. bestimmten Gehaltes standen die an den Flächen (0001), (1120), (10 $\bar{1}$ 0) und (10 $\bar{1}$ 1) beobachteten aufgelösten Quarzmengen im Verhältnis 7,2:1,15:1,17:0,97, bei einer HF-Lsg. von anderer Konzentration im Verhältnis 18,76:4,37:4,41:3,7. Im letzteren Falle wurde unter gleichen Umständen von geschmolzenem Quarz 70,0 Tle. aufgelöst. Zur Erklärung dieser Unterschiede wird eine Theorie von BERTHOUD herangezogen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913, 953—79. 8/11. 1913.) MEYER.

J. E. Lilienfeld, *Die Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum*. (Vgl. Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 63. 534. C. 1912. I. 1080.) Nach früheren Verss. gilt im extremen Vakuum für die Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung eine sehr einfache Gleichung. Die vorliegende Unters. beschäftigt sich mit der Erweiterung der Gültigkeitsgrenzen dieses Gesetzes, und zwar im wesentlichen durch weitere Verbesserung des Vakuums. Diese wurde dadurch erreicht, daß die zur Absorption der letzten Luftreste dienende Holzkohle durch fl. H<sub>2</sub> gekühlt wurde. Außerdem wurde die Temp. der benutzten Wehneltkathoden weitgehend variiert und diese selbst durch einen glühenden Tantaldraht ersetzt. Die Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, daß die weitere Verbesserung des Vakuums, sowie die übrigen Abänderungen die „Charakteristik“ der Entladung nicht wesentlich beeinflussen. (Ann. der Physik [4] 43. 24—46. 31/12. [22/10.] 1913. Leipzig, Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

Edouard Riecke, *Über Pyroelektrizität und Piezoelektrizität*. Vf. gibt eine mathematische Analyse der am *Turmalin* beobachteten *pyro- u. piezoelektrischen* Erscheinungen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 36. 101—12. 15/8.; 216—38. 15/9. 305—25. 15/10.; 405—30. 15/11. 1913.) BUGGE.

J. E. Verschaffelt, *Über den elektrostatischen Druck*. Theoretische Unterss. über den Druck, mit dem die Oberfläche eines elektrisch geladenen Konduktors sich zu verändern sucht. Die allgemeinen Gleichungen des elektrischen Feldes genügen nicht zur Berechnung dieses elektrostatischen Druckes. Sie lassen nur die Berechnung eines Oberflächendruckes zu, der mit dem elektrostatischen Drucke nicht identisch ist. Der Begriff des elektrostatischen Druckes dürfte daher überflüssig sein. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913. 938—45. 8/11. 1913.) MEYER.

E. B. Rosa und G. W. Vinal, *Das Silbervoltmeter. I. Erste Reihe quantitativer Versuche*. Es werden die früheren Unterss. über die verschiedenen Ausführungsformen des Silbervoltmeters und über ihre abweichenden Ergebnisse aus-

fürlich besprochen. Dann werden das RAYLEIGHsche Fließpapier-, das RICHARDSsche Tonzellen-, das POGGENDORFFsche Voltmeter, bei dem unter der Anode eine Glasscheibe angebracht ist, und das Hebertmeter in sehr sorgfältiger Weise miteinander verglichen. Aus dieser ersten Versuchsreihe ergibt sich, daß beim *Fließpapiervoltmeter* sich gewöhnlich etwas mehr Silber elektrolytisch abscheidet, als beim Tonzellenapparat. Dieses Mehr beim Fließpapiervoltmeter ist auf die *chemische Wirksamkeit des Fließpapiers* zurückzuführen und nicht etwa auf unvollkommenes Zurückhalten der Anodenprodukte. Bei Anwendung von 2 oder 3 Lagen Fließpapier verdoppelt oder verdreifacht sich dieser Überschuß. Silberniederschläge aus verhältnismäßig reinen Lsgg. sind krystallinisch und nicht gestreift, während die Niederschläge aus Elektrolytlösungen, die durch Fließpapier, Leinen oder Seide verunreinigt waren, nichtkrystallinisch und gestreift erschienen. Um diese Wirkungen hervorzubringen, braucht das Fließpapier während der Elektrolyse nicht mehr anwesend zu sein. Es genügt, wenn die Lsg. früher damit in Berührung war. Bei wiederholtem Gebrauche derselben Lsg. im Fließpapiervoltmeter wird die Abweichung immer größer, da die Verunreinigung des Elektrolyten ebenfalls immer stärker wird. Bei Abwesenheit organischer Stoffe kann eine so verunreinigte Elektrolytlösung durch die Elektrolyse andererseits gereinigt werden. Die Anodenlösung eines Tonzellenvoltmeters kann bei der Elektrolyse weiter verwendet werden, ohne daß sie Veranlassung zu einer Abweichung des Gewichtes oder einer Streifung des Niederschlages gibt. Das Aussehen des Silberniederschlages ist ein wertvolles Kriterium für die Beurteilung der Reinheit des Niederschlages. (Bulletin of the Bureau of Standards, Band 9, Heft Nr. 194 151—206. 1/8. 1912. Department of Commerce and Labor. Washington. Sep. vom Vf.) MEYER.

E. B. Rosa, G. W. Vinal und A. S. McDaniel. *Das Silbertmeter. II. Die Chemie des Fließpapiervoltmeters und die Erklärung der Streifungen.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Es hatte sich bei der vorübergehenden Unters. gezeigt, daß das *Fließpapiervoltmeter* gegenüber dem Tonzellen- und auch gegenüber anderen Voltmetern einen zu großen Silberniederschlag liefert. Es wurde daher die Einwirkung von Fließpapier auf Silbernitrat näher untersucht. Löst man  $\text{AgNO}_3$  in destilliertem Wasser, das vorher einige Zeit mit Filtrier- oder auch mit anderem Papier oder auch mit Holzspänen in Berührung gewesen ist, so erhält man aus diesen Lsgg. durch Elektrolyse Ag-Niederschläge, die mehr oder weniger gestreift sind und daher Verunreinigungen enthalten. Beim Vermischen von  $\text{AgNO}_3$  mit diesem Wasser bildet sich eine Trübung, die wahrscheinlich auf einen kolloidal gelösten Stoff zurückzuführen ist. Elektrolysiert man reine Silbernitratlsgg., die mit etwas Salpetersäure versetzt worden sind, so wird etwas weniger Ag abgeschieden, während zugleich die Anzahl der Ag-Krystalle zunimmt. Diese letzteren werden vor allem durch einen Zusatz von Silberazetat vermehrt, während NaOH und Fließpapierextrakt hierauf ohne Einfluß sind, hingegen das Gewicht des Niederschlages erhöhen. Durch *Zusatz von Gelatine* werden sehr ausgeprägte Streifen hervorgerufen, während die krystallinische Struktur undeutlicher wird. Bei Anwesenheit von *kolloidal gelöstem Ag* treten im Ag-Niederschlage keine Streifen auf, jedoch ändert sich die krystallinische Struktur etwas. Statt einzelner größerer Krystalle erhält man jetzt sehr viele kleine. Es scheint, als wenn die zu Boden gesunkenen kolloidalen Ag-Partikelchen zu Kernen werden, auf denen sich das Ag bei der Elektrolyse niederschlägt. Die durch Fließpapier verunreinigten  $\text{AgNO}_3$ -Lsgg., die bei der Elektrolyse einen gestreiften Niederschlag gaben, können durch Filtration durch eine Tonzelle gereinigt werden und liefern dann einen glatten Niederschlag. Auf die Ausscheidung des Ag ist auch die Vorgeschichte der Kathode von Einfluß. Auf einem elektrolytisch mit  $\text{H}_2$  behandeltem Platindraht schlägt sich eine große

Anzahl von kleinen Ag-Krystallen nieder, auf einem mit O<sub>2</sub> behandelten aber eine kleine Anzahl großer Silberkrystalle.

Die früher angenommene Indifferenz des Fließpapiers im Ag-Voltmeter trifft demnach nicht zu. Wahrscheinlich wird die *Cellulose* in den AgNO<sub>3</sub>-Lsgg. unter B. reduzierend wirkender Stoffe hydrolysiert. Durch diese Stoffe wird aus dem AgNO<sub>3</sub> metallisches Ag in kolloidaler Form ausgeschieden. Besondere Versuche machen es wahrscheinlich, daß diese Stoffe zum Teil aus *Furfuraldehyd* bestehen. Dieser Furfuraldehyd könnte sich aus einer *Oxycellulose* gebildet haben, die durch langsame Oxydation der Cellulose entstanden ist.

Eine Unters. der B.-Bedingungen der Streifen der Ag-Niederschläge ergab, daß sie bei ganz reinen Elektrolysen nicht entstehen, daß nur gewisse Verunreinigungen ihre Ursache sind, daß eine Bewegung des Elektrolyten über die Oberfläche der Kathode notwendig ist. Indessen kann auch in einem ganz reinen Elektrolyten Streifenb. hervorgerufen werden, wenn man sich die Kathode in ihrer eigenen Ebene drehen läßt.

Zum Schluß wird versucht, die verschiedenen Abscheidungsformen und die Streifen des Silberniederschlags zu erklären. (Bulletin of the Bureau of Standards. 9. Heft 195. 209—82. 1/10. 1912. Departement of Commerce and Labor. Washington; Sep. v. Vf.) MEYER.

E. B. Rosa, G. W. Vinal und A. S. McDaniel. *Das Silbervoltmeter. III. Zweite Reihe quantitativer Versuche und die Darstellung und Prüfung des Silbernitrat.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Es wurde eine neue Reihe von quantitativen Vers. mit den verschiedenen Formen des Ag-Voltmeters angestellt. Die Ergebnisse sind wiederum in Form einer umfangreichen Tabelle wiedergegeben. Es ergab sich, daß die kleinen Voltmeterformen den größeren vorzuziehen sind. Der Unterschied zwischen den kleinen und den großen *Tonzellenvoltmetern* ist auf Verunreinigungen zurückzuführen, die im Elektrolyten zugegen sind und bei der Elektrolyse teilweise ausgeschieden werden. Diese Erscheinung wird als „*Volumeneffekt*“ bezeichnet. Bei Anwendung des kleinen Tonzellenvoltmeters ergibt sich für das *Weston-Normalelement* bei 20° der Wert 1,01827, V. Der *Temp.-Koeffizient des Voltmeters* scheint bei Verwendung reiner Elektrolyte gleich Null zu sein. Bei Benutzung von Platin- oder Goldkathoden stimmen die Niederschläge überein.

Zur Prüfung der *Reinheit des Silbernitrats* wurden einige neue Methoden ausgearbeitet. Bestst. des Säuregehaltes bei einer Verdünnung 1:1000000 können mit *Jodeosin* ausgeführt werden. Zur Prüfung auf reduzierende Stoffe und auf kolloidales Silber dient eine 0,001-n. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. Es werden schließlich Methoden angegeben, um ein AgNO<sub>3</sub> von genügender Reinheit zu erhalten. (Bulletin of the Bureau of Standards 9. Heft 201. 493—551. 1/1. 1913. Department of Commerce. Washington; Sep. v. Vf.) MEYER.

A. Thiel und E. Breuning, *Beiträge zur Kenntnis der Überspannungsercheinungen. I. Die Überspannung des Wasserstoffs an reinen Metallen.* (Vgl. BREUNING, Diss., Marburg 1913.) Vf. diskutieren die beiden zur *Bestimmung der Überspannung* gebräuchlichen Methoden („*Blasenmethode*“ u. „*Knickmethode*“), wobei sie besonders auf die Fehlerquellen hinweisen und eine Verbesserung der *Blasenmethode* beschreiben. Nach der neuen Methode untersuchten Vf. den Einfluß der chemischen Natur des Kathodenmaterials bei möglichst weitgehender Ausschaltung capillar-mechanischer Wrkkg. durch Verwendung rauher Oberflächen (hergestellt durch elektrische Überzüge oder durch Anätzen). *Überspannung in Volt: Platin*  $0 \pm < 0,00001$ ; *Palladium*  $0 \pm < 0,00001$ ; *Gold*  $0,0165 \pm 0,0005$ ; *Silber*  $0,097 \pm 0,002$ ; *Kupfer*  $0,135 \pm 0,002$ ; *Nickel*  $0,1376 \pm 0,0002$ ; *Retortenkohle*  $0,1428 \pm$



0,0001; *Eisen*  $0,175 \pm 0,005$  (in Natronlauge  $0,087 \pm 0,002$ ); *Graphit*  $0,335 \pm 0,001$ ; *Indium*  $0,533 \pm 0,007$ . An glatten Elektroden ist die Überspannung erheblich höher (gefunden an Pt  $0,081 \pm 0,002$ , Au  $0,19 \pm 0,01$  Volt). Gegen Verunreinigungen des Elektrodenmaterials ist die Überspannung sehr empfindlich, wie Veras. an Platin, das nach LUMMER und KURLBAUM platiniert war, u. an Silber, das in  $\text{KCN}_3$ -Lsg. versilbert war, zeigten. Zusätze von bathotonen Stoffen (1-n-Buttersäure, Heptylsäure, Ä., Amylalkohol) bewirken statt der erwarteten Erniedrigung der Überspannung eine Erhöhung. Zur Deutung dieser Erscheinung nehmen Vf. an, daß auch die Oberflächenspannung zwischen Metall und Fl. bei der Überspannung eine Rolle spielt. (*Ztschr. f. anorg. Ch.* **83**. 329—61. 11/11. [18/8.] 1913. Marburg a. L. Univ.) GROSCHUFF.

G. Grube, *Anodische und kathodische Verzögerungserscheinungen und ihre Bedeutung für die Passivitätstheorie*. Es ist gezeigt worden, daß die an sich sehr langsam verlaufende kathodische Abscheidung von metallischem Fe noch mehr verzögert werden kann durch gleichzeitige Abscheidung von Zn oder von H. Der Grund für diese Verzögerung ist wahrscheinlich in einer Veränderung der Oberfläche der Elektrode zu suchen, als Folge der B. unstabiler Zwischenprodd. von höherem elektrolytischen Lösungsdruck als das reine Metall ihn besitzt. Die Tatsache, daß kathodische Vorgänge bedeutend verzögert werden können durch das V. kleiner Mengen fremder Substanzen an der Elektrode führt zu der Annahme, daß ebenso auch die anodischen Vorgänge durch die B. von Sauerstoffverb. an den Anoden verzögert werden können. In vielen Fällen wird also die Ursache der anodischen Passivität nicht ein mechanischer Abschluß der Elektrodenoberfläche durch ein Oxydhütchen sein, sondern die B. einer Verb. aus dem Material der Anodenoberfläche und Sauerstoff, welche einen niedrigeren Löslichkeitsdruck hat als das reine Metall. Bei der elektrolytischen Oxydation des Kaliumferrocyanids zu Kaliumferricyanid wurde immer eine starke Polarisation beobachtet, wenn die Elektroden mit dünnen Hütchen von Ferrocyaniden oder Oxyden umgeben waren. Nicht beobachtet aber wurde sie bei Elektroden aus Platin, Gold, Nickel, Kobalt und Kupfer in alkal. Lsgg. Daraus kann geschlossen werden, daß in diesen Fällen die Passivität nicht durch ein Oxydhütchen, sondern durch eine Sauerstofflegierung an der Anode verursacht ist.

Es wurde dann noch gezeigt, daß die Verzögerung bei der anodischen Entladung der Halogene ebenso der B. von Legierungen der Pt-Anoden mit Sauerstoff zuzuschreiben sind. Schließlich aber wurde am Beispiel der anodischen Entw. von Sauerstoff klar gemacht, was wir unter den passivierenden Sauerstoffverb. zu verstehen haben. Wir müssen uns vorstellen, daß der Sauerstoff sich zu einem kleinen Teil mit dem Anodenmaterial zu Oxyden verbindet, die nun ihrerseits mit dem unveränderten Anodenmaterial feste Lsgg. bilden. Es entstehen so einphasige Systeme von dauernd veränderlicher Zus. und dementsprechend veränderlichem elektrolytischen Lösungsdruck. Die neue Theorie sucht also die Ursache der Passivität in einer Änderung der chemischen Eigenschaften des anodischen Materials, während die Oxydhütchentheorie sie in einer Veränderung der mechanischen Eigenschaften der Elektrodenoberfläche findet. (*Chem. News* **108**. 259—61. 28/11. 271—73. 5/12. 283—84. 12/12. 1913. Dresden.) LEIMBACH.

H. Stanley Allen, *Das photoelektrische Verhalten des Eisens und die Theorie der Passivität*. Vf. gibt eine Übersicht über die verschiedenen Theorien zur Erklärung der Passivität der Metalle, insbesondere des Eisens. Am besten entspricht den beobachteten Tatsachen die Annahme, daß die Ursache der Passivität des Eisens in dem Zustand der Gasschicht an der Oberfläche des Metalles zu finden

ist. In Übereinstimmung mit dieser Theorie zeigt Eisen, das chemisch aktiv ist, eine große photoelektrische Aktivität, während Prozesse, die das Eisen passiv machen, die photoelektrische Aktivität beträchtlich herabsetzen. Die Theorie der oberflächlichen Gasschicht ist ebenso wie die „Oxydationstheorie“ zuerst von FARADAY zur Erklärung der Passivität herangezogen worden (vgl. Philos. Magazine [3] 9. 57). (Chem. News 109. 25—26. 16/1. London. Univ. King's Coll.) BUGGE.

Jean Pougnet, Émile Segol und Joseph Segol, *Änderung der elektromotorischen Kraft eines Westonelementes unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes*. Die Strahlen von kurzer Wellenlänge aus einer COOPER-HEWITT-Lampe setzen die EMK. eines Westonelementes (in Quarz) in ziemlich regelmäßiger Weise herab. Hört die Wrkg. der ultravioletten Strahlen auf, so steigt die EMK. wieder langsam an, bis sie ihren ursprünglichen Wert erreicht. Die Wrkg. der Strahlen ist unabhängig von der Temp.; während die Temperaturänderungen der EMK. von der Größenordnung  $\frac{1}{10.000}$  sind, kann sich der Einfluß der Bestrahlung schon in der 2. Dezimale des Wertes der EMK. bemerklich machen. Die Wrkg. scheint ein Polarisierungseffekt zu sein; wahrscheinlich handelt es sich um eine zeitweise chemische Einw. auf die Komponenten des Elementes, die mit dem Aufhören der Bestrahlung reversibel verläuft. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1522—25. [29/12.\* 1913].) BUGGE.

W. W. Coblentz, *Weitere Versuche mit Wismutthermosäulen* (vgl. Journ. Franklin Inst. 175. 497. Physikal. Ztschr. 14. 683. C. 1913. II. 113. 1005.) betreffen das Verhältnis zwischen äußerem und innerem Widerstand und die Strahlungsempfindlichkeit einer Thermosäule. Es zeigte sich, daß wenn der äußere Widerstand 2mal oder nur  $\frac{1}{2}$  mal so groß war als der innere Widerstand, die Empfindlichkeit dieselbe war, wie wenn beide Arten Widerstände gleich waren. War der äußere Widerstand 4mal so groß als der innere Widerstand, so war die Strahlungsempfindlichkeit 16,4—17% geringer. Von den weiteren Einzelheiten der Versuchsergebnisse soll hier nur noch erwähnt werden, daß am meisten zu versprechen scheinen Thermosäulen mit Elementen von reinem Bi und einer Legierung von Bi + 6% Sn, serienweise parallel geschaltet. (Journ. Franklin Inst. 176. 671—76. Dez. [25/10.] 1913. Washington, D. C., U. S. Bureau of Standards.) LEIMBACH.

Rud. Wegscheider, *Das Dissoziationsschema ternärer Elektrolyte*. DRUCKER hat behauptet (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 797; C. 1913. II. 2020), daß das Dissoziationsschema eines ternären Elektrolyten noch niemals festgestellt sei. Demgegenüber macht der Vf. darauf aufmerksam, daß das Dissoziationsschema der zweibasischen organischen SS. durch seine eigenen Abb. bekannt sei. (Vgl. z. B. WEGSCHEIDER u. MÜLLER, Monatshefte f. Chemie 33. 906; C. 1912. II. 2088.) (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 18. 1/1. 1914. [21/11. 1913.] Wien, I. Chem. Univ.-Lab.) SACKUR.

Pierre Weiss, *Über das Molekularfeld und ein Gesetz der Wirkung im umgekehrten Verhältnis zur sechsten Potenz des Abstandes*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1836; C. 1913. II. 648, sowie folgendes Ref.) Das molekulare Feld, das der Vf. annimmt, um die ferromagnetischen Erscheinungen der kinetischen Theorie zugänglich zu machen, ist gegeben durch die Gleichung  $H_m = N \cdot I = N \cdot D \cdot \sigma$  ( $I$  = Magnetisierungsintensität,  $N$  = Konstante des Molekularfeldes,  $D$  = Dichte,  $\sigma$  = spezifische Magnetisierung). Dieses Feld kann aus theoretischen Gründen kein magnetisches Feld sein. Betrachtet man die Abhängigkeit des Koeffizienten  $N$  von der Zus. für die Systeme Eisen-Kobalt, Eisen-Nickel und Kobalt-Nickel, so läßt sich ableiten, daß die Änderung der Wrkkg., welche das Molekularfeld hervor-

rufen, mit der — 6. Potenz der Entfernung erfolgt. Dieses Gesetz zeigt auch, daß das Molekularfeld nicht elektrostatisch sein kann, sondern von noch unbekanntem molekularen Kräften erzeugt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1405—8. [22/12.\* 1913].) BUGGE.

Pierre Weiss, *Über das Molekularfeld und die magnetisierende Wirkung nach Maurain.* (Vgl. vorst. Ref.) Von MAURAIN sind bei der Unters. von elektrolytisch niedergeschlagenem Eisen im Magnetfeld Erscheinungen beobachtet worden, die in nahem Zusammenhang mit dem Molekularfeld stehen. Die ersten Fe-Schichten sind weniger magnetisiert als die folgenden; diese unterliegen also seitens jener einer magnetisierenden Einw. Die letztere Wrkg. kann stärker werden als die eines schwachen äußeren Feldes von entgegengesetztem Vorzeichen und ihren Sinn der Magnetisierung der unteren Schichten aufprägen. Zur Beobachtung der Änderung dieser Wrkg. mit der Entfernung schlägt MAURAIN (vgl. Journ. de Physique [4] l. 90) auf der magnetisierten Kathode Schichten von indifferenten Metallen (Au, Cu, Ag) in bekannter Dicke nieder, läßt ein entgegengesetztes Magnetfeld von 1,65 Gauß einwirken und beobachtet mit dem Magnetometer die Magnetisierung der jeweilig neu erscheinenden Schichten. Die hier in Frage kommende Magnetisierung kann nicht von einem gewöhnlichen Magnetfeld herrühren. Da für die Abhängigkeit dieser Wrkg. von der Entfernung das gleiche Gesetz gilt wie für das „Molekularfeld“, ist anzunehmen, daß beide Erscheinungen hinsichtlich ihrer Größenordnung identisch sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 29—32. [5/1.\*].) BUGGE.

A. Cotton, H. Monton und P. Drapier, *Einfluß der Größe der Teilchen auf die elektro- und magnetooptischen Eigenschaften einer gemischten Flüssigkeit.* (Vgl. S. 327.) Nach PÖCKELS (vgl. Le Radium 10. 152; C. 1913. II. 566) soll die von den Vff. vorgeschlagene Methode zur Unters. der gleichzeitigen Wirkung eines magnetischen und eines elektrischen Feldes im Falle von reinen Lsgg. zu keinem Resultat führen und nur in solchen Fällen Erfolg versprechen, in denen „gemischte Fl.“ (Suspensionen), die relativ große Teilchen enthalten, vorliegen. Vff. suchten die Richtigkeit dieser Anschauung dadurch zu kontrollieren, daß sie gemischte Fl. (Anilin und gepulvertes Calciumbenzoat) von verschiedener Teilchengröße der festen Phase untersuchten. Es zeigte sich, daß die früher beobachteten Abweichungen vom Additionsgesetz um so ausgesprochener sind, je größer die Teilchen sind. Die Voraussage von PÖCKELS ist also zutreffend in dem Sinne, daß die untersuchten Effekte — die um so deutlicher sind, je stärkere Felder zur Anwendung kommen — in gegebenen Feldern mit zunehmender Teilchengröße deutlicher werden. Für die Unters. der Symmetrie der Moleküle müßten also stärkere Felder angewendet werden. Die Klassifizierung der Fl. nach den Dimensionen der Teilchen läßt sich dadurch ermöglichen, daß die Sättigung, der die magnetische Doppelbrechung zustrebt, um so schneller erreicht wird, je größer die Teilchen sind. Ein anderes Verf. besteht darin, daß man die Geschwindigkeit beobachtet, mit der die magnetische Doppelbrechung auftritt oder verschwindet, wenn man das Magnetfeld an- oder abstellt. Bei Unterbrechung des Magnetfeldes erfolgt die Rückkehr auf Null um so schneller, je kleiner die Teilchen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1519—22. [29/12.\* 1913].) BUGGE.

Willy Bachmann, *Über das latente photographische Bild und seine Theorie.* Kritische Übersicht über die einschlägigen Arbeiten, die die Richtigkeit der Silberkeimtheorie zu beweisen bestrebt ist. (Die Naturwissenschaften 1. 1227—29. 12/12. 1913. Göttingen.) FÖRSTER.

**B. A. Keen und Alfred W. Porter**, *Über die Beugung des Lichtes durch Teilchen, welche mit der Wellenlänge vergleichbar sind*. Wird eine Suspension von Schwefel in die Bahn eines von einer Bogenlampe auf einen Schirm geworfenen Strahlenbündels gebracht, so erscheint nach PORTER das Bild der Kohle gewöhnlich rot und zwar mehr oder minder tief, je nach der Größe und Anzahl der beugenden Teilchen. Wachsen die Teilchen in ihrer Größe (und vielleicht auch in der Zahl), so wird die Lsg. durchscheinend, beinahe durchsichtig und zu einer Periode blau bis indigblau, dann blaugrün, grün und weiß. Die Vf. untersuchen nun die Durchlässigkeit der Suspension für monochromatisches Licht verschiedener Wellenlängen und stellen die Schwefelsuspension aus 0,051 g-Mol. Thiosulfat und 0,106 g-Mol. HCl per Ltr. her. Als Lichtquelle benutzen sie einen Auerbrenner; die Suspension wird durch einen Luftstrom gleichmäßig gehalten. Die Größe der Teilchen ändert sich merklich mit der Temp. Die Intensität des durchgelassenen Lichtes kann als Funktion von  $t/\lambda$  angesehen werden, wo  $t$  die Zeit ist. Weniger einfach liegt der Ausdruck für den Zusammenhang zwischen Zeit und Teilchendurchmesser. (Proc. Royal Soc. London 89. Serie A. 370—76. 1/1. Univ. Coll. London.)  
BLOCH.

**Georg Paech**, *Über die Abhängigkeit der Lichtelektrizität der Metalle vom Gas*. Trotz zahlreicher Verss. ist der Einfluß des umgebenden Gases auf den lichtelektrischen Effekt der Metalle noch nicht einwandfrei festgestellt. Die Verss. des Vf. erstrecken sich zunächst auf die Metalle Platin und Zink und auf die Gase Luft, Kohlendioxyd und Wasserstoff, die trocken und feucht verwendet wurden. Der Einfluß des Gases macht sich bei beiden Metallen in gleicher Weise geltend, und zwar gibt  $\text{CO}_2$  einen größeren Effekt als Luft; der Vergleich von  $\text{H}_2$  und Luft ist gewisser Störungen wegen nicht ohne weiteres durchzuführen.  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf erhöht unter allen Umständen den Effekt. Ferner wurden den Gasen die Dämpfe einiger organischer Fl. (Alkohole, Ä. etc.) beigemischt, sowie auch Verss. in den reinen Dämpfen ausgeführt. Es ergab sich durchweg, daß der Effekt mit der Dielektrizitätskonstante des Dampfes beträchtlich ansteigt. (Ann. der Physik [4] 43. 135—64. 31/12. [25/10.] 1913. Dresden, Physik. Inst. Techn. Hochschule.)  
SACKUR.

**Carl Bergholm**, *Über Doppelbrechung in kathodenzerstäubten Metallschichten*. Auf einer Glasplatte, die senkrecht zu einer blattförmigen Kathode in einem Entladungsröhr angebracht ist, erhält man bekanntlich eine dünne Metallschicht, die doppelbrechend ist. Der Vf. untersucht eingehend die Art und Größe dieser Doppelbrechung bei Schichten aus Platin, Gold, Silber, Kupfer und Wismut. Die Versuchsanordnung und die Ergebnisse müssen im Original nachgelesen werden. (Ann. der Physik [4] 43. 1—23. 31/12. [18/10.] 1913. Upsala, Physik. Institut.)  
SACKUR.

**P. Debye**, *Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung*. Es läßt sich theoretisch wahrscheinlich machen, daß die Wärmebewegung der Krystallatome einen Einfluß auf die Interferenz der Röntgenstrahlen ausübt. Die Ergebnisse der theoretischen Berechnung hängen natürlich davon ab, welche Vorstellungen man sich von der Wärmebewegung der Krystallatome macht. Die mathematische Durchführung führt im wesentlichen zu dem Resultat, daß die Schärfe der Interferenzmaxima nicht, wohl aber ihre Intensität und die räumliche Intensitätsverteilung durch die Wärmebewegung beeinflusst wird, und zwar nimmt die Intensität exponentiell ab mit steigender Temp., mit abnehmender Wellenlänge und mit zunehmendem Winkelabstand zwischen Einfall- und Beobachtungsrichtung. Der Verlauf der Erscheinungen läßt sich näherungsweise berechnen, wenn die spezifische

Wärme des Krystalles bekannt ist. Im besonderen dürfte auch die Frage nach der Nullpunktsenergie auf diese Weise einer experimentellen Behandlung zugänglich werden. (Ann. der Physik [4] 43. 49—95. 31/12. [10/10.] 1913. Utrecht.

SACKUR.

F. Bovini und F. Graziani, *Beitrag zum Studium der Phototropie*. (Gazz. chim. ital. 43. II. 674—92. 18/12. 1913. Turin. Chem. Lab. des Polytechnikums. — C. 1913. II. 1043.)

OZENSNY.

H. v. Jüptner, *Betrachtungen über die spezifische Wärme fester Körper II*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 19. 711. C. 1913. II. 1453.) In einer vorübergehenden Arbeit hatte der Vf. eine Formel für die spezifischen Wärmen fester Körper entwickelt, die bis zu einer für jeden Körper charakteristischen tiefen Temp. gut mit der Erfahrung übereinstimmt. Er zeigt nunmehr, daß man diese Formel durch Einführung eines Korrektionsgliedes noch verbessern und für tiefere Temp. anwendbar machen kann. Mit Hilfe der neuen gut bestätigten Gleichung kann man dann den Wärmeinhalt aller festen Körper (Elemente und Verbindungen) von einer gewissen tiefen Temp. an berechnen und findet für die *Atomwärme* eine Gleichung

$$A = 3 R e^{-\frac{\beta v'}{T}}. \quad (\text{Ztschr. f. Elektrochem. 20. 10—18. 1/1. 1914. [7/11. 1913.]})$$

SACKUR.

Luise Wolff, *Über die Ermittlung von Bildungswärmen mit Hilfe elektromotorischer Kräfte*. Verschiedene Berechnungen mittels des NERNST'schen Wärmetheorems lassen vermuten, daß die von THOMSEN angegebene *Bildungswärme des Silberchlorids* zu klein ist (z. B. HALLA, Ztschr. f. Elektrochem. 14. 411; C. 1908. II. 566). Die Verfasserin bestimmt diese Werte neu, und zwar aus dem Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft des Elementes  $\text{Ag/Lsg. von AgCl/Cl}_2$ . Um die Hydrolyse des  $\text{Cl}_2$  zu verringern, wurden Gemische von  $\text{Cl}_2$  und Luft benutzt. Die Beobachtungen führen zu dem Werte 30612 cal, in Übereinstimmung mit neueren calorimetrischen Daten, während THOMSEN nur 29380 cal gefunden hatte. Für die *Bildungswärme des Kalomels* ergaben sich auf demselben Wege mittels des Kalomelementes 31837 cal. Subtrahiert man von diesem Wert den ebenfalls aus dem Temperaturkoeffizienten bestimmten Wert für die Rk.-Wärme der Rk.  $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{Hg} + \text{AgCl}$ , nämlich 1324 cal, so erhält man in Übereinstimmung mit dem zuerst angegebenen Wert für die Bildungswärme des  $\text{AgCl}$  30495 cal. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 19—22. 1/1. 1914. [24/11. 1913.] Berlin, Physik. Chem. Inst. der Univ.)

SACKUR.

L. Ubbelohde und M. Hofsäß, *Über die Entzündungsgeschwindigkeit im Innenkegel der Bunsenflamme*. Die sehr ausführlichen Unterss. der Vff. führen zu folgenden Ergebnissen: Die Entzündungsgeschwindigkeit im Innenkegel einer Bunsenflamme ist sowohl von der Art des brennbaren Gases, als auch von dessen Mengenverhältnis zur Primärluft abhängig. Die Veränderung der Entzündungsgeschwindigkeit infolge wechselnder Beimischung von Luft läßt sich durch eine Kurve darstellen, welche für jedes Gas von bestimmter Zus. einen charakteristischen Verlauf hat. Das Maximum der Kurven für die Entzündungsgeschwindigkeit liegt allgemein nicht bei der zur vollkommenen Verbrennung der Gase theoretisch erforderlichen Luftmenge, sondern bei niedrigerem Luftgehalt. Gruppiert man die untersuchten reinen Gase nach den Werten ihrer maximalen Entzündungsgeschwindigkeit, so ergibt sich die Reihe: Wasserstoff, Acetylen, Äthylen, Kohlenoxyd, Methan. Die Entzündungsgeschwindigkeit von Gemischen aus reinen Gasen kann nicht nach der Mischungsregel aus den Entzündungsgeschwindigkeiten der reinen Gase berechnet werden. Kohlenoxyd übt eine beschleunigende Wrkg. aus.

Inerte Gase erniedrigen die Entzündungsgeschwindigkeit und verengen den Explosionsbereich. Die Entzündungsgeschwindigkeit der im Verlauf der Dest. einer Steinkohle nacheinander entstehenden Gase ist abhängig von der Destillationszeit und nimmt mit dieser zu. Durch Carburierung eines technischen Wassergases wird dessen Kurve der Entzündungsgeschwindigkeit der eines Steinkohlengases näher gerückt. Vorwärmung der Gase bedingt Erhöhung der Entzündungsgeschwindigkeit, Erweiterung des Explosionsbereichs und Verringerung des zur Erzielung eines Maximums der Entzündungsgeschwindigkeit erforderlichen Luftbedarfs. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 1225—32. 13/12. 1253—62. 20/12. 1913. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

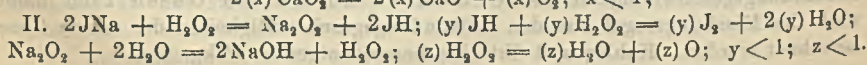
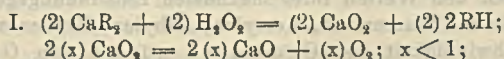
G. Baume, *Bemerkungen über den Mechanismus der chemischen Reaktion.* (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 36. 439—42. 15/11. [November.] 1913. Genf — C. 1914. I. 12.) MEYER.

G. Wyroubow, *Über die Basizität der Säuren.* In einer Veröffentlichung über die Basizität der SS. hatte E. CORNEC (Ann. Chim. et Phys. [8] 29. 491; 30. 63; C. 1913. II. 1360) geschrieben, daß nach einer Äußerung WYROUBOWS die freie Chromsäure in wss. Lsg. „wahrscheinlich“ als Bichromsäure vorhanden sei. Hiergegen wendet sich Vf., da er seinerzeit die Existenz der Bichroms. auf Grund rein chemischer Unterss. als völlig sicher hingestellt hat. Die Forscher hingegen, die sich der physikalisch-chemischen oder, genauer gesagt, der physikalischen Methoden bedient hätten, wären zu keinem eindeutigen Ergebnis gekommen, wie denn überhaupt zur Entscheidung von chemischen Fragen nur chemische Methoden geeignet wären. (Ann. Chim. et Phys. [8] 30. 633—34. Dezember 1913.) MEYER.

R. F. Weinland, *Über Reduktionen durch arsenige Säure in alkalischer Lösung.* Kurze zusammenfassende Schilderung der vom Vf. und seinen Mitarbeitern, sowie von A. GUTMANN durchgeführten Reduktionen mittels arseniger Säure in alkal. Lsg. Die Mehrzahl der Rkk. läßt sich am besten durch die Annahme erklären, daß das Arsenit zuerst dem W. Sauerstoff entzieht und daß dann der hierdurch freigewordene Wasserstoff die reduzierenden Wrkgg. ausübt, wie es bei der Einw. des Jods auf Arsenit geschieht. (Apoth.-Ztg. 29. 47—48. 14/1. Tübingen.) BLOCH.

## Anorganische Chemie.

Joachim Sperber, *Verdrängung von „Säuren“ durch Wasserstoffsuperoxyd.* Vierte Mitteilung. (Vgl. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 51. 469; C. 1913. II. 1195.) Verdrängung von „Haloidsäuren“ durch Perhydrol. In dem im Original abgebildeten App. wurde nun die Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Calciumbromid, Calciumchlorid, Calciumfluorid und Erdalkalijodide studiert. Aus den Resultaten ergibt sich folgendes: 1. Wasserstoffsuperoxyd vermag alle Haloidsäuren, von der schwächsten, Jodwasserstoffsäure, bis zur stärksten, Flußsäure, aus ihren Salzen zu verdrängen, was ein weiterer direkter chemischer Beweis für die Acidität desselben ist, das wie früher passend „Überwassersäure“ genannt werden kann. Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichungen I. (R = Br, Cl oder F). —



2. Jodwasserstoffsäure wird durch „Überwassersäure“ zum großen Teil unter Ausscheidung von Jod zers. — 3. Die Gleichung, welche der *Rk. von Wasserstoff-superoxyd und Metalljodiden* gewöhnlich zugrunde gelegt wird, stellt nicht die *Rk.* ganz dar und ist möglichst durch die Gleichungen unter II. zu ersetzen.

Bei der Einw. von Perhydrol auf Salze entsteht zuerst „Säure“ und dann Sauerstoff, bei der Einw. auf Sulfide entsteht zuerst  $H_2S$  und dann Sauerstoff, bei der Einw. auf Metallhalogenide entweicht zuerst Sauerstoff und dann Halogenwasserstoff, weil  $H_2S$  weniger und Halogenwasserstoff mehr l. ist. Auch bei der Einw. von „Überwassersäure“ auf Silicate scheidet sich die l. „Kieselsäure“ nach dem Sauerstoff, die unl. „Kieselsäure“ vor dem Sauerstoff aus. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 52. 2—6. 3/1. 1914. [November 1913.] Zürich.) BLOCH.

Ernst Beckmann und Erich Grünthal, *Zur Kenntnis der Legierung von Selen und Jod.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 97—102. 18/11. [15/9.] 1913. — C. 1913. II. 1364.) BLOCH.

Ernst Beckmann und Otto Faust, *Zur Frage der Existenz von Selen-Jodverbindungen.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 103—12. 18/11. [15/9.] 1913. — C. 1913. II. 1364.) BLOCH.

Philip E. Browning u. H. D. Minnig, *Notiz über die Darstellung von Tellursäure und eine Reaktion auf gebundene tellurige Säure.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 227—28. — C. 1913. II. 811.) JUNG.

F. Raschig, *Über Stickstoffhexoxyd und Isostickstofftetroxyd.* Wenn man Stickoxydgas in fl. Sauerstoff leitet, so erhält man einen Körper, welchem der Vf. die Zus. eines *Stickstoffhexoxyds*,  $NO_3$ , zuschrieb (vgl. C. 1907. II. 492). Offenbar denselben Körper haben schon HELBIG (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 205; C. 1910. I. 1575) und ERNST MÜLLER (Ztschr. f. anorg. Ch. 76. 324; C. 1912. II. 580) beschrieben. Sie erhielten ihn, indem sie eine Hochspannungsflamme unter fl. Luft brennen ließen, und gaben ihm Formel  $N_2O_3$ . Demgegenüber hebt der Vf. hervor, daß das bekannte Stickstofftrioxyd,  $N_2O_3$ , so charakteristische andere Eigenschaften hat, daß es mit dem in Rede stehenden Körper unter keinen Umständen identisch sein kann. Stickstofftrioxyd ist in fl., wie auch in festem Zustande, tief indigoblu gefärbt und behält diese Farbe auch bei der Temp. der fl. Luft bei. Die neue Substanz dagegen ist bei ihrer Entstehung, also im Überschuß von fl. Sauerstoff suspendiert, hellgrün gefärbt und verändert diese Färbung in dem Maße, wie der Sauerstoff wegdampft, in ein mattes Graublau. Wenn also der neue Körper wirklich nach der Formel  $N_2O_3$  zusammengesetzt wäre, so müßte mindestens ein Isomeres oder Polymeres vom bekannten Stickstofftrioxyd vorliegen. Der Vf. kann sich jedoch MÜLLERS Beweisführung nicht anschließen und gibt dafür die Gründe an. Er hat nun eine große Menge der Substanz dargestellt, im WEINHOLD'schen Gefäß fast bis zur Trockne abdunsten lassen, den Rückstand mit etwa der hundertfachen Menge fl. Stickstoffs durchgerührt und wieder eindunsten lassen; von der Temp. —  $180^\circ$  an wurde das Gas gemessen und analysiert und der bei —  $110^\circ$  verbleibende Rückstand, eine mattblaue Substanz, durch konz.  $H_2SO_4$  gel. Die Zus. der letzteren erwies sich als  $NO_2$  oder  $N_2O_4$ . Hier kann aber nicht das bekannte Stickstofftetroxyd vorliegen, da dieses bei niedriger Temp. farblose Krystalle vom F. —  $9^\circ$  bildet und nicht bei etwa —  $100^\circ$  das Bestreben hat, in O und Stickstofftrioxyd zu zerfallen. Daher liegt in der mit N gewaschenen mattblauen Substanz die feste Form des früher (vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 20. 702; C. 1907. II. 492) als Gas beschriebenen *Isostickstofftetroxyds* vor. Dessen Neigung, in  $N_2O_3$  und O zu zerfallen, ist so groß, daß die Verb. zwischen O und —  $100^\circ$

existenzunfähig ist. Der mattgrüne Körper, aus welchem das Isotetroxyd entsteht, wenn man mit fl. N wäscht, ist *Stickstoffhexoxyd*,  $\text{NO}_3$ . (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 115—20. 18/11. [1/9.] 1913. Chem. Lab. chem. Fabr. RASCHIG. Ludwigshafen a. Rh.)  
BLOCH.

J. W. Turrentine, *Die Reduktion der Stickstoffwasserstoffsäure*. Teil II. *Die Struktur des Trinitridradikals*. (Teil I.: Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 385. C. 1912. II. 88.) Vf. stellt die Arbeiten über die Konstitution der *Stickstoffwasserstoffsäure* und deren Derivate, sowie die Oxydation des *Hydrazins* zusammen. Auf Grund der Ähnlichkeit chemischer Eigenschaften der  $\text{HN}_3$ , sowie der  $\text{HNO}_3$  kommt Vf. zu

nachstehenden Formulierungen:  $\text{H}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$  und  $\text{H}-\overset{\alpha}{\text{O}}-\overset{\beta}{\text{N}}\overset{\gamma}{\llcorner}\overset{\delta}{\text{O}}$ . Diese Formeln sichern der Stickstoffwasserstoffsäure eine Stellung unter den anorganischen SS., bei deren Benennung die Bezeichnung — Wasserstoff nicht vorkommt. Vf. stellt folgende SS. zusammen:

$\text{H} > \overset{\alpha}{\text{O}} = \overset{\beta}{\text{O}} = \overset{\gamma}{\text{O}} (?)$	Ozonsäure	$\text{H}-\overset{\alpha}{\text{S}}-\overset{\beta}{\text{C}}\equiv\overset{\gamma}{\text{N}}$	Thiocyansäure
$\text{H}-\text{O}-\text{N}\overset{\delta}{\llcorner}\overset{\epsilon}{\text{O}}$	Salpetersäure	$\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	Isothiocyansäure
$\text{H}-\text{O}-\overset{\delta}{\parallel}\text{N}=\overset{\epsilon}{\text{O}}$	Salpetrige Säure	$\text{H} > \text{N}-\text{C}=\text{N}$	Cyanamidsäure
$\text{H}-\text{O}-\overset{\delta}{\parallel}\text{C}=\overset{\epsilon}{\text{N}}$	Cyansäure	$\text{H}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$	Stickstoffwasserstoff-
$\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	Isocyansäure		säure

Wie aus der vorstehenden Aufstellung ersichtlich ist, kann O jede der drei Stellungen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) einnehmen. S kommt in  $\alpha$ -Stellung in der Thiocyansäure u. in der  $\gamma$ -Stellung in der Isothiocyansäure vor. C zeigt weniger Beweglichkeit. N kommt wiederum in allen drei Stellungen vor. In bezug auf die Einzelheiten muß auf die Ausführungen des Originals verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 23—35. Januar. 1914. [12/11. 1913].)  
STEINHORST.

Paul Niggli und George W. Morey, *Die hydrothermale Silicatbildung*. Vf. geben in zusammenfassender Darst. eine Übersicht über die für hydrothermale Unterss. benutzten Methoden, die Theorie der hydrothermalen Synthese u. die bisher ausgeführten Synthesen. Zuletzt folgt eine ausführliche Bibliographie. (Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 369—416. 11/11. [27/7.] 1913. Washington, D.C. Geophysical Lab. CARNEGIE Inst.)  
GROSCHUFF.

W. Oechsner de Coninck, *Neue Bestimmungen des Atomgewichtes des Bariums*. (Vgl. Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 245; C. 1913. II. 1453.) Die Bestst. erfolgten durch Umsetzung von reinem  $\text{BaCO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und ergaben im Mittel den Wert von 137,38 als At.-Gew. des Ba. (Revue générale de Chimie pure et appl. 16. 405. 28/12. 1913. Montpellier. Chem. Inst.)  
DÜSTERBEHN.

A. Astruc und A. Juillet, *Das Anfeuchten und Festwerden des Gipses*. Die Ergebnisse ihrer Unterss. fassen Vf. wie folgt zusammen. Zum Anfeuchten des Gipses genügen meistens 60 g W. auf 100 g Gips zur Erzielung eines brauchbaren Verbandes. Es gibt Stoffe, welche das Festwerden des Gipses verzögern. Unter diesen ist das Eibischpulver das wirksamste, da es bereits in einer Menge von 0,5% das Erhärten des Gipses erheblich verzögert. Andererseits beschleunigen gewisse chemische Stoffe, wie Alaun und NaCl, das Erhärten des Gipses. — Die beim Befeuchten des Gipses auftretende Temperatursteigerung und die Dauer dieser Wärmeentw. sind Faktoren, welche von der Güte des Gipses, seinem Wasser-



gehalt etc., abhängen. Der Zusatz von Eibispulver zum Gips verzögert nicht nur das Festwerden des letzteren, sondern bewirkt außerdem eine weniger heftige und eine langsamere verlaufende Rk. Dagegen verläuft die Rk. in Ggw. von Alaun oder NaCl weit heftiger und bedeutend rascher, als beim Gips allein. Die erwähnte Temperatursteigerung des reinen, noch mehr diejenige des mit Alaun oder NaCl versetzten Gipses verdient die Aufmerksamkeit der Kliniker. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 5—19. 5/1.)

DÜSTERBERG.

Walter Schaefer, *Die binären Systeme aus Calciumchlorid mit Barium- und Strontiumchlorid.* Calcium- und Bariumchlorid sind im kristallisierten Zustande nicht mischbar, bilden aber das bei 631° inkongruent schmelzende, reguläre Doppelsalz  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ . Der Krystallisationsverlauf des Systems  $\text{CaCl}_2$ — $\text{BaCl}_2$  erfolgt nach einer Kombination der teilweise überlagerten Erstarrungstypen IV u. V nach H. W. B. ROOZEBOOM. — Calcium- u. Strontiumchlorid bilden beim Krystallisieren aus dem Schmelzfluß eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen mit einem Temperaturminimum (658°) bei einer Konzentration mit ca. 66 Mol.-%  $\text{CaCl}_2$  (Typus III nach H. W. B. ROOZEBOOM). Bei niederen Temp. sind diese Mischkrystalle nicht bestandfähig. Für die Temp., bei denen die Entmischung erfolgt, wird eine Kurve gegeben. (N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 15—23. 17/1. Berlin.) ETZOLD.

K. A. Hofmann und Kurt Höschele, *Das Magnesiumchlorid als Mineralisator, mit einem Beitrag zur Spektrochemie der seltenen Erden.* Vf. fanden, daß geschmolzenes wasserfreies Magnesiumchlorid für viele anorganische Oxyde ein ausgezeichnetes Lsgs.- u. Krystallisationsmittel ist. Es scheidet die Metalloxyde beim Erkalten entweder wieder krystallisiert aus, oder es setzt sich mit ihnen (insbesondere auch mit Sulfaten) um, indem es die flüchtigen Chloride (z. B. von Beryllium, Zink, Eisen u. Zinn) liefert. In anderen Fällen bilden sich spinellartige Mg-Salze, indem die Wasserdämpfe aus der Flamme oder der Sauerstoff der Luft das  $\text{MgCl}_2$  zersetzen. Es ist zu beachten, daß beim Schmelzen in Tiegeln aus Pt, Au, Ag etc. durch die Salzsäure bzw. das Cl das Tiegelmaterial angegriffen wird (in offenen Pt-Tiegeln bilden sich schöne Aggregate von hexagonalen Pt-Krystallen, in Au-Tiegeln reguläre Au-Krystalle, in Ag-Tiegeln regulär krystallisiertes  $\text{AgCl}$ , in Cu-Tiegeln reguläre Cupritkrystalle). Porzellantiegel halten die  $\text{MgCl}_2$ -Schmelze aus; auch in bedeckten Pt-Tiegeln ist der Angriff nur gering. Zur Entfernung des Schmelzprodd. stets beigemengten MgO löst man dieses in Essigsäure oder in verd. HCl. Von den Spinellen ist besonders leicht zu erhalten der *Magnesioferrit*,  $[\text{FeO}_2]_2\text{Mg}$ , mit seinen Übergängen zum *Magneteisenerz*. Beim Erhitzen von Eisenfeilen, entwässertem Eisenvitriol oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit überschüssigem  $\text{MgCl}_2$  auf dem Teclubrenner entstehen dunkelbraune Krystalle, die bei längerem Schmelzen genau der Zus.  $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Mg}$  entsprechen, nach kürzerer Schmelze bei schwach reduzierender Flamme mehr Fe enthalten  $[\text{Fe}_2\text{O}_4(\text{MgFe})]$ ; in den anfänglichen Reaktionsprodd. findet sich auch *Magneteisenerz* ( $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Fe}$ ). Aus der  $\text{MgCl}_2$ -Schmelze von Borsäurehydrat krystallisiert *Magnesiumorthoborat*,  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgO}$ , in farblosen, doppeltbrechenden, pyramidalen Krystallen, die unl. in Essigsäure sind. *Magnesiumuranat*,  $\text{U}_2\text{O}_7\text{Mg}_3$ , wird aus der  $\text{MgCl}_2$ -Schmelze mit Uransäure erhalten; bernsteingelbe, in der Durchsicht tiefgelbe, glänzende, keilförmig zugeschärfte doppelbrechende Prismen, merklich l. in verd. Essigsäure. *Cerdioxyd* entsteht aus der  $\text{MgCl}_2$ -Schmelze von Cersulfat in Form von diamantglänzenden, farblosen Würfeln u. Oktaedern; spez. Gew. 7,3, Brechungsindex  $> 1,9$ , von großer Härte und Widerstandsfähigkeit gegen SS. u. Alkalien. Das Cerdioxyd löst leicht andere seltene Erden unter Bildg. schön gefärbter Verbb. (z. B. Erbiumoxyd, Neodymoxyd und Praseodymoxye). 5 Tle. Cersulfat und 1 Tl. Praseodymsulfat geben bei der  $\text{MgCl}_2$ -Schmelze rotgelbe

bis tiefrote Würfel und Oktaeder; wahrscheinlich ist dies Prod. eine isomorphe Mischung von  $\text{CeO}_2$  mit  $\text{PrO}_2$ . *Zirkondioxyd* wurde bei der  $\text{MgCl}_2$ -Schmelze in weißen, tetragonalen Krystallen vom spez. Gew. 5,74 erhalten.

Aus der Schmelze von Erbiumsulfat in  $\text{MgCl}_2$  kristallisiert *Erbiumoxychlorid*,  $\text{ErOCl}$ , in blaßroten, glänzenden, wahrscheinlich tetragonalen Platten, die durch Behandeln mit verd. Essigsäure von  $\text{MgO}$  u.  $\text{MgCl}_2$  befreit werden können. Erbiumoxychlorid zeigt im reflektierten Bogenlampenlicht ein aus scharfen Linien bestehendes Absorptionsspektrum, das dem mit Erbiumchlorid, -oxyd, -sulfid und -sulfat erhaltenen ähnlich ist (vgl. HOFMANN, BUGGE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3783; C. 1908. II. 1983 und HOFMANN, KIRMREUTHER, Ztschr. f. physik. Ch. 71. 312; C. 1910. I. 1217). Von den Linien des Oxychlorids finden sich wieder im Chlorid (dagegen nicht im Oxyd):  $\lambda$  672, 644, 542,5, 541,5, 533, 495,5, 489,5, 475,5, 458, 453,5; im Oxyd (dagegen nicht im Chlorid) finden sich wieder:  $\lambda$  675, 642, 549,5, 539,5, 531,5, 497, 485,5, 484,5, 442,5; allen 3 Verbb. gemeinsam sind die Linien  $\lambda$  663, 657, 654, 651,5, 534,5, 527,5, 525,5, 522,5, 520, 490,5, 487,5; als eigene Linie kommt dem  $\text{ErOCl}$  vielleicht zu die schwache Absorption  $\lambda$  469,5. — *Neodymoxychlorid*,  $\text{NdOCl}$ , kristallisiert aus der Schmelze des Sulfats oder Oxyds in  $\text{MgCl}_2$  in glänzenden, blaßvioletten, tetragonalen Platten mit schwacher Doppelbrechung von negativem Charakter und rechtwinkliger Spaltbarkeit; von W., verd. Essigsäure und 10%ig.  $\text{HCl}$  wird es nicht angegriffen. Die Absorptionslinien des Reflexionsspektrums liegen, abgesehen von der Linie  $\lambda$  542,5, den Linien des Oxyds und Chlorids sehr nahe, bzw. fallen z. T. mit ihnen zusammen (gemeinsam sind allen 3 Verbb. die Linien  $\lambda$  605,5, 591,5, 588, 582,5, 537, 535, 524,5). Das Absorptionsspektrum des Neodymoxychlorids zeigt also ebenso wie das des Erbiumoxychlorids im wesentlichen additiven Charakter. Der Vergleich zwischen den Absorptionsspektren von wasserfreiem *Neodymchlorid*, in Wasserstoff geglühtem *Neodymoxyd*, wasserfreiem *Neodymsulfid* (Wellenlängentabelle im Original) ergibt nur geringe Unterschiede; mit zunehmendem Gew. der an das Nd gebundenen Komponenten  $\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $(\text{SO})_2$  wandert die Mitte der Absorptionsgebiete nach der Seite der kürzeren Wellenlängen. Analoges gilt für die entsprechenden Erbiumverbb. Hieraus folgt, daß die lichtabsorbierenden Zentren (Elektronen), von den chemischen Valenzbindungen nicht unmittelbar betroffen werden, da sie offenbar verschieden von den die Valenzbindungen bewirkenden Zentren sind. Eine wesentliche Änderung im Absorptionsspektrum erfolgt dagegen, sobald Acetylaceton oder Wasser zu den Molekülen der Er-, Nd- oder Pr-Verbb. treten. Statt scharfer Linien werden dann sowohl im durchfallenden, als auch im reflektierten Licht breite Bänder beobachtet. Es ist dabei fast gleichgültig, welches Salz in hydratisierter Form vorliegt, solange dieses normalen und nicht komplexen Charakter hat. Eine Erklärung dieser Erscheinung folgt aus den Anschauungen von STARK (Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 5. 124; C. 1908. II. 130).

*Praseodymoxychlorid*,  $\text{PrOCl}$ , ist aus dem Sulfat und  $\text{MgCl}_2$  kristallisiert zu erhalten; stark glänzende, schwach grünliche, tetragonale Platten mit schwacher Doppelbrechung. Die Lichtabsorptionen im Reflexionsspektrum sind schwächer als beim  $\text{ErOCl}$  u.  $\text{PrOCl}$ . Der Vergleich zwischen den Spektren von wasserfreiem  $\text{PrCl}_3$ , wasserfreiem  $\text{PrOCl}$  u.  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  lehrt, daß das  $\text{PrOCl}$  eine Mittelstellung zwischen dem linienreichen Chlorid u. dem Oxyd einnimmt, dessen Spektrum nur sehr geringe Absorptionen erkennen läßt. Linien im Absorptionsspektrum von wasserfreiem  $\text{PrOCl}$ :  $\lambda$  598, 595,5, 582,5, 499, 494—492, 482,5, 481,5, 477. Eine wesentliche Änderung erfahren die lichtabsorbierenden Elektronen erst durch die Betätigung der Nebervalenzen, wie die Spektren des *Acetonylacetonats* und des in W. gel. *Nitrats* zeigen. — *Samariumoxychlorid*,  $\text{SmOCl}$ , aus dem Sulfat durch  $\text{MgCl}_2$ -Schmelze erhalten, ist fast farblos und zeigt nur in dicker Schicht einen schwachgelblichen Ton; seiden-

glänzende, mikroskopische Schüppchen, wahrscheinlich tetragonal, mit schwacher Doppelbrechung von negativem Charakter. Das reflektierte Licht ist ziemlich arm an Absorptionslinien ( $\lambda$  564,5, 478,5, 462, 453,5). (Ber. Dtsch. Chem. Ges 47. 238 bis 247. 24/1. [2/1.] Berlin. Techn. Hochschule. Anorg. chem. Lab.) BUGGE.

Paul Joye, *Reflexionsspektren einiger Praseodymverbindungen*. (Vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 36. 41; C. 1913. II. 1273.) Vf. untersuchte mittels Gitterspektroskop die Reflexionsspektren folgender Praseodymverb.: Praseodymhydrat, -oxyd, -chlorid, -sulfid, -sulfat, -nitrat und -oxalat. Das charakteristische Absorptionsgebiet der Praseodymsalze liegt im Grünblau, zwischen 5000 und 4400 Å.; im Gelb, zwischen 5900 und 5700 Å., finden sich einige Linien oder Gruppen von geringerer Deutlichkeit. Wie beim Neodym bewirkt der Wasserverlust beim Übergang vom Hydrat zum Oxyd eine Verschiebung des Spektrums nach Rot. Sulfid u. Chlorid haben zusammen mit dem Oxyd die Eigentümlichkeit, daß sich ihr Spektrum weiter nach Rot zu ausdehnt. Die Ggw. eines Säureradikals verschiebt das gesamte Spektrum nach Violett. — Praseodymhydrat,  $[\text{Pr}(\text{OH})_2]$ , mit  $\text{NH}_3$  gefällt, grüner Nd., beim Trocknen hellgrünes Pulver:  $\lambda$  6700—6400, 6043, 5948—5918 (B = Bande), 5958, 5537 (M = Maximum), 5929, 5918, 4904 (B), 4852, 4878, 4741 (L = Linie), 4749 (L), 4488 (L). — Praseodymoxyd,  $(\text{Pr}_2\text{O}_3)$ ; durch Erhitzen des Hydrats oder Oxalats an der Luft wird ein schwarzes Oxyd erhalten, das kein Reflexionsspektrum besitzt. Dies Oxyd gibt beim Erhitzen im H-Strom die gelbgrüne Verb.  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ :  $\lambda$  6740—6330, 6122 (B), 5977 (B), 5938, 5128 (L), 4937 (L), 4966 (L), 4813 (L), 4791, 4530 (L). — Praseodymchlorid,  $(\text{PrCl}_3)$ : 6600—6400, 5990 bis 5775 (kannelierte B), 5990, 5895 (M), 5880, 5775, 4826 (L), 4806, 4706 (L), 4446 (L). — Praseodymsulfid,  $(\text{Pr}_2\text{S}_3)$ , weniger leicht durch Feuchtigkeit zersetzlich als Neodymsulfid:  $\lambda$  6570—6400, 6248 (L), 6153 (L), 6078 (L), 6004 (L), 5103 (L), 5076 (L), 5005 (L), 4925 (L), 4870 (L?), 4719 (L), 4605 (L). — Praseodymsulfat,  $[\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3]$ :  $\lambda$  6810, 6030—5780 (B), 6030, 5980 (B), 5966 (M), 5913 (M), 5815, 5780, 4816 (B), 4806, 4685 (B), 4454 (B). — Praseodymnitrat,  $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{H}_2\text{O}]$ :  $\lambda$  6700 bis 6400, 5980—5770 (B), 5980, 5960, 5867 (B), 5768 (L), 5770, 5702 (L), 4818, 4680 (L), 4424 (L). — Praseodymoxalat,  $[\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ :  $\lambda$  6700—6400, 6048 (L), 5945 bis 5862 (B), 5945, 5907 (B), 5862, 5724 (B), 4936, 4860, 4834, 4697 (L), 4705 (L), 4465 (L). (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 36. 431—38. 15/11. [Okt.] 1913. Freiburg i. Schweiz.) BUGGE.

J. C. Morgan und C. James, *Die Dimethylphosphate der seltenen Erden*. Dimethylphosphorsäure wird nach SCHIFF (C. 57. 761. 864) durch Einw. von Methylalkohol auf Phosphorchlorid hergestellt. Yttriumdimethylphosphat aus  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und verd. Dimethylphosphorsäure bei 90°. Weiße, lange, nadelförmige Krystalle. Bei 25° lösen 100 g W. 2,8 g wasserfreies Salz, bei 95° dagegen nur 0,55 g. — Lanthandimethylphosphat,  $\text{La}_2[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , wird auf gleiche Weise hergestellt. Aus W. weiße, hexagonale Krystalle. Bei 25° lösen 100 g W. 103,7 g wasserfreies Salz. Bei 95° scheint dieses Salz eine kolloidale Lsg. zu geben, weshalb die Best. der Löslichkeit bei dieser Temp. keine genauen Resultate ergibt. — Cerdimethylphosphat,  $\text{Ce}_2[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Aus Cercarbonat und verd. Dimethylphosphorsäure; weiße, hexagonale Platten. Bei 25° werden 79,6 g des wasserfreien Salzes in 100 g W. gelöst; bei 95° nur 65 g. — Praseodymdimethylphosphat. Aus dem Oxyd und Dimethylphosphorsäure. Grüne, hexagonale Platten. Von der wasserfreien Verb. lösen sich bei 25° 64,1 g in 100 g W. — Neodymdimethylphosphat,  $\text{Nd}_2[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]_6$ . Auf gleiche Weise wie die vorstehende Verb. herstellbar, lila gefärbte, hexagonale Platten. Von der wasserfreien Verb. lösen sich bei 25° 56,1 g in 100 g W., bei 95° lösen sich nur 22,3 g in 100 Tln. — Samariumdimethylphosphat. Aus W. hexa-

gonale Prismen. Bei 25° lösen sich in 100 g W. 35,2 g wasserfreies Salz, bei 95° lösen sich in 100 g W. nur 10,8 g Salz. — *Gadoliniumdimethylphosphat*. Weiße, nadelförmige Krystalle. Bei 25° lösen 100 g W. 23,0 g wasserfreies Salz, bei 95° werden nur 6,7 g Salz gelöst. — *Erbiumdimethylphosphat*. Aus Erbiumchlorid und dimethylphosphorsurem Natrium. Sehr schwach gefärbte Nadeln. 100 g W. lösen bei 25° 1,78 g wasserfreies Salz. — *Ytterbiumdimethylphosphat*. Das Salz wird aus Ytterbiumchlorid und dimethylphosphorsurem Natrium in verd. Lsg. hergestellt. Weiße, nadelartige Krystalle. Bei 25° lösen 100 g W. 1,2 g des wasserfreien Salzes, bei 95° werden in 100 g W. nur 0,25 g Salz gelöst.

Vf. haben auf Grund der Eigenschaften der Dimethylphosphate der seltenen Erden einige natürlich vorkommende Prodd. untersucht, und zwar 1. ein neben wenig Terbium fast reines Gadolinium enthaltendes Prod., 2. ein Gemisch von Yttrium-, Holmium-, Dysprosiumoxyd nebst Spuren von Erbium-, Samarium-, Gadolinium-, Terbium-, Neodym- und Praseodymoxyd; 3. eine aus Monazit gewonnene Fraktion, die Gadolinium und Dysprosium neben wenig Praseodym u. Spuren von Samarium enthielt. Das von den Vf. angewandte Trennungsverf. beruht auf der Ausfällung bei verschiedenen Temp. Das zuerst genannte Prod. ergab folgende Fraktionen: Fraktion I. bei 65°, Fraktion II. bei 90°, Fraktion III. wurde durch Eindampfen der Mutterlauge von II. erhalten; Fraktion IV. durch völliges Eindampfen. Aus dem zweiten Material wurden folgende Fraktionen erhalten: Fraktion I. bei 38°. Gelbe Oxyde. Starke Konzentration an Erbium. Wenig Holmium und Dysprosium nachweisbar. Fraktion II. bei 48°. Gelbe Oxyde. Holmium und Dysprosium, neben sehr wenig Erbium. Fraktion III. bei 65°. Fraktion IV. bei 96°. Durch fraktioniertes Einengen der Mutterlauge von IV. werden die Fraktionen V—VIII gewonnen. Fraktion VI. orangebraune Oxyde. Dysprosium, weniger Holmium, sowie Spuren von Neodym. Fraktion VII., rotbraune Oxyde. Wenig Neodym, Samarium u. Dysprosium, sowie Holmium. Fraktion VIII. Neodym, wenig Praseodym und nur eine Spur von Samarium. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 10—16. Januar. 1914. [8/11. 1913.]; Chem. News 109. 13—15. Durham. N. H. Chem. Lab. of New Hampshire College.)

STEINHORST.

F. H. Loring, *Gallium in Aluminium*. Vf. nimmt Bezug auf die Bemerkung von RAMAGE (S. 333) über das V. von *Gallium* und stellt einige weitere quaternäre Reihen auf: C = 12, O = 16, F = 19, Na = 23; ? = 68,88, Rh = 102,83, Ho = 163,30, Au = 197,25; Xe = 130,77, Nd = 144,28, Os = 190,50, Tl = 204,01. (Chem. News 108. 305. 19/12. 1913.)

STEINHORST.

O. Hauser und H. Herzfeld, *Zirkonhypophosphit, ein lichtempfindliches Zirkonsalz*. Das *Subphosphat der Zirkonerde*,  $Zr(PO_3)_2 \cdot H_2O$ , wird erhalten, indem man eine mäßig angewärmte Lsg. von Zirkonnitrat in verd. HCl mit überschüssigem Natriumphosphat fällt. Es bildet einen fein krystallinischen Nd., und ist in verd. Mineralsäuren so gut wie unl. Bei der Abscheidung des Thoriums nach der Subphosphatmethode ist also die Ggw. von Zirkon schädlich. Versetzt man eine Lsg. von reinem Zirkonnitrat in W. mit unterphosphoriger S., so bildet sich zunächst ein amorpher Nd., der sich in einem Überschuß des Fällungsmittels langsam wieder löst. In diesen Lsgg. ist das Zirkon in Form eines komplexen Anions enthalten, denn bei der Elektrolyse geht das Zirkon mit der unterphosphorigen S. an den positiven Pol. Auf Zusatz von viel A. setzen die nach obiger Angabe erhaltenen Lsgg. bei längerem Stehen reichliche Mengen farbloser, lichtbrechender Krystalle von *Zirkonhypophosphit*,  $Zr(OPOH_2)_2$ , ab. Sie zeigen im polarisierten Licht Doppelbrechung mit nahezu orientierter Auslöschung, u. sind häufig zu schiefen Kreuzen verwachsen. Im frischen lufttrockenen Zustand enthält die Substanz 1 Mol. Krystall-

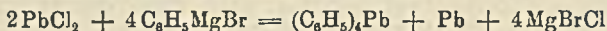
wasser, welches leicht abgegeben wird. Bei direkter Sonnenbelichtung färbt es sich rasch tiefviolett an; in diffusum Tageslicht erfordert der Vorgang mehrere Wochen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **84**. 92—94. 18/11. [5/7.] 1913. Technol. Inst. Univ. Berlin.)  
BLOCH.

E. Ebler und W. Bender, *Über die „fraktionierte Adsorption“ und „fraktionierte Desadsorption“ von Radiumbariumsalsen an kolloidalem Mangansuperoxyhydrat*. (Vorläufige Mitteilung; vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1571; Ztschr. f. anorg. Ch. **83**. 149; C. 1913. II. 225. 1652.) *Kolloidales Mangansuperoxyhydratgel* ist ein geeignetes *Adsorbens für Radiumsalze*, bei dessen Verwendung die Mängel, welche beim Arbeiten mit Kieselsäure auftreten, in Wegfall kommen. Alle im folgenden beschriebenen Beobachtungen lassen sich dadurch erklären, daß man annimmt, das Radiumsalz der manganigen bzw. pyromanganigen Säure sei erheblich schwerer l., als das entsprechende Bariumsals. Der Hauptvortrag bei der Verwendung des kolloidalen Mangansuperoxyhydrats gegenüber der Verwendung des Kieselsäuregels als Fällungsmittel für das Radium liegt darin, daß man das *Adsorbens* in einfacher Weise nach der *Desadsorption* wieder gewinnen kann, indem man das in den einfachsten Fällen nach der *Desadsorption*, bzw. nach *Abscheidung* des adsorbierten Radiums verbleibende Manganchlorür in bekannter Weise in Mangansuperoxyhydrat überführt. Es werden aber auch einige *Verss.* beschrieben, welche zeigen sollen, daß es möglich ist, durch verd. Säure, durch Salzlsg. oder durch die *Wrkg.* des elektrischen Stromes das an das Mangansuperoxyd gebundene Erdalkalimetall teilweise unter *Erhaltung* des Mangansuperoxyhydrats zu entfernen, und so durch „fraktionierte *Desadsorption*“ der an das Mangansuperoxyhydrat gebundenen Erdalkalimetalle (Barium und Radium) eine weitere Radiumbariumtrennung zu bewirken.

Jeder aus wss. Lsg. gefällte Braunstein ist zur selektiven *Adsorption* des Ra geeignet. Das Mangansuperoxyhydrat darf vermöge seiner *Herst.* bezüglich seiner *Adsorptionsfähigkeit* für Erdalkalimetalle nicht schon abgesättigt sein, darf also nicht aus einer Lsg., welche Erdalkalisalze oder Schwermetallsalze enthält, gefällt werden, weil aus solchen zum Teil Manganite bzw. Pyromanganite der betreffenden Metalle ausfallen. Es gilt dies besonders auch von dem bei Ggw. eines großen Überschusses konzentrierter Manganosalzlösungen gefällten Mangansuperoxyhydrat. Hingegen tut der Alkalimetallgehalt, d. h. die Beimengung von Alkalimanganiten bzw. Pyromanganiten der Radiumbariumadsorption keine Einbuße, weil sich die Alkalimanganite mit l. Erdalkalisalzen zu l. Alkalisalzen und wl. Erdalkalimanganiten bzw. -pyromanganiten umsetzen. Zur *Herst.* des Mangansuperoxyds hat sich als besonders geeignet die *Reduktion* der Alkalipermanganate in verd. wss. Lsg. mit Manganchlorür, auch mit Methylalkohol erwiesen. Auch durch *Oxydation* von Manganosalzen, z. B. mit  $H_2O_2$ , oder Ozon erhält man kräftig Erdalkalimetalle niederschlagende Mangansuperoxyhydrate. Als radioaktives Ausgangsmaterial diente reines, wasserfreies Radiumbariumchlorid. Die *Bestat.* des Radiums geschahen durch *Best.* der im Gleichgewicht befindlichen Radiumemanationsmenge durch *Messung* deren Gesamtstrahlung einschließlich der Strahlung der mit der *Emanation* im Gleichgewichte befindlichen „aktiven Beschläge“ und *Vergleichung* mit der Strahlung einer Gleichgewichtsemanationsmenge, die unter denselben Bedingungen einer geeichten Standard-Radiumlsg. entnommen wurde. Eine bestimmte Menge Radiumbariumchlorid wurde in wss. Lsg. mit einer bestimmten Menge frisch gefällten Braunsteins bei gewöhnlicher Temp. 1 Stde. lang geschüttelt. — Bezüglich der Einzelheiten der *Verss.* muß auf das Original verwiesen werden. Die geschilderten Prinzipien der *Trennung des Radiums und Bariums* sind keineswegs auf

diese Elemente beschränkt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 77—91. 18/11. [29/8.] 1913. Chem. Lab. Univ. Heidelberg.) BLOCH.

Charles Staehling, *Über eine angebliche Trennung des Radium D vom Blei im aktiven Blei mittels der Grignardschen Reaktion.* Nach HOFMANN und WÖLFEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2425; C. 1907. II. 287) läßt sich aus dem aktiven Blei das Radium D dadurch vom Blei trennen, daß man auf das aktive Bleichlorid Phenylmagnesiumchlorid einwirken läßt; bei der Rk.:



soll das Radium D nicht in das gebildete Bleitetra-phenyl eintreten, so daß sich einerseits ein an Radium D angereichertes Blei, andererseits inaktives Blei erhalten läßt. Vf. hat versucht, dies Resultat zu reproduzieren. Es war ihm nicht möglich, eine Trennung zu erzielen oder eine Andeutung im Sinne der Ergebnisse von HOFMANN und WÖLFEL zu erhalten. Die Aktivitätsunterschiede, welche die Prodd. zu Anfang zeigen, verschwinden, sobald man so lange wartet, bis sich das Gleichgewicht zwischen Ra D, E und F wieder hergestellt hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1430—32. [22/12.\* 1913.]) BUGGE.

A. Villiers, *Über den Dampf, der vom Quecksilber in verdünnte Gase gesandt wird, und über die Tensionsmaxima des Quecksilberdampfes.* Es wird eine Kugel vom Inhalte A, die mit etwas Quecksilber beschickt ist und auf der Temp.  $T^0$  gehalten wird, durch eine längere Capillare mit einer anderen Kugel vom Inhalte B und der Zimmertemp.  $t^0$  verbunden. Die Kugel B steht mit einer Luftpumpe u. mit einem MC LEODSchen Manometer in Verbindung. Nach genügender Evakuierung herrscht in beiden Kugeln der Druck  $f$ . Erwärmt man nun Kugel A auf die höhere Temp.  $T^0$ , so verdampft etwas Hg, drückt einen Teil des Gases in die Kugel B und kondensiert sich aber in dem kalten Capillarrohr zwischen den beiden Kugeln so, daß es nicht in die Kugel B gelangt. In der Kugel A herrscht ein Druck, der gleich der Spannung des Hg bei der Temp.  $T^0$  ist, vermehrt um den Partialdruck des noch in dieser Kugel befindlichen Gases. In der Kugel B herrscht der Druck  $F$ . Wenn man nun die Temp.  $T^0$  mehr und mehr steigert, so nimmt  $F$  so lange zu, als aus A durch die Hg-Dämpfe noch Gas herausgetrieben wird. Sowie aber die Spannung des Hg  $\varphi$  gleich dem Drucke  $F'$  in der Kugel B geworden ist, nimmt  $F'$  mit wachsender Temp.  $T^0$  nicht mehr zu.

Diese Erscheinung beobachtet man aber nur, wenn die Gase in den beiden Kugeln nicht zu sehr verd. sind. Bei sehr verd. Gasen aber erhält man für die Hg-Tensionen Werte, die zu klein sind u. sowohl von den Anfangsdrucken in den beiden Kugeln, als auch von den anwesenden Gasen abhängen. Stellt man die verschiedenen scheinbaren Dampfdrucke des Hg, die man so erhält, mit den Drucken in der Kugel B zusammen graphisch dar, so liegen sie auf einer Hyperbel von der Form  $F\varphi' + b\varphi' = aF + c$ . Für die horizontale Asymptote ist  $\varphi' = a$ , und dieses  $a$  ist von der Natur des Gases unabhängig und entspricht dem wahren Dampfdrucke des Quecksilbers.

Es werden nach dieser Methode die Dampfdrucke des Hg zwischen 60 u.  $100^0$  bestimmt:

$T$	Hg-Druck in mm in $\text{CO}_2$	in $\text{H}_2$	$T$	Hg-Druck in mm in $\text{CO}_2$	in $\text{H}_2$
$60^0$	0,026	0,0275	$84^0$	0,123	0,123
$68^0$	0,043	0,044	$92^0$	0,193	0,191
$76^0$	0,076	0,077	$100^0$	0,300	0,301

Es werden dann noch diese Werte mit den Zahlen anderer Forscher verglichen. (Ann. Chim. et Phys. [8] 30. 588—633. Dez. 1913.) MEYER.

**William Arthur Knight und Reginald Arthur Joyner**, *Amalgame, welche Silber und Zinn enthalten*. Weitere Unterss. über das Altern von *Ag-Sn-Legierungen* (Journ. Chem. Soc. London 99. 195; C. 1911. I. 1110) bestätigen den Eintritt des Vorganges, der allein in einer Verzögerung der Amalgamierung der Legierung besteht, und der bisher nicht erklärt werden kann. Die Unters. des ternären Systems Ag-Sn-Hg bei 63, 90, 166 u. 214° ergibt, daß keine ternäre Verb. existiert. Die Diagramme sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 103. 2247—62. Dez. 1913. Bristol. Univ. Chem. Lab.)  
FRANZ.

**B. Finzi**, *Basische Quecksilber-Kupferverbindungen*. Das Quecksilberoxyd bildet analog wie mit Ag-Salzen (vgl. Gazz. chim. ital. 41. II. 543; C. 1912. I. 783.) auch mit Kupfersalzen komplexe Verbb. Salze anderer Metalle wie Fe, Cr, Al, Zn, Mn, Ni, Co etc. gehen mit Ausnahme des Cr keine Doppelverbb. Von den Cu-Salzen wurden untersucht das Nitrat, Chlorid und das Doppelsalz des Sulfates mit Kaliumsulfat. Nur das Nitrat lieferte reine Prodd., die Komplexverbb. mit den übrigen konnten wegen Schwierigkeiten bei der Reinigung nicht untersucht werden. In die möglichst konz. sd. wss. Lsg. des Nitrates wird HgO unter Rühren eingetragen, beim Erkalten scheidet sich das *komplexe Salz*,  $Cu(NO_3)_2 \cdot HgO + 3H_2O$  in hellblauen Nadelbüscheln ab. Wird bei 100° amorph und wasserfrei, wird im Exsiccator dagegen nicht verändert; unl. in W., wird davon rasch unter Abscheidung von HgO zers., l. in Mineralss. unter B. der entsprechenden Hg- + Cu-Salze. Wird bei der Einw. von KOH grün, bleibt aber krystallin, NH<sub>3</sub> zers. unter B. des Cuproammonsalzes und Abscheidung eines Nd. von Mercuriammoniumsals. (Gazz. chim. ital. 43. II. 708—12. 18/12. 1913. Parma. Chem.-Pharm. Inst. der Univ.)  
CZENSNY.

**K. Friedrich**, *Untersuchungen über Schichten bildende Systeme. II. Kupfer-Kupfersulfür*. Mit **M. Waehlert**. (Vgl. Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 575; C. 1913. II. 1735.) Es wurde für das *System Kupfer-Kupfersulfür* (je 50%) in einer Stickstoffatmosphäre der Verlauf der *Löslichkeitskurve* bis zu 1485° ermittelt. Das verwendete Material war Elektrolytkupfer und ein Schwefelkupfer, welches durch Zusammenschmelzen des ersteren mit Schwefel im Kohlerobfren hergestellt worden war und 79,88% Cu enthielt. Die Löslichkeitskurve mündet in die Liquiduskurve bei 96—97% Cu<sub>2</sub>S, bezw. anscheinend weniger als 8%. Der Scheitel liegt oberhalb 1500°. Zwischen fl. Kupfersulfür und Kupfer stellt sich — nach einstündigem Rühren — das Gleichgewicht in relativ kurzer Zeit (ca. 1/2 Stde.) ein. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 10. 976—79. 22/12. 1913. Metallhüttenmänn. Inst. Techn. Hochschule Breslau.)  
BLOCH.

**J. H. Stansbie**, *Die Reaktion von Metallen und Legierungen mit Salpetersäure*. Die Unterss. Vfs. sind durch die Arbeit VELEYS (Proc. Royal Soc. London 46. 216; C. 91. I. 252. 861) veranlaßt worden. Der App. besteht aus einer Glasröhre, die unten umgebogen u. oben in einer Spitze ausgezogen ist, in die ein dicker Platindraht eingeschmolzen ist. Dieser wird an einem elektrolytischen App. an Stelle der rotierenden Kathode angebracht. Das zu untersuchende Metall wird in Gestalt einer kurzen Röhre über das Glasrohr gestülpt und steht auf dessen umgebogenen Ende auf. Bei hämmerbaren Metallen oder Legierungen wird dieses Metallrohr durch Zusammenrollen eines Metallblattes bereitet, bei spröden durch Gießen in eine Sandform. Die Oberfläche der Metallrohre wurde durch geeignete Behandlung völlig gereinigt. Es wurden jedesmal 2 Verss. unter genau gleichen Bedingungen ausgeführt, nur daß sich das eine Mal das Glasrohr mit dem übergestülpten Metallrohr in drehender Bewegung und das andere Mal in Ruhe befand. Jeder Vers.

wurde in einem Becherglas, in dem sich, wenn nichts anderes bemerkt, 50 ccm  $\text{HNO}_3$ , D. 1,108, befanden, ausgeführt.

*Kupfer.* Das Rohr wurde aus Blech von Elektrolytkupfer gerollt. Zwei Verss. ergaben:

1 Stde. rotiert, in $\text{HNO}_3$ gel., 0,0017 g	2 Stdn. rotiert, in $\text{HNO}_3$ gel., 0,0047 g
1 „ in Ruhe, in „ „ 0,0323 „	2 „ in Ruhe, in „ „ 0,1790 „

Das Kupferrohr wurde dann 1 Stde. in einer Säurelsg. rotiert, die bereits 0,575 g Cu gel. enthielt; es gingen dabei noch 1,129 g Cu des Rohres in Lsg. Diese Lsg. wurde dann zur Hälfte eingekocht, mit neuer S. zu 50 ccm aufgefüllt und darin das Kupferrohr 1 Stde. rotiert; es gingen nur 0,0045 g Cu in Lsg.; nach einer weiteren Stunde, während der das Rohr in Ruhe blieb, gingen wieder 2,202 g Cu in Lsg. Es geht hieraus hervor, daß die vermehrte lösende Wrkg. der S. auf einer Zunahme des Gehaltes an Nitrit beruht, während das Nitrat unwirksam ist. Durch Kochen der Lsg. geht das Nitrit in Nitrat über. — Wie Cu verhielten sich auch *Silber*, *Quecksilber* und *Wismut*. Beim Hg wurde der Vers. so angestellt, daß ein kleines Glasschälchen mit Hg auf den Boden eines mit Hahn versehenen Trichters gesetzt und der Trichter mit der  $\text{HNO}_3$  gefüllt wurde. Der Trichter wurde unter den sich drehenden Glasstab gebracht, derart, daß dieser in die S. eintauchte u. die Lsg. oberhalb des Metalls in beständiger Bewegung hielt.

Bei Verss. mit *Cu-Zn-Legierungen* ergab sich, daß solche mit mehr als 48% Cu sich als Ganzes lösen, denn der gel. Teil ist von praktisch genau gleicher Zus. als die ursprüngliche Legierung. Bei weniger als 48% Cu macht sich die Ggw. des Zn bemerkbar; es löst sich entweder im Verhältnis schneller als das Cu oder fällt letzteres aus der Lsg. aus. Letztere Annahme scheint die richtigere zu sein, denn es wird augenscheinlich weniger Cu gel., wenn die Legierung ruht, als wenn sie rotiert. Dies scheint darauf zurückzuführen zu sein, daß die gebildeten Salze beim Rotieren länger mit der metallischen Oberfläche in Berührung bleiben können, und somit die ausfallende Wrkg. des Zn mehr zur Geltung kommt. Der Gehalt der Säurelsg. an salpetriger S. nimmt ab in dem Maße, als der Gehalt der Legierung an Zn zunimmt. Dies ist in Übereinstimmung mit früheren vom Vf. erhobenen Ergebnissen (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 311; C. 1913. I. 1910).

Um die *Cu fällende Wrkg. der Cu-Zn-Legierungen* zu studieren, wurden diese, genau wie bisher in  $\text{HNO}_3$ , in einer neutralen Lsg. von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (50 ccm = 0,6048 g Cu) behandelt. Dabei ergab sich, daß unter den Bedingungen des Vers. bei einem Cu-Gehalt bis herab zu 80% die Legierung von neutralem  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  nicht angegriffen wird; darunter und bis hinab zu 48% beginnt die Wrkg. und nimmt langsam an Stärke zu. Bei noch geringerem Gehalt an Cu ist die Wrkg. der Legierung noch heftiger u. gleicht der des reinen Zinks. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 1135–36. 31/12. [30/10.\*] 1913.)

RÜHLE.

*M. de Broglie*, *Photographische kontinuierliche Registrierung der Spektren von Röntgenstrahlen; Spektrum des Wolframs. Einfluß der Wärmebewegung.* Mit der früher (S. 104) beschriebenen Methode wurden Kontrollversuche ausgeführt, um festzustellen, ob die durch Unters. der reflektierten Strahlungen erhaltenen Spektren charakteristisch für das Material der Antikathode sind. Dies erwies sich als zutreffend: Röhren mit Pt-, bezw. Wo-Antikathoden ergaben bei Verwendung der verschiedensten Analysatoren (Fluorit, Pyrit, Steinsalz etc.) jedesmal das charakteristische Spektrum des Pt, bezw. Wo. Das mit Steinsalz als Analysator erhaltene Spektrum des *Wolframs* wird im Original beschrieben. Die Registrierung der Intensitäten der Strahlen als Funktion ihrer Wellenlänge und ihres Beugungswinkels kann gleichzeitig zur Unters. des Einflusses der Temp. eines Krystalls auf



die Intensität der abgelenkten Strahlen verwendet werden. Die in dieser Richtung angestellten Verss. bestätigen im wesentlichen die Theorie von DEBYE (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 1913. Nr. 15—17), mit deren Folgerungen die überraschende Tatsache im Einklang steht, daß die Deutlichkeit der Beugungsmaxima sich als unabhängig von der Temp. erweist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1413 bis 1416. [22/12.\* 1913.] BUGGE.

S. B. Kuzirian, *Die Einwirkung von schmelzendem Natriumparawolframat auf die Salze der Halogenwasserstoff- und Halogensauerstoffsäuren.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 319—22. — C. 1913. II. 1370.) JUNG.

## Organische Chemie.

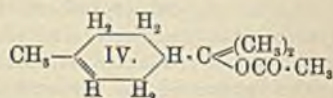
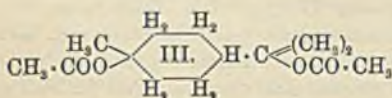
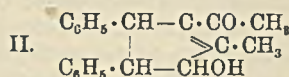
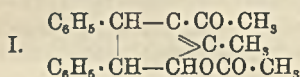
E. Knoevenagel, *Zur Kenntnis der Acetylierung organischer Verbindungen.* Die Anschauung, daß die Wrkg. der üblichen Zusätze beim Acetylierungsprozeß (wie Natriumacetat, Schwefelsäure, Chlorzink) auf der wasserabspaltenden Kraft dieser Mittel beruhe, ist nicht aufrecht zu erhalten, weil äußerst geringe Mengen, und ebenso auch, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, viele andere Stoffe, die sonst nicht zur Wasserentziehung dienen, diese Wrkg. hervorrufen. Es handelt sich vielmehr um ausgesprochene katalytische Wrkgg. Die Erscheinungen der Katalyse bei Acetylierungen sind viel verbreiteter, als bisher angenommen wurde. Außer den schon erwähnten Substanzen sind allgemein starke SS. und die meisten Metallsalze starker SS. zu verwenden. Es zeigen sich aber von Fall zu Fall sehr auffällige Abstufungen, so daß Gesetzmäßigkeiten vorerst nicht angegeben werden können. Es ist keine einfache Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration und kein einfacher Zusammenhang mit wasserabspaltender Wrkg. vorhanden. Die Zusammenhänge liegen offenbar sehr verwickelt. Die Acetylierung mit Essigsäureanhydrid ist nicht auf Hydroxylgruppen in organischen Verbb. beschränkt, sondern auch die *Oxyde*, insbesondere *Aldehyde*, gewisse *ungesättigte u. ätherartige Verbb.*, *ungesättigte Ketone*, die *offenen und ringförmigen Anhydride mehrwertiger Alkohole*, unter ihnen auch die *Polysaccharide*, *Dextrine*, *Stärke* und *Cellulosen*, vermögen je nach Wahl des Katalysators durch Aufspaltung der oxydartigen oder ungesättigten Bindungen zu reagieren. Diese „Acetatbildungen“ sind den Hydratbildungen an die Seite zu stellen. Diejenigen Acetatbildungen, die unter Abbau organischer Moleküle verlaufen, bezeichnet Vf. als „*Acetolyse*“. Hydrolyse und Acetolyse sind verwandte, aber nicht identische Prozesse des Abbaues. Das typische Verhalten der Aldehydgruppen oder der oxydischen Gruppen bei Anwendung geeignet ausgewählter acetylierender Katalysatoren eröffnet die Aussicht, auf diesem Wege den Molekularaufbau gewisser komplizierter Verbb., wie der Polysaccharide, zu beleuchten. Die vorliegende Arbeit behandelt zunächst die grundlegenden Erscheinungen bei einigen einfacheren Gruppen von Verbb.

Acetylierung von Aldehyden mit Essigsäureanhydrid. *Benzaldiacetat.* Aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bei Ggw. von  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{FeCl}_3$ ; Kp.<sub>30</sub> 154°, F. 46°. Zers. sich bei längerem Aufbewahren. — *Furfuraldiacetat*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Analog aus Furfurol am besten bei Ggw. von  $\text{SnCl}_2$ ; Krystalle aus Lg., F. 54°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Cinnamaldiacetat.* Analog aus Zimtaldehyd, am besten bei Ggw. von  $\text{SnCl}_2$  oder  $\text{CuSO}_4$ . — *Vanillinriacetat*, Analog aus Vanilin, am besten bei Ggw. von  $\text{SnCl}_2$ ; F. 90°. — *Anisaldiacetat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Analog aus Anisaldehyd, am besten bei Ggw. von  $\text{SnCl}_2$  oder  $\text{FeSO}_4$ ; Krystalle aus A., F. 67°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Zers. sich beim Aufbewahren. — *Piperonaldiacetat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$ . Aus Piperonal, am besten bei

Ggw. von  $\text{FeSO}_4$  oder  $\text{CuSO}_4$ ; Krystalle aus A., F.  $80^\circ$ . — *Salicylaldehydtriacetat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Aus Salicylaldehyd, am besten bei Ggw. von  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , F.  $103^\circ$ . Daneben entsteht häufig, namentlich bei Ggw. von  $\text{PCl}_5$ , *Disalicylaldehyd*, F.  $129^\circ$ . Derselbe liefert bei weiterer Behandlung mit Essigsäureanhydrid bei Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{ZnCl}_2$  ebenfalls das vorstehende Triacetat. — Das *Salicylaldehyddiacetat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ , von PERKIN (LIEBIGS Ann. 146. 371) ist zu streichen. — *Protocatechuetetracetat*. Aus Protocatechualdehyd bei Ggw. von  $\text{FeCl}_3$ ; Krystalle aus A., F.  $131^\circ$ .

*Methylendiacetat*. Aus Paraformaldehyd bei Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Kp.  $168-172^\circ$ . — *Äthylidendiacetat*. Aus Acetaldehyd bei Ggw. von  $\text{FeCl}_3$ ; Kp.<sub>11</sub>  $63-64^\circ$ .

Über die Einw. von Essigsäureanhydrid auf Ketone. Gesättigte Ketone addieren auch bei Ggw. von Kontaktsubstanzen kein Essigsäureanhydrid. Wohl aber reagieren ungesättigte Ketone. — *Oxyhydrochinontriacetat*. Aus Chinon und Essigsäureanhydrid bei Ggw. von  $\text{FeCl}_3$ ; Krystalle aus Methylalkohol, F.  $96^\circ$ . — *Benzalacetone*. Modifizierte Darst.; Kp.<sub>13</sub>  $133-134^\circ$ , F.  $41-42^\circ$ . Liefert mit Essigsäureanhydrid bei Ggw. von  $\text{FeCl}_3$  *Methyl-1-acetyl-2-diphenyl-3,4-penten-1-ol-5-acetat*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (I). Weiße Krystalle aus A., F.  $118^\circ$ , wl. in k. A. — *Methyl-1-acetyl-2-*



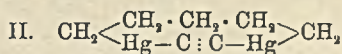
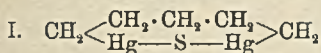
*diphenyl-3,4-penten-1-ol-5*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (II.). Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit wss.-alkoh. Sodalsg.; Krystalle aus  $80\%$ ig. A., F.  $95^\circ$ , zll. in A. — *Oxim*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$ . Weißes Pulver, F.  $103^\circ$  unter Zers., ll. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{ON}_2$ . Fällung aus A. + W., F.  $94^\circ$  unter Gasentw., ll. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Tribromderivat des Methyl-1-acetyl-2-diphenyl-3,4-penten-1-ol-5*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Br}_3$ . Krystalle aus A., F.  $183^\circ$  unter Zers. — *Tribromderivat des Methyl-1-acetyl-2-diphenyl-3,4-penten-1-ol-5-acetats*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Br}_3$ . Krystalle aus Bzl., F.  $194^\circ$  unter Zers.

Über die Einw. von Essigsäureanhydrid auf ätherartige Oxyde und Ringoxyde. *Diäthyläther* liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bei Ggw. von  $\text{FeCl}_3$  Essigester. — *Epichlorhydrin* liefert mit Essigsäureanhydrid bei Ggw. von  $\text{FeCl}_3$  *Glycerindiaceto- $\alpha$ -chlorhydrin*,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl} = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OCO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OCO} \cdot \text{CH}_3$ , Kp.<sub>11</sub>  $116-118^\circ$ . Mit Eg. liefert Epichlorhydrin bei Ggw. von  $\text{FeCl}_3$  *Glycerin- $\alpha$ -aceto- $\gamma$ -chlorhydrin*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}$ , Kp.<sub>14</sub>  $120-121^\circ$ . — *Cineol* liefert mit Essigsäureanhydrid bei Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{FeCl}_3$  nebeneinander *Terpindiacetat* u. *Terpineolacetat*, mit Essigsäure allein *Dicinen*. — *Terpineolacetat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (IV.), Kp.<sub>11</sub>  $104-106^\circ$ . — *Terpinviacetat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (III.), Kp.<sub>14</sub>  $145^\circ$ . — *Terpineol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ . Aus dem Acetat durch Verseifung, Kp.<sub>14</sub>  $102-103^\circ$ , D.<sub>20</sub>  $0,9337$ , n<sub>D</sub><sup>20</sup> =  $1,4783$ . — *Phenylurethan* des Terpeneols,  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ . Farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F.  $109^\circ$ . — *Terpineolnitroschlorid*. Gelbe Nadeln aus Essigester, F.  $117^\circ$ . — *Dicinen*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}$ . Aus Cineol, Eg. u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dickfl. Öl, Kp.  $329-334^\circ$ . — *Furfuralmalonester* liefert mit Essigsäureanhydrid bei Ggw. von  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine noch nicht aufgeklärte Verb.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$  oder  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$ . Krystalle aus Lg., F.  $70^\circ$ , ll. in A., Ä., Eg., wl. in k. Lg. Liefert beim Erhitzen mit W., Sodalsg. und konz. Salzsäure eine Säure  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6$  oder  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7$ . Hellgelbe, mkr., sechseckige Täfelchen aus W., F.  $144^\circ$ . Beim Verseifen mit Barytwasser liefert die Verb.  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$  oder  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7$  eine Säure  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , F. ca.  $192-195^\circ$ . —  $\text{BaC}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle

aus W. (LIEBIGS Ann. 402. 111—48. 8/1. 1914. [30/10. 1913] Heidelberg. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

Siegfried Hilpert und Gerhard Grüttner, *Quecksilberderivate des 1,5-Dibrompentans und von ihnen abgeleitete hochgliedrige Ringsysteme*. Die Einw. des Mg auf das 1,5-Dibrompentan in absol. Ä. wurde von GRIGNARD, VIGNON (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 358) entdeckt und später von v. BRAUN, SOBECKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1918; C. 1911. I. 439) genauer untersucht; die beiderseitigen Angaben stimmen nicht ganz überein. Vff. konnten indessen sämtliche gemachten Beobachtungen bestätigen. Beschleunigt man die Rk. durch besonders günstige Bedingungen, so verläuft die Einw. zwar sehr rasch, das Rk.-Prod. zeigt aber starke Verharzung; die Umsetzung mit  $\text{HgBr}_2$  liefert das n. Pentamethylen-1,5-diquecksilberdibromid nur in einer Ausbeute von 50% der Theorie (v. BRAUN). Mäßigt man dagegen die Rk., so verläuft die Umsetzung zwar sehr langsam, die Kondensationen aber treten völlig zurück, u. man erhält ein harzfreies Prod., aus dem sich durch Umsetzung mit  $\text{HgBr}_2$  in einer Ausbeute von etwa 90% der Theorie Pentamethylen-1,5-diquecksilberdibromid isolieren läßt. — Analoge Beobachtungen sind bei der Einw. von Mg auf Äthylenbromid gemacht worden, desgl. beim Benzylchlorid.

Im allgemeinen zeigt das Pentamethylen-1,5-diquecksilberdibromid die Eigenschaften der einfachen Alkylquecksilberhalogenide. Das Metall wird in der Kälte durch Schwefelammonium nicht, in der Hitze nur in ganz geringer Menge als Sulfid abgespalten. Ferner zeigt sich, daß die beiden Hg-Atome keinerlei Einfluß aufeinander besitzen, der die n. Rkk. des Typus  $\text{Alk}\cdot\text{HgHal}$  stört. Dagegen ermöglicht die Reaktionsfähigkeit der beiden Halogene die Darst. neuer Ringsysteme. Von diesen wurden Sulfid u. Acetylid erhalten, deren einfachste Formeln I. u. II.

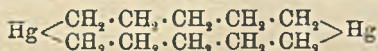


sind, doch kommt Polymerisation in Betracht. — Bemerkenswert ist auch das Prod., welches aus dem Pentamethylen-1,5-diquecksilberdibromid durch Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid entsteht; diesem muß die Konstitution  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  zukommen; es stellt einen bisher nicht bekannten Typus von Quecksilberdialkylen dar.

*Pentamethylen-1,5-diquecksilberdibromid*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Hg}_2$ ; man erwärmt 1,5-Dibrompentan in trockenem Ä. mit Mg-Spänen + wenig Jod 12 Stdn. lang, gibt staubfein gepulvertes, trocknes Quecksilberbromid langsam hinzu und zers. schließlich mit 1%ig. HCl; schneeweiße, zu Drusen vereinigte, doppelbrechende Nadelchen aus sd. Toluol; sintert bei 149°; schm. scharf bei 150°; schon in der Kälte spielend ll. in Pyridin, Anilin und Dimethylanilin (fällt aus diesen Lsgg. durch PAe.); zll. in sd. Toluol und Xylol, mäßig l. in h. A. und Aceton, swl. in h. W., h.  $\text{CCl}_4$ , PAe. und Ä. Die reine Verb. schwärzt sich mit Pyridin nicht. — Vff. beschreiben einen Vers., welcher nach den Angaben von BRAUNS angestellt wurde. Es ergaben sich zwar kristallinische, aber stark gefärbte, ganz uneinheitliche Prodd. von hohen, aber unscharfen FF. Offenbar lagen die Hg-Verbb. des Dekans, Pentadekans und noch höherer Paraffine vor, deren fast völlige Unlöslichkeit keine Trennung gestattete. Daneben erhielt man schwach gelb gefärbtes Pentamethylen-1,5-diquecksilberdibromid, das durch Umlösen nicht farblos wurde, aber den richtigen F. 150° zeigte. — *Jodid*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{J}_2\text{Hg}_2$ , aus dem Bromid in Bzl. + abs. A. durch KJ; feine, weiße Nadelchen aus gleichen Teilen A. u. Bzl.; sintert bei 115°; F. scharf 117°; etwas schwerer l. als das Bromid. Längeres Kochen mit benzolischer Jodlg. spaltet in  $\text{HgJ}_2$  und Dijodpentan.

*Sulfid*,  $C_6H_{10}SHg_2$ , durch Einleiten von  $H_2S$  in die eiskalte Lsg. des Bromids in Pyridin; schneeweißes, amorphes, völlig geruchloses Pulver; fast unl. in sämtlichen gebräuchlichen Mitteln. Pyridin und Anilin nehmen wenig auf. Schwärzt sich oberhalb  $160^\circ$  unter Abscheidung von Quecksilbersulfid, in Berührung mit Pyridin oder Anilin schon von  $70^\circ$  an, doch ließ sich die Abspaltung nicht quantitativ gestalten. Bei der trocknen Dest. unter 1 mm Druck ging bei  $190^\circ$  metallisches Hg und ein Öl über, das zu weißen Krystallen erstarrte. — *Hydroxyd*,  $C_6H_{12}O_2Hg_2$ , aus dem Bromid in wenig Xylol und  $Ag_2O$  in  $80\%$  ig. A. bei 20-stdg. Kochen; haarfeine, weiße Nadelchen aus sd. absol. A.; schäumt nach starkem Sintern bei  $155^\circ$  auf (Wasserverlust?); in verd. A. leichter, in Pyridin schwerer l. als das Bromid. — *Sulfat*,  $C_6H_{10}Hg_2SO_4$ , mkr. Nadelchen; färbt sich im Röhrechen oberhalb  $150^\circ$  plötzlich schwarz. — *Nitrat*, aus dem Bromid in A. durch  $AgNO_3$ ; mkr. Nadelchen; zll. in k., verd. A. — *Chlorid*,  $C_6H_{10}Hg_2Cl_2$ , aus dem Nitrat in  $50\%$  ig. A. durch  $HCl$ ; weiße Nadelchen aus Bzl.; sintert bei  $183^\circ$ , schm. scharf bei  $184^\circ$ ; Löslichkeit wie beim Bromid. — *Ferrocyanat*, Oxalat u. Succinat, aus dem Nitrat durch die entsprechende S.; swl., weiße Flocken, die sich beim Erhitzen zers. — *Azelainsaures Salz*,  $C_{14}H_{24}O_4Hg_2$ , aus dem Nitrat u. azelainsauren Natrium in  $50\%$  ig. A.; weiße Schuppen aus Pyridin; verkohlt beim Erhitzen. — *Acetylderivat*,  $C_7H_{10}Hg_2$ ; man macht Nitrat in A. ammoniakalisch u. leitet bei  $0^\circ$  reines Acetylen ein; weißer, flockiger Nd.; wird beim Erhitzen schwarz und verbrennt, ohne zu schm., mit weißem Licht; unl. in den gewöhnlichen organischen Mitteln. Entfärbt in h. benzolischer Suspension rasch benzolische Jodlsg. unter Abscheidung von  $HgJ_2$  und Dijodpenta. Gleichzeitig tritt der unangenehme Geruch des Dijodacetylen auf. — *Pentamethylen-1,5-diquecksilberdiphenyl*,  $C_{17}H_{30}Hg_2$ , aus Dibromid und Phenylmagnesiumbromid in Ä. beim Zers. mit verd.  $H_2SO_4$ ; nahezu farbloses, dickfl. Öl von widerlichem Geruch; fast unl. in W. und k. A.; wl. in sd. A. Spaltet sich im Vakuum bei  $180^\circ$  unter Hg-Abscheidung. Benzolische Jodlsg. wird bei  $35^\circ$  rasch entfärbt unter Abscheidung von Pentamethylen-1,5-diquecksilberdijodid (F.  $117^\circ$ ). Die Spaltung beweist, daß das Hg am Alkyl fester haftet als am Phenyl. Längeres Kochen mit überschüssiger Jodlsg. spaltet in  $HgJ_2$ , 1,5-Dijodpenta. u. Jodbenzol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 177—85. 24/1. [6/1.] Berlin. Anorg.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) Jost.

Siegfried Hilpert und Gerhard Grüttner, *Über metallhaltige heterocyclische Systeme. I. Quecksilbercyclopentamethylen*. Als einfachster Weg zur Herst. von Hg-C-Ringen ergab sich die Einw. von Natriumamalgam auf  $\omega, \omega'$ -Dihalogenkohlenwasserstoffe. Durch Behandeln von 1,5-Dibrompenta. mit Na-Amalgam in der Wärme gelingt es, das Br quantitativ herauszuspalten und dabei etwa 60% des Ausgangsmaterials in mehrere Hg-Verbb. überzuführen, welche durchweg die empirische Zus.  $C_6H_{10}Hg$  besitzen. In geringer Ausbeute erhält man ein gut krystallisiertes Prod. vom F.  $120^\circ$ , in größerer Menge eine bei  $41^\circ$  schm. Substanz und schließlich ein Öl. In ihren Rkk. verhalten sich die drei Rkk. vollkommen identisch. Am charakteristischsten ist die Aufspaltung mit Jod oder Brom. Beide Halogene wirken ganz allgemein auf Hg-Dialkyle in der Weise ein, daß in der Kälte eine Alkylgruppe abgespalten wird unter B. von Alkylquecksilberhalogenid, welches in der Hitze Halogenquecksilber liefert. Bei der Aufspaltung mit Jod entsteht eine Kette mit 2 Hg-Atomen, nämlich das Pentamethylen-1,5-diquecksilberdijodid,  $J \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot J$ , neben 1,5-Dijodpenta., beides in theoretischer Ausbeute. Dieser Befund ließe sich durch die Formel:



erklären.

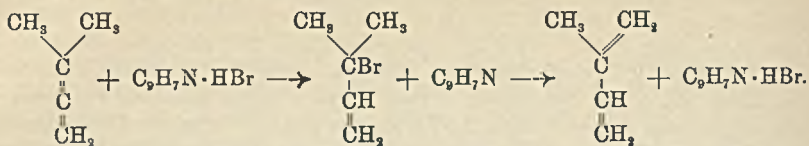
Auch Hg-Salze, insbesondere die Halogenide, addieren sich momentan an das Ringsystem u. spalten es auf unter quantitativer B. von Pentamethylen-1,5-diquecksilbersalzen. — Die Best. des Mol.-Gew. durch Siedepunktserhöhung in Bzl. ergab für das Prod. vom F. 120° etwa 370 (einfacher Ring: 270, doppelter: 540), für das vom F. 41° etwa 1100 (vierfacher Ring: 1080), u. schließlich für das Öl 1780 (sechsfacher Ring: 1620). In den beiden letzten Körpern liegen demnach Polymere vor. Hierin zeigen also die cyclischen Hg-Verbb. das gleiche Verhalten wie die analogen O- u. S-haltigen Ringe. — Am besten nimmt man als Grundlage für die cyclischen Hg-Verbb. ebenfalls den einfachen Ring an, und erklärt die Prodd. mit höherem Molekulargewicht für Polymere, die durch Betätigung von Nebenvalenzen entstehen. — Bemerkenswert ist, daß die B. von Hg-haltigen Ringen mit niedriger Gliederzahl sehr viel schwieriger erfolgt, als die der sauerstoff- und schwefelhaltigen.

*Quecksilbercyclopentamethylen*,  $C_5H_{10}Hg$  (wahrscheinlich nicht polymerisiert), entsteht neben 2 Polymeren, wenn man 1,5-Dibrompentan in Bzl. + Essigester mit 1% Natriumamalgam in einer Druckflasche 20 Stdn. bei 75° schüttelt, harte, schneeweiße Körper aus gleichen Teilen Bzl. u. Lg.; knirscht unter dem Glasstab; u. Mk. Rhomboeder oder Domen des rhombischen Systems; F. 120°; ll. in k. Ä., PAe., Bzl.; wl. in W.; A. verwandelt in eine Schmiere, ohne erheblich zu lösen. — Liefert in Bzl. beim Schütteln mit Brom in  $CS_2$ , *Pentamethylen-1,5-diquecksilberdibromid*,  $C_5H_{10}Hg_2Br_2$  (vgl. vorsteh. Ref.); Nadelchen; F. 150° unter vorherigem Sintern. Durch Einw. von Jod erhält man das entsprechende *Dijodid*,  $C_5H_{10}J_2Hg_2$ , Nadelchen; F. 117° unter vorherigem Sintern. Die gleichen Prodd. bilden sich beim Behandeln mit  $HgBr_2$  u.  $HgJ_2$  statt Br und J. Durch Vermischen der Lsgg. von Hg-Cyclopentamethylen in Bzl. und  $HgCl_2$  in Ä. entsteht *Pentamethylen-1,5-diquecksilberdichlorid*, mkr. Nadelchen; F. 184°.

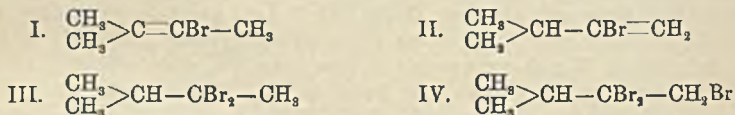
*Polymeres Quecksilbercyclopentamethylen*,  $(C_5H_{10}Hg)_n$ , bildet sich neben der nicht polymeren u. der sechsfach polymeren Verb. Zur Reinigung wird die Lsg. in der fünffachen Menge Bzl. mit dem doppelten Volumen absol. Ä. überschichtet und in Eis gestellt; fast weißes, feines Pulver. Wird ganz weiß erhalten durch Abdunsten im Vakuum bei 0° der Lsg. in der 100fachen Menge absol. Ä., u. Mk. kleine, glasklare, völlig runde Kügelchen, die zu traubigen Gebilden vereinigt sind; F. 41°; beginnt bei 120° zu gasen und schäumt bei 124° plötzlich auf; ll. in k. Chlf. und Benzolhomologen; fast unl. in k. Ä. und PAe. Absol. A. verwandelt in eine Schmiere, ohne merklich zu lösen. Liefert bei der Aufspaltung mit Brom, Jod, sowie mit  $HgBr_2$ ,  $HgJ_2$  und  $HgCl_2$ , genau die gleichen Prodd. wie die nicht polymere Verb. Als Nebenprod. wurde in den beiden ersten Fällen 1,5-Dibrom-, bzw. 1,5-Dijodpentan erhalten. — Das mit der einfachen und der vierfach polymeren Verb. gleichzeitig entstehende sechsfach *polymere Quecksilbercyclopentamethylen*,  $(C_5H_{10}Hg)_6$ , ist ein Öl (nicht rein). Da die Aufspaltung mit Halogen und Quecksilberhalogenid zu denselben Spaltungsprodd. führt wie bei den beiden anderen Verb., so dürften die Verunreinigungen aus quecksilberfreien Substanzen bestehen, Bei der Aufspaltung mit Br, bzw. J in der Hitze bildet sich fast ausschließlich 1,5-Dibrom-, bzw. *Dijodpentan*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 186—96. 24/1. [6/1.] Berlin. Anorg.-Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) JOST.

L. Kutscherow, *Über isomere Umwandlungen der Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen*. I. Mitteilung. *Umwandlung von Dimethylallen in Isopren*. In Anbetracht der theoretischen und praktischen Bedeutung des Isoprens wurden vom Vf. auf Anregung von FAWORSKI Versuche über Umwandlung von KW-stoffen mit zwei Doppelbindungen, z. B. Dimethylallen, in Isopren vorgenommen. Auf

Grund früherer Beobachtungen wurden die Verss. durch Einw. von Chinolinbromhydrat ausgeführt. Der Reaktionsmechanismus könnte folgender sein:



Das Chinolinbromhydrat gibt unter Dissoziierung HBr ab, der dann wieder nach anderer Richtung abgespalten wird. Die Arbeiten sind vom Vf. schon im Jahre 1908—1909 ausgeführt worden. Eine vorläufige Notiz erschien erst im Jahre 1911. Auf ähnlichem Prinzip beruhend sind neuerdings Patente von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik genommen worden. — Die umgekehrte Rk., d. h. Umwandlung des Isoprens in Dimethylallen, geht nicht vor sich, entgegen den früher aufgestellten Behauptungen von WOLKOW und GADSAZKI. *Dimethylallen* wurde nach IPATJEW aus Trimethylbromäthylen (I.) erhalten (Ausbeute 45%)

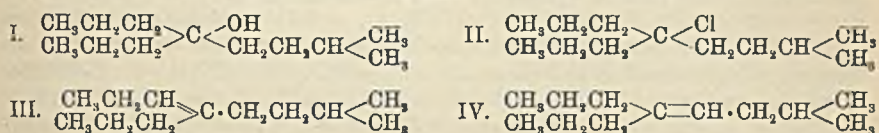


durch Erhitzen mit alkoh. KOH auf 135—140° 2½—3 Stdn. unter 11—13 Atmosphären; wegen der leichten Oxydierbarkeit wird am besten in einer Stickstoffatmosphäre oder CO<sub>2</sub> destilliert. *Isopren* entsteht durch Erhitzen von Dimethylallen mit einer 15—20%ig. Lsg. von Chinolinbromhydrat in Chinolin in zugeschmolzenen Röhren auf 130—135° während 10—12 Stdn. (als Nebenprod. entsteht in geringer Menge *Isopropylacetylen*). Ausbeute 50—55% Isopren. Kp. 33,5—35°, D.<sub>4</sub> 0,7015, D.<sub>20</sub> 0,6811, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,420 57. — *Dichlorhydrin*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, aus Isopren mit Hypochloritlsg. F. 81,5—82°.

Zur Darst. von reinem Isopren in größerer Menge empfiehlt Vf. folgende Methode. Das Robisopren wird nach IPATJEW in ein Gemisch der Bromide C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br u. C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub> übergeführt, aus dem durch fraktionierte Dest. das *Dimethyltrimethylenbromid* isoliert wird, das beim Erhitzen auf 150—160° mit pulverisiertem KOH Isopren gibt in einer Ausbeute von 75—80%. Kp.<sub>768,5</sub> 34,5°, D.<sub>4</sub> 0,7008, D.<sub>20</sub> 0,6810, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,421 57. — *Verbindung* C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>Br (II.) entsteht beim Erhitzen von 15 g Isopropylacetylen mit 70 g Chinolin und 31 g HBr auf 165—170° während 8½ Stdn. oder durch direkte Behandlung von Isopropylacetylen in der Kälte mit rauchender Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt); Kp.<sub>767</sub> 100,5—101°, D.<sub>20</sub> 1,2320, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,450 33; bei Erhitzen mit alkoh. KOH auf 135° bildet sich *Isopropylacetylen* zurück. — Die Struktur des Bromids II. wurde durch weitere Überführung in *Methylisopropylidibrommethan*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub> (III.), bewiesen; 10 g des Bromids II. wurden mit 35 g Bromwasserstoffsäure (64,5%ig.) geschüttelt, wobei schwache Erwärmung eintritt; Kp.<sub>13</sub> 53,5—54°; F. 13—15°, D.<sub>4</sub> 1,6987, D.<sub>20</sub> 1,6695, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,504 68. Beim Erhitzen des Bromids mit Pb(OH)<sub>2</sub> und W. auf 160—165° 5 Stdn. lang entsteht *Methylisopropylketon*, Kp. 93—95°; *Semicarbazon*, F. 110°. — Als Nebenprod. bei der Darst. von Methylisopropylidibrommethan entsteht noch ein *Bromid*, Kp.<sub>12</sub> 61—62°, D.<sub>20</sub> 1,6776, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,509 32, das beim Kochen mit Pottaschelsg. (15%ig.) ein *Glykol*(?) gibt: Kp.<sub>13</sub> 105—110°. — *Tribromisopentan*, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>3</sub> (IV.), entsteht aus dem Bromid II. durch Behandlung mit Br in äth. Lsg.; Kp.<sub>12,5</sub> 100—101,5°, D.<sub>20</sub> 2,071 12, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,554 48; hygroskopisch. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1634—54. 16/9. [30/5.] 1913. Petersburg. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

A. Faworski, *Reaktionen zwischen Alkoholen und Mineralsäuren. Oxoniumverbindungen der Alkohole mit Halogenwasserstoffsäuren.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1557—71. — C. 1913. II. 2105.)  
FRÖHLICH.

I. Wanin, *Dipropylisoamylcarbinol und die Einwirkung von Nickelcarbonat auf das Chlorhydrin.* Anschließend an die Unters. von SAIZEW über die Einw. von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  auf Chlorhydrine (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44. 1012; C. 1913. I. 23) untersuchte Vf. die Einw. anderer Carbonate, z. B.  $\text{NiCO}_3$ , auf Chlorhydrine der Fettreihe. — *Dipropylisoamylcarbinol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$  (I.), aus Mg, Isoamylbromid und Butyron in Ä. nach GRIGNARD. Kp.<sub>19–20</sub> 117—119°; dickfl.; ll. in A. und Ä.;



D.<sub>0</sub> 0,8510; D.<sub>20</sub> 0,8364. — Das entsprechende Chlorhydrin, die *Verbindung*  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Cl}$  (II.) entsteht aus dem Carbinol beim Durchleiten von HCl in der Kälte; Kp.<sub>30</sub> 115—117°; D.<sub>0</sub> 0,8901; D.<sub>20</sub> 0,8748; l. in A., Ä., Bzl. — Das Chlorid II. gibt durch Behandlung mit  $\text{NiCO}_3$  bei 135—145° 4—5 Stdn. lang einen *Kohlenwasserstoff*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ , Kp.<sub>75,5</sub> 189—191°; Kp.<sub>20</sub> 89—91°; D.<sub>0</sub> 0,7773; D.<sub>20</sub> 0,7610; farblose, bewegliche Fl.; die Struktur derselben entspricht den Formeln III. oder IV. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1155—62. 18/9. [April] 1913. Nowotschekask. Lab. d. Polyt. Inst.)  
FRÖHLICH.

Kshitibhushan Bhaduri, *Die Einwirkung von Chlorperoxyd auf Alkohol.* Wird eine Lsg. von Kaliumchlorat in W. mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Äthylalkohol zu gleichen Volumen tropfenweise versetzt, so findet zuerst keine Rk. statt; nach einiger Zeit beginnt aber Rk., und wenn kleine Stückchen  $\text{KClO}_3$  vorhanden waren, so treten sogar Flammen auf. Der größte Teil des auf dem Wasserbad übergehenden Destillates besteht aus *Äthylacetat*. Bei vollständiger Oxydation wurde kein Aldehyd gefunden. Durch die Isocyanid-(Carbylamin-)reaktion wurde die Ggw. von *Chloroform* im Destillat bewiesen. Der Rückstand in der Flasche enthielt *Chlorhydrin*, *Chloral* u. *Chloressigsäuren*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 113—14. 18/11. [6/10.] 1913. Chem. Lab. Presidency Coll. Calcutta.) BLOCH.

Georges Dupont, *Untersuchungen über die  $\gamma$ -Acetylenglykole und die sich von ihnen ableitenden Ketohydrofurane.* (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1909. II. 181; 1910. I. 607; II. 72. 372; 1911. I. 800; II. 149. 1035; 1912. I. 1318. 1832; II. 35; 1913. II. 345.) Nachzutragen ist folgendes: Eigenschaften der  $\gamma$ -Acetylenglykole. Die Isolierung des aus Acetylenmagnesiumdibromid u. Trioxymethylen bei gewöhnlicher Temp. entstehenden *Butin-2-diols-1,4*,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , ist sehr mühsam und gelingt nur dadurch, daß man die Reaktionsmasse nach der Zers. durch W. im Vakuum eindampft und den Rückstand mit Essigester auszieht. Weiße Krystalle, F. 58°, sl. in W., wl. in Ä. — *Dimethoxy-1,4-butin-2*,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , aus dem Chlormethyläther,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , u. Acetylenmagnesiumdibromid, schwach gelbliche, kräftig riechende Fl., Kp.<sub>17</sub> 52°, Kp.<sub>760</sub> 156—157°; Dibromid, in Chloroformlg. bei -5°, F. 32—33°. — *Symm. Tetraphenylbutindiol*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COH} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , aus Benzophenon und Acetylenmagnesiumdibromid, Krystalle aus Toluol oder Chlf., F. 193°. — *Symm. Diäthenylbutindiol*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , aus Acrolein und Acetylenmagnesiumdibromid,  $n_D = 1,6040$ . — *Symm. Dipropenylbutindiol*,

$C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHOH \cdot C \dagger C \cdot CHOH \cdot CH : CH \cdot CH_3$ , aus Crotonaldehyd und Acetylenmagnesiumdibromid, Krystalle aus  $CCl_4$ , F. 90–92°, explodiert beim Destillieren.

Das Isomere des *Hexin-3-diols-2,5* vom Kp.<sub>15</sub> 121° erstarrt im Laufe einiger Wochen zu einer Krystallmasse vom F. 42°. — *Symm. Dimethyldiäthylbutindiol* liefert bei der Dehydratation durch 20%ig.  $H_2SO_4$  *Dimethyl-3,6-octin-4-dien-2,6*,  $C_{10}H_{14} = CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot C \dagger C \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$ , bewegliche, angenehm riechende Fl., Kp. 170°, F. –45°, D.<sup>20</sup> 0,8071,  $n_D = 1,4977$ , Mol.-Refr. 48,64, ber. 45,36, verharzt an der Luft. Dieser KW-stoff wird durch H in Ggw. von Platinmohr zu *Dimethyl-3,6-octan*,  $C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ , farblose Fl. von sehr feinem Geruch, Kp. 159–160°, D.<sup>20</sup> 0,7392,  $n_D = 1,4150$ , Mol.-Refr. 48,103, ber. 49,132, reduziert. — *Symm. Tetrapropylbutindiol* bildet unter den gleichen Bedingungen *Dipropyl-4,7-decin-5-dien-3,7*,  $C_{16}H_{26} = C_2H_5 \cdot CH : C(C_2H_7) \cdot C \dagger C \cdot C(C_2H_7) : CH \cdot C_2H_5$ , gelbliche Fl., Kp.<sub>18</sub> 125–127°, D.<sup>19</sup> 0,81313,  $n_D = 1,4890$ , Mol.-Refr. 77,38, ber. 73,10, bezw. das *Dipropyl-4,7-decan*,  $C_{16}H_{34} = (C_2H_7)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_7)_2$ , Fl., Kp.<sub>18</sub> 125–127°, D. 0,7887,  $n_D = 1,4450$ , Mol.-Refr. 76,26, ber. 75,75.

*Symm. Diisobutylbutindiol* bildet mit Brom in Chloroformlg. 2 isomere Dibromide,  $C_{12}H_{22}O_2Br_2$ , Blättchen aus PAe., F. 137–138°, Nadeln aus PAe., F. 100 bis 103°, *symm. Dihexylbutindiol* vom F. 51–53° nur ein Dibromid,  $C_{16}H_{30}O_2Br_2$ , Blättchen aus PAe., F. 99°. Das *symm. Hexachlor-1,6-hexindiol* fixiert dagegen kein Brom. — Von den ditertiären, aliphatischen Glykolen liefert nur das *symm. Tetramethylbutindiol* ein Dibromid,  $C_8H_{14}O_2Br_2$ , Nadeln aus PAe., F. 129–130°. — Aus dem *symm. Dibenzalhexindiol* erhält man ein Hexabromid,  $C_{20}H_{18}O_2Br_6$ , weiße Krystalle, swl. in den üblichen Lösungsmitteln.

Bei der Hydrierung des Butindiols in Ggw. von Platinschwamm erhielt LESPIEAU das entsprechende gesättigte Glykol, ROUVIERE bei der gleichen Behandlung des Dimethylins des Butindiols ein Gemisch von *Tetramethyldimethylin*,  $CH_3O \cdot (CH_2)_4 \cdot OCH_3$ , *Methoxybutan*,  $CH_3O \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$ , u. Methylalkohol. — Die beiden Isomeren des *Hexin-3-diols-2,5* liefern bei der gleichen Behandlung in geringer Menge zwei stereoisomere *Hexandiole-2,5*,  $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ , Krystalle aus Ä., F. 43–44°, u. dickliche Fl., Kp. gegen 215°,  $n_D = 1,4438$ , das *symm. Tetramethylbutindiol*, das bereits l. c. erwähnte *Dimethyl-2,5-hexanol-2*,  $(CH_3)_2COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ , Kp. 154–156°,  $n_D = 1,4260$ , und das *Bernsteinsäurepinakon*,  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ , Krystalle aus PAe., F. 90–91°, Kp.<sub>18</sub> 111°, von HENRY. — Das *symm. Dimethyldiäthylbutindiol* liefert fast ausschließlich *Dimethyl-3,6-octanol-3*,  $C_{16}H_{32}O = (CH_3)(C_2H_5)COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5)(CH_3)$ , Fl. von sehr feinem Geruch, Kp. 192°, D.<sup>20</sup> 0,8347,  $n_D = 1,4395$ , Mol.-Refr. 49,846, ber. 49,65, *symm. Tetrapropylbutindiol* dagegen fast ausschließlich *Dipropyl-4,7-decandiol-4,7*,  $C_{16}H_{34}O_2 = (C_2H_7)_2COH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_7)_2$ , Krystalle aus PAe., F. 82–84°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, in Übereinstimmung mit der mehr oder weniger leichten Dehydratation der beiden Acetylglykole. — Aus den beiden isomeren *symm. Diphenylbutindiole* erhält man die beiden stereoisomeren *Diphenylbutandiole*,  $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$ , Blättchen aus verd. A., F. 110 bis 111°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, wl. in W., und Nadeln aus W., F. 89 bis 90°.

Über die Ketohydrofurane. Das Tetramethylketohydrofuran,  $C_8H_{14}O_2$ , bildet mit Benzaldehyd in Ggw. von konz. Kalilauge ein Benzalderivat,  $C_{12}H_{18}O_2$ , farblose Krystalle aus verd. A., F. 74–75°. — Das *symm. Tetrapropylbutindiol* liefert bei der Behandlung mit verd. sd. Mercurisulfatlg. an Stelle des zu erwartenden Ketohydrofurans das Oxyd  $C_{16}H_{26}O = (C_2H_7)_2C \cdot C \dagger C \cdot C(C_2H_7)_2 \cdot O$ , Fl.,



Kp.<sub>18</sub> 137°, D.<sup>20</sup> 0,8404, n<sub>D</sub> = 1,4747, Mol.-Refr. 79,06, ber. 73,446. Absorbiert in Ggw. von Platinschwamm 4 At. H unter B. von *Tetrapropyltetrahydrofuran*,

C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O = (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>C·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>·O, Fl., Kp.<sub>18</sub> 131—132°, D.<sup>18</sup> 0,8203, n<sub>D</sub> = 1,4498. — *Symm. Dipropenylbutindiol* liefert unter den gleichen Bedingungen eine geringe Menge des *Oxyds* C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O = O·CH(CH:CH·CH<sub>3</sub>)·C : C·CH·CH : CH·CH<sub>3</sub>,

leicht bewegliche, schwach gelbliche, angenehm riechende Fl., Kp.<sub>30</sub> 105°, D.<sup>30</sup> 0,9548, n<sub>D</sub> = 1,5802, Mol.-Refr. 51,596, ber. 45,088, leicht oxydierbar. — *Symm. Diphenylbutindiol* und *symm. Diphenyldiäthylbutindiol* liefern dickfl. Prodd., *Hexachlorhexindiol* bleibt unverändert, während *Butindiol* und *Diäthylbutindiol* das Mercurisulfat reduzieren.

Läßt man Luft in der Kälte auf ein Gemisch von Na-Äthylat u. *Tetramethylketohydrofuran* einwirken, so entsteht eine intensive violette Färbung. Die anderen Ketofurane geben eine mehr oder weniger gelblich getönte, rote Färbung, deren Stärke mit zunehmendem Mol.-Gew. abnimmt. — Salze des *Acinitrotetramethylketofurans*: C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>NK·H<sub>2</sub>O, weiße, nicht hygroskopische Nadeln, sl. in W. u. A. — C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>NNa, Blättchen, zwl. in A. — C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N·NH<sub>4</sub>, Blättchen. — (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>Fe·2H<sub>2</sub>O, rotbrauner, krystallinischer Nd., F. 85°, l. in W. mit blutroter Farbe, ll. in den organischen Lösungsmitteln. — (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Mn, goldgelbe Blättchen, zl. in W. — Die Chromsalze geben einen gelblichgrünen Nd., F. 170°, zl. in W., ll. in Ä., die Silbersalze einen weißen, gelatinösen, unbeständigen Nd., die Bi-Salze einen weißen, krystallinischen Nd., F. 82°. — Dioxim des *Tetramethyldiketofurans*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, verflüchtigt sich bei 240°, ohne zu schm. — Die Zers. des *Acinitrotetramethylketofurans* bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck verläuft in zwei Phasen. Zuerst spaltet sich die Verb. in N und *Tetramethyldiglykolsäure*, welche sodann in CO und Aceton zerfällt.

*Dimethyldiäthylglykolsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, F. 151°; Pb-Salz, F. gegen 200° unter Zers., unl. in W. — *Aceto-β-oxybuttersäure*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, D.<sup>13</sup> 1,346. — *Tetramethyl-α,α'-benzyloxy-β-hydrofuran*, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, F. 87°. — Mit Acetylenmagnesiumdibromid reagiert das Tetramethylketofuran in der Hauptsache in der Enolform, zum geringen Teil aber auch in der Ketoform unter Bildung des *Acetylenglykols*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> =

CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·O·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·COH·C : C·COH·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·O·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>, Krystalle aus CCl<sub>4</sub>, F. 97—98°, ll. in A., Ä., Chlf. (Ann. Chim. et Phys. [8] 30. 485—587. Dez. 1913.)

DÜSTERBEHN.

S. Nametkin, *Über die Struktur der Isonitroverbindungen*. Vf. bespricht die Rkk. der Isonitroverb. u. zeigt hierbei, daß die von MICHAEL u. NEEF gegebene Strukturformel den Tatsachen besser gerecht wird als die Formel von HANTZSCH. Betreffs der Details der Polemik sei auf das Original verwiesen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1414—20. 18/9. [Mai] 1913. Moskau. Organ. Lab. d. Höheren Frauenkurse.)

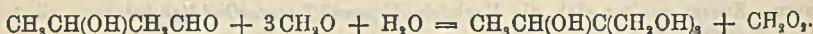
FRÖHLICH.

S. Nametkin und E. Posdnjakowa, *Über die Umwandlung der Isonitroverbindungen in Ketone*. (Vgl. vorst. Ref.) Von den drei Methoden der Umwandlung von Isonitroverb. in Ketone hat die Methode nach NEEF fast nur theoretische Bedeutung, die nach WISLICENUS nur in bestimmten Fällen, die nach KONOWALOW dagegen ist vorzüglich brauchbar zur Darst. von Ketonen. Vf. haben gefunden, daß entgegen den Beobachtungen KONOWALOWS statt der Reduktionsmethode sich auch eine energische Oxydationsmethode dazu eignet, wobei die Rk. nach folgender Gleichung verläuft: >C:NOOK + O + H<sub>2</sub>O = >CO + KNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Vf. Verfahren folgendermaßen: Man löst die Nitroverb. in Kalilauge (1 : 2), gibt 5 bis

6 Volumina W. zu, entfernt den ungel. Rest event. mit PAe., gibt Eisstücke hinzu, fügt allmählich unter starkem Umschütteln die theoretische Menge  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. (1,5%ig.) hinzu und destilliert mit Wasserdampf das Keton über. Nach dieser Methode entstehen *Cyclohexanon*, Kp. 154—155°, in guter Ausbeute (84%), aus Nitrocyclohexan mit  $\text{KMnO}_4$  in Ggw. von  $\text{MgCl}_2$ ; *Fluorenon*, F. 82—83°, aus Nitrofluoren wie oben; Ausbeute 90%. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1420—22. 18/9. [Mai] 1913. Moskau. Organ. Lab. d. Höheren Frauenkurse.) FRÖHLICH.

S. Nametkin, *Über die Trennung eines Gemisches von gesättigtem und ungesättigtem Kohlenwasserstoff mittels  $\text{KMnO}_4$* . Ältere, von ZELINSKY gemachte Beobachtungen zur Trennung von Gemischen gesättigter und ungesättigter Verb. durch Oxydation mittels  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. wurden an Gasgemischen fortgesetzt. Die Methode ist quantitativ, da aus einem Gasgemisch bei Zimmertemp. nur die ungesättigte Verb. durch eine gesättigte  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. oxydiert wird. Die Vers. wurden durchgeführt mit Gemischen von Propan mit Äthylen, Propan mit Propylen, Trimethylen mit Propylen. Was die Details der Ausführung der Vers. und der angewandten Absorptionspipetten betrifft, sei auf das Original verwiesen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1423—29. 18/9. [Mai] 1913. Moskau. Organ. Lab. d. Höheren Frauenkurse.) FRÖHLICH.

W. Krawetz, *Über die Kondensation von Aldol mit Formaldehyd*. Vf. bezweckte die Darst. des Methylpentaerythrits, des Homologen vom Pentaerythrit, welches Bedeutung für die Darst. des Vinyltrimethylens hat. Die Rk. sollte nach der TOLLENSschen Methode vorgenommen werden aus Aldol und Formaldehyd:

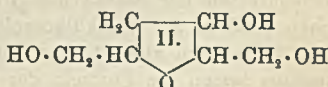
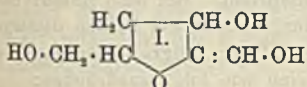


Zur Darst. des *Aldols* benutzte Vf. eine von ZELINSKY und WOLKOWSKI angegebene, aber nicht veröffentlichte Methode: Man löst 100 g Acetaldehyd in 100 ccm W., gibt mit W. aufgeschlämmtes, frisch bereitetes Bleihydroxyd (30 g) hinzu unter Schütteln bei höchstens 5°, läßt darauf 2 Stdn. bei Zimmertemp. stehen, erhitzt allmählich von 25—35° während 18 Stdn., schüttelt das Aldol mit Ä. aus u. fraktioniert; Kp.<sub>19</sub> 80—81°; Ausbeute 30 g. — Der Vers., Aldol u. Formaldehyd in Ggw. von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  zu kondensieren, gelang nicht. Es wurde nur das gewöhnliche *Pentaerythrit*, F. 259°, erhalten, was darauf hinweist, daß die Einw. von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  eine umkehrbare Rk. hervorruft: das gebildete Aldol wird wieder gespalten und setzt sich dann mit Formaldehyd um. — Ein Vers. unter Anwendung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , das keine Aldolbildung aus Acetaldehyd gibt, gab gleichfalls *Pentaerythrit*, was auch auf eine Spaltung des Aldols hinweist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1451 bis 1453. 18/9. [20/5.] 1913. Moskau. Organ. Lab. d. Höheren Frauenkurse.) FRÖHLICH.

Emil Fischer, *Über neue Reduktionsprodukte des Traubenzuckers: Glucal und Hydroglucal*. Kurze Mitteilung nach Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1913. 311; C. 1913. I. 1668. Zu ergänzen ist: Es wurde gefunden, daß das *Glucal*, welches zuerst durch Dest. im Hochvakuum hergestellt worden war, dabei eine erhebliche Zers. unter Aufschäumen erleidet, und daß dabei keineswegs immer ein Destillat von der Zus.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  entsteht. Mehr geeignet zur Aufklärung der Formel ist die Reduktion mit katalytisch erregtem Wasserstoff. In wss. Lsg. fixiert der Sirup bei Ggw. von Platin zwei Atome H u. es entsteht ein kristallisierter Körper von der Zus.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Zu demselben Resultat führt die Reduktion des Acetylkörpers, welcher in essigsaurer Lsg. bei Ggw. von Platin ebenfalls zwei Atome H aufnimmt. Das entstehende Prod. läßt sich im Hochvakuum destillieren, und die Analysen stimmen lediglich auf die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$ . Bei der Verseifung wird

dieses Prod. in Essigsäure u. den krystallisierten Stoff  $C_6H_{12}O_4$  gespalten. Daraus darf geschlossen werden, daß der zuckerartige Sirup nicht die Formel  $C_6H_9O_3$ , sondern  $C_6H_{10}O_4$  hat und mithin aus der krystallisierten Acetylverb. nach der Gleichung:  $C_{12}H_{16}O_7 + 3H_2O = C_6H_{10}O_4 + 3C_2H_4O_2$  entsteht. Die krystallisierte Acetylverb. ist das Triacetylderivat des Glucals. Bei kurzem Kochen mit W. spaltet dieses nur 1 Mol. Essigsäure ab, und es entsteht ein Körper, welcher stark die fuchsinschweflige S. färbt und die Zus. eines *Diacetylglucals* hat. Es ist aber noch nicht zu entscheiden, ob er wirklich ein Derivat des Glucals oder einer isomeren Verb. ist. — Das durch Reduktion des Glucals entstehende *Hydroglucal* zeigt nicht mehr die Rkk. der Aldehyde, bezw. Zuckerarten, addiert auch kein Brom, nimmt aber bei der Acetylierung wieder drei Acetylgruppen auf u. liefert einen Sirup, welcher wahrscheinlich mit dem aus dem Triacetylglucal entstehenden Reaktionsprod. identisch ist. Aus diesen Beobachtungen darf geschlossen werden, daß sowohl Hydroglucal, wie Glucal drei Alkoholgruppen enthalten, während der vierte Sauerstoff als Äthergruppe vorhanden zu sein scheint. Das Hydroglucal liefert bei der Reduktion mit rauchender HJ und Jodphosphonium ein *Dijodhexan*, dessen Struktur noch nicht sicher festgestellt ist. Es dürfte das Anhydrid eines fünfwertigen Alkohols der Hexanreihe sein, welches wohl noch die normale Kohlenstoffreihe des Traubenzuckers enthält.

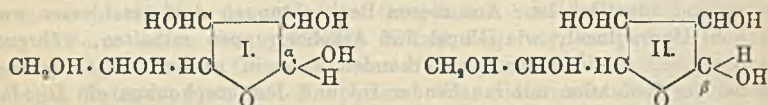
Während das Glucal einerseits die Rkk. der Aldehyde, andererseits das Verhalten der Äthylenkörper zeigt, sind diese Eigenschaften mit der Anlagerung von zwei H-Atomen verschwunden. Das läßt den Schluß zu, daß im Glucal eine Oxy-methylengruppe vorhanden ist. Und die sehr charakteristische Fichtenspanrk. hat zur Vermutung geführt, daß es sich um ein Derivat des Hydrofurans handelt. In der Tat würden Formel I. für das Glucal (als Ersatz für die früher angegebene Formel) und II. für das Hydroglucal allen Umwandlungen und Eigenschaften entsprechen; doch sollen diese Formeln nur als vorläufiger Vers. anzusehen sein, die Erscheinungen strukturell zu deuten.



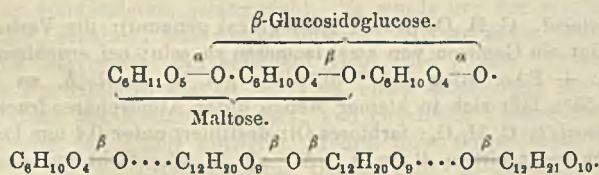
*Triacetylglucal*,  $C_{12}H_{16}O_7$  (früher Acetoglucal genannt); die Verb. von  $[\alpha]_D = -13,02^\circ$  scheint ein Gemisch von zwei Isomeren zu sein; bei erneutem Umkrystallisieren aus A. + PAe. stieg  $[\alpha]_D^{22}$  (0,1836 g gel. in absol. A. zu 1,7596 g) auf  $-15,76^\circ$ ; F.  $55^\circ$ ; läßt sich in kleiner Menge unter Atmosphärendruck destillieren. — *Diacetylglucal* (?),  $C_{10}H_{14}O_6$ ; farbloses Öl; destilliert unter 0,4 mm Druck bei  $165^\circ$  Badtemp.; schmeckt bitter; ll. in A., Ä., zll. in W.; färbt fuchsinschweflige S. stark rotviolett; reduziert in der Wärme kräftig FEHLINGSche Lsg.; gibt mit rauchender HCl (D. 1,19) sofort in der Kälte eine stark violette Färbung, welche nach kurzer Zeit in schmutziges Dunkel übergeht, während gleichzeitig eine dunkle M. ausfällt; addiert 2 Atome Brom. — *Triacetylhydroglucal*,  $C_{12}H_{18}O_7$ ; Öl; destilliert unter 0,5 mm Druck bei  $160-165^\circ$  Badtemp.; zll. in W.;  $[\alpha]_D^{17}$  in A. (0,1718 g, gel. zu 1,8366 g) =  $+35,55^\circ$ ; reduziert FEHLINGSche Lsg. kaum; färbt sich nicht beim Kochen mit Alkalien u. SS.; addiert in Chlf. kein Brom; liefert bei der Verseifung mit Baryt *Hydroglucal*,  $C_6H_{12}O_4$  (II. ?); sechsseitige, hygroscopische Prismen oder Plättchen (aus A. + PAe.); F.  $86-87^\circ$ ; Kp.  $195-205^\circ$  (Badtemp.); schmeckt schwach süß; ll. in W., Methylalkohol, A., Eg. und Aceton; wl. in Essigester, Chlf. etc.;  $[\alpha]_D^{19}$  in wss. Lsg. (0,1540 g gel. zu 1,5523 g) =  $+16,37^\circ$ ; reduziert eine möglichst neutrale ammoniakalische Silberlsg. bei längerem Erwärmen; entfärbt nicht wss. Bromlsg.; nimmt beim Erhitzen mit W. oder HCl kein W. auf; nimmt

bei der Acetylierung drei, aber nicht mehr Acetylgruppen auf; gibt mit HJ (D. 1,96) und Jodphosphonium bei 100° *Dijodhexan*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>J<sub>2</sub>; in W. swl., optisch inaktives Öl von starkem, anhaftendem, an äth. Öle erinnerndem Geruch; Kp.<sub>12</sub> 128—131°; Kp.<sub>33</sub> 160° (korr.); D.<sup>15</sup> 2,031. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 196—210. 24/1. 1914. [29/12. 1913.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Oscar v. Friedrichs, *Über die Stärke und ihre hydrolytischen Abbauprodukte*. Nach TANRET kann Glucose in zwei krystallinischen Modifikationen auftreten, als  $\alpha$ -Glucose (I.) mit  $[\alpha]_D = 110^\circ$  und  $\beta$ -Glucose (II.) mit  $[\alpha]_D = 19^\circ$ . Die TOLLENSsche Hydrofuranformel für Glucose setzt mit ihrem fünften asymmetrischen C-Atom die Existenz von 2 diastereomeren  $\alpha$ -Glucosiden voraus. Der Bau der beiden Glucosen kann wie folgt ausgedrückt werden:



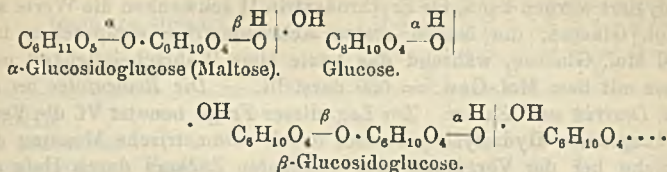
Tritt die bei der  $\alpha$ -Bindung befindliche OH-Gruppe mit einer Alkoholhydroxylgruppe aus einem anderen Molekül unter Anhydridbildung zusammen, so entsteht eine  $\alpha$ -Glucosidoglucose. Da nach ARMSTRONG eine Maltoselsg., die hydrolytische Spaltung durch Malz erleidet, ihren Ablenkungswinkel, sobald die Mutarotation der entstandenen Glucose durch Alkali aufgehoben wird, vermindert, so muß die Maltose ein Glucose- $\alpha$ -glucosid sein. Da die Stärkemoleküle ausschließlich aus Maltosanen bestehen, so ergibt sich der Schluß, daß in ihnen jede zweite Bindung, welche zwei glucosidbildende Glucosidreste verbindet, der  $\alpha$ -Konfiguration entspricht. Da nun andererseits die Stärkemoleküle durch Amylasen nicht weiter als zu Maltose abgebaut werden können, und die saccharifizierende Amylase ein  $\beta$ -Enzym ist, so ist es sehr wahrscheinlich, daß jede zweite Bindung zwischen den glucosidbildenden Glucosidresten der Stärke der  $\beta$ -Konfiguration entspricht. Bei dem photosynthetischen Aufbau der Molekülkomplexe der Stärke dürften also die beiden diastereomeren d-Glucosen abwechselnd teilgenommen haben. Unter Zugrundelegung dieser Annahme lassen die Formeln der Stärkemoleküle sich wie folgt ausdrücken:



Die Dicarbonylbindung  $\overset{\beta}{\text{O}}$  kann natürlich ihre Stellung auch direkt an äußersten Maltoserest haben. Wenn nun diese Formel auch eine Erklärung dafür gibt, daß Maltose das einzige Endprod. bei der Einw. von Amylase ist, so gestattet sie andererseits nicht die Annahme, daß Maltose das einzige Disaccharid ist, welches sich bei der Spaltung unter Einw. von Wasserstoffionen bildet. Diese Spaltung kann teils zwischen zwei Maltoseresten, teils zwischen zwei maltosebildenden Glucoseresten stattfinden. Nachstehendes Schema zeigt, daß das Spaltungsprod. beim Unterbrechen der Rk., bevor die Umwandlung der Glucose beendet ist, drei Zuckerarten enthalten kann, nämlich *Glucose*, eine  $\alpha$ -*Glucosidoglucose* (*Maltose*) und eine  $\beta$ -*Glucosidoglucose* (siehe das Schema auf S. 761).

Es hat sich herausgestellt, daß bei der Wasserstoffionenhydrolyse wirklich eine  $\beta$ -*Glucosidoglucose* entsteht.

*Der Abbau durch Wasserstoffionen.* Als spaltende Säure diente Oxalsäure, die Hydrolyse wurde in der Weise ausgeführt, daß zunächst 300 g reine Kartoffelstärke mit 1 l W. verkleistert wurden, dann Oxalsäure in einer Menge von 0,05-n. Lsg. binzugefügt u. 1 Stde. auf 2—3 Atm. erhitzt wurde. Fl. mit  $\text{CaCO}_3$  neutralisieren. Filtrat bei  $60^\circ$  im Vakuum zum Sirup einengen. Durch folgerichtige Fällung, resp. Extraktion mit A. verschiedener Konzentration und Menge wurde der Sirup in



3 Fraktionen geteilt, die für sich mit A. weiter fraktioniert wurden unter ständiger Kontrolle der Prodd. durch Polarisation. Die abgelesenen Drehungen entsprachen Werten für  $[\alpha]_D$  von  $+68,87^\circ$  bis  $+180,8^\circ$ . Die niedrigst drehenden Fraktionen wurden vereinigt und in wss. Lsg. zwecks Entfernung von Glucose und Maltose mit frischer, abgepreßter Brauereihefe vom FROBERG-Typus 48 Stdn. bei  $30^\circ$  vergoren. Filtrat mit  $\text{CaCO}_3$  versetzen, gebildeten A. durch Kochen entfernen und nochmals mit weniger Hefe vergären. Nach Behandeln mit Tierkohle resultierte eine fast farblose Fl. von  $[\alpha]_D = 35,04^\circ$ . Dieser niedrige Drehungswinkel konnte nicht nur von einer Hexobiose herrühren, es mußten Verunreinigungen durch niedrigmolekulare Nichtkohlenhydrate vorliegen, welche durch Dialyse entfernt wurden. Die wieder konz. Hexobioselsg. hatte  $[\alpha]_D = 59,1^\circ$ , und wurde mit Emulsin behandelt zwecks Feststellung, ob ein Kohlenhydrat vorliegt, welches zwischen beiden Glucoseresten eine  $\beta$ -Bindung enthält. Aus dem Filtrat wurde in der Tat ein *Phenylglucosazon* mit 15,34% N erhalten. Theorie für  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4 = 15,64\%$  N. Zur Identifizierung des durch Emulsin hydrolysierbaren Kohlenhydrats als Disaccharid diente sein *Phenylsazon*, F. 146°, wl. in Essigäther. Der gefundene N-Wert entspricht der Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_9\text{N}_4$ . Das Disaccharid ist mit Hefe nicht vergärbbar, charakterisiert sich als *Glucosae- $\beta$ -glucosid* u. ist identisch mit FISCHERS *Ismaltose*.

*Darstellung der Achroodextrine.* Durch fraktionierte Alkoholbehandlung wurden 3 Achroodextrine erhalten, deren erstes mit  $[\alpha]_D^{18} = 162,6^\circ$  vermutlich mit dem *Maltodextrin  $\gamma$*  GRÜTERS identisch ist. Sein Reduktionsvermögen betrug  $R = 58\%$ , wenn  $R_{\text{Maltose}} = 100$  ist. Seine Analyse entspricht annähernd der Formel:  $4\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , es ist also ein *Tetrasaccharid*. — Das zweite Achroodextrin hat  $[\alpha]_D = 172,8^\circ$  u. ein Reduktionsvermögen von  $42\%$ , wenn  $R_{\text{Maltose}} = 100$  gesetzt wird. Es ist wahrscheinlich identisch mit *Maltodextrin  $\beta$*  von LING und BAKER und *Achroodextrin III* von PRIOR. — Das letzte isolierte Achroodextrin hatte  $[\alpha]_D^{18} = 179^\circ$  bei einem Reduktionsvermögen von  $30\%$  ( $R_{\text{Maltose}} = 100$ ). Es ist offenbar identisch mit *Maltodextrin  $\alpha$*  von LING und BAKER.

*Darstellung der Erythroextrine.* Der von der Herst. der Achroodextrine verbleibende Sirup mußte die Erythroextrine und das Amylodextrin enthalten. Zur Gewinnung der ersteren wurde er in  $20\%$ ig. Lsg. mit  $40\%$  A. behandelt, der konz. Auszug mit  $65\%$ ig. A. fraktioniert, bis stark verd. Jodlsg. mit der Lsg. eine rotbraune Färbung gab. Es wurden so zwei Erythroextrine erhalten, das *Erythro-dextrin II* mit  $[\alpha]_D^{18} = 193,1^\circ$  und  $R = 10\%$  des  $R_{\text{Maltose}}$  und *Erythro-dextrin I* mit  $[\alpha]_D^{18} = 196^\circ$  u.  $R = 3,6\%$  des  $R_{\text{Maltose}}$ . Das aus der Mutterlauge isolierte *Amylodextrin* hatte  $[\alpha]_D^{18} = 196^\circ$ ,  $R = 0,6\text{--}0,9\%$  des  $R_{\text{Maltose}}$ .

*Die Molekulargröße der Dextrine.* Zur Ermittlung der Molekulargröße diente

das Verf. von ÖHOLM (Ztschr. f. physik. Ch. 50. 312; C. 1905. I. 322). Es wurden in Mittel mehrerer Bestat. folgende Mol.-Geww. festgestellt: *Amylodextrin* = 13630, *Erythro-dextrin I* ( $[\alpha]_D = 196^\circ$ ) = 3286, *Erythro-dextrin II* ( $[\alpha]_D = 197,1^\circ$ ) = 2080, *Achroo-dextrin* ( $[\alpha]_D = 179,0^\circ$ ) = 1061, *Achroo-dextrin* ( $[\alpha]_D = 172,8^\circ$ ) = 1021, *Achroo-dextrin* ( $[\alpha]_D = 162,6^\circ$ ) = 683. Auf Grund theoretischer Erwägungen kommt Vf. zu dem Schluß, daß *Amylodextrin* zu 4 Mol. *Erythro-dextrin* mit je 20 Glucosearten hydrolysiert werden kann, für *Erythro-dextrin II* schwanken die Werte zwischen 12 u. 13 Mol. Glucose, die beiden ersten *Achroo-dextrine* entsprechen in ihrem Mol.-Gew. 6 Mol. Glucose, während das letzte aller Wahrscheinlichkeit nach eine *Glucosetetrose* mit dem Mol.-Gew. = 666 darstellt. — *Die Reihenfolge bei der Entstehung von Dextrin und Zucker.* Zur Lsg. dieser Frage benutzt Vf. die Verfolgung eines sehr langsamen Hydrolysenprozesses durch volumetrische Messung der  $\text{CO}_2$ -Menge, welche bei der Vergärung des gebildeten Zuckers durch Hefe entsteht. Wenn die nach gewissen Zeitintervallen abgelesene  $\text{CO}_2$  eine gleichmäßig fortlaufende Kurve bildet, so ist es möglich, daß eine sukzessive Zuckerabspaltung aus den Molekülen der Stärke stattfindet. Ist die Kurve jedoch zunächst längere Zeit fast horizontal, um dann plötzlich aufzusteigen, so kann daraus gefolgert werden, daß die B. von vergärbarem Zucker zunächst gering ist, daß also die Hydrolyse über Dextrin zu Zucker führt. In dieser Hinsicht wurde nur die *Wasserstoffionenhydrolyse* untersucht, wobei als verzuckerndes Agens Oxalsäure diente. Aus den zahlreichen Tabellen u. Kurvenbildern ergibt sich die Folgerung, daß es außer Zweifel ist, daß Glucose und Maltose bei der Wasserstoffionenhydrolyse nicht direkt von den hochmolekularen Dextrinen abgespalten werden und somit auch nicht neben diesen bei dem Abbau der Stärkemoleküle entstehen können. Bei der *enzymatischen Spaltung* verläuft die Hydrolyse etwas anders. Die Malzenzyme sind imstande, die Amylose bis zur Maltose abzubauen, während aus dem Amylopektin Dextrine gebildet werden, welche zunächst nicht weiter zerlegt werden. Erst nach Entstehung neuer Enzyme, der Dextrinasen, werden auch die Dextrine zu Maltose gespalten. Es läßt sich also denken, daß aus Amylose Maltose u. aus Amylopektin Dextrine gleichzeitig gebildet werden, ohne daß jedoch ein Grund vorliegt, welcher für die gleichzeitige Entstehung sämtlicher Dextrine spricht. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5. Nr. 2. 40 SS. 9/6. [26/2.] 1913. Stockholm. Organ. Lab. d. Hochschule. Sep. v. Vf.) GRIMME.

Oskar v. Friedrichs, *Verhalten der Stärkedextrine gegen einige Hefearten.* Die einzelnen *Stärkedextrine* (vgl. das vorstehende Ref.) wurden mit 10 verschiedenen Hefearten einem Gärungsvers. unterworfen. Bei der qualitativen Prüfung verfuhr Vf. so, daß in einem 50 ccm-Kolben 0,2 g Dextrin in 25 ccm Hefewasser (erhalten durch Kochen von gewaschener und abgepresster Hefe mit der fünffachen Menge W. und Versetzen des klaren Filtrats mit wenig Citronensäure) gel. wurden, unter Wattedverschluss bei  $120^\circ$  Sterilisieren und Zugeben von wenig Hefereinkultur. 4 Tage bei  $25\text{--}30^\circ$  gären lassen. Filtrieren, die Hälfte Filtrat abdestillieren und mit dem Destillat Jodoformrk. ausführen. Nach 24 Stdn. Menge des Jodoforms schätzen. Nachstehende Tabelle ergibt so die Ergebnisse der Verss. mit den einzelnen Dextrinen und einzelnen Hefen. Die angeführten Zahlen beziehen sich auf die Menge Jodoform, ein Fragezeichen bedeutet, daß nur eine Trübung der Fl. eingetreten ist, jedoch kein Nd. ausgefallen ist, ein Strich bedeutet keine Jodoformbildung.

Bei der quantitativen Messung der Gärung befanden sich die Dextrinlsgg. im 50 ccm-Kolben in einem Thermostaten von genau  $30^\circ$ . Die Kolben waren luftdicht durch Capillaren mit Gasbüretten verbunden. Während der Dauer der Rk. befand sich das Gas über der gärenden Fl. unter einem Unterdruck von 140 mm

Hg. Die Hefekulturen wurden in Hefewasser, das mit 5% Traubenzucker und wenig Citronensäure versetzt war, gezogen u. nach genügendem Wachstum zuckerfrei gewaschen. Mit den Verss. liefen parallel Kontrollverss. mit Glucoselsgg. Aus dem reichen Tabellenmaterial ergibt sich, daß die Dextrine durch Hefe langsamer

Benutzte Hefeart	Achroodextrin, [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 162,6°	Achroodextrin, [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 172,8°	Achroodextrin, [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 170,0°	Erythro-dextrin, [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 193,1°	Erythro-dextrin, [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> = 190,0°
Mucor Rouxii . . . . .	3	3	3	2	2
Sacchsia suaveolens . . . . .	3	3	2	2	2
Schizosaccharomyces Pombe . . . . .	3	3	3	2	1
Hefe Sinner II. . . . .	2	1	2	2	2
Saccharomyces thermanitton. . . . .	1	1	1	—	—
„ fragilis . . . . .	?	—	—	—	—
„ exiguus. . . . .	—	?	—	—	—
„ Marxianus. . . . .	—	—	—	—	—
„ ellipsoideus II. . . . .	—	—	—	—	—
„ Pastorianus I. . . . .	?	?	?	—	—

vergoren werden als Glucose, die Achroodextrine vergären schneller wie die Erythro-dextrine, im allgemeinen steigt die Resistenz gegen Hefenenzyme mit der Molekulargröße. Ihr Verhalten gegen Sacchsia suaveolens, welche nach LINDNER  $\beta$ -Methylglucosid spaltet, macht das Vorhandensein von  $\beta$ -Bindungen in ihrem Molekül nicht unwahrscheinlich. Dazu kommt noch, daß Hefearten, welche  $\alpha$ -Methylglucosid vergären, nur sehr geringe Wrkg. auf die Dextrine ausüben. Am kräftigsten werden die Dextrine von Maltose vergärenden Hefen angegriffen. Durch Verss. mit Saccharomyces Marxianus konnte festgestellt werden, daß alle untersuchten Dextrine praktisch glucoselfrei waren. Das Achroodextrin, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = 162,6°, wurde durch untergärtige Betriebshefe nach 60 Stdn. zu 21,20% vergoren. (Arkiv för Kemt, Min. och Geol. 5. Nr. 3. 14 SS. 10/7. [23/2.] 1913. Stockholm. Org. Lab. der Hochschule. Sep. vom Vf.) GRIMME.

Oscar v. Friedrichs, Zur Kenntnis der synthetischen Isomaltose. Zur Herst. der Isomaltose wurde eine 25%ige Glucoselsg. in konz. HCl nach Sättigen mit HCl-Gas 24 Stdn. bei 10° stehen gelassen, HCl durch folgerichtige Anwendung von PbCO<sub>3</sub> und Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entfernt und die Lsg. mit HCl neutralisiert. Glucose und Maltose durch zweitägige Vergärung bei 25° mit Brauereihefe entfernen, A. durch Kochen verjagen, Filtrat mit viel Tierkohle behandeln, Filtrat im Vakuum bei 40–50° zur Trockne verdampfen und Isomaltose mit 80%ig. A. herauslösen. Schwach gelbliche, halb feste, sehr hygroskopische, wenig süße M., die im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu festen, glasigen Stücken erhärtet, unl. in absol. A. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>18</sup> = 72,76°. Durch Wechselwrkg. verschiedener Hefen und Emulsin konnte festgestellt werden, daß das durch Einw. starker HCl aus Glucose gewonnene Rohprod. aus ca. 67,7% Glucose, 17,6% Isomaltose, 8% Maltose u. 6,7% unbekannter Polysaccharide besteht. Isomaltose und Emulsin. Zur Ausführung der Spaltungsversuche wurden die klaren Enzymlsg. mit der klaren Isomaltolsg. gemischt und, wenn nötig, neutralisiert; Zugeben von einigen Tropfen Toluol, im Thermostaten bei 35–45° halten und von Zeit zu Zeit auf ihre Drehung prüfen, nachdem die Mutarotation durch Zugabe von NaOH aufgehoben war. Aus dem Tabellenmaterial ersieht man, daß die totale Rotation in den meisten Fällen unter Einfluß des Emulsins gesteigert wird, während ein Abbau bis zur  $\epsilon$ -Glucose mit [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = 52° eine Erniedrigung

voraussetzt. Es kann daher angenommen werden, daß das Emulsin event. auch ein *isomerisierendes Enzym* enthält, welches Isomaltose in Maltose umwandelt. — *Spaltungsverss. mit Aspergillus niger* ergaben in Übereinstimmung mit HERISSEY (Rech. sur l'emulsine. Thèse Paris 1899. 33), daß die Emulsinmengen bei genanntem Pilz schwanken, daß sie desto geringer werden, je mehr sich der Pilz der Fructifikation nähert. *Kefirenzym* bildet aus Isomaltose keine Glucose, während *Saccharia suaveolens*, *Saccharomyces fragilis* und *exiguus* dieselbe mehr oder weniger schnell vergären. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5. Nr. 4. 13 SS. 10/7. [26/2] 1913. Stockholm. Organ. Lab. d. Hochschule. Sep. vom Vf.) GRIMME.

**A. Stoffel, Über die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Eisen.** Die *B. des Eisenpentacarbonyls (Eisencarbonyls)* verläuft schon bei Zimmertemp. mit meßbarer Geschwindigkeit, während Dissoziation erst bei höheren Temp. auftritt; auch ist die Volumenverringerung sehr erheblich, weil aus 5 Mol. CO 1 Mol.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  entsteht. Es sollte also jedenfalls ein Gebiet von Temp. und Druck bestehen müssen, innerhalb dessen das Zusammenbringen von Eisen und Kohlenoxyd leicht und schnell zu größeren Konz. von Eisencarbonyl im Dampfe führt, und welches also für die Darst. am geeignetsten wäre. In dieser Richtung sich bewegendes Verss. des Vfs. mit aus Eisenoxalat hergestelltem Eisen und aus Ameisensäure und Schwefelsäure hergestelltem Kohlenoxyd, welches durch alkal. Pyrogallolsg. und durch  $\text{CaCl}_2$  gereinigt war und bis auf einen 0,2—0,3 Volum-% betragenden Rest durch Kupferchlorürammoniak absorbiert wurde, hatten folgende Ziele: 1. Best. der Geschwindigkeit der Aufnahme von CO durch Fe bei Temp. bis 100° bei konstantem Drucke (760 mm Hg); 2. Einfluß des Druckes auf diese Aufnahmegeschwindigkeit; 3. Absorption des Eisenpentacarbonyls durch Eisen; 4. Gleichgewicht zwischen Fe, CO u.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  u. 5. Einfluß des Druckes auf dieses Gleichgewicht. Das Resultat der Verss. wird folgendermaßen zusammengefaßt:

Die Einw. von Kohlenoxyd auf Eisen wird durch das Reaktionsprod. selbst gehemmt, welches durch Fe adsorbiert wird, und so eine für CO nahezu undurchdringbare Schicht bildet. Temperaturerhöhung bewirkt erst eine Beschleunigung der Einw. bis etwa 60°, macht aber zu gleicher Zeit, daß eine Zers. auftritt, so daß bei Temp. von 60° und höher die Rk. bald ganz aufhört; das Erreichen des wirklichen Gleichgewichtes ist äußerst schwierig. — Die Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temp. ist derart, daß bei 100° u. 1 Atm. Druck die Rk. praktisch ganz aufgehört hat. — Druckerhöhung hat zweierlei Einfluß: Erstens ist die Geschwindigkeit der CO-Aufnahme, und damit die Bildungsgeschwindigkeit, der zweiten Potenz des Druckes nahezu proportional, zweitens bewirkt Druckerhöhung eine Verschiebung des Gleichgewichtes, so daß die Carbonylkonzentration zwar nicht mit der fünften, aber doch mit einer nur wenig niedrigeren Potenz des Kohlenoxyddruckes zunimmt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 56—76. 18/11. [6/9.] 1913. Lab. d. städt. Gaswerks. Amsterdam.) BLOCH.

**Alfred Stock und Paul Praetorius, Tellurschwefelkohlenstoff, CSTe.** Die in  $\text{CS}_2$ , 1. Verb., welche entsteht, wenn der elektrische Lichtbogen unter Schwefelkohlenstoff zwischen einer Tellurkathode und einer Graphitanode brennt, ist nicht Tellurkohlenstoff,  $\text{CTe}_2$ , wie STOCK u. BLUMENTHAL angeben (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1832; C. 1911. II. 510), vielmehr kommt der beim *elektrischen Verstäuben von Tellur unter Schwefelkohlenstoff* entstehenden Tellurverb. die Formel  $\text{CSTe}$  eines Tellurschwefelkohlenstoffs zu. Dieser zerfällt beim Erhitzen in Lsg. größtenteils in Schwefelkohlenstoff u. schwarze Zersetzungsprodd., deren Bruttozus. annähernd der Formel  $\text{CTe}_2$  entspricht, daher der frühere Irrtum. Die Ausbeuten wurden nun sehr verbessert durch Verwendung von größeren Elektroden aus Mischungen von salzfreiem



Tellur mit Graphit. Bei der im Original eingehend beschriebenen Verstäubung der Elektroden unter reinem, trockenem  $\text{CS}_2$  entstehen außer CSTe nichtflüchtige Zersetzungsprodd. des Schwefelkohlenstoffs u. Kohlensulfid,  $\text{C}_3\text{S}_2$ ; jene bleiben bei der Dest. der  $\text{CS}_2$ -Lsg. zurück, das Kohlensulfid wurde durch eine Vereinigung zweier Verff. entfernt: die Hauptmenge wurde durch fraktionierte Extraktion der Lsgg. mit  $\text{CS}_2$ -Dampf am Rückflußkühler weggebracht, wobei die Destillate  $\text{C}_3\text{S}_2$ -ärmer werden. Dieses Extraktionsverf. ist der üblichen einfachen Dest. im Dampfstrom ohne Rückflußkühler dadurch überlegen, daß es kleine Volumina unverd. Lsgg. liefert; es läßt sich auch bei nichtlöslichen flüchtigen Substanzen anwenden; zur Durchführung des Verf. wird ein in ähnlichen Fällen mit Vorteil verwendbarer App. angegeben. Ist der  $\text{C}_3\text{S}_2$ -Gehalt der Lsg. auf etwa 1% von demjenigen an CSTe heruntergebracht, so folgt das zweite Reinigungsverf.; durch einen großen Überschuß von  $\beta$ -Naphthylamin wird Kohlensulfid,  $\text{C}_3\text{S}_2$ , in nichtflüchtiges Thiomalon- $\beta$ -naphthylamid übergeführt u. dieses u. der Überschuß an  $\beta$ -Naphthylamin kann fast quantitativ durch Abkühlung auf  $-80^\circ$  ausgeschieden werden. Wegen der Lichtempfindlichkeit des CSTe müssen alle Operationen mit CSTe-Lsgg. oder der isolierten Verb. unter Ausschluß des Tageslichtes und hellen, künstlichen Lichtes ausgeführt werden. — Die Isolierung des CSTe aus den reinen, von  $\text{C}_3\text{S}_2$  möglichst befreiten Lsgg. gelingt nur bei schwacher künstlicher Beleuchtung und wenn die Temp. dabei zuletzt dauernd unter  $-30^\circ$  gehalten werden.

Der  $\text{C}_3\text{S}_2$ - und CSTe-Gehalt der  $\text{CS}_2$ -Lsgg. wurden folgendermaßen ermittelt: Zur Tellurbest. wurde eine abgemessene Menge der Lsg. mit überschüssigem Brom versetzt und im Luftstrom zur Trockene gebracht, der Rückstand wurde mit Salpetersäure oxydiert, nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad in 10%ig. HCl aufgenommen und in dieser Lsg. das Tellur mit Hydrazoniumchlorid und  $\text{SO}_2$  gefällt. — Zur Best. des Kohlensulfids wurden CSTe u. die nichtflüchtigen Zersetzungsprodd. des Schwefelkohlenstoffs den Lsgg. durch Schütteln mit Quecksilber vollständig entzogen; die filtrierte Lsg. wurde mit Brom bis zur Rotfärbung versetzt, bei Zimmertemp. im trockenen Luftstrom eingedampft und das hinterbleibende rein gelbe  $\text{C}_3\text{S}_2\text{Br}_3$  gewonnen.

Aus Kohlensulfid,  $\text{C}_3\text{S}_2$ , und Anilin, bezw.  $\beta$ -Naphthylamin entstehen nicht unmittelbar Thiomalonanilid (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3578; C. 1913. I. 237), bezw. Thiomalonaphthylamid, sondern zunächst geruchlose Anlagerungsprodd., aus denen durch SS. das unerträglich stechend riechende  $\text{C}_3\text{S}_2$  wieder freigemacht werden kann u. welche erst langsam in die nicht mehr  $\text{C}_3\text{S}_2$  abspaltenden Thiomalonabkömmlinge übergehen.

Tellurschwefelkohlenstoff; riecht schwach stechend knoblauchartig; der F. des reinen ist  $-54^\circ$ ; die unterhalb dieser Temp. beständigen gelblichroten Krystalle schm. zu einer leuchtendroten Fl. von starkem Lichtbrechungsvermögen, die bei Zimmertemp. blutrot, dann schwarz wird und sich in kurzer Zeit vollständig zers. Die Lsgg. sind intensiv, je nach der Konzentration, braunrot bis gelb gefärbt; er mischt sich mit  $\text{CS}_2$  und Bzl. unverändert, mit A. reagiert es unter Zers. u. Ausscheidung schwarzer Ndd. CSTe ist außerordentlich unbeständig; die Zers. bei Zimmertemp. unter Schwarzfärbung ist wohl im wesentlichen eine Kondensation; als Nebenprod. bildet sich dabei Schwefelkohlenstoff; die schwarzen Kondensationsprodd. zerfallen beim Erhitzen im Vakuum in komplizierter Weise. In Lsg. zerfällt CSTe ganz ähnlich; es bildet sich in der Hitze auch hier viel Schwefelkohlenstoff. Gegen Licht sind CSTe und seine Lsgg. äußerst empfindlich, noch bei  $-50^\circ$ . Die  $\text{CS}_2$ -Lsg. liefert mit Brom einen graugelben Nd., welcher aus  $\text{TeBr}_4$ , wenig Te und C-haltigen Tellurverbb. zu bestehen scheint. Quecksilber entzieht den Lsgg. beim Schütteln sämtliches CSTe; auch dabei bildet sich Schwefelkohlenstoff. — Zur Analyse wurde der Tellurschwefelkohlenstoff vom richtigen F. in ein Röhrchen

eingeschmolzen und, nachdem er sich bei mehrtägigem Stehen in Eis vollständig zers. hatte, das Tellur als Element nach der Oxydation mit Salpetersäure und Fällen in salzsaurer Lsg. mittels  $\text{SO}_2$  und Hydrazoniumchlorid, der Schwefel in ziemlich stark salzsaurer Lsg. als  $\text{BaSO}_4$  nach Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  u. Brom, der Kohlenstoff durch Verbrennung mittels Bleichromat bestimmt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 131—44. 24/1. 1914. [23/12. 1913.] Anorg.-chem. Inst. Techn. Hochschule Breslau.) BLOCH.

Alfred Stock und Ernst Willfroth, *Selenschwefelkohlenstoff, CSSe*. Selenschwefelkohlenstoff ließ sich ähnlich wie Tellurschwefelkohlenstoff (vgl. vorst. Ref.) durch elektrisches Verstäuben von Selengraphitelektroden unter Schwefelkohlenstoff in Form der Schwefelkohlenstofflg. darstellen und aus dieser isolieren. Die Ausbeuten sind hier viel besser, weil CSSe viel beständiger ist als CSTe. Die Entfernung des Kohlensubstulids,  $\text{C}_3\text{S}_2$ , aus den zur Abscheidung von gelöstem Selen dest. Rohlsgg. erfolgt auch hier am zweckmäßigsten durch fraktionierte Dest. im Schwefelkohlenstoffdampfstrom u. nachfolgende Behandlung der an  $\text{C}_3\text{S}_2$  verarmten Lsgg. mit  $\beta$ -Naphthylamin. Die vom  $\text{C}_3\text{S}_2$  vollständig befreiten, rein gelben Lsgg. enthalten noch  $\frac{2}{3}$  oder mehr von dem bei der Verstäubung entstandenen CSSe. Die Trennung von CSSe und  $\text{CS}_2$  gelingt am besten im Hochvakuum mittels eines im Original wiedergegebenen App. Die Einbeitlichkeit des CSSe wird dadurch bewiesen, daß die Tension bei  $0^\circ$  während der ganzen Dest. genau 26 mm bleibt. Der Selenschwefelkohlenstoff ist bei Zimmertemp. eine intensiv gelbe, luftbeständige, bei der Temp. der fl. Luft weiße Fl.; er riecht zwiebelartig-stechend, zu Tränen reizend. In Berührung mit einer Flamme entzündet er sich nicht; die Dämpfe der sd. Fl. brennen mit schön blauer Flamme.  $D_{20}^{20}$  1,979;  $n_D^{20}$  1,7349; F.  $-85^\circ$ ; Tensionen:  $0^\circ$  26 mm,  $10^\circ$  44 mm,  $15^\circ$  55 mm,  $20^\circ$  70 mm,  $50^\circ$  246 mm,  $84^\circ$  748 mm. Kp. also  $84^\circ$ ; bei langsamem Arbeiten erhöhen sich die Tensionen infolge der allmählichen Abspaltung von  $\text{CS}_2$  aus dem CSSe; aus demselben Grunde zeigen CSSe-Präparate, die bei Zimmertemp. längere Zeit gestanden haben, bei  $0^\circ$  eine Tension von etwa 30 mm. Ein kleiner Zusatz von  $\text{CS}_2$  erhöht die Tension des CSSe bereits erheblich. Das zeigt, ein wie empfindlicher Maßstab für die Reinheit die Tensionsmessung ist und beweist, daß frisch hergestelltes CSSe keinen freien Schwefelkohlenstoff enthält. CSSe darf nicht in Gefäßen mit Gummistoffen aufgehoben werden, weil der Gummi den CSSe-Dampf ähnlich wie  $\text{CS}_2$ -Dampf unter Aufquellen absorbiert. Durch W. wird es nicht verändert; mit  $\text{CS}_2$  mischt es sich in allen Verhältnissen; in A. löst es sich begrenzt zu einer nach längerem Stehen Selen abscheidenden u. mercaptanähnlich riechenden Fl. CSSe l. Spuren W., welche bei starker Abkühlung als Trübung ausgeschieden werden; es nimmt bei Zimmertemperatur etwa 0,7% Selen und große Mengen Schwefel auf. Durch Quecksilber wird es allmählich verändert und verschmiert, seine  $\text{CS}_2$ -Lösung ist aber gegen Quecksilber ungleich beständiger als diejenige des CSTe. Von konz.  $\text{HNO}_3$  wird es in der Kälte nur langsam angegriffen, in der Wärme ohne Feuererscheinung glatt gel.; in rauchende  $\text{HNO}_3$  getropft, verpufft es ohne Lichtentwicklung. Mit Br zersetzt es sich zu einem dunkelbraunen Öl, mit Jod liefert es eine blutrote, mit 33%ig. KOH eine im auffallenden Licht grüne, im durchfallenden rötliche Lsg. CSSe zers. sich durch Licht, Erwärmen und längeres Aufbewahren bei Zimmertemp., dabei färbt es sich dunkler, scheidet unl. Stoff ab und liefert u. a.  $\text{CS}_2$ ; im Sonnenlicht setzt es rote Flocken ab. Bei höherer Temp. zerfällt es vollständig. Da bei der Zers. in keinem Falle eine flüchtige Substanz von niedrigerer Tension nachzuweisen war, scheint Selenkohlenstoff,  $\text{CSe}_2$ , dabei nicht aufzutreten.

Daß CSSe eine dem  $\text{CS}_2$  entsprechende Verb. ist, läßt sich beweisen durch

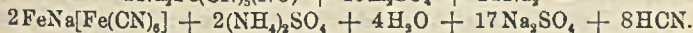
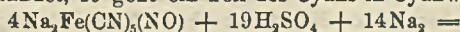
die quantitative Überführung in das *Natriummonoselenxanthogenat*,  $\text{Na} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OSse} = \text{NaS} \cdot \text{CSe} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , mittels Natriumäthylat; diese gelbe, krystallinische Verb. zerfließt an frischer Luft fast augenblicklich zu einer neutral reagierenden Fl.; es hat einen widerlichen, an gewöhnliches Xanthogenat erinnernden Geruch; bei mehrtägigem Stehen zers. es sich, wird dunkel und l. sich nicht mehr klar in W. Bei mäßigem Erwärmen schon unter  $100^\circ$  zerfällt das Salz schnell, es bildet sich teils weißes, teils gelbes Destillat. A. und Ä. l. das Salz. Die wss. Lsg. gibt mit Metallsalzlsgg. gefärbte Nd. Mit SS. versetzt, scheidet die wss. Lösung ein gelbes, sich in schweren Tropfen absetzendes Öl, wohl die freie *Selenxanthogensäure*, aus, welches bei Kochen unter Zers. und Entw. eines scheußlichen Geruches verschwindet, während aus der Fl. Selen ausfällt. In seinen Eigenschaften zeigt das Salz ausgesprochene Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Natriumxanthogenat.

Zum Schluß wird in einer Zusammenstellung gezeigt, wie sich die Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs durch den Eintritt des Selen u. Tellurs in das Molekül ändern. Die Zersetzung durch Licht und Wärme steigt rasch in der Folge  $\text{CS}_2$ - $\text{CSSe}$ - $\text{CSTe}$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 144—54. 24/1. 1914. [23/12. 1913.] Anorg.-chem. Inst. Techn. Hochschule Breslau.) BLOCH.

Alfred Stock, *Über die experimentelle Behandlung kleiner Mengen flüchtiger Stoffe*. Bei den vorstehend referierten Verss. und bei früheren über Borwasserstoffe bedienten sich die Vff. einer Arbeitsweise, welche sich allgemein für die Trennung, Reinigung und sonstige experimentelle Behandlung kleiner Mengen flüchtiger Stoffe eignet. Es ist dies die Dest. der Substanzen in einem ganz geschlossenen, mit der Hochvakuumpumpe evakuierten App. unterhalb Zimmertemp. Zur Fraktionierung, bezw. zur fraktionierten Kondensation der Dämpfe werden die einzelnen Teile des App. durch geeignete Bäder gekühlt. Die gereinigten Stoffe werden in Gefäße dest., welche zunächst mit dem evakuierten App. verbunden sind und dann von diesem, durch Abschmelzen oder durch Schilfe und Hähne abgetrennt werden können. Einheitlichkeit und Reinheit der Stoffe können hier wegen der Langsamkeit des Destillierens und wegen des kleinen Wärmehaltes der verd. Dämpfe nicht durch Siedepunktmessungen geprüft werden. Statt dessen empfiehlt sich die einfache, mit keinem Materialverlust verbundene Best. der Tension bei einer leicht konstant zu haltenden Temp. (am bequemsten bei  $0^\circ$ ). Wo die Tensionen zu klein sind, kann die Best. des Schmelzpunktes oder einer anderen geeigneten physikalischen Konstante zur Beurteilung des Reinheitsgrades dienen. — Das Verf., welches im Einzelnen beschrieben wird und dessen Hauptvorteile hervorgehoben werden, ist auf die Verarbeitung hinreichend flüchtige Stoffe beschränkt, etwa solcher, deren  $\text{Kp}_{760}$   $200^\circ$  nicht übersteigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 154—56. 24/1. 1914. [23/12. 1913.] Anorg.-chem. Inst. Techn. Hochschule Breslau.)

BLOCH.

Kshitibhusan Bhaduri, *Die Zersetzung von Nitroprussiden durch einige Reagenzien*. Wenn ein Nitroprussid mit Natriumamalgam reduziert wird, so entwickelt sich Ammoniak und es wird wieder ein Ferrocyanid gebildet. Wenn aber die Reduktion in neutraler Lsg. stattfindet, wenn man z. B. das Nitroprussid mit dem Zink-Kupferpaar reduziert, so erhält man nicht Ammoniak, sondern Stickstoff; die freigemachte *Cyanwasserstoffsäure* reagiert mit Zink unter B. von Zinkcyanid. Wenn die Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lsg., z. B. in Ggw. von Schwefelsäure, stattfindet, so geht ein Teil des Cyans in Cyanwasserstoffsäure über:



Die B. von Berlinerblau ist zurückzuführen auf eine sekundäre Rk., indem das gebildete Ferrocyanid auf das Eisensalz einwirkt.

Erhitzt man ein Nitroprussid mit Chlorwasserstoffsäure sehr lange Zeit in sehr verd. Lsg., so wird eine große Menge von Cyanwasserstoff entwickelt und ein Nd. von Eisennitroprussid gebildet. — Wenn starke Schwefelsäure auf die Substanz einwirkt, so entwickeln sich nitrose Dämpfe, Cyanwasserstoffsäure, Kohlenmonoxyd und etwas Schwefeldioxyd. Wenn etwas von dem Rückstand in der Flasche mit NaOH behandelt wird, so erhält man Ammoniak. Bei der Einw. von Schwefelsäure auf Nitroprussid bildet sich zuerst ein Ferrocyanid neben nitrosen Dämpfen und Cyanwasserstoffsäure. Diese liefert in Ggw. von W. eine kleine Menge von Ammoniak und Kohlenmonoxyd. Bei der Einw. von Schwefelsäure auf Ferrocyanide bildet sich Kohlenmonoxyd. — Behandelt man das Nitroprussid mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, so entsteht eine weiße Verb., die bei Berührung mit W. unter Entw. nitroser Dämpfe Berlinerblau bildet. — Neutrale Kaliumpermanganatlsg. wirkt nicht ein, wenn aber wenige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt werden, so tritt beim Kochen Rk. ein, wobei sehr langsam Cyanwasserstoffsäure abgegeben wird. — Bei Behandlung eines Nitroprussids mit einem Gemisch von *Athylalkohol* und Schwefelsäure erhält man Aldehyd, Cyanwasserstoffsäure, ein Ferrocyanid, Ammoniumsulfat und Methylcyanid. (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 95—96. 18/11. [27/9.] 1913. Chem. Lab. Presidency Coll. Calcutta.) BLOCH.

G. Grube, *Über das Verhalten alkalischer Ferricyankaliumlösungen*. Die Geschwindigkeit der freiwilligen Reduktion alkalischer *Ferricyankaliumlsgg.* nimmt mit der Zeit zu. Der Vorgang verläuft wie eine Autokatalyse. Bei der Rk. wird ein kleiner Teil der Eisencyanionen verseift, daneben findet reichliche Reduktion des Ferricyanids zu Ferrocyanid statt. Die die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges bestimmende Rk. besteht in einer Oxydation der durch sekundäre Dissoziation von Ferro- und Ferricyanionen in der Lsg. vorhandenen Cyanionen zu Cyanationen durch überschüssiges Ferricyanid. Der die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges steigernde Autokatalysator ist das während der Rk. auftretende Ferrocyanid, indem dieses, da es stärker sekundär dissoziiert ist als Ferricyanid, die Konz. der Cyanionen in der Lsg. u. damit auch ihre Oxydationsgeschwindigkeit beträchtlich erhöht. Ein Zusatz von Ferrocyanid zu einer alkalischen Ferricyanidlsg. steigert daher deren Zersetzungsgeschwindigkeit ganz erheblich. (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 190—207. 5/12. [4/10.] 1913. Lab. f. Elektrochem. u. physikal. Chem. der techn. Hochsch. Dresden.) JUNG.

D. Strömholm, *Ferrocyanide und Quecksilbercyanid*. Ferrocyanide geben mit Quecksilbercyanid Additionsprodukte. Es wurden Verb. von den folgenden drei Typen dargestellt:  $\text{Me}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 : \text{Hg}(\text{CN})_2 = 1 : 2$ ,  $\text{Me}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 : \text{Hg}(\text{CN})_2 = 1 : 3$  und  $\text{Me}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 : \text{Hg}(\text{CN})_2 < 1 : 3$ . Im allgemeinen ist bei jedem Ferrocyanid nur eine einzige hierhergehörende Verb. aufgefunden worden. Bei *Triäthylammoniumferrocyanid* deutet jedoch die Schwierigkeit, Substanzen von konstanter Zus. zu bekommen, auf die B. von zwei verschiedenen Verb. von ziemlich gleicher Löslichkeit hin, bei *Tetramethylammoniumferrocyanid* wird neben der gewöhnlichen Verb. vom Typus 1 : 3 noch eine unbeständige Verb. beobachtet. Von Ferricyankalium ist keine ähnliche Verb. erhalten worden. Die Darst. des Additionsprod. variiert nach den Löslichkeitsverhältnissen. Die *Kaliumverb.*,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ist schon von KANE (Journ. f. prakt. Ch. 19. 405) dargestellt worden. Die Angaben wurden bestätigt. Es wurden dargestellt die *Verb.*  $\text{Rb}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , kleine hexagonale Krystalle; *Verb.*  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; *Verb.*  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2$ , kleine Krystallkörner; daneben wurden u. Mk. längere, gelbe Krystalle beobachtet, die wahrscheinlich eine Verb. vom Typus Ferrocyanid :  $\text{Hg}(\text{CN})_2 < 1 : 3$  darstellen; es ist nicht gelungen, eine homogene Aus-

scheidung dieser Krystalle zu bekommen; *Trimethylsulfinverb.*  $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2$ ; *Dimethylammoniumverb.*  $[(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{N}]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2$ , Krystallmasse von rechtwinkligen Tafeln; *Diäthylammoniumverb.*  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{N}]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ziemlich große Krystalle, zers. sich bei  $80^\circ$ ; *Monomethylammoniumverb.*  $[(\text{CH}_3)\text{H}_3\text{N}]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Krystallkörner; *Monoäthylammoniumverb.*  $[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_3\text{N}]_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2$ , rechtwinklige Tafeln. Bezüglich der Konstitutionsformeln dieser Additionsprodd. weist der Vf. darauf hin, daß man die B. des komplexen Amins  $\text{Fe}[\text{Hg}(\text{CN})_4]_3$  für die Verb. vom Typus  $\text{Me}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2$  annehmen kann. (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 208—16. 5/12. [6/10.] 1913. Univ.-Lab. Upsala.)

JUNG.

Emil Fischer und Burckhard Helferich, *Synthetische Glucoside der Purine*. Das in vorliegender Arbeit beschriebene Verf. zur Herst. von Glucosiden der Purine beruht auf der Wechselwrkg. zwischen Acetobromglucose oder ihren Verwandten und den Salzen der Purine mit den Schwermetallen, insbesondere mit Ag, in wasserfreien Lösungsmitteln. — Das zuerst dargestellte Theophyllin-d-glucosid wird von h., verd. SS. ziemlich rasch in die Komponenten gespalten, dagegen konnte durch Emulsin oder Hefenenzyme keine Hydrolyse erzielt werden. Wenn also auch durch die Enzymwrkg. nicht entschieden werden konnte, ob es sich um ein  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Glucosid handelt, so darf doch deshalb, weil bei allen Synthesen mittels der Acetobromglucose bisher niemals die B. eines  $\alpha$ -Glucosids beobachtet worden ist, als wahrscheinlich angenommen werden, daß es sich um ein  $\beta$ -Glucosid handelt. — Für das Theophyllin-d-glucosid sind die Formeln I. und II. möglich; vielleicht entstehen beide zugleich, das eine dann aber jedenfalls nur in sehr untergeordneter Menge. Wahrscheinlich kommt dem Hauptprod. Formel I. zu. — Das Glucosid des Theobromins ist sehr viel unbeständiger. Zwischen den möglichen Formeln III.—V. konnte bisher nicht entschieden werden. — Ähnliche Verhältnisse wurden bei dem Hydroxykaffein (1,3,7-Trimethylharnsäure) gefunden. Die Glucosidbildung ist hier so unbeständig, daß die Abspaltung der Acetylgruppen ohne gleichzeitige Hydrolyse nicht gelang. Auch hier ist es fraglich, ob die Bindung des Acetylglucoserestes an den N oder O des Imidazolkerns entsprechend Formel VI. oder VII. stattfindet. — Aus diesen Erfahrungen kann man schließen, daß Glucoside der Harnsäure, für die zahlreiche Strukturmöglichkeiten vorliegen, zwar existieren können, aber sehr leicht hydrolysiert werden. Wahrscheinlich werden sie im Tierkörper vorübergehend entstehen, aber ihre Isolierung wird große Schwierigkeiten bieten. Ihre Synthese wurde vorläufig noch nicht versucht.

Die Möglichkeit der B. verschiedener Isomere erschwert auch die synthetischen Studien beim Hypoxanthin, Xanthin, Guanin und Adenin. Aus Trichlorpurin konnte ein Tetraacetylglucosid (VIII. oder IX.) erhalten werden. Weil aber die Abspaltung der Acetylgruppen hier Schwierigkeiten machte, wurden weitere Verss. mit Dichloradenin angestellt. Aus dem Dichloradenin-glucosid konnte Adenin-d-glucosid (X. oder XI., wahrscheinlicher X.) und Hypoxanthin-d-glucosid erhalten werden, die beide große Ähnlichkeit mit den natürlichen Ribosiden des Adenins u. Hypoxanthins haben. Das Dichloradenin-glucosid konnte nach partieller Entfernung des Chlors etc. auch für die Synthese des Guanin-glucosids verwertet werden. — Das geschilderte Verf. ist nicht auf die Acetobromglucose beschränkt, sondern anscheinend für alle ähnlichen Stoffe brauchbar. So hat VON KÜHLEWEIN mit Acetobromgalaktose die *Galaktoside des Theophyllins*  $([\alpha]_D^{20} = +23,4^\circ \text{ in } 4\% \text{ ig. wss. Lsg.})$  u. Theobromins, VON FODOR mittels der Acetobromrhamnose das *Rhamnosid des Theophyllins*  $([\alpha]_D^{20} = -76,5^\circ \text{ in } 10\% \text{ ig. wss. Lsg.})$  bereitet.

Zwecks Herst. künstlicher *Pyrimidinglucoside* wurden zunächst Verss. mit 4-Methyluracil angestellt. Aus seinem Ag-Salz wurde auch mit Acetobromglucose



Sintern 278—280° (korr.) unter Gasentw.; enthält aus 10 Tln. W. + 100 Tln. Aceton ca. 1 Mol. H<sub>2</sub>O; l. bei Zimmertemp. in ca. 10 Tln. W.; sehr viel leichter l. in h. W. Schmeckt stark bitter. Krystallisiert beim Abkühlen der wss. Lsg. in beiderseits abgestumpften Prismen, die ca. 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Das wasserfreie Glucosid ist wl. in A., Methylalkohol, Aceton, fast unl. in Chlf., Ä.  $[\alpha]_D^{20} = -2,33^\circ$  (0,1408 g der getrockneten Substanz in 1,5338 g wss. Lsg.);  $-2,28^\circ$  (0,1405 g in 1,7315 g wss. Lsg.). Die Lsg. in n. HCl dreht nach rechts:  $[\alpha]_D^{30} = +1,08$ , bezw.  $1,09^\circ$  (0,1593 g, bezw. 0,1718 g in 1,7911, bezw. 1,9499 Lsg.). Die veränderte Drehung rührt nicht von einer Hydrolyse des Glucosids her. FEHLINGSche Lsg. wird auch in der Hitze durch das Glucosid nicht reduziert, dagegen wird es durch Alkali schon bei Zimmertemp. verändert, wobei wahrscheinlich eine Aufspaltung des Purinkernes stattfindet. — Bei der Hydrolyse des Glucosids durch n. HCl bei Wasserbadtemp. ließen sich die Spaltprodd. leicht nachweisen. — Ähnlich dem Theophyllin selbst, übt das Glucosid nach G. KLEMPERER beim kranken Menschen, per os gegeben, eine sehr kräftige diuretische Wrgk. aus.

*Tetraacetyltheobromin-d-glucosid*, C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>O<sub>11</sub>N<sub>4</sub> (analog III.—V.?), B. aus Theobrominsilber und Acetobromglucose in Toluol bei Siedetemp.; farblose Nadeln, aus Methylalkohol, bezw. w. Essigester + PAe., beginnt gegen 180° zu sintern, bräunt sich mehr bei weiterem Erhitzen u. zers. sich gegen 270° völlig; wl. in k. W., ll. in h.; bei sehr raschem Abkühlen krystallisiert ein Teil unverändert wieder aus; dauert die Operation etwas länger, so wird der allergrößte Teil zers. unter Abspaltung von Theobromin; wird ähnlich durch h. A. und Methylalkohol gespalten; sl. in Aceton, Chlf., zwl. in Bzl., Essigester, recht wl. in Ä.; reduziert stark FEHLINGSche Lsg. beim Kochen.  $[\alpha]_D^{20} = -17,68^\circ$  (0,1384 g in 2,3461 g Acetylen-tetrachloridlg.), bezw.  $-18,42^\circ$  (0,1698 g des nochmals umkrystallisierten Prod. in 2,8758 g derselben Lsg.). — *Theobromin-d-glucosid*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub> (III.—V.?), B. aus dem Tetraacetylderivat in Methylalkohol mit mit NH<sub>3</sub> gesättigtem Methylalkohol bei Zimmertemp.; schräg abgeschnittene Prismen, aus W. + Aceton, enthält 1 Mol. Krystallwasser, beginnt gegen 205° unter Braunfärbung zu sintern, verkohlt beim weiteren Erhitzen, ohne zu schm.; mäßig ll. in k. W., etwas schwerer in Methylalkohol, zwl. in A., swl. in Aceton, Ä., unl. in Bzl.; schmeckt stark bitter; wird durch Kochen mit W. rasch in die Komponenten gespalten; reduziert stark FEHLINGSche Lsg. u. gibt mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in der Wärme einen Nd. von Phenylglucosazon; wird von verd. SS. und Laugen schon in der Kälte rasch zers. —  $[\alpha]_D^{20} = -48,25^\circ$  (0,0665 g in 1,3936 g wss. Lsg., 20 Min. nach dem Auflösen);  $-49,58^\circ$  (0,0487 g in 1,2551 g wss. Lsg., 10 Min. nach dem Auflösen); infolge der Hydrolyse geht die Drehung langsam zurück.

*Tetraacetylchlortheophyllin-d-glucosid*, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl·C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>(COCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, B. aus Chlortheophyllinsilber mit Acetobromglucose in Xylol bei Siedetemp.; schräg abgeschnittene Prismen, aus Aceton und A., F. 166—167° (korr.); sl. in Aceton, Chlf., etwas schwerer in Essigester, Bzl., zwl. in k. A., Methylalkohol, recht wl. in W., Ä.; reduziert nicht FEHLINGSche Lsg.  $[\alpha]_D^{21} = -15,47^\circ$  (0,1379 g in 1,8739 g Toluollsg.), bezw.  $-15,95^\circ$  (0,1134 g in 1,5429 g Toluollsg.). — *Chlortheophyllin-d-glucosid*, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>·Cl·C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>, B. aus dem Tetraacetylkörper in Methylalkohol mit einer Lsg. von NH<sub>3</sub> in Methylalkohol bei 0°; schräg abgeschnittene Prismen, aus Methylalkohol, die annähernd 1 Mol. Krystallalkohol enthalten; krystallisiert aus W. mit annähernd 1 Mol. Krystallwasser; F. 159° (korr.) unter starker Gasentw.; reduziert nicht FEHLINGSche Lsg.; wird durch Kochen mit verd. Mineralsäuren hydrolysiert; ll. in k. W., sl. in h., mäßig wl. in h. A., wl. bis unl. in den anderen organischen Lösungsmitteln; schmeckt stark bitter.  $[\alpha]_D^{20} = +18,88^\circ$ , bezw.  $18,35^\circ$  (0,1330, bezw. 0,1888 g der aus W. krystallisierten und bei 110° getrockneten Substanz in 2,0974, bezw. 2,9923 g wss. Lsg.).

*Tetraacetylhydroxykaffein-d-glucosid*,  $C_{23}H_{28}O_{12}N_4$  (VI. oder VII.), B. aus Hydroxykaffeinsilber und Acetobromglucose in Xylol bei Siedetemp.; farblose Nadeln, aus Chlf. + A., F. nach geringem Sintern gegen  $235^\circ$ ; ll. in Chlf., zwl. in Aceton, swl. bis unl. in den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; reduziert FEHLINGSche Lsg. zunächst schwach, bei längerem Kochen aber immer stärker in dem Maße, wie sie in Lsg. geht. Es ist bisher nicht gelungen, die Acetylgruppen abzuspalten, ohne eine Hydrolyse herbeizuführen.  $[\alpha]_D^{25} = +1,36^\circ$  (bezw.  $+1,81^\circ$ ) (0,0898 g in 3,8448 g Acetyltetrachloridlg., bezw. 0,0976 in 3,9713 g). — *Tetraacetyltrichlorpurin-d-glucosid*,  $C_{10}H_9O_9N_4Cl_3$  (VIII. oder IX.), B. aus wasserfreiem Trichlorpurinsilber mit Acetobromglucose in Xylol bei Siedetemp.; Prismen, aus h. A., F.  $168-169^\circ$  (korr.) nach geringem Sintern; sl. in Chlf., ll. in Aceton, Essigester, zwl. in k. A., wl. in Ä.; reduziert nicht FEHLINGSche Lsg. Wird durch Kochen mit verd. HCl wegen der geringen Löslichkeit nur langsam hydrolysiert;  $[\alpha]_D^{19} = -26,48^\circ$  (0,2043 g in 3,3922 g Lsg. in Acetyltetrachlorid);  $[\alpha]_D^{20} = -26,02^\circ$  (0,1973 g in 3,1567 g Lsg.).

*Tetraacetyldichloradenin-d-glucosid* (*Tetraacetyl-2,8-dichlor-6-aminopurin-d-glucosid*),  $C_8H_2N_6Cl_2 \cdot C_6H_7O_5(COCH_3)_4$ , B. aus dem Ag-Salz des Dichloradenins und Acetobromglucose in sd. Xylol-Lsg.; Nadelchen, aus w. Aceton + sd. W., F. nach geringem Sintern  $213-215^\circ$  (korr.); sl. in Aceton, etwas schwerer in Chlf., Essigester, noch schwerer in Toluol, A., swl. in Ä., h. W.; reduziert nicht FEHLINGSche Lsg.;  $[\alpha]_D^{17} = -16,41$ , bezw.  $-16,52^\circ$  (0,1309, bezw. 0,0542 g in 5,4096, bezw. 2,1534 g Lsg. in Acetyltetrachlorid). Erhitzt man die Lsg. in Eg. nach Zusatz von starker HCl auf dem Wasserbade, so tritt ziemlich rasch Hydrolyse ein, und die Fl. reduziert nach dem Übersättigen mit Alkali stark. — *Dichloradenin-d-glucosid* (*2,8-Dichlor-6-aminopurin-d-glucosid*),  $C_8H_2N_6Cl_2 \cdot C_6H_{11}O_5$ , B. aus dem Acetylkörper in trockenem Methylalkohol mit  $NH_3$  in Methylalkohol bei  $0^\circ$ ; Nadelchen, aus 25 Tln. h. W., dann aus h. A. + Ä., F. gegen  $250^\circ$  (korr.) unter stürmischer Zers., abhängig von der Art des Erhitzens; l. in W. in der Hitze in ca. 25 Tln., in der Kälte in ca. 250 Tln.; swl. bis unl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; schmeckt bitter; reduziert nicht FEHLINGSche Lsg.; wird durch Kochen mit verd. Mineralsäuren langsam hydrolysiert.  $[\alpha]_D^{20} = +9,2$ , bezw.  $8,3^\circ$  (0,0217 g in 5 cem W.). — *Adenin-d-glucosid*,  $C_{11}H_{16}O_6N_6$  (X?), B. aus Dichloradeninglucosid in HJ (D. 1,96) bei  $-15^\circ$  mit Jodphosphonium, und Behandeln mit Bleiacetat, Silberacetat und  $H_2S$ ; schräg abgeschnittene Prismen, aus h. W., sintert bei sehr raschem Erhitzen und schm. gegen  $210^\circ$  unter Gasentw. zu einem Sirup, aus dem sich Krystalle abscheiden, beginnt sich bei weiterem Erhitzen gegen  $240^\circ$  zu bräunen und schm. vollständig unter Gasentw. und starker Bräunung gegen  $275^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{19} = -10,50^\circ$  (0,1190 g in 3,7013 g wss. Lsg.);  $[\alpha]_D^{20} = +5,67^\circ$  (0,1022 g in 1,6690 g Lsg. in n. HCl); mäßig ll. in k. W., sl. in h. W., ll. in h. Eg., wl. in A., swl. in Aceton und Essigester, äußerst wl. in Ä., unl. in Bzl., Chlf.; schmeckt schwach bitter; die ca.  $3,5\%$ ig. wss. Lsg. gibt mit konz. Phosphorwolframsäure einen amorphen Nd., der in der Wärme sich l. und beim Erkalten wieder auskrystallisiert; gibt mit einer neutralen, ammoniakal. Lsg. von  $AgNO_3$  ein Ag-Salz, l. in überschüssigem  $NH_3$ , Nadelchen. Reduziert nicht FEHLINGSche Lsg.; wird durch Kochen mit verd. Mineralsäuren langsam hydrolysiert. Pikrat,  $C_{11}H_{16}O_6N_6 \cdot C_6H_5O_7N_3$ ; trapezförmige, gelbe Tafeln, aus h. W., enthält wechselnde Mengen Krystallwasser; beginnt gegen  $240^\circ$  sich zu bräunen und schm. gegen  $250^\circ$  unter stürmischer Zers.; recht wl. in W., noch schwerer in A., unl. in Ä.

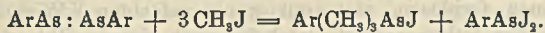
*Hypoxanthin-d-glucosid*,  $C_8H_8ON_4 \cdot C_6H_{11}O_5$ , B. aus Adeninglucosid in W. mit  $NaNO_2$  und Eg.; Nadelchen, aus W., enthält ein Mol. W., das bei  $110^\circ$  und 1 bis 2 mm über  $P_2O_5$  rasch entweicht;  $[\alpha]_D^{20} = -34,50^\circ$  (0,1149 g in 1,6892 g Lsg. in n. NaOH);  $[\alpha]_D^{20} = +12,92^\circ$  (0,1153 g in 1,6477 g Lsg. in n. HCl); F. bei raschem



Erhitzen gegen 245° unter starker Gasentw.; sl. in h. W., etwas schwerer in Eg., wl. in A., auch in der Hitze; fast unl. in Aceton, Essigester, Ä., unl. in Bzl., Chlf.; schmeckt ganz schwach bitter; reduziert nicht FEHLINGSche Lsg.; wird durch Kochen mit verd. Mineralsäuren leicht hydrolysiert. Eine ca. 6%ig. Lsg. des Glucosids in W. gibt mit einer konz. Lsg. von Phosphorwolframsäure eine starke amorphe Fällung, l. in der h. Mischung, fällt amorph wieder aus, wird aber beim Aufbewahren krystallinisch; ammoniakal.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. fällt ein amorphes Ag-Salz, l. im Überschuß von  $\text{NH}_3$ , krystallisiert allmählich in Nadeln. — *Chloradenin-d-glucosid* (*Chlor-6-aminopurin-d-glucosid*),  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$ , B. aus Dichloradenin-d-glucosid mit W. und Zn-Staub im Rohr bei 140°; Nadeln, aus h. W., sintert schwach gegen 190°, beginnt gegen 225° sich zu bräunen, verkohlt bei weiterem Erhitzen, ohne zu schm.;  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -7,66$  (0,0457 g in 5 ccm W.); wl. in k. W., mäßig ll. in h., wl. bis unl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; reduziert nicht FEHLINGSche Lsgg.; wird durch Kochen mit verd. Mineralsäuren hydrolysiert. — Das Monochloradenin-glucosid wird durch salpetrige S. wahrscheinlich in eine 2-Chlorhypoxanthin-glucosid verwandelt; dieses (das Rohprod.) gibt in wss. 25%ig.  $\text{NH}_3$  mit einer bei 0° gesättigten alkohol.  $\text{NH}_3$ -Lsg. im geschlossenen Gefäß bei 145–150° anscheinend *Guanin-d-glucosid*,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{ON}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$  (?); farblose Nadeln, aus h. W., F. beim raschen Erhitzen gegen 298° (korr.) unter Braunfärbung und starker Gasentw.; wl. in k. W., viel leichter in h.; ll. in verd. SS. oder Alkalien oder  $\text{NH}_3$ ;  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -41,94$  (0,0212 g in 0,28487 g Lsg. in n. NaOH); — 41,34° (0,02255 g in 0,29025 g derselben Lsg.). Wird durch Erhitzen mit 5%ig. HCl auf dem Wasserbade ziemlich rasch hydrolysiert. Die Fl. reduziert dann FEHLINGSche Lsg., u. beim Übersättigen mit  $\text{NH}_3$  fällt ein Nd. von Guanin aus. Aus Materialmangel konnte das Guanin-glucosid noch nicht definitiv als solches gekennzeichnet werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 210–35. 24/1. [7/1.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

BUSCH.

A. Bertheim, *Methylierende Spaltung von Arsenverbindungen*. (Vgl. EHRlich, BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1263; C. 1911. II. 80.) Bei der Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$  auf Arsenoverbb. entstehen nebeneinander ein quartäres Arsoniumjodid und ein primäres Arylarsindijodid, entsprechend der Gleichung:



Als Zwischenprod. dürfte ein tertiäres Aryldimethylarsin,  $\text{Ar}(\text{CH}_3)_2\text{As}$ , anzunehmen sein. — Diese methylierende Spaltung scheint eine allgemeine Rk. der Arsenoverbb. zu sein. Sie gestattet einen Schluß auf die Struktur der gelben Öle, die AUGER (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 1705; C. 1904. II. 415) durch Einw. von Natriumhypophosphit und Schwefelsäure auf Methyl-, bezw. Äthylarsinsäure erhielt. Das Prod. aus Methylarsinsäure bildet nämlich mit  $\text{CH}_3\text{J}$  Tetramethylarsoniumjodid und Methyl-dijodarsin, erleidet also die gleiche methylierende Spaltung wie die Arsenoverbb. der aromatischen Reihe, dürfte daher analog konstituiert und als *Arsenomethan* zu bezeichnen sein. — Die Einw. homologer Halogenalkyle, wie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , auf Arsenoverbb. ergab bisher keinen glatten Reaktionsverlauf.

Experimentelles. Die erforderlichen Arsenoverbb. wurden aus den entsprechenden Arsinsäuren in W., Methylalkohol oder Eg. durch Reduktion mit unterphosphoriger S. (D. 1,136) dargestellt. — 1,5 g Arsenobenzol gibt mit 2 ccm  $\text{CH}_3\text{J}$  im Rohr bei 100° und Trennen mittels Ä. *Trimethylphenylarsoniumjodid* (vermischt mit dem entsprechenden Perjodid),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{JAs}$ , Prismen, aus h. A., F. 248 bis 248,5°, und *Phenyl-dijodarsin*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AsJ}_2$ ; letzteres gibt beim Erwärmen mit ca. 20 ccm n. NaOH NaJ und beim Sättigen mit  $\text{CO}_2$  Phenylarsinoxyd. — Aus Arsenbenzol und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  wurden nebeneinander erhalten: 1. eine wl., orangefarbene

Substanz, die durch  $\text{HNO}_3$  (1,4) unter Ausscheidung von viel J heftig zu Phenylarsinsäure oxydiert wurde, daher wohl als *Jodarsenobenzol* anzusprechen ist; 2. ein quartäres Jodid, wahrscheinlich *Triäthylphenylarsoniumjodid*; 3. *Phenyldijodarsin*; 4. ein farbloses Öl, das, nach seinem heftigen, kakodylartigen Geruch, seiner Unlöslichkeit in W. und NaOH zu schließen, eine Verb. der sekundären oder tertiären Reihe [Diäthylphenylarsin,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{As}$ ; Äthylphenylkakodyl,  $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{As} \cdot \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)$ ], bezw. ein entsprechendes Gemisch vorstellen dürfte. — *p*-Arsenotoluol gibt mit  $\text{CH}_3\text{J}$ , wie beschrieben, *Trimethyl-p-tolylarsoniumjodid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{JAs} = (\text{CH}_3)_3(\text{C}_7\text{H}_7) \cdot \text{AsJ}$ ; Nadeln oder Prismen, aus 2-n. NaOH und A., F. 274—275° unter Schäumen; l. in W., A., Methylalkohol, Eg., schwerer in Aceton, Chlf., unl. in Ä., PAe. Außerdem entsteht das *p*-*Tolylarsinoxyd*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{OAs}$ .

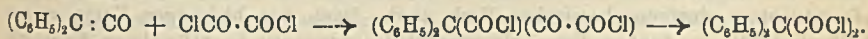
*p,p'*-Dijodarsenobenzol gibt mit  $\text{CH}_3\text{J}$  *p*-*Jodphenyltrimethylarsoniumjodid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}_2\text{As} = (\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{AsJ}$ , irisierende Blättchen, später Prismen, aus A., F. unter Aufsieden um 300°, zieht sich vorher, oberhalb 285°, auf ein äußerst kleines Volumen zusammen; l. in W., Methylalkohol, Eg., schwerer in Aceton, swl. in Chlf., unl. in Ä., PAe. Das zweite Reaktionsprod. konnte als Arsinoxyd isoliert werden. Die durch Ausschütteln mit Ä. erhaltene alkal. Lsg. gibt nach der Oxydation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Zusatz von überschüssigem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Magnesiummischung und Zerlegung mit wss. HCl *Jodphenylarsinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{JAs}$ . — *p,p'*-Dimethoxyarsenobenzol (Arsenooanisol) gibt mit  $\text{CH}_3\text{J}$  *p-Anisyltrimethylarsoniumjodid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OJAs} = (\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}) \cdot \text{AsJ}$ ; Nadeln und Prismen, aus 2-n. NaOH, dann aus A., F. scharf 213°, erweicht vorher; l. in W., Methylalkohol, Eg., Chlf., Pyridin, etwas weniger in Aceton, unl. in Bzl., Ä., PAe. Das in zweiter Linie entstandene *p-Anisylidijodarsin* wurde in das Oxyd übergeführt und in n. NaOH mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  weiter zur *p-Anisylarsinsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{As}$ , oxydiert; letztere bildet Blättchen, F. 179 bis 180°. Man erhält diese S. einfach aus phenolarsinsäurem Na mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 271—77. 24/1. [5/1.] Frankfurt a. M. Chem. Abt. des GEORG SPEYER-Hauses.) BUSCH.

O. Stark und L. Klebahn, *Zur Frage der Metachinoide. IV.* (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2542; C. 1913. II. 1863.) Bei der Wiederholung ihrer Verss. haben Vff. anstatt des als Metachinoid angesehenen tiefgelben Körpers verschiedentlich einen farblosen, resp. nur wenig gefärbten KW-stoff erhalten. Ob dieser ein einfaches Polymeres ist, erscheint nach einigen Rkk. doch zweifelhaft. Der THIELESche KW-stoff, das Paraxylylen, löst sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit roter Farbe wie das Glykol, von dem ausgegangen wurde. Der von den Vff. dargestellte KW-stoff löst sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur schwierig, beim Erwärmen tritt Verkohlung ein. Das aus mißglückten Darst. des KW-stoffs resultierende farblose Prod. liefert beim Behandeln mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine grüne Lsg., die beim Eingießen in W. einen schwach grünen Körper abscheidet. Die Mol.-Gew.-Best. des aus den mißglückten Lsgg. resultierenden Körpers ergab, daß der Körper scheinbar monomolekular ist; doch ist dies Resultat darauf zurückzuführen, daß das Bromoform (das Mol.-Gew. wurde durch Gefrierpunktserniedrigung in  $\text{CHBr}_3$  bestimmt) an den Körper wohl unter Depolymerisierung addiert wird. — Halogenwasserstoffe wirken in der Kälte auf die KW-stofflsgg. rein polymerisierend. Der von den Vff. als HCl-Additionsprod. angesprochene Körper, unter Zusammentritt von 4 Molekeln gebildet, ist als Polymerisationsprod. anzusehen. Mit HBr erhielten sie einen Körper, der bei der Analyse auch nur einen so geringen Halogengehalt aufwies. Experimentelles. Nachdem die Darst. des metachinoiden KW-stoffs mehreremal mißlungen war, wurden die Versuchsbedingungen in der verschiedensten Weise geändert (vgl. Original); alle diese Verss. führten zu demselben polymeren Prod., das nur in einigen Fällen noch etwas Halogen enthielt. — Verb.  $(\text{C}_{23}\text{H}_{34})_x$  (Poly-

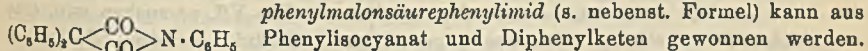
meres des Metachinoids), B. in der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 664; C. 1913. I. 1342) für die Darst. des Metachinoids angegebenen Weise. Die gelbe Rk.-Bzl.-Lsg. wurde direkt nach dem Filtrieren optisch untersucht; das Ergebnis wich nur dadurch von dem bei gelungenen Verss. erhaltenen ab, daß das Absorptionsband weiter nach dem violetten Ende des Spektrums verschoben war. Das Polymerisationsprod. bildet ein weißes Pulver; verfärbt sich von 250° an, zers. sich zwischen 297 u. 303°; ll. in Chlf., wl. in Bzl., Aceton, Essigester, fast unl. in Ä., Lg. — *Additionsverb. zwischen KW-stoff und CHBr<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>24</sub>, CHBr<sub>3</sub> (?)*, bräunliches Pulver, zers. sich bei 272—275°, färbt sich von 200° an langsam dunkel. — Bei der Einw. von HCl auf das Polymerisationsprod. in Bzl.-Lsg. bei Siedehitze entsteht vielleicht *Tetraphenyl-m-xylylenhydrochlorid*, farblose Krystalle, aus Eg.; zers. sich selbst in HCl-Atmosphäre nach wenigen Minuten. Bei der Hydrolyse mit Eg.-Lsg. in Eiswasser entsteht vielleicht *Tetraphenyl-m-xylylen-carbinol*, aber kein einheitliches Prod.; farblose Krystalle, aus 1 Tl. Bzl. + 3 Tln. Lg.; F. 80 bis 82°; sl. in allen organischen Lösungsmitteln außer in Lg. — Über die Einw. von HBr in der Kälte auf die Rk.-Bzl.-Lsg. vgl. die Einleitung.

*Tetraphenyl-m-xylylendirhodanid*, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, B. aus Tetraphenyl-m-xylylen-glykol in Eg. mit einer kalt gesättigten Eg.-Lsg. von Rhodankalium u. Erwärmen, bis starke Trübung eintritt; weiße Krystalle, aus Eg., F. 120—121°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton, Essigester, wl. in PAe. — *Tetraphenyl-m-xylyl*, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>, B. aus Tetraphenyl-m-xylylendichlorid in sd. Eg. mit Zn-Staub; farblose Krystalle aus Ä. + Lg., F. 110—111°; sl. in Ä., Bzl., Aceton, Essigester, in Eg. nur beim Erwärmen; wl. in A., Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 125—30. 24/1. 1914. [29/12. 1913].) BUSCH.

H. Standinger, O. Göhring und M. Schöller, *Ketene*. XXV. Über die Einwirkung von Säurechloriden auf Diphenylketen. (24. Mitteilung siehe STAUDINGER, ANTHES, SCHNEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3539; C. 1913. II. 2041.) Diphenylketen gibt sowohl mit Oxalylchlorid, wie mit Phosgen *Diphenylmalonylchlorid*. Es tritt hier, wie auch in allen anderen Fällen, die Kohlenstoffdoppelbindung der Ketengruppe in Rk.:



In analoger Weise entsteht mit Oxalylbromid das *Diphenylmalonylbromid* und mit Äthylloxalsäurechlorid das *Diphenylmalonestersäurechlorid*. Bei der Einw. von Chlorkohlensäureester auf Diphenylketen erfolgt Polymerisation; es entsteht das bereits früher (LIEBIGS Ann. 384. 110; C. 1911. II. 1686) kurz erwähnte *dimolekulare Polymere* vom F. 188°. Die Einw. von Oxanilsäurechlorid auf das Keten verläuft kompliziert, und die Rk. mit Phenylharnstoffchlorid führt zu *Diphenyllessigsäurechlorid* und *Phenylisocyanat*. Das in den beiden letzten Fällen erwartete *Diphenylmalonsäurephenylimid* (s. nebenst. Formel) kann aus



Andere Säurehaloide lagern sich an das Keten nicht in der oben angegebenen Weise an. Mit Thiophosgen tritt keine Anlagerung ein; in der Wärme wird das Keten verharzt. Aus Acetylchlorid und dem Keten entsteht *Diphenylacetylchlorid* neben harzigen Prodd. Die gleiche Umsetzung erfolgt bei der Einw. von Bernsteinsäurechlorid. Mit Benzoylchlorid und Benzoylbromid wird das oben erwähnte Polymerisationsprod. vom F. 188° erhalten. Bromacetylbromid, Phthalylchlorid, Jodecyan, Triphenylchlormethan liefern mit dem Keten harzige Prodd. Bei der Einw. von PCl<sub>5</sub> auf das Keten entsteht das Polymerisationsprod. vom F. 188°. Sulfurylchlorid gibt mit dem Keten *Diphenylchloracetylchlorid*, das auch bei der Einw. von Thionylchlorid neben Schwefel und SO<sub>2</sub> entsteht.

Die Verss. werden in der Weise ausgeführt, daß das Diphenylketen und das

Säurehaloid für sich in Reagensgläser eingeschmolzen, und diese in Bombenröhren gebracht werden. In den Röhren wird die Luft durch  $\text{CO}_2$  verdrängt. Nachdem die Röhren zugeschmolzen, und die beiden Reagensgläser durch Schütteln zertrümmert sind, bleibt das Reaktionsgemisch 1 Tag in der Kälte stehen oder wird, wenn keine Rk. erfolgt ist, auf dem Wasserbade, bezw. im Bombenofen erhitzt. — *Diphenylmalonylchlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{COCl})_2$ . Aus Diphenylketen mittels Oxalylchlorid bei gewöhnlicher Temp., bezw. bei  $100^\circ$ , oder mittels Phosgen bei  $120$ – $130^\circ$ . Krystalle aus PAe., F.  $51,5$ – $52,5^\circ$ ;  $\text{Kp.}_{13}$   $183$ – $184^\circ$ ; wird durch W. äußerst langsam angegriffen; gibt bei der Verseifung mit alkoh. NaOH Diphenylessigsäure. — *Diphenylmalonsäuredianilid*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2$ . Krystalle aus A., F.  $187$ – $188^\circ$ . — *Diphenylmalonsäuredimethylester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Aus dem Chlorid mittels Methylalkohol. Krystalle aus Methylalkohol, F.  $94$ – $95^\circ$ . — *Diphenylmalonylbromid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Br}_2$ . Aus Diphenylketen und Oxalylbromid bei gewöhnlicher Temp., bezw. bei  $100^\circ$  neben Bromphosgen. Krystalle aus  $\text{CS}_2$ , F.  $88$ – $90^\circ$ . — *Diphenylmalonäthylestersäurechlorid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}$ . Aus Diphenylketen und Äthylloxalsäurechlorid bei  $100^\circ$ . Krystalle aus PAe., F.  $74$ – $75^\circ$ . — *Diphenylmalonsäurephenylimid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ . Beim Erhitzen von Diphenylketen und Phenylisocyanat im Robr auf  $220^\circ$ . Krystalle aus Methylalkohol, F.  $125$ – $126^\circ$ ; in kleinen Mengen unverändert destillierbar; wird bei längerem Erhitzen auf  $300$ – $330^\circ$  in Phenylisocyanat und Diphenylketen gespalten, das vollständig verharzt; gibt beim Erhitzen mit Anilin auf  $200^\circ$  das Diphenylmalonsäuredianilid. — Die Verss. mit Chlorkohlensäureester, Oxanilsäurechlorid, Phenylharnstoffchlorid, Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Bernsteinsäurechlorid,  $\text{PCl}_5$  u. Thionylchlorid werden bei  $100^\circ$ , die mit Sulfurylchlorid bei gewöhnlicher Temp. ausgeführt u. liefern die oben mitgeteilten Sulfate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 40–48. 21/1. 1914. [22/11. 1913.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Hans Stobbe und Curt Schönburg, *Beweise für die chemische Isomerie der Allo- und Isozimtsäuren*. Seit geraumer Zeit sucht man die Frage zu entscheiden, ob die *Allozimtsäure* vom F.  $68^\circ$ , die *Isozimtsäure* vom F.  $58^\circ$  und die *Isozimtsäure* vom F.  $42^\circ$  drei chemisch verschiedene isomere Verb. oder nur drei Erscheinungsformen einer einzigen chemischen Verb. sind. Nach den bisherigen Verss. waren die drei SS. in fester Form als verschieden, dagegen in flüssiger Form als gleich zu betrachten und wurden daher mit Recht als drei Gattungen einer trimorphen S. angesprochen. Diese in drei Modifikationen auftretende S. sollte die *cis*-Zimtsäure und stereoisomer mit der gewöhnlichen *trans*-Zimtsäure vom F.  $133^\circ$  sein. STOBBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 2739; C. 1911. II. 1224) war dagegen zu der Ansicht gelangt, daß die drei SS. nicht drei Gattungen einer trimorphen Zimtsäure seien, sondern daß zwei chemisch verschiedene isomere SS. vorlägen, die monomorphe *Allozimtsäure* ( $68^\circ$ ) und dimorphe *Isozimtsäure* ( $58$  und  $42^\circ$ ), doch ist diese Ansicht nicht unwidersprochen geblieben. Die Vf. versuchen nun, eine endgültige Entscheidung über das gegenseitige Verhältnis der drei SS. herbeizuführen und die abweichenden Versuchsergebnisse verschiedener Forscher zu erklären. Sind die drei SS. chemisch isomer, so mußte bewiesen werden: 1. daß ihre Schmelzen oder Lsgg. untereinander verschieden sind, 2. daß ungleiche Gemische von Schmelzen oder Lsgg. zweier SS. hergestellt werden können, und 3. daß Gesetzmäßigkeiten bei den Umwandlungen der drei SS. obwalten.

Die außerordentlich umfangreichen Versuchsreihen, die im Original ausführlich beschrieben sind, lassen sich im Referat nicht wiedergeben. Die Ergebnisse der Arbeit sind die folgenden.

Die Lösungen der drei SS. sind ungleich, weil die drei SS. unter feststehenden Bedingungen unverändert umzukristallisieren sind, und weil ungleiche Lösungsgemische von je zwei SS. hergestellt werden können.

Die Schmelzflüsse. Die 68°- und die 58°-S. erfahren beim Schmelzen chemische Veränderungen. Aus geschmolzener 68°-S. entsteht ein Gemisch von 68°-S. (fl.) und 42°-S. (fl.); aus geschmolzener 58°-S. ein Gemisch von 58°-S. (fl.) und 42°-S. (fl.). Die Zus. der Gemische ist außer von der Natur der geschmolzenen S. gesetzmäßig abhängig von der Dauer und der Temp. des Erhitzens der Schmelzflüsse. Je höher und je länger erhitzt wird, desto mehr überwiegt die 42°-S. Die Rkk.: 68°-S. (fl.)  $\rightarrow$  42°-S. und 58°-S. (fl.)  $\rightarrow$  42°-S. sind Zeitrkk.

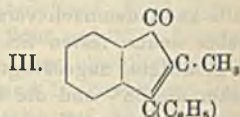
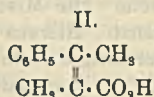
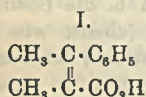
Die Krystalle. Die bei der Verdampfung der Lösungsgemische und bei der Erstarrung der Schmelzflüsse erhaltenen Präparate schm. entweder bei 68° oder bei 58° oder bei 42°; sie werden nach ihren FF. benannt. Die 68°-S. ist praktisch reine Allozimtsäure. Die 58°- und die 42°-SS. sind keine einheitlichen Isozimtsäuren, sondern Mischkrystalle (feste Lsgg.) von zwei oder drei SS., von denen immer die im Überschuß vorhandene niedrigst schm. S. als Lösungsmittel fungiert. Die 58°-S. enthält immer 68°-S.; die 42°-S. je nach ihrer Herkunft entweder 68°-S. oder 58°-S. oder beide gemeinsam. Die qualitative Zus. eines bei 42° schm. Krystalls kann demnach verschieden sein. Die Mischbarkeit, d. h. die Löslichkeit der höher schm. festen SS. ist begrenzt. Hieraus folgt, daß (ebenso wie bei fl. Lsgg.) gesättigte, ungesättigte und übersättigte feste Lsgg. existieren werden, und daß daher die 58°- und die 42°-S. auch in quantitativer Hinsicht, d. h. durch die relative Menge der Mischkomponenten verschieden sein können. Die 58°- und 42°-Mischkrystalle können sich unter Ausscheidung der höher schm. S. entmischen. Solche Vorgänge werden verursacht durch bloße Temperaturniedrigung oder durch die spontanen Umwandlungen: 42°-S. (fest)  $\rightarrow$  68°-S. (fest) und 58°-S. (fest)  $\rightarrow$  68°-S. (fest). Liegt beispielsweise ein Mischkrystall aus 68°- und 42°-S. vor, und ist ein solcher Krystall für Zimmertemp. gesättigt, so wird er sich bei nur geringem Temperaturabfall zu freier krystallinischer 68°-S. entmischen; ist er ungesättigt, so ist hierfür eine größere Temperaturniedrigung erforderlich; und ist er übersättigt, so kann bei Zimmertemp. aus irgend welchen mechanischen Ursachen plötzliche Entmischung eintreten. Wird ein gesättigter oder ungesättigter Mischkrystall aus 68°- und 42°-S. aufbewahrt, so muß er sich schon wegen der unaufhaltsamen Anreicherung an stabiler 68°-S. auch bei konstanter Temp. in absehbarer Zeit entmischen. Der erste selbständige Krystall der stabilen S. wirkt impfend auf die noch vorhandene metastabile S. ein und führt diese in die stabile S. über. Der bisher nur als Umwandlung betrachtete Zerfall eines metastabilen Säurekrystalls zur stabilen S. ist hiernach zunächst immer eine Entmischung einer festen Lsg. infolge Überschreitung der Mischbarkeitsgrenze. Hierdurch wird erklärlich, weshalb 42°- und 58°-S. jedweder Herkunft trotz sorgfältigsten Umkrystallisierens niemals absolut rein sein können. Ferner wird hierdurch auch das gesamte Verhalten der metastabilen Säurepräparate, ihre sehr ungleiche Beständigkeit und Haltbarkeit in verschiedenen Temperaturgebieten verständlich. Schließlich haben auch die bisher regellos erscheinenden Keimwrkgg. durch eine Gliederung in „innere“ und „äußere Keimwrkgg.“ ihre Deutung gefunden.

Die Isomerie. Aus der Ungleichheit der Lsgg. und Schmelzflüsse, aus der Existenz ungleicher Lösungs- und Schmelzfußgemische und aus den Gesetzmäßigkeiten bei der Umwandlung der Systeme Fest  $\rightarrow$  Fl. und Fest  $\rightarrow$  Fest folgt unzweideutig, daß die Allo- u. Isozimtsäuren drei chemisch verschiedene Individuen sind. Jede für sich ist isomer mit der gewöhnlichen 133°-Zimtsäure. Formelbilder für die chemische Verschiedenheit dieser vier Isomeren lassen sich zurzeit nicht veranschaulichen. (LIEBIGS Ann. 402. 187—259. 8/1. 1914. [22/11. 1913.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

H. Rupe, H. Steiger und F. Fiedler, *Einige Derivate der Zimtsäure*. Die

$\alpha, \beta$ -Dimethylzimtsäure entsteht bei der Synthese aus Acetophenon u. Brompropionsäureester in zwei Formen, einer fl. und einer festen. Beim Erhitzen zeigt erstere schon von  $131^\circ$  an eine deutliche  $\text{CO}_2$ -Abspaltung, die rasch zunimmt und bei  $202^\circ$   $63,5\%$  beträgt, während die feste Form bei  $202^\circ$  erst  $\text{CO}_2$  abzuspalten beginnt. Bei  $312^\circ$  geben beide SS. ungefähr die gleiche Menge  $\text{CO}_2$  ab, und zwar ca.  $91\%$  der theoretisch möglichen. Dieses Verhalten der beiden SS. ist im Original in einer Kurve veranschaulicht. Die, wenigstens bis  $257^\circ$ , bedeutend rascher verlaufende  $\text{CO}_2$ -Abspaltung bei der fl. Form läßt für diese eine Konfiguration vermuten, bei der jene Zers. begünstigt wird; es ist dies zweifellos die *cis*-(*allo*)-Form (I.); die viel schwieriger und langsamer sich zers., feste S. dürfte als *trans*-Form zu formulieren sein. — Merkwürdig ist, daß beide SS. bei der Reduktion mit H und kolloidalem Pd ein Dihydroderivat geben, dessen F. beträchtlich höher liegt, als der der festen Dimethylzimtsäure. Dafür verhält sich die p-Methyl- $\alpha, \beta$ -dimethylzimtsäure insofern normal, als ihr Hydrierungsprod.  $50^\circ$  tiefer schmilzt als die ungesättigte Säure.



$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -oxyhydrozimtsäureäthylester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , durch Kochen von Benzophenon, Brompropionsäureester und (mit verd. HBr) angeätzten Zinkspänen und Zers. mit k., verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; feine, dünne Nadeln oder dicke, kantige Prismen aus A. (je nach Konzentration); F.  $101-102^\circ$ ; ll., ausgenommen in W. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst mit dunkelgrüner Farbe. Die Verseifung gelang durch 3-stünd. Erhitzen auf  $150^\circ$  mit HCl (D. 1,19) im Rohr; die Säure  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$  bildet mkr. feine Nadelchen aus verd. A., F.  $182^\circ$ ; ll., ausgenommen in W. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylzimtsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ , aus dem Oxyester durch Kochen mit einem Gemisch von Essigsäure und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; weiße, transparente Prismen aus A.; F.  $163^\circ$ ; ll., ausgenommen in W. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst mit dunkelgrüner Farbe. Die Salze, auch die der Alkalimetalle, sind nicht ll. —  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -phenylindon,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$  (III.), durch Erwärmen von Methylphenylzimtsäure mit Thionylchlorid bis zum Aufhören der HCl-Entw.; rotgelbe Blättchen aus h. A.; F.  $86-87^\circ$ ; ll. nur in h. A.; mit Wasserdampf nur schwer flüchtig. — Semicarbazon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ON}_3$ , aus dem Indon in A. und Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat; rotgelbe, unregelmäßig viereckige Plättchen aus A.; F.  $200-201^\circ$ ; ll. nur in sd. A.; Oxydationsvers. mit Permanganat lieferten stets nur Benzoesäure.

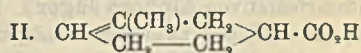
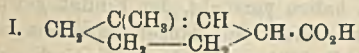
$\alpha, \beta$ -Dimethylphenylhydracrylsäureäthylester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , aus Acetophenon, Brompropionsäureäthylester u. angeätztem Zn in Bzl.; farbloses Öl von angenehmem Geruch; Kp.<sub>9</sub>  $139-140^\circ$ , Kp.<sub>13</sub>  $144-145^\circ$ . — Liefert bei längerem Kochen mit Ameisensäure von  $85\%$   $\alpha, \beta$ -Dimethylzimtsäureäthylester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ; Ausbeute  $55\%$  der Theorie; gelbliches Öl von angenehmem Geruch; Kp.<sub>13</sub>  $129,5-130^\circ$ . Liefert beim Kochen mit KOH die Säure  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , und zwar bestand das Gemisch im Durchschnitt aus  $13\%$  der festen und  $87\%$  der fl. Form. Feste Form, 1–2 cm lange weiße Nadeln aus Gasolin; F.  $112-113^\circ$ ; ll. mit Ausnahme von k. W. und k. Gasolin. — Flüssige Form. Öl, das im Hochvakuum unzers. destilliert werden kann; Kp.<sub>0,1</sub>  $118-120^\circ(?)$ . Zers. sich beim Destillationsversuch bei 10–12 mm Druck etwas unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung. Vff. beschreiben eingehend die Verss. über die Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus den beiden SS. beim Erhitzen im H-Strom. — Äthylester der festen Säure, aus dem trockenen Ag-Salz u. Jodäthyl u. etwas A. im Rohr bei  $100^\circ$ ; der Kp.<sub>12</sub>  $130^\circ$  war der gleiche wie der des Körpers, der aus dem Phenylmethoxyhydrozimtsäure-

ester durch Kochen mit Ameisensäure erhalten wurde. — *Dibromid*,  $C_{11}H_{12}O_2Br_2$ , aus der S. in k. Chlf. u. Brom in Chlf.; weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Gasolin; zers. sich bei  $110^\circ$ . — *Menthylester der fl. Dimethylzimtsäure*,  $C_{11}H_{11}O_3 \cdot C_{10}H_{19}$ , durch Erhitzen der S. mit dem Zweifachen der theoretisch nötigen Menge Menthol im Wasserbade unter zeitweiligem Durchleiten von HCl; farbloses, dickliches Öl; Kp.<sub>14</sub>  $198^\circ$  (zeigte noch schwache Chlorreaktion).

$\alpha, \beta$ -*Dimethylhydrozimtsäure*,  $C_8H_8 \cdot CH(CH_3)CH(CH_3)CO_2H$ , man neutralisiert  $\alpha, \beta$ -Dimethylzimtsäure genau mit Alkali, gibt kolloidale Pd-Lsg. hinzu und leitet H unter 1 Atm. Druck ein, bis eine Probe (in Sodalslg.)  $KMnO_4$  nicht mehr reduziert. Beide Formen der Dimethylzimtsäure geben das gleiche Hydroderivat. Die S. bildet weiße, flächenreiche Krystalle (aus Gasolin); F.  $137$ — $138^\circ$ . Bei weiterem Umkrystallisieren sank der F. auf  $132^\circ$ , wobei aus den Prismen breite, weiße Nadeln wurden. Nach mehrmaligem Umlösen schm. die Substanz bei  $130$ — $131,5^\circ$  (unter vorherigem Erweichen). — Natriumamalgam ist in der Kälte ohne Einw. auf Dimethylzimtsäure; beim Erwärmen ergab sich eine Dihydrosäure vom F.  $137$  bis  $138^\circ$ , der beim Umkrystallisieren nicht herunterging (wahrscheinlich identisch mit der vorigen Verb.). — *HCl-Additionsprod. der fl. Dimethylzimtsäure*,  $C_{11}H_{11}O_3 \cdot HCl$ , aus den Komponenten unter Eiskühlung und sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit; glänzende, zu Büscheln verwachsene Nadeln aus Bzn.; unl. in k. W.; wird durch sd. W. zersetzt.

$\beta$ -*p-Tolyl- $\alpha, \beta$ -dimethyl- $\beta$ -milchsäureäthylester*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3)CH(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ , durch Erwärmen von p-Tolylmethylketon,  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester und angeätztem Zink in Benzol; klare, schwach gelbe Fl.; Kp.<sub>10</sub>  $149$ — $150^\circ$ . —  $\alpha, \beta$ -*p-Trimethylzimtsäureäthylester*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ , durch dreistündiges Kochen der vorigen Verb. mit 85%ig. Ameisensäure; hellgelbe Fl.; Kp.<sub>11</sub>  $141$ — $141,5^\circ$ . Liefert beim Verseifen mit KOH die Säure  $C_{13}H_{14}O_3$ , Nadeln aus Gasolin, Plättchen aus verd. A. (krystallographisch unters. von W. GRENOUILLET); F.  $163^\circ$ . Bei dieser Synthese entsteht die feste Form der S. in bei weitem überwiegender Menge. — Durch Hydrierung mit H und kolloidalem Pd erhält man die  $\alpha, \beta$ -*p-Trimethylhydrozimtsäure*,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)CH(CH_3) \cdot CO_2H$ ; Nadeln aus Gasolin; F.  $113$ — $114^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 63—75. 24/1. 1914. [3/12. 1913.] Basel. Univ.-Lab.) JOST.

Walter Norman Haworth und William Henry Perkin jun., *Synthese von d- und l-Sylvestren*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 1228; C. 1913. II. 1219.) Bei der Synthese des d,l-Sylvestrens (Journ. Chem. Soc. London 91. 480; C. 1907. I. 1408) war angenommen worden, daß die Abspaltung von HBr aus 1-Brom-1-methylcyclohexan-3-carbonsäure nur 1-Methyl- $\Delta^1$ -cyclohexen-3-carbonsäure liefert. Als aber diese S. zwecks Synthese der aktiven Sylvestrene gespalten werden sollte, wurde mittels Brucin eine S. von  $[\alpha]_D = +108^\circ$  erhalten, die in d-Sylvestren übergeführt werden konnte, während aus der aus der Mutterlauge zurückgewonnenen S. mittels l-Methylamin eine S. von  $[\alpha]_D = -49,7^\circ$  isoliert werden konnte, aus der l-Sylvestren dargestellt wurde. Hieraus folgt, daß aus 1-Brom-1-methylcyclohexan-3-carbonsäure ein Gemisch von d,l-Säuren entsteht, die d,l-1-Methyl- $\Delta^1$ - (I.) und d,l-1-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexen-3-carbonsäure (II.) sein müssen, da beide in Sylvestren-



dihydrochlorid verwandelt werden können. Nun ist 1-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexen-3-carbonsäure von FISHER u. PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 93. 1878; C. 1909. I. 171) auf anderem Wege dargestellt worden; und diese ergab, nachdem ihre Konstitution durch Oxydation zu Hexan- $\epsilon$ -on- $\alpha, \gamma$ -dicarbonsäure sicher gestellt war, bei

der Spaltung mit Brucin eine d-Säure von  $[\alpha]_D = +108^\circ$ , womit bewiesen ist, daß die zur Synthese von d-Sylvestren verwandte S. die  $\Delta^6$ -Säure, u. die S. mit  $[\alpha]_D = -49,7^\circ$  die l- $\Delta^1$ -Säure ist.

Experimentelles. *d,l*-1-Methyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-3-carbonsäure (II.), welche l. c. frei von der  $\Delta^6$ -Säure erhalten wird, wurde in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ozonisiert und dann bei  $0^\circ$  durch Waschen der Farbe mit  $\text{KMnO}_4$  behandelt; die entstehende S., über den Äthylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5$ , Kp.<sub>18</sub>  $175^\circ$ , isoliert, ist Hexan- $\varepsilon$ -on- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , fast farb. Sirup, denn sie liefert bei der Oxydation mit  $\text{NaOBr}$  Bromoform u. Butan- $\alpha,\beta,\delta$ -tricarbonsäure,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , Prismen aus Aceton, F.  $117-118^\circ$  (Journ. Chem. Soc. London 89. 1644; C. 1907. I. 343). — *d*-1-Methyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-3-carbonsäure, aus der d,l-Säure mittels Brucin erhalten, Kp.<sub>18</sub>  $138-140^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +108^\circ$  (c = ca. 5 in Essigester). — *l*-1-Methyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-3-carbonsäure, aus den Rückständen der d-Säure durch häufiges Krystallisieren des l-Menthylaminsalzes aus Methyläthylketon isoliert,  $[\alpha]_D = -98,6^\circ$  (c = ca. 5 in Essigester).

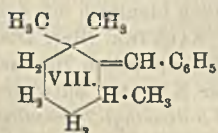
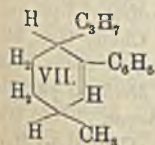
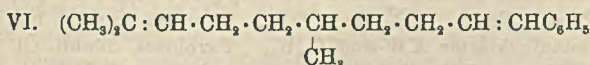
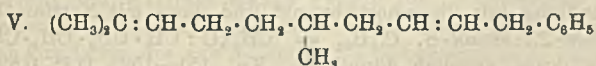
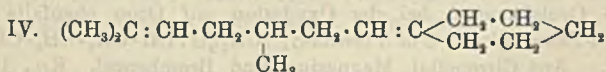
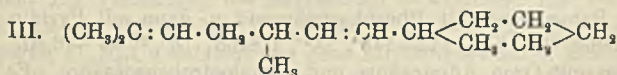
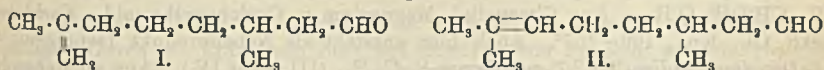
*d*- $\Delta^6$ -*m*-Menthenol (8),  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , aus d-1-Methyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-3-carbonsäureäthylester, mit alkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus der S. gewonnen, und  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in Ä., Kp.<sub>20</sub>  $106-107^\circ$ ,  $[\alpha]^{19,5}_{\text{Hg}}$  grün =  $-3,46^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{19,5} = -2,73^\circ$  (3,3354 g in 20,05 ccm äth. Lsg.); liefert mit konz. HCl *d*-Sylvestrendihydrochlorid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$ , Blättchen aus Methylalkohol, F.  $72^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +22,5^\circ$  (c = ca. 5 in Essigester). — *d*-Sylvestren,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , aus dem Dihydrochlorid bei Einw. von Diäthylanilin, Kp.  $175-178$ , D.<sup>18</sup> 0,8485,  $n_D = 1,4752$ ,  $[\alpha]_D = +67,5^\circ$  (c = ca. 5 in Essigester) (vgl. WALLACH, LIEBIGS Ann. 245. 198). — *l*- $\Delta^6$ -*m*-Menthenol (8), aus l-1-Methyl- $\Delta^6$ -cyclohexen-3-carbonsäuremethylester, aus der S. und methylalkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dargestellt, und  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in Ä., Kp.<sub>21</sub>  $106-108^\circ$ ,  $[\alpha]_D = \text{ca. } +1^\circ$  (c = ca. 5 in Essigester); liefert mit konz. HCl *l*-Sylvestrendihydrochlorid, Blättchen aus Methylalkohol, F.  $70-72^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -21,8^\circ$  (c = ca. 5 in Essigester). — *l*-Sylvestren, aus dem Dihydrochlorid und Diäthylanilin, Kp.  $176$  bis  $178^\circ$ , D.<sup>18</sup> 0,848,  $n_D = 1,4761$ ,  $[\alpha]_D = -68,2^\circ$  (c = ca. 5 in Essigester). Ein Gemisch gleicher Mengen von d- u. l-Dihydrochlorid gibt bei der Krystallisation aus Methylalkohol Carvestrendihydrochlorid (d,l-Sylvestrendihydrochlorid), F.  $52^\circ$ .

Die Isolierung der *l*-1-Methyl- $\Delta^1$ -cyclohexen-3-carbonsäure,  $[\alpha]_D = \text{ca. } -49,7^\circ$ , aus dem Gemisch von d,l-1-Methyl- $\Delta^1$ - und - $\Delta^6$ -cyclohexen-3-carbonsäure gelingt nur sehr schwierig und langsam mittels l-Menthylamin; ihre Konstitution folgt aus der Oxydation mit Ozon und  $\text{KMnO}_4$  zu Hexan- $\varepsilon$ -on- $\alpha$ -carbonsäure (Acetylvaleriansäure),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Aus den Rückständen gewinnt man mittels Brucin die d- $\Delta^6$ -Säure; die optischen Antipoden wurden nicht isoliert. — *l*-1-Methyl- $\Delta^1$ -cyclohexen-3-carbonsäuremethylester, aus der S. und methylalkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Kp.<sub>100</sub>  $144$  bis  $147^\circ$ , liefert mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  *l*- $\Delta^1$ -*m*-Menthenol (8),  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , Kp.<sub>20</sub>  $106-108^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -45,9^\circ$  (c = ca. 5 in Essigester) wohl etwas zu niedrig, das mit konz. HCl l-Sylvestrendihydrochlorid gibt. (Journ. Chem. Soc. London 103. 2225-37. Dez. 1913. St. Andrews. Oxford. Manchester. Univ.) FRANZ.

H. Rupe, Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen. (VII. Abhandlung: Forts. von LIEBIGS Ann. 398. 372; C. 1913. I. 920. 923.) Optisch-aktive Kohlenwasserstoffe aus Citronellal. (Mitbearbeitet von Alphonso Jäger.) Die Vf. haben versucht, den Einfluß gewisser Gruppen auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen an einem möglichst einfachen Beispiele zu studieren, und wählten dazu das optisch-aktive Citronellal, in welches mit Hilfe der GRIGNARDSchen Rk. aliphatische und aromatische Gruppen leicht eingeführt werden können. Die Unters. lieferte einen neuen Beweis dafür, daß im Citronellal gleichzeitig zwei Formen, die Limonenform I. und die Terpinolenform II. vorliegen. Für das Drehungsvermögen der Derivate ist



diese Verschiedenheit wegen der Entfernung der Doppelbindung vom asymmetrischen Kohlenstoffatom belanglos. Ganz anders verhält es sich mit der Doppelbindung, die bei der Kondensation des Citronellals mit anderen Komplexen neu entsteht, weil diese durch Schiebung in die unmittelbare Nähe des asymmetrischen Kohlenstoffatoms gelangen kann. Dies ist zum Beispiel der Fall bei dem mit Hilfe von Methylbromid erhaltenen ungesättigten KW-stoff, im Gegensatz zu den analogen Äthyl- und Propylbromidderivaten. Es fand sich bestätigt, daß die Doppelbindung in unmittelbarer Nähe des asymm. Kohlenstoffatoms das Drehungsvermögen beträchtlich steigert. Bei dem Allylbromidderivat zeigte sich infolge der vorhandenen Konjugation von Doppelbindungen ein beträchtlich höheres Drehungsvermögen gegenüber dem Propylbromidderivat. Besonders bemerkenswert ist, daß eine Doppelbindung in der nächstmöglichen Stellung zum asymm. Kohlenstoffatom genau den gleichen Einfluß ausübt, wie eine Konjugation in der um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe größeren Entfernung. Dies gilt aber nur für rein aliphatische Verbb. Das Cyclohexanderivat des Citronellals besteht nach seinem Verhalten bei der Oxydation aus einem Gemisch der beiden Formen III. und IV. Sein Drehungsvermögen deutet darauf hin, daß der gesättigte hydrocyclische Rest auf das optische Drehungsvermögen einen noch nicht genügend bekannten Einfluß ausübt. Das Benzolderivat des Citronellals zeigt eine außerordentlich hohe Drehung, die auf die Wirkung der Konjugation von Doppelbindung mit Phenyl zurückzuführen ist. Entfernt man diese Konjugation weiter vom asymm. Kohlenstoffatom (Benzylderivat des Citronellals), so sinkt die Drehung ganz bedeutend. Bei dem Phenyläthylderivat deutet die optische Drehung auf die Formel V., doch lassen es die für Refraktion und Dispersion gefundenen Exaltationen möglich erscheinen, daß die Substanz teilweise der Formel VI. entspricht. Wie groß der Einfluß der Konjugation einer Doppelbindung mit einem Phenylrest in dieser Entfernung auf das asymm. Kohlenstoffatom ist, wäre noch durch besondere Verss. zu ermitteln, doch ist es jenem Umstande zweifellos zuzuschreiben, daß die Drehung hier etwas kleiner ist, als bei den entsprechenden aliphatischen Verbb., denn der Komplex  $\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  wirkt in dieser Entfernung abschwächend auf die Drehung.

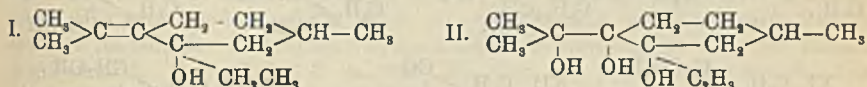


Experimenteller Teil. 2,6-Dimethylnonen-2-ol-8,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2$ . Aus Citronellal, Magnesium u. Methylbromid, Kp. 103—104°. — 2,6-Dimethyl-2,7-nonadien,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20} = (\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2$ . Aus vorstehender Verb. durch Behandeln mit Phosphortribromid

und dann mit Natriumalkoholat. Farbloses, leichtbewegliches Öl.  $K_p$ , 61—62°,  $n_D$  in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen A.  $D_{20}^{20}$ , 0,7730,  $[\alpha]_D^{20} = -10,37^\circ$ . Liefert bei der Oxydation mit Ozon  $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -acetylvaleriansäure, ( $K_p$ , 170—190°, Semicarbazon,  $C_9H_{17}O_3N_3$ , weiße, spitze Nadeln aus W. oder verd. Methylalkohol, F. 129—130°) und  $\alpha$ -Methylglutarsäure, vielleicht auch eine kleine Menge  $\beta$ -Methyladipinsäure. — 2,6-Dimethyldecen-2-ol-8,  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Aus Citronellal, Magnesium und Äthylbromid,  $Kp_{10}$  114—115°, Bromid. Aus vorstehender Verb. mit Phosphortribromid,  $Kp_{10}$  122—124° unter teilweiser Zers. — 2,6-Dimethyl-2,8-decadien,  $C_{12}H_{22} = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Aus vorstehendem Bromid mit Natriumalkoholat. Dünfl. Öl.  $K_p$ , 81—82°,  $D_{20}^{20}$ , 0,7813,  $[\alpha]_D^{20} = -6,64^\circ$ . Mit A. nicht in jedem Verhältnis mischbar. Liefert bei der Oxydation mit Ozon  $\beta$ -Methyl- $\varepsilon$ -acetylcapronsäure. ( $Kp_{10}$  ca. 200°. Semicarbazon,  $C_{10}H_{19}O_3N_3$ . Weiße Nadeln mit W., F. 135—136°, zwl. in k. A.),  $\beta$ -Methyladipinsäure und vielleicht kleine Mengen von  $\alpha$ -Methylglutarsäure. — 2,6-Dimethylundecen-2-ol-8,  $C_{13}H_{24}O = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Aus Citronellal und Propylmagnesiumbromid. Farbloses Öl.  $Kp$ , 124°. — 2,6-Dimethylundecadien-2,8,  $C_{13}H_{24} = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Aus vorstehender Verb. durch Behandlung mit Phosphortribromid und dann mit Natriumalkoholat. Farbloses, dünnfl. Öl.  $Kp$ , 90—91°,  $D_{20}^{20}$ , 0,7873,  $[\alpha]_D^{20} = -6,68^\circ$ ,  $n_D = 1,44903$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha$  0,25, für  $\beta$ - $\alpha$  + 3%, für  $\gamma$ - $\alpha$  + 4%. — 2,6-Dimethylundecadien-2,10-ol-8,  $C_{13}H_{24}O = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . Aus Citronellal, Magnesium und Allylbromid. Dickfl. Öl.  $Kp_{10}$  123—124°. — 2,6-Dimethylundecatrien-2,8,10,  $C_{13}H_{22} = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Aus vorstehender Verb. durch Behandlung mit Phosphortribromid und dann mit Natriumalkoholat. Farbloses, leichtbewegliches Öl.  $Kp$ , 94—95°. Verharzt an der Luft rasch.  $D_{20}^{20}$ , 0,8005,  $[\alpha]_D^{20} = -10,12^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,47261$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha$  0,85, für  $\beta$ - $\alpha$  + 21%, für  $\gamma$ - $\alpha$  + 23%. Bei der Einw. von Allylmagnesiumbromid auf Citronellal wurde als Nebenprod. Isopulegol ( $Kp$ , 86—88°) erhalten. — 2,6-Dimethylocten-2-ol-8 cyclohexan-8,  $C_{16}H_{30}O = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_{11}$ . Aus Citronellal, Magnesium u. Cyclohexylbromid. Farbloses, dickfl. Öl.  $Kp_{10}$  166—167°. Auch hier entsteht als Nebenprodukt Isopulegol. — 2,6-Dimethyloctadien-2,8(2,7)-cyclohexan-8,  $C_{16}H_{28}$  (III. oder IV.). Aus vorstehender Verb. durch Behandlung mit Phosphortribromid u. dann mit Pyridin. Farbloses, leichtbewegliches Öl.  $Kp$ , 142—143°,  $D_{20}^{20}$ , 0,8468,  $[\alpha]_D^{20} = -6,40$ . Liefert bei der Oxydation mit Ozon Adipinsäure und Hexahydrobenzoesäure. Es wurde festgestellt, daß Cyclohexanon bei der Oxydation mit Ozon ebenfalls Adipinsäure liefert. — 2,6-Dimethylocten-2-ol-8-benzol-8,  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ . Aus Citronellal, Magnesium und Brombenzol.  $Kp$ , 172°. Liefert bei der Behandlung mit Phosphortribromid und dann mit Natriumalkoholat 2,6-Dimethyloctadien-2,7-benzol-8,  $C_{16}H_{22} = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Farbloses, ziemlich dünnfl. Öl.  $Kp$ , 151—152°,  $D_{20}^{20}$ , 0,8957,  $[\alpha]_D^{20} = -63,24^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,52849$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha$  0,99. Daneben entsteht bei derselben Rk. ein zweiter unaufgeklärter KW-stoff  $C_{16}H_{22}$ . Farbloses, dünnfl. Öl.  $Kp$ , 131 bis 132°,  $D_{20}^{20}$ , 0,9255,  $[\alpha]_D^{20} = +24,49^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,52661$ .  $E\Sigma$  für  $\alpha$  0,53, für  $\beta$ - $\alpha$  + 16%, für  $\gamma$ - $\alpha$  + 15,8%. Ist wahrscheinlich identisch mit dem 1-Methyl-3-phenyl-4-isopropenylcyclohexan von KLAGES und SAUTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1938; C. 1906. II. 123), doch sprechen die optischen Beobachtungen dafür, daß diese Bezeichnung irrtümlich ist, u. daß der KW-stoff entweder 1-Methyl-3-phenyl-4-isopropylcyclohexan-2 (VII.) oder 1-Methyl-3-dimethyl-2-benzalicyclohexan (VIII.) ist. 2,6-Dimethylnonen-2-ol-8-benzol-9,  $C_{17}H_{26}O = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Aus Citronellal, Magnesium und Benzylchlorid. Farbloses,

dickfl. Öl. Kp.<sub>9</sub> 178—179°. Außerdem entsteht bei der gleichen Rk., u. zwar der Menge nach als Hauptprod. unter Addition eines zweiten Moleküls Benzylmagnesiumchlorid an die Doppelbindung *2,6-Dimethyl-2-benzylnonanol-8-benzol-9*, C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Farbloses, dickes Öl. Kp.<sub>9</sub> 243—244°. — *2,6-Dimethylnonadien-2,8-benzol-9*, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH:CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Aus dem oben beschriebenen Dimethylnonenolbenzol durch Behandlung mit Phosphortribromid und dann mit Natriumalkoholat. Nicht ganz leichtfl. Öl. Kp.<sub>9</sub> 159—160°, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,8894, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -3,33°, n<sub>D</sub> = 1,51770. EΣ für α 0,65, für β-α + 21,7%, für γ-α + 25%. — *2,6-Dimethyldecen-2-ol-8-benzol-10*, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Aus Citronellal, Magnesium u. Phenäthylbromid. Dickes, farbloses Öl. Kp.<sub>9</sub> 188—189°. — *2,6-Dimethyldecadien-2,8-benzol-10*, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH:CH·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Aus vorstehender Verb. mit Phosphortribromid und Natriumalkoholat. Farbloses, mäßig dünnflüssiges Öl. Kp.<sub>9</sub> 163—164°, zwl. in k. Alkohol, D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,8852, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -5,76°, n<sub>D</sub> = 1,507 66. EΣ für α 0,29, für β-α + 8,0%, für γ-α + 10,0%. (LIEBIGS Ann. 402. 149 bis 186. 8/1. 1914. [17/11. 1913.] Basel. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

M. Saizew, *Synthese von Äthyl-3-pulegol*. Äthyl-3-pulegol, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O (I.), aus Pulegon, Bromäthyl und Mg nach GRIGNARD; Kp.<sub>16</sub> 112—115°; D.<sup>0</sup><sub>4</sub> 0,9379; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9223; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +43,22°. — Bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub>-Lsg. (1,0%ig) in Ggw.

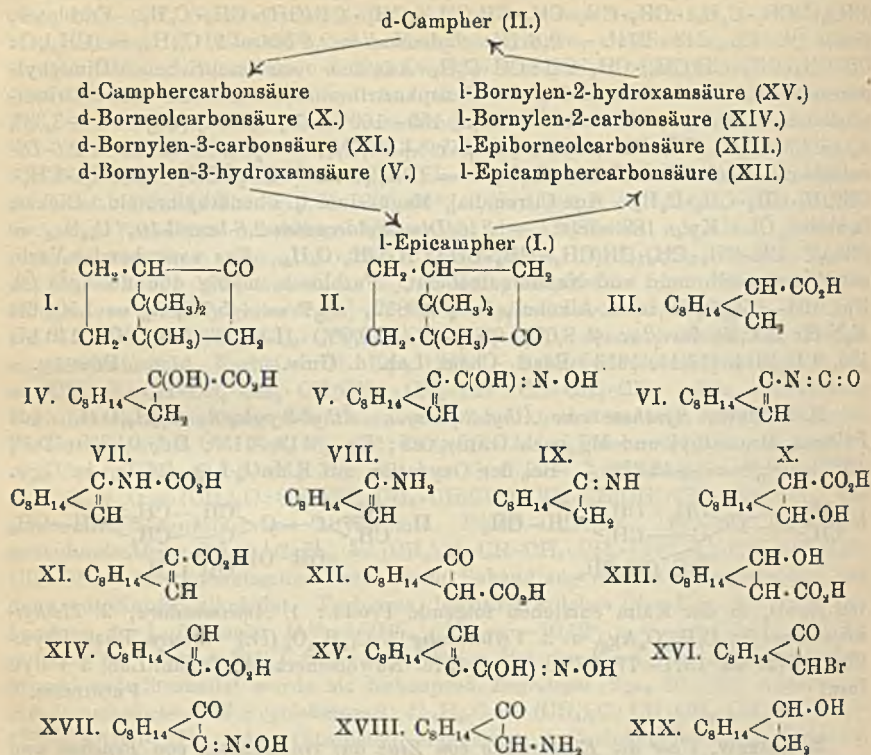


von MgSO<sub>4</sub> in der Kälte entstehen folgende Prodd.: 1. Ameisensäure, 2. Methyladipinsäure (?), C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>, u. 3. Verbindung (?) C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (II.). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1571—77. 16/10. [Juni] 1913. Nowotscherkask. Organ. Lab. d. Polyt. Inst.) FRÖHLICH.

M. Saizew, *Über die Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Fenchon und Jodallyl*. Durch die Einw. von Zink auf Gemisch von Fenchon u. Jodallyl in der Kälte entsteht die Verbindung — Allylfenchyl — C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O, Kp. 107—109° unter vermindertem Druck; D.<sup>0</sup><sub>4</sub> 0,9747; D.<sup>20</sup><sub>4</sub> 0,9597; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +12,44°; n<sub>D</sub> = 1,49143. — Ein Chlorhydrin, C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>Cl, entsteht aus dem Allylfenchyl durch Einleiten von HCl in der Kälte; Kp. 122—124°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1578—80. 16/10. [Juni] 1913. Nowotscherkask. Organ. Lab. d. Polyt. Inst.) FRÖHLICH.

Julius Bredt und William Henry Perkin jun., *l-Epicampher (l-β-Campher)*. Nachdem Epicampher (I.) von LANKSHEAR und PERKIN (Proceedings Chem. Soc. 27. 167) durch Oxydation der aus d-Camphan-3-carbonsäure (III.) erhaltenen α-Oxycamphan-3-carbonsäure (IV.) u. von BREDT (Chem.-Ztg. 35. 765; C. 1911. II. 954) aus d-Bornylen-3-carbonsäureazid (vgl. XI.) dargestellt worden war, wurde, da beide Methoden zur Gewinnung größerer Mengen Epicampher nicht geeignet sind, gemeinschaftlich nach einem ergiebigen Verf. gesucht, das schließlich in der Zers. der d-Bornylen-3-hydroxamsäure (V.) gefunden wurde, bei welcher aus V. über die nicht isolierten VI., VII., VIII., XI. der Epicampher (I.) entsteht. Die Derivate des l-Epicamphers sind denen des d-Camphers (II.) sehr ähnlich, insbesondere übt die Stellung des CO neben der CH-Gruppe keinen merklichen Unterschied im chemischen Verhalten aus; die physiologischen Wrkgg. sind viel schwächer und weniger andauernd als die des Camphers. Der Weg vom d-Campher über

d-Bornylen-3-hydroxamsäure zum l-Epicampher konnte durch Darst. der entsprechenden SS. aus l-Epicampher zum d-Campher zurückgeführt werden, was durch das folgende Schema zum Ausdruck gebracht werden kann:



Experimentelles. *d*-Bornylen-3-carbonsäure (XI) (BREDT, LIEBIGS Ann. 366. 1; C. 1909. II. 436), farblose Krystalle aus Aceton, F. 112–113°, Kp.<sub>13</sub> 156–157°; Ba(C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Nadeln mit 4H<sub>2</sub>O aus W. — *Anhydrid*, F. 96–97°, Kp.<sub>21</sub> 236°. — *Chlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>OCl = C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>·CO·Cl, aus der S. und PCl<sub>5</sub> in PAe. oder bequemer SOCl<sub>2</sub>, Kp.<sub>19</sub> 120–121°, ziemlich beständig. — *Amid*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ON = C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>·CO·NH<sub>2</sub>, aus dem Anhydrid und konz. wss. NH<sub>3</sub> bei 100° oder aus dem Chlorid und konz. NH<sub>3</sub> beim Verreiben unter Kühlung, Krystalle aus verd. NH<sub>3</sub>, F. 119–122°; das hieraus nach der HOFMANNschen Rk. dargestellte β-Bornylamin gibt mit HNO<sub>3</sub> ein nicht zu zerlegendes Gemisch von Borneolen. — *Methylester*, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>·CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, aus 10 g S. in 50 g Methylalkohol und 5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 2-stdg. Erhitzen nach 24-stdg. Stehen, Kp.<sub>100</sub> 158°, [α]<sub>D</sub> = +100,5° (1,6464 g in 20 cem Lsg. in Essigester). — *Äthylester*, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>12</sub> 115°, Kp.<sub>100</sub> 168°. — *d*-Camphan-3-carbonsäure, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (III), aus 10 g Bornylen-3-carbonsäure in wss. Methylalkohol bei mehrstdg. Einleiten von H in Ggw. von 5 cem 20%ig. methylalkoh. Lsg. von Gummi arabicum und 0,5 g Palladiumchlorid, Tafeln aus verd. Eg., F. 90–92°. — *α*-Oxycamphan-3-carbonsäure (IV.) erhält man, wenn man *d*-Camphan-3-carbonsäure mit PCl<sub>5</sub> und Br behandelt, das Bromchlorid in A. gießt, den Bromester mit Eg. und Kaliumacetat kocht und das Acetat mit alkoh. KOH hydrolysiert; die rohe S., bräunlicher Sirup, liefert bei der Oxydation mit alkal. KMnO<sub>4</sub> oder wss. CrO<sub>3</sub> oder PbO<sub>2</sub> und Essigsäure l-Epicampher.

Aus d-Bornylen-3-carbonsäureester und Hydrazinhydrat oder beim Verreiben von d-Bornylen-3-carbonsäurechlorid mit Hydrazinhydrat entsteht nur *Di-d-bornylen-3-carbonsäurehydrazid*,  $C_{22}H_{32}O_2N_2 = C_{10}H_{16} \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_{10}H_{16}$ , Nadeln aus verd. A., F. ca. 224° nach dem Erweichen bei 218°, fast unl. in W., ll. in A., sehr beständig gegen Hydrolyse. — *d-Bornylen-3-carbonsäurehydrazid*,  $C_{11}H_{18}ON_2 = C_{10}H_{16} \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ , aus 20 g Säurechlorid in 150 g Ä. von 0° bei langsamem Zusatz zu 15 g Hydrazinhydrat in A. unterhalb 0°, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 109 bis 110°, ll. in A., wl. in Ä., k. W. Das Hydrochlorid,  $C_{11}H_{18}ON_2 \cdot HCl$ , Krystalle aus verd. A., F. 202° (Zers.), liefert mit  $NaNO_2$  das ölige Azid,  $C_{10}H_{16} \cdot CO \cdot N_3$ , das beim Kochen mit A. in das Urethan, Sirup, übergeht, das durch konz. HCl in Epicampher verwandelt wird.

*d-Bornylen-3-hydroxamsäure*,  $C_{11}H_{17}O_2N$  (V.), aus 15 g  $NH_2OH \cdot HCl$  in 100 ccm Methylalkohol, 4,6 g Na in 60 ccm Methylalkohol, 39,2 g Bornylen-3-carbonsäuremethylester und 5 g Na in 60 ccm Methylalkohol bei 2-tägigem Erwärmen auf 50° nach  $\frac{1}{2}$ -tägigem Stehen in der Kälte, mkr., sechseckige Tafeln aus Bzl., F. 136°, ll. in A., Ä., h. W., wl. in k. Bzl., PAe.; gibt mit  $FeCl_3$  eine weinrote Färbung. — *Acetylbornylen-3-hydroxamsäure*,  $C_{13}H_{19}O_3N$ , mit k. Acetanhydrid in 24 Stdn. erhalten oder besser aus dem Na-Salz und Acetanhydrid, Krystalle aus Bzl., F. 115–116°, ll. in A., Ä., Chlf., wl. in k. Bzl., swl. in PAe. — *Benzoylderivat*,  $C_{18}H_{21}O_3N$ , aus dem Na-Derivat in W. beim Schütteln mit Benzoylchlorid und etwas NaOH, farblose Krystalle aus Bzl. + PAe., F. ca. 123°. d-Bornylen-3-hydroxamsäure u. ihre Derivate zers. sich beim Erhitzen unter B. von Epicampher und VI.–IX., die durch HCl zers. werden. — Zur Darst. von *l-Epicampher* schüttelt man das nicht isolierte Na-Salz der d-Bornylen-3-hydroxamsäure in wss<sup>er</sup> Lsg. 12 Stdn. mit Toluolp-sulfochlorid.  $C_{10}H_{16}O$  (I.), F. ca. 182°, Kp. 213°, mit Dampf leicht flüchtig, hat einen durchdringenden, campherähnlichen, aber doch deutlich davon verschiedenen Geruch, wl. in W., ll. in A., Ä.,  $[\alpha]_D^{19} = -58,21^\circ$  ( $c = 13,1205$  in Bzl.); ziemlich beständig gegen Oxydationsmittel; beim Erhitzen mit  $HNO_3$  entsteht d-Campher-säure; HCN wird höchstens in geringem Maße addiert. — *l-Epicampheroxim*,  $C_{10}H_{17}ON$ , aus 5 g l-Epicampher und 4 g  $NH_2OH \cdot HCl$  bei 1-stdg. Digerieren mit alkoh. Natriumacetat, Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 103–104°, sl. in organ. Fl.,  $[\alpha]_D = +100,5^\circ$  (0,6293 g in 10 ccm Lsg. in Bzl.). — *l-Epicamphersemicarbazon*,  $C_{11}H_{19}ON_3$ , aus Epicampher und Semicarbazidacetat in verd. A. bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen, mkr. Nadeln aus A., F. 237–238° (Zers.), swl. in W., ll. in h. A. — *Brom-l-epicampher*,  $C_{10}H_{15}OBr$  (XVI.), aus 3 g Epicampher u. 3,5 g Brom bei 100° in 2 Stdn., Nadeln aus PAe., F. 133–134°, ll. in Chlf., Bzl., wl. in A., Ä., k. PAe.,  $[\alpha]_D = -86,6^\circ$  (0,7242 g in 20 ccm Lsg. in Essigester).

*Isonitro-l-epicampher*,  $C_{10}H_{16}O_2N$  (XVII.), aus 10 g Epicampher in 100 ccm Ä., 4 g Natriumamid und 9 ccm Isoamylnitrit in 24 Stdn.; das Gemisch der beiden Isomeren wird durch PAe. getrennt; zuerst krystallisiert die  $\alpha$ -Verb., Krystalle aus PAe., F. 168–170°, ll. in w. A., Bzl., Chlf.,  $[\alpha]_D = -201,9^\circ$  (0,799 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.) (vgl. FORSTER, SPINNER, Journ. Chem. Soc. London 101. 1350; C. 1912 II. 1453); beim Erhitzen mit Formaldehyd und HCl entsteht Campherchinon; mit konz.  $H_2SO_4$  entsteht d-Camphersäureimid. —  $\beta$ -Verb., gelbliche Prismen aus PAe., F. 138–139°, ll. in A., Bzl., Chlf., PAe., wl. in sd. W.,  $[\alpha]_D = -183,5^\circ$  (1,0138 g in 20 ccm Lsg. in Bzl.), wird oberhalb F. oder beim Kochen mit W. in die  $\alpha$ -Verb. verwandelt. — *Amino-l-epicampher*,  $C_{10}H_{17}ON$  (XVIII.), aus 10 g Isonitrosoepicampher in 40 ccm 30%<sub>ig</sub>. NaOH u. 12 g Zn-Staub, Krystalle aus PAe., F. 163–170°, ll. in A., Ä., Bzl., PAe., W.,  $[\alpha]_D = +15,0^\circ$  (0,5902 g in 10 ccm Lsg. in Bzl.). — *l-Epiborneol*,  $C_{10}H_{18}O$  (XIX.), aus l-Epicampher in 10 Tln. A. u. 1 Tln. Na, Krystalle aus PAe., F. 181–182,5°, ist inaktiv. — *Phenylurethan*,  $C_{17}H_{23}O_2N = C_{10}H_{17}O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , aus 6 g Epiborneol in wenig PAe. und 5 g Phenylcarbamid,

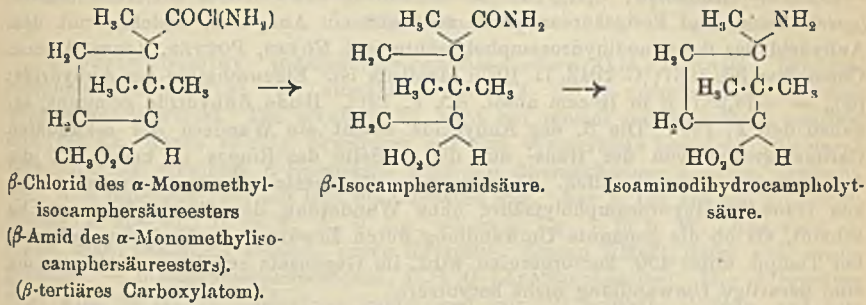
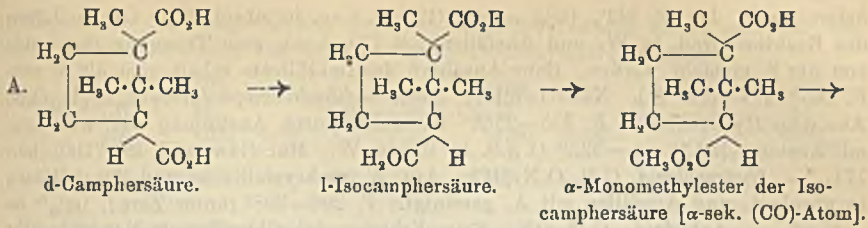
Nadeln aus PAe., F. 82°; wird durch verd. HCl leicht zers.; dient zur Reinigung des Epiborneols. — *Natrium-l-epibornylxanthat*, aus 15 g l-Epiborneol und 3 g Na-Band in 150 ccm Ä., zur Lsg. des Na-Derivats fügt man 15 g CS<sub>2</sub>, gelbliche Krystallmasse aus W.; HCl erzeugt l-Epiborneol, das bei 176—176,5° schm., aber dasselbe Phenylurethan liefert wie das bei 181° schmelzende; bei 10-stdg. Kochen mit CH<sub>3</sub>J in Ä. entsteht *Methyl-l-epibornylxanthat*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>·O·CS<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>, Öl, das beim Destillieren in CH<sub>3</sub>SH, COS und l-Bornylen, F. 113—114°,  $[\alpha]_D = -18,45^\circ$  (c = 4,771 in Bzl.), zerfällt. Beim Schütteln der Lsg. in Bzl. mit 1%ig. wss. KMnO<sub>4</sub> wird l-Bornylen zu d-Campherensäure oxydiert.

*l-Epicamphercarbonsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (XII.), aus 20 g l-Epicampher in 150 ccm Bzl. beim Kochen mit 14 g Natriumamid unter schnellem Einleiten von CO<sub>2</sub> in 1 Stde., farbloser Nd. aus der Lsg. in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei Zusatz von sehr verd. HCl, F. 120—122°, spaltet oberhalb F. CO<sub>2</sub> ab, zwl. in k. W., PAe., ll. in A., Ä., Bzl.,  $[\alpha]_D = -18,5^\circ$  (0,7775 g in 20 ccm Lsg. in Essigester); KMnO<sub>4</sub> oxydiert zu Campherensäure, Campherchinon entsteht nicht. Bei der Darst. in Ä. entsteht als Nebenprod. *l-Epicampherpinakon*, (C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub>, Nadeln aus PAe., F. 256—257°. — *α-Brom-l-epicamphercarbonsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br, aus 0,5 g Epicamphercarbonsäure in 5 ccm Eg. u. 0,6 g Br bei 100° in 4 Stdn., Mikrokrystalle aus verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> beim Ansäuern, F. ca. 145° (CO<sub>2</sub>-Entw.) bei schnellem Erhitzen, swl. in W., l. in A.; wird durch Na-Amalgam nur langsam reduziert. Bei der Reduktion mit elektrolytisch erzeugtem K-Amalgam (BREDT, Journ. f. prakt. Ch. [2] 84. 792; C. 1912. I. 488) entstehen vier *l-Epiborneolcarbonsäuren*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (XIII.), die mittels PAe. getrennt werden; in PAe. unl. ist die C-Säure, Tafeln aus Toluol, F. 173°,  $[\alpha]_D = +15,18^\circ$  (0,2174 g in 20 ccm Lsg. in Essigester); weniger l. ist die B-Säure, F. 145°,  $[\alpha]_D = -4,8^\circ$  (1,1046 g in 20 ccm Lsg. in Essigester); aus der Mutterlauge krystallisiert dann die A-Säure, Warzen, F. 125°,  $[\alpha]_D = +2,36^\circ$  (0,9299 g in 20 ccm Lsg. in Essigester) u. endlich die D-Säure, Warzen, F. 237° (Zers.) nach vorherigem Erweichen,  $[\alpha]_D = +77,9^\circ$  (0,1386 g in 20 ccm Lsg. in Essigester); alle vier sind gegen KMnO<sub>4</sub> beständig. — *l-Bornylen-2-carbonsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (XIV.), aus 30 g l-Epiborneol-2-carbonsäuren bei 15-stdg. Kochen mit 150 ccm Acetylchlorid; wird über den Methyl-ester isoliert; Krystalle aus verd. Aceton, F. 115°, ll. in A., Bzl., PAe., Ä., swl. in W.,  $[\alpha]_D = -98,82^\circ$  (0,5161 g in 20 ccm Lsg. in Essigester); HNO<sub>3</sub> oxydiert zu d-Camphersäure. *Methylester*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, mittels methylalkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dargestellt, Kp.<sub>100</sub> 155°,  $[\alpha]_D = -95,7^\circ$  (0,6596 g in 20 ccm Lsg. in Essigester). — *l-Camphan-2-carbonsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus Bornylen-2-carbonsäure in wss. Methylalkohol beim Einleiten von H in Ggw. von Palladiumchlorid und Gummi arabicum, farblose Nadeln aus verd. Eg., F. 78—80°, Kp.<sub>10</sub> 155°, swl. in k. W., sl. in organischen Fl.,  $[\alpha]_D = -37,8^\circ$  (0,7489 g in 20 ccm Lsg. in Essigester). — *l-Bornylen-2-hydroxamsäure*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (XV.), aus Hydroxylamin und l-Bornylen-2-carbonsäuremethylester in Methylalkohol in Ggw. von NaOCH<sub>3</sub> bei 2-tägigem Stehen u. 4-stdg. Erwärmen auf 50°, Sirup; liefert bei 120° oder besser beim Schütteln des Na-Salzes mit Toluol-p-sulfochlorid *d-Campher*. (Journ. Chem. Soc. London 103. 2182—2225. Dez. 1913. Aachen. Techn. Hochschule. Organ. Lab. Oxford Manchester. Univv.)

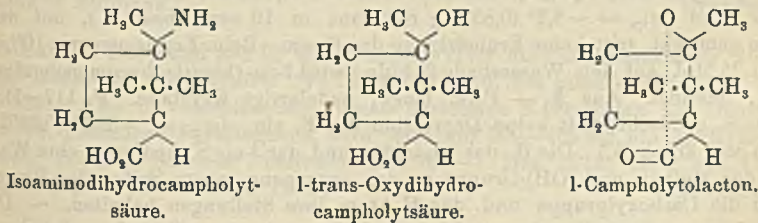
FRANZ.

William A. Noyes und Lloyd F. Nickell, *Molekulare Umlagerungen in den Campherreihen*. Teil XII. *Derivate der Isocamphersäure; Zersetzungsprodukte der Isoaminodihydrocampholytsäure*. (Teil XI. NOYES, LITTLETON, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 75; C. 1913. I. 808.) Der synthetische Weg zur Darst. der *Isoaminodihydrocampholytsäure* ist aus dem Schema A. auf S. 787 ersichtlich.

Bei der Einw. von HNO<sub>3</sub> auf Isoaminodihydrocampholytsäure entsteht in geringer Menge ein KW-stoff, 35,8%, *d-Campholytsäure*, 4,2%, *l-Campholytolacton* und 19,1% *l-trans-Oxydihydrocampholytsäure*. Die B. von *d-Campholytsäure* beweist,



daß das sekundäre, asymmetrische C-Atom der d-Camphersäure an der Umlagerung in die l-Isocamphersäure teilnimmt. Die B. von l-Campholytolacton ist nur denkbar durch eine partielle WALDENSEHE Umkehrung. Die Beziehungen sind aus den folgenden Formeln ersichtlich:



Bei der Zers. der Isoaminodihydrocampholytsäure tritt die WALDENSEHE Umkehrung nur zu 1,8% ein, in viel kleinerem Maße als bei der Zers. der Dihydrocampholytsäure, wo diese Umkehrung 45% beträgt.

Experimenteller Teil. *l*-Isocamphersäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . 100 g d-Camphersäure werden im zugeschmolzenen Rohr mit 50 g Eg., 5 ccm HCl (D. 1,19) 10 Stdn. auf 175–180° erhitzt. Der Röhreninhalt wird mit W. (3–4-fache M.) behandelt. Durch Ausschütteln mit Bicarbonat erreicht man eine Trennung von Camphersäureanhydrid. Eine Reinigung erfolgt durch Lösen in möglichst wenig A. u. Ausfällen mit W. — α-Monomethylester der Isocamphersäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . 100 g der vorstehenden S. werden mit 400 ccm acetonfreiem Methylalkohol zum Kochen erhitzt und dann mit 40 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt, durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen wird die Rk. vervollständigt. Durch Bicarbonat erfolgt eine Trennung des Esters von dem nebenbei gebildeten neutralen Ester. F. 88°, aus PAe. (Kp. 65°). — β-Amino-α-methylisocamphersäureester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ . 20 g des α-Monomethylesters werden mit 20 g  $\text{PCl}_5$  und 75 g Ligroin (Kp. 25–40°) versetzt und nach mehrstündigem Stehen mit 100 ccm  $\text{NH}_3$ -W. (D. 0,90) versetzt. — β-Isocampheramidsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ . Entsteht nach NOYES u. KNIGHT (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1671; C. 1911. I. 396) beim Verseifen des vorstehenden Esters. Das gebildete Prod. enthält 6–10% d-Campherimid. Ident-

fiziert durch den F. 244°,  $[\alpha]_D = 8,9^\circ$  (10%ig. Lsg. in absol. A.). Durch Lösen des Reaktionsprod. in W. und Ausfällen mit CO<sub>2</sub> kann eine Trennung des Imids von der S. erreicht werden. Beim Ansäuern des Imidfiltrats erhält man die S. vom F. 165° (aus verd. A.). NaBrO bildet *Isoaminodihydrocampholytsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Aus dem Hydrochlorid, F. 235—236°. Gereinigt durch Ausfällung der wss. Lsg. mit Aceton.  $[\alpha]_D^{21} = -32,9^\circ$  (1 g S. in 10 cem W. Mol.-Gew. gef. 192 (190), her-171. — *Hydrochlorid*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N·HCl. Aus W. umkristallisiert und durch Lösen in absol. A. und Ausfällen mit Ä. gereinigt. F. 296—298° (unter Zers.),  $[\alpha]_D^{19} = -45,8^\circ$ . — *Anhydrid*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON. Beim Erhitzen des Chlorids mit Natriumacetat (geschmolzen) und Essigsäureanhydrid resultiert ein Anhydrid, welches mit dem Anhydrid der d-Aminodihydrocampholytsäure (vgl. NOYES, POTTER, Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 1067; C. 1912. II. 1025) identisch ist. Eigenschaften des Anhydrids:  $[\alpha]_D = +74,2^\circ$  (1 g in 10 cem absol. A.), F. 191°. Beide Anhydride gemischt, ergeben den F. 189°. Die B. des Anhydrids macht ein Wandern der sekundären Carboxylgruppe von der trans- auf die cis-Seite des Ringes in bezug auf die Aminogruppe wahrscheinlich. Dies steht im Gegensatz zur B. des trans-Lactons aus trans-Oxydihydrocampholytsäure ohne Wanderung der Carboxylgruppe. Es scheint, als ob die genannte Umwandlung durch Erwärmen in Essigsäureanhydrid bei Temp. unter 150° hervorgerufen wird, im Gegensatz zur Dest. mit Kalk, die eine derartige Umwandlung nicht hervorruft.

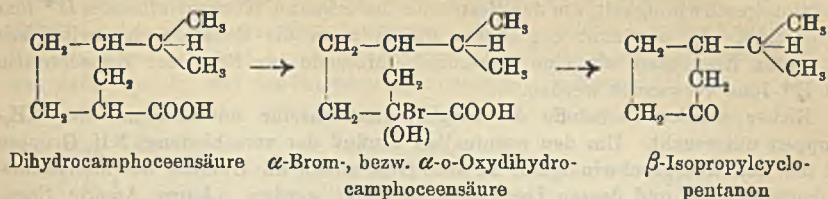
Zers. der Isoaminodihydrocampholytsäure mit HNO<sub>3</sub>. Die bei der Einw. von HNO<sub>3</sub> auf die genannten SS. entstehenden Verb. werden zunächst mit Wasserdampf rektifiziert, das Dest. enthält das gebildete Lacton und die ungesättigte S., während die Oxysäure im Rückstand verbleibt. Das isolierte Lacton ist *l-Campholytolacton*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, hat den F. 114—115°, weiße, wachsartige Substanz aus PAe. und  $[\alpha]_D = -8,2^\circ$  (0,8528 g Substanz in 10 cem absol. A.), mit dem d-Lacton gemischt, tritt keine Erniedrigung des F. ein. Beim Erwärmen mit 10%ig. NaOH (1,25 Mol.) auf dem Wasserbade (3 Stdn.) wird *l-cis-Oxydihydrocampholytsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, gebildet. Aus Ä. + PAe. lange, nadelartige Krystalle. F. 117—118°. Mit d-cis-S. gemischt, tritt keine Depression des F. ein.  $[\alpha]_D = -53,1^\circ$  (0,3352 g S. in 10 cem absol. A.). Die B. des l-Lactons und der l-cis-S. bedingen eine Wanderung der Methyl- und (OH)-Gruppe zu den entgegengesetzten Seiten des Ringes, während die Carboxylgruppe und das H-Atom ihre Stellungen behalten. — Die von dem Lacton mittels Bicarbonat getrennte *d-Campholytsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, wird durch fraktionierte Wasserdampfdestillation gereinigt. D.<sub>25</sub><sup>25</sup> 1,006.  $[\alpha]_D^{26} = +66,35^\circ$ . — Durch Mischen der l- u. d-Modifikation erhält man *racemische Campholytsäure*. F. 37,8° (aus PAe.). Mit aus inaktivem Campher hergestellter r-Campholytsäure vom F. 40,5° gemischt, wurde der F. zu 38° gefunden. — *l-trans-Oxydihydrocampholytsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Körnige Krystalle, F. 132°. — Die Menge des entstandenen KW-stoffs war zur Unters. zu gering, dürfte aber aus Isolaurolen bestehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 118—27. Januar. 1914. [26/11. 1913.] Urbana. Lab. of the Univ. of Illinois.)

STEINHORST.

**S. V. Hintikka**, *Ein weiterer Beweis für die Konstitution der Dihydrocamphoceansäure (Camphenilolsäure)*. BOUVEAULT und BLANC (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 233; 147. 1314; C. 1908. I. 1271; 1909. I. 443) führten zuerst das aus Camphenilon und Natriumamid herstellbare Dihydrocamphoceansäureamid in das  $\beta$ -Isopropylcyclopentanon über, aus welchem das mit dem Dihydrocamphoceansäureamid identische  $\beta$ -Isopropylcyclopentanoncarbonsäureamid hergestellt wurde (vgl. auch KOMPPA, HINTIKKA, LIEBIGS Ann. 387. 293; C. 1912. I. 1829). Vf. hat auf einem einfacheren Wege die Dihydrocamphoceansäure zum  $\beta$ -Isopropylcyclopentanon abgebaut. Die Dihydrocamphoceansäure wird bromiert und aus der erhaltenen



$\alpha$ -Bromsäure die entsprechende Oxyssäure hergestellt, durch Einw. von  $\text{PbO}_2$ , entsteht unter Abspaltung von  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$   $\beta$ -Isopropylcyclopentanon:



**Experimentelles.**  $\alpha$ -Oxydihydrocamphoceansäure,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}\cdot\text{COOH}$ . Dihydrocamphoceansäure (40 g) wird allmählich mit  $\text{PCl}_5$  (55 g) versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die erkaltete Fl. wird auf einmal mit 45 g Brom versetzt und die Rk. durch 12-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Die durch Zers. mit Eis erhaltene  $\alpha$ -Bromsäure wird mit überschüssiger Sodalsg. erwärmt, nach dem Einengen fällt mit  $\text{HCl}$  die Oxyssäure aus. Aus h. Lg. schöne, glänzende Blätter, F. 95–96°; ll. in A., Ä., h. Lg., wl. in k. Lg., l. in h. W. Aus verd. A. erhält man besonders schöne, große Krystalle. Gegen  $\text{KMnO}_4$  zeigt sich die S. gesättigt. —  $\beta$ -Isopropylcyclopentanon,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$  (Apocamphenon). Die  $\alpha$ -Oxyssäure (5 g) wird in 50%ig. Essigsäure gelöst und mit  $7\frac{1}{2}$  g  $\text{PbO}_2$   $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Kp. 185–190°. — Semicarbazon,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}_3$ . In k. A. wl., nach mehrfachem Umkrystallisieren F. 198°. — Nebenbei entstehen auch niedrig siedende, stechend riechende Verb. (Ann. Acad. Scient. Fennicae. Serie A. Bd. V. 2. 1–7. 1914. [Dez. 1913.] Sep. vom Vf. Helsinki. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule in Finnland.)

STEINHORST.

Gabriel Bertrand und G. Weisweiler, *Über die Zusammensetzung des Kaffeeöles; Gegenwart von Pyridin.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 212; C. 1913. II. 1146.) Der in verschiedenen, frisch gerösteten Kaffeesorten des Handels von den Vf. gefundene Pyridingehalt wird jetzt auf 200–400 mg pro kg Kaffee angegeben. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 705–7. Dez. 1913; Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 94–96. 16/1. 1914.)

DÜSTERBEHN.

Francis J. Pond, *Eine Übersicht über die bahnbrechenden Arbeiten auf dem Gebiete der Kautschuksynthese.* Zusammenfassender Vortrag über die gesamte Literatur der Kautschuksynthese. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 165–99. Jan. 1914. [7/11.\* 1913.] Hoboken, N. J.)

STEINHORST.

H. C. Biddle, *Der Einfluß des Wasserstoffions, sowie neutraler Salze auf die Farbänderungen und Reaktionsgeschwindigkeiten der Farbstoffe der Triphenylmethanreihen.* Teil V. Katalysen mit schwachen Säuren. (Teil IV.: BIDDLE, ROSENSTEIN, Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 418; C. 1913. I. 2039.) Vf. faßt seine durch zahlreiche Tabellen erläuterten Unters. wie folgt zusammen: Bei der Umwandlung eines Rosanilinfarbstoffes von der farblosen in die gefärbte Form ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Annäherung an die Gleichgewichtsfarbe eine Funktion der verminderten Konzentration des  $\text{H}^+$ -Ions. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im Gegensatz zur Umwandlung des Cinchonins in das Cinchotoxin unabhängig von der vorhandenen S. und ist konsequenterweise keine Funktion der molekularen Konzentration der S., wie es bei dem Cinchonin der Fall ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temp. zu, das Verhältnis der Zunahme steigt mit vermindelter Konzentration des  $\text{H}^+$ -Ions. Neutrale Salze, die den Dissoziationsgrad einer schwachen S. vermindern oder erhöhen, erhöhen oder vermindern in

entsprechender Weise die Reaktionsgeschwindigkeit in Ggw. einer solchen S. Der „neutrale Salz“-Effekt veranlaßt eine Farbänderung und eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit, die den Resultaten der erhöhten Konzentration des  $H^+$ -Ions entsprechen. In bestimmt begrenzten Fällen kann die Reaktionsgeschwindigkeit mit guten Resultaten als eine dynamische Methode zur Best. der Konzentration des  $H^+$ -Ions verwendet werden.

Bisher wurden Farbstoffe der Triphenylmethanreihe mit zwei und drei  $NH_2$ -Gruppen untersucht. Um den eventuellen Einfluß der verschiedenen  $NH_2$ -Gruppen auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu studieren, sollen die Unterss. auf Monoaminotriphenylcarbinol und dessen Derivate ausgedehnt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 84—104. Jan. 1914. [7/10. 1913.] Berkeley, Calif. Chem. Lab. of the Univ. of California.)

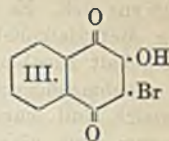
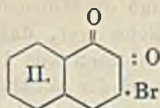
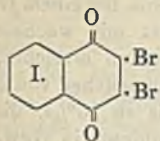
STEINHORST.

A. Gorski, *Die Umwandlung von Triphenylmethyl in Triphenylessigsäure*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. unterwirft die Anschauungen SCHMIDLINS u. TSCHITSCHIBABINS über die Struktur des Triphenylmethyls und seiner Derivate einer Kritik, da sich dieselben mehrfach widersprechen. Um die Anschauungen über die Existenz oder Nichtexistenz einer  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation zu begründen, stellt Vf. neue Verss. an, die für die Richtigkeit einer benzoiden Formel sprechen. Zu Triphenylmethyl in Bzl., nach GOMBERG dargestellt, wurde extra zubereitetes Jodmagnesiumätherat zugegeben u. darauf  $CO_2$  in der Wärme durchgeleitet, wobei als Reaktionsprod. in einer Ausbeute bis 80% Triphenylessigsäure,  $C_{30}H_{18}O_2$ , erhalten wurde neben Triphenylmethan. Diese Rk. spricht nach Ansicht des Vf. für die schon von GRIGNARD geäußerte Anschauung, daß bei der Einw. von Mg auf Jodalkyl sich zuerst ein Dialkyl (im obigen Falle haben wir es mit Hexaphenyläthan zu tun) und  $MgJ_2$  bildet. — Die Rk. gelingt nur bei sorgfältiger Vermeidung von Feuchtigkeit. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1454—60. 18/9. [1/6.] 1913. Moskau. Organ. Lab. d. Höheren Frauenkurse.)

FRÖHLICH.

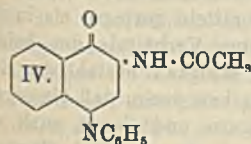
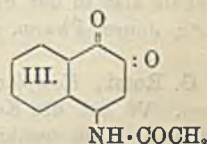
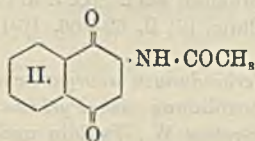
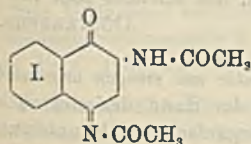
O. Miller, *Über die Bromoxynaphthochinone*. 5. Mitteilung. Ältere Unterss. des Vf. über Bromoxynaphthochinone wurden fortgesetzt. Das Bromoxynaphthochinon wurde auf verschiedenen Wegen erhalten: 1. aus dem Dibromid, F. 218° (MILLER) mittels alkoh. KOH; Verss., das Dibromid, F. 149,5—151,5° nach DIEL u. MERZ darzustellen, gaben als Resultat die Nichtexistenz dieses Bromids; es lag ein verunreinigtes Dibromid vor; 2. aus 40 g Naphthalinsäure in Eg. mit 60 g Brom bei 100° 5—6 Stdn. Ausbeute 90%; 3. aus  $\alpha$ -Naphthochinonanilid (BALZER) mit Brom und darauffolgendem Kochen mit  $H_2SO_4$  in alkoh. Lsg.; 4. aus Brom- $\beta$ -naphthochinon, das am besten dargestellt wird aus 10 g  $\beta$ -Naphthochinon in 50 g Eg. und 100 g einer Lsg. von Brom in Eg. (10%ig.) bei 65—70° durch langsames Zugeben und Schütteln; F. 177°, Nadeln aus Bzl. Beim Kochen von 10 g Brom- $\beta$ -naphthochinon mit 200 g Kalilauge ( $1/6$ ) unter Luftzutritt entsteht Bromoxynaphthochinon. — Das Bromoxynaphthochinon kann über sein Kaliumsalz gereinigt werden oder durch Krystallisation aus verd. A. In allen vier Fällen wurde dasselbe Prod. erhalten: monokline Prismen oder Hemieder; der Schmelzpunkt ist 198,5°, vorher gehen jedoch schon Veränderungen in der Substanz vor sich. — Das Kaliumsalz krystallisiert ohne W. (früher beobachtete Fälle mit Krystallwasser sind Täuschungen). — Bariumsalz,  $Ba(C_{10}H_6BrO_2)_2 \cdot 4H_2O$ , aus dem Kaliumsalz mit  $BaCl_2$ , orangefarbige Krystalle. Durch Trocknen bei 20° erhält man Krystalle mit 4 Mol. W. — bei 25° — mit 3 Mol. W., erst bei 100° geht alles W. weg. — Anilinsalz, aus Bromoxynaphthochinon u. Anilin in A.; rote Prismen; F. 166,5° unter Zers. — Alle Salze für das nach vier Methoden erhaltene Bromoxynaphthochinon waren identisch unter sich. Da das gleiche Prod. aus Dibrom- $\alpha$ -naphtho-

chinon (I.) und aus Brom- $\beta$ -naphthochinon (II.) erhalten wird, muß eine besondere Umlagerung angenommen werden; welche Struktur dagegen dem Bromoxynaphthochinon zugeschrieben werden kann, läßt sich noch nicht entscheiden. Vf. hat den *Athylester* hergestellt aus dem Ammoniumsalz mit Jodäthyl, gelbe Nadeln aus A., F. 114°; dieses gibt mit Anilin das bekannte *Anilidobrom- $\alpha$ -naphthochinon*, F. 194°, was dafür spricht, daß das Bromoxynaphthochinon die Formel III. hat. — Die Oxy-



datation des Bromoxynaphthochinons mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. ( $\frac{1}{2}$ —1%ig.) in schwefelsaurer Lsg. gibt bis 97,3% Phthalsäure. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1467—79. 16/10. [12/6.] 1913. Moskau. Chem.-Lab. d. PROCHOROWSchen Manufaktur.) FRÖHLICH.

O. Miller, *Diacetyldiimidonaphthol und seine Umwandlung*. 4. Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1428; C. 1911. II. 1216.) Ältere Verss. zur Darst. des Diacetyldiimidonaphthols waren nach Unterss. des Vfs. daran gescheitert, daß das Ausgangsprod., das salzsaure Diimidonaphthol, mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  krystallisiert, welches die gebildete Verb. zersetzt. Glatt entsteht *Diacetyldiimidonaphthol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3$  (I.), aus dem wasserfreien Chlorhydrat mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bei 50° 1 Stunde lang; gelbe Prismen aus Bzl.; F. 187°; ll. in Bzl., A., unl. in Wasser. Beim Verdunsten eine alkoh. Lsg. von Diacetyldiimidonaphthol an der Luft entsteht ein Gemisch, F. 178°, von *Diacetyldiimidonaphthol* (I.) und *Acetaminonaphthochinon* (II.) in äquimolekularen Mengen. — Durch Kochen des Diacetyldiimidonaphthols mit verd. A. findet Zers. statt; aus dem Reaktionsprod. konnten *Acetamino-1,4-naphthochinon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_3$  (II.), F. 202°, und *Acetamino-1,2-naphthochinon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_3$  (III.), F. 243° unter Zers., erhalten werden. Die Acetylverb. reagiert also gleich dem Ausgangsprodukt nach zwei Richtungen. —



Beim Stehenlassen eines Gemisches von Diacetyldiimidonaphthol in A. mit Anilin und Essigsäure entsteht ein krystallinischer Nd., der sich durch umständliche Reinigung in das bekannte *Dianilid* und in *Acetamino-4-phenylimino-(1,4)-naphthochinon*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$  (IV.), zerlegen ließ; F. 185°, gelbrote

Nadeln oder rote Tafeln mit starkem Metallglanz aus Bzl. oder A., l. in Eg. unter Zersetzung in *Anilin* und *Acetamino-1,4-naphthochinon*, F. 202°. — *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl}) \cdot \text{PtCl}_4$ , gelbbraune Tafeln; als Nebenprod. entsteht das Chloroplatinat von *2-Amino-4-phenylimino-1,4-naphthochinon*, F. 121°. — Das Anilid hat die Tendenz, mit dem Dianilid in stöchiometrischen Verhältnissen zusammen zu krystallisieren mit verschiedenen Schmelzpunkten: 170—171°, 147—148°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 1480—88. 16/10. [12/6.] 1913. Moskau. Chem. Lab. d. PROCHOROWSchen Manufaktur.)

FRÖHLICH.

**A. Aubry**, *Einfluß des Alkoholgehaltes auf die biochemische Synthese des  $\alpha$ -Methylglucosids durch die  $\alpha$ -Glucosidase*. (Vgl. BOURQUELOT, HÉRISSEY und BRIDEL, Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 233; C. 1913. I. 1188.) Die Verss. wurden mit je 100 ccm Fl. angestellt, welche 1 g d-Glucose, 20 ccm einer 5%ig. wss., bei gewöhnlicher Temp. bereiteten Maceration von getrockneter, untergäriger Hefe u. eine von 2 zu 2 g wachsende Menge von Methylalkohol enthielten. Die Synthese ging bei 18—20° vor sich. Es ergab sich, daß die Glucosidbildung bereits bei einem Gehalt von 2 g Methylalkohol eine merkliche war, daß sie zunächst mit wachsendem Alkoholgehalt zunahm, bei einem solchen von 16% ihr Maximum erreichte, bei weiter zunehmendem Alkoholgehalt wieder abnahm u. bei einem solchen von 34 bis 36% gleich Null wurde. — Bei einer Methylalkoholmenge (bis zu 16%), die auf das Enzym noch nicht zerstörend wirkte, war die Glucosidbildung in Ggw. von  $\alpha$ -Glucosidase über doppelt so stark, als in Ggw. von Emulsin. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 19—23. 5/1.)

DÜSTERBEHN.

**Em. Bourquelot und A. Aubry**, *Einfluß des Alkoholgehaltes auf die biochemische Synthese des  $\alpha$ -Äthyl- und  $\alpha$ -Propylglucosids*. (Vgl. A. AUBRY, s. vorsteh. Ref.) In analoger Weise studierten Vf. den Einfluß eines von 2 zu 2 ccm A., bezw. n. Propylalkohol steigenden Alkoholgehalts auf die Glucosidbildung, wobei pro 100 ccm Fl. 1 g d-Glucose u. eine 1 g  $\alpha$ -Glucosidase entsprechende Menge einer wss. Maceration der an der Luft getrockneten, untergärigen Hefe verwandt wurden. Es ergab sich, daß die Glucosidbildung zuerst mit steigendem Alkoholgehalt zunimmt, bis ein Alkoholgehalt von 22 g A., bezw. 14—16 g Propylalkohol pro 100 ccm Fl. erreicht ist. Ein höherer Alkoholgehalt ruft in steigendem Maße eine Abnahme der Glucosidbildung infolge beginnender, bezw. zunehmender Abnahme der Enzymwrkg. hervor. Bei einem Alkoholgehalt von 20 g Propylalkohol, bezw. 34—36 g A. hört die Tätigkeit der  $\alpha$ -Glucosidase gänzlich auf. Bei einem Gehalt von 14 g Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol pro 100 ccm Fl. werden 51,2 g  $\alpha$ -Methylglucosid, 26,7 g  $\alpha$ -Äthylglucosid, bezw. 17,9 g  $\alpha$ -Propylglucosid gebildet. Bei gleichem Alkoholgehalt der Fl. ist die entstehende  $\alpha$ -Glucosidmenge daher um so größer, je kleiner das Mol.-Gew. des betreffenden Alkohols ist, je mehr Alkoholmoleküle also in der Fl. enthalten sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 70—73. [5/1.\*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 62—66. 16/1.)

DÜSTERBEHN.

**G. Rossi**, *Komplexe Verbindungen anorganischer Salze mit einigen organischen Basen*. Vf. hat die Komplexbildung des Pyridins an der Hand der elektrischen Leitfähigkeit im ternären System W., Pyridin und anorganisches Salz untersucht. Nach JONES (Amer. Chem. Journ. 28. 239), LINDSAY und MURRAY ist die Leitfähigkeit anorganischer Salze in Gemischen von Lösungsmitteln geringer als in den reinen Lösungsmitteln, wobei sie bei einem bestimmten Verhältnis der beiden Lösungsmittel ein Minimum erreicht. Nach JONES und MURRAY besteht der Einfluß der beiden Komponenten in den Lösungsmittelgemischen darin, daß sie gegenseitig die Assoziation gegenüber dem gel. Salz verringern und damit auch die dissoziierende Kraft des einzelnen Lösungsmittels herabsetzen. Nach CARROL, BASSET und BINGHAM spielt auch die Viskosität des Gemisches eine Rolle, derart daß das Minimum an Leitfähigkeit einem Maximum der Viskosität entspricht. Als scheinbare Ausnahme hatte BINGHAM bei Lithium- oder Calciumnitrat in Aceton + Methylalkohol bezw. A. ein ausgeprägtes Maximum der Leitfähigkeit festgestellt. Das liegt aber nicht an einer Vergrößerung der Dissoziation, sondern an einer Verkleinerung der Komplexe, welche das Lösungsmittel mit den Ionen bildet, und damit einer vergrößerten Beweglichkeit dieser (komplexen) Ionen. An dem Beispiel Nickelnitrat, das in Pyridin + W. eine verminderte Leitfähigkeit

zeigt als in W. allein, werden diese Verhältnisse näher erläutert. Diese Verminderung beruht also einerseits auf der B. der komplexen Kationen  $Ni(Py)_n$  und andererseits auf der Verwendung von W. + Pyridin als Lösungsmittel; beide Verminderungen werden sich also summieren. Von einer gewissen Pyridinkonzentration an hört die Wrkg. der ersten Komponente auf, weil dann die B. der komplexen Kationen beendet ist, und es bleibt nur noch die der zweiten übrig. Diese rein theoretischen Überlegungen werden durch die Ergebnisse der Unterss. vollkommen bestätigt. (Untersuchungsreihen und Tabellen vgl. Original.) Untersucht wurden der Gang der Leitfähigkeit im System: *W.-Pyridin-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*, *W.-Pyridin-Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*, *W.-Pyridin-NaBr*, *W.-Pyridin-Kupferacetat* bei steigenden Pyridinkonzentrationen. Dieselben Versuchsreihen wurden auch unter Verwendung von *Hexamethylentetramin* als organische Base durchgeführt. Außerdem wurde noch eine Best. der Temp.-Koeffizienten in den Systemen  $CuSO_4$ -Pyridin-W. und  $Ni(NO_3)_2$ -Pyridin-W. vorgenommen. Aus den Unterss. ergibt sich: 1. daß *Pyridin* sich mit gewissen Kationen zu komplexen Kationen vereinigen kann; 2. daß unterhalb 40° diese Komplexe beständig sind; 3. daß sie sich W. gegenüber wie einfache Kationen verhalten und dementsprechend instabile Hydrate vom Typus  $n(Py)R \cdot n'(H_2O)$  bilden, die bei einer Temp. unterhalb 40° wieder in W. und komplexe Kationen  $n(Py)R$  zerfallen; daß dagegen 4. das *Hexamethylentetramin* keine komplexen Ionen bildet und bei der Vereinigung mit Salzen sich analog verhält wie Kristallwasser. (Gazz. chim. ital. 43. II. 654—65. 18/12. 1913. Bologna. Chem. Pharm. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

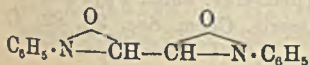
G. Rossi, *Über die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Quecksilberacetat und Anilin*. Bei der Einw. von Quecksilberacetat auf aromatische Amine tritt ein Kernwasserstoffatom zusammen mit einem Acetylrest des Acetates als Essigsäure aus, und die übrig bleibenden freien Valenzen sättigen sich, d. h. das Hg tritt mit einer Valenz direkt an den Kern. Die so entstandenen Verb., beim Anilin z. B.  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ , sind Basen und haben salzbildende Eigenschaften. Zur Best. der Geschwindigkeit der Rk. wurden gleiche Volume äquimolekularer Lsgg. von Mercuriacetat einerseits und von Anilin andererseits zusammengegeben, nach Ablauf bestimmter Zeiten die Lsg. mit NaCl im Überschuß gefällt und im Filtrat die freie Essigsäure bestimmt. Aus diesen Messungen ergab sich als Wert für die *Geschwindigkeitskonstante*  $K = 0,000841$  bei 25°. (Gazz. chim. ital. 43. II. 665—69. 18/12. 1913. Bologna. Chem.-Pharm. Inst. der Univ.)

CZENSNY.

G. Rossi, *Kobaltotetraborat und Hexamethylentetramin*. Bei der Einw. von Natriumtetraborat auf Kobaltosalze entsteht primär das entsprechende Kobaltotetraborat, welches aber sich alsbald in die unl. *Verb. von Rose* (Jahresberichte 1852. 311)  $3Co, 2B_2O_3, 4H_2O$  umwandelt. Mit Hilfe organischer Basen lassen sich derartige instabile Verb. fixieren. Fügt man zu einer wss., hexamethylentetraminhaltigen Kobaltoacetatlg. eine Natriumtetraboratlg. hinzu, so fällt alsbald ein rosenroter, amorpher, gelatinöser, stark wasserhaltiger Nd. Getrocknet ist er rot, hart, zerreiblich, unl. in Wasser, l. in verd. Säuren unter Zers., zersetzt sich beim Erwärmen auf dem Platinblech. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:  $(CoB_4O_7)_x \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot 2H_2O$ . (Gazz. chim. ital. 43. II. 669—71. 18/12. 1913. Bologna. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.)

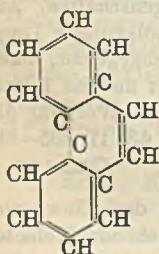
CZENSNY.

G. Rossi, *Einwirkung von Natriumperoxyd auf Benzidin in Gegenwart von Äthylalkohol*. Bei der Einw. von Natriumperoxyd auf eine sd., alkoh. Lsg. von Benzidin entsteht *Glykol-N-phenyläther*,  $C_{14}H_{12}O_2N_2$  (s. Formel), gelbrote, mkr. Nadeln aus wss. Aceton, F. 182—183° unter Zers., l. in A., Chlf., Aceton, Bzl., PAe., swl. in W. Zur Erklärung der Rk. nimmt Vf. an, daß das Benzidin

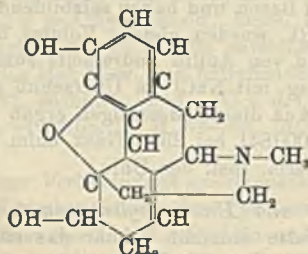


primär in Phenylhydroxylamin übergeführt werde. Derselbe Glykol-N-phenyl-äther ist bereits früher von anderen Autoren (z. B. BAMBERGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 949) auf anderem Wege erhalten worden. (Gazz. chim. ital. 43. II. 671—73. 18/12. 1913. Bologna. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

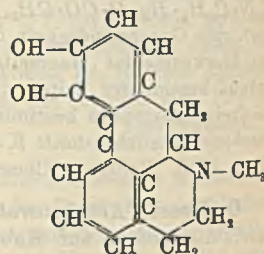
M. Gompel und Victor Henri, *Absorption der ultravioletten Strahlen durch die Alkaloide der Morphingruppe und durch das Phenanthren*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1541; C. 1913. II. 408.) Untersucht wurden: *Morphin*, *Kodein*, *Apomorphin* und *Phenanthren*. Die Absorptionskurve des Phenanthrens läßt sich in 3 Teile zerlegen: 1.  $\lambda$  3800—3050;  $\epsilon$  variiert zwischen 200 und 600, und die Kurve zeigt 5 Absorptionsbanden für  $\lambda$  3792, 3755, 3568 und 3226. — 2.  $\lambda$  2990 bis 2700;  $\epsilon$  variiert zwischen 2000 u. 10000, und die Kurve hat zwei Absorptionsbanden ( $\lambda$  2925, stark, und  $\lambda$  2810, schwach). — 3.  $\lambda$  2700—2144;  $\epsilon = 10000$  bis 135000, mit einer sehr starken Bande bei  $\lambda$  2503. Morphin und Kodein besitzen fast identische Absorptionskurven; die des Kodeins ist etwas höher als die des Morphins. Die Kurven zeigen eine einzige Bande bei  $\lambda$  2850,  $\epsilon = 1600$ ; jenseits des Maximums geht die Kurve durch ein Minimum ( $\lambda$  2620,  $\epsilon = 480$ ) und steigt dann wieder bis 2195,  $\epsilon = 20000$ . Die Kurve des Apomorphins ähnelt mehr der des Phenanthrens und unterscheidet sich ziemlich stark von der des Morphins. Sie setzt sich aus 2 Teilen zusammen: 1.  $\lambda$  3300—2985;  $\epsilon$  variiert von 1300—3500, 3 kleine Absorptionsbanden ( $\lambda$  3200, 3078, 3026). — 2.  $\lambda$  2985—2195; eine einzige Absorptionsbande ( $\lambda$  2785,  $\epsilon = 20000$ ), Minimum bei  $\lambda$  2474 und Ansteigen bis  $\lambda$  2195 ( $\epsilon = 23700$ ). Die starke Bande des Phenanthrens fehlt beim Apomorphin. Man kann also schließen, daß diese Bande ( $\lambda$  2503) durch die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 9 u. 10 hervorgerufen wird. Diese Doppelbindung ist in der Tat beim Morphin gesättigt. Die folgenden Formeln tragen den beobachteten Absorptionsverhältnissen Rechnung:



Phenanthren.



Morphin.



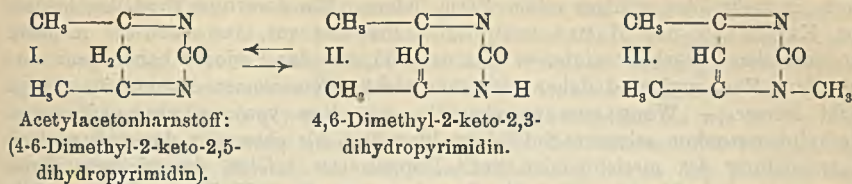
Apomorphin.

Zur spektroskopischen Best. des Morphins oder Kodeins in Lsgg. muß der Extrakt mindestens 0,1 mg pro ccm enthalten. Infolge der starken Absorption des Apomorphins kann das letztere spektographisch noch in einer Menge von  $\frac{1}{100}$  mg bestimmt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1422—25. [22/12.\* 1913.]

BUGGE.

William J. Hale, *Die Konstitution des Acetylacetonharnstoffs*. Vf. stellt für *Acetylacetonharnstoff* und dessen tautomerer Form die Formeln I. und II. auf, von denen die erste für die gefärbte Form gilt, die zweite für die farblose Form. Zu den theoretischen Ausführungen des Vfs. vgl. die Arbeiten von EVANS (Journ. f. prakt. Ch. [2] 46. 352; 48. 489; C. 92. II. 866; 94. I. 72), COMBES (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 7. 790; C. 93. I. 151), DE HAAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 162; C. 1908. II. 35) und HALE, BRILL (Journ. Americ. Chem. Soc. 34. 82; C. 1912. I. 829). Acetylacetonharnstoff,  $C_8H_8ON_2, 2H_2O$  (I), wird nach STARK

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 699; C. 1909. I. 1243) aus Harnstoff u. Acetylaceton in alkoh. Lsg. durch Zusatz von konz.  $H_2SO_4$  hergestellt. Aus dem entstandenen Sulfat wird die freie Verb. durch Erwärmen mit  $BaCO_3$  hergestellt. — 4,6-Dimethyl-2-keto-2,3-dihydropyrimidin,  $C_8H_8ONH_2 \cdot 2H_2O$  (II.). Entsteht wie die vorstehende



Verb., wenn man die alkoh. Lsg. zunächst im Dunkeln stehen läßt und das ausgeschiedene Sulfat in konz., wss. Lsg. mit einer Emulsion frisch gefälltem  $BaCO_3$  versetzt. Durch Einengen der Fl. in der Abwesenheit von Licht erhält man schöne, farblose Krystalle. F. beider Formen  $197^\circ$ . Die Krystallformen beider Modifikationen weichen nur wenig voneinander ab. Das Kaliumsalz wird durch die  $CO_2$  der Luft völlig zersetzt. Das gleiche weiße Ag-Salz wird völlig identisch aus beiden Formen erhalten. Durch Einw. von  $CH_3J$  auf das Ag-Salz entsteht eine in W. all., rote, krystallinische Verb. Es stellt wahrscheinlich ein Methyladditionsprod. dar.  $HgCl_2$  gibt mit dem Pyrimidin ein unl. Salz.  $PtCl_4$  gibt kein Additionsprod. — *Methyljodidadditionsprodukt des Acetylacetonharnstoffs*,  $C_8H_8ON_2 \cdot CH_3J$ . Farblose Krystalle, die sich an der Luft schnell rot färben. — *Methylierung des Acetylacetonharnstoffs*. Werden die Dämpfe von Diazomethan in die gekühlte Lsg. des Acetylacetonharnstoffs in Chlf. geleitet, so wird Trimethylketopyrimidin vom F.  $63^\circ$  (s. u.) erhalten. — 3,4,6-Trimethyl-2-keto-2,3-dihydropyrimidin,  $C_7H_{10}ON_2$  (III.). Entsteht aus Methylharnstoff (6 g) und Acetylaceton (9 g) in 30 cem k. A. durch Zugabe von 30 g  $H_2SO_4$  (konz.). Das entstandene Sulfat ergibt beim Neutralisieren das freie Pyrimidin. Ll. in W., A., Chlf., Aceton und Essigester; wl. in Ä., Bzl.,  $CS_2$ ; unl. in Lg. Aus Bzl. umkrystallisiert. F.  $63^\circ$ . — Wird an Stelle von  $H_2SO_4$   $HCl$  angewandt, so entsteht das *Hydrochlorid*  $C_7H_{10}ON_2 \cdot HCl$ , aus A. farblose Krystalle. — Bei der Methoxylbestimmung nach ZEISEL wurden negative Resultate erhalten. Wird dagegen die Analyse nach HERZIG u. MEYER bei hohen Temp. ausgeführt, so werden Resultate erhalten, die andeuten, daß mindestens eine  $CH_3$ -Gruppe an N gebunden ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 104—15. Januar 1914. [16/10. 1913.] Ann Arbor. Michigan.)

STEINHORST.

F. Kehrman und A. Danecki, *Über die Jodide des Methylphenazoniums. I. Vorläufige Mitteilung über Chromoisomerie von Oniumverbindungen*. Das n. Jodid des Methylphenazoniums,  $C_{13}H_{11}N_2J$ , entsteht, wenn man eine k., mäßig verd., wss. Lsg. von festem Methylphenazoniummethylsulfat oder -nitrat mit einer konz., wss. Lsg. von KJ oder besser mit festem KJ versetzt. Stahlblau reflektierende, dunkelbraunrote Nadeln oder blätterige Formen; läßt sich aus W. oder A. unverändert umkrystallisieren; die verd. Lsgg. sind goldgelb, die konz. mehr orange bis rotbraun. — Gibt man zu einer wss. Lsg. des Methylphenazoniummethylsulfats verd.  $HCl$  oder verd.  $H_2SO_4$  in nicht zu geringer Menge u. dann KJ, so scheidet sich ein *Perjodid* aus, das im Durchschnitt 14% J mehr enthält als das n. Jodid. Grün-schwarze Nadeln aus A.; die sehr verd. Lsgg. sind grünlichgelb, die konz. dunkelgrün. Die Verb. entsteht nur in sauren Lsgg. bei Ggw. von überschüssigem HJ und bildet sich niemals sofort, sondern immer etwas allmählich. Sie ist mit dem von KEHRMANN und HAVAS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 344; C. 1913. I. 1034) beschriebenen Salze identisch. Auch HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1925;

C. 1913. II. 515) hat seine Verss. offenbar mit demselben Körper angestellt. Erfolgt die Umsetzung des Methylphenazoniummethylsulfats mit KJ in Ggw. von wenig  $H_2SO_4$ , so erhält man Gemische des Perjodids mit dem n. Jodid, die beim Umkrystallisieren je nach der Zus. wieder Gemische oder die eine oder die andere Verb. in mehr oder weniger reiner Form liefern. Ein derartiges Prod. lag in dem von KEHRMANN und HAVAS analysierten Präparat vor, das einen auf n. Jodid hindeutenden Jodgehalt zeigte. — Das n. Jodid und das Perjodid haben ganz verschiedene Zus. und sind daher nicht nur nicht chromoisomer, sondern überhaupt nicht isomer. — Wenn man zu einer k., wss. Lsg. von methylschwefelsaurem Methylphenazonium salzsaure  $SnCl_2$ -Lsg. hinzufügt, bis eben eine dauernde geringe Ausscheidung des merichinoiden  $SnCl_2$ -Doppelsalzes erfolgt, darauf diese durch Zusatz von halochinoidem Salz in Lsg. bringt und mit NaCl aussalzt, so erhält man dunkelgrüne Blättchen, die im wesentlichen aus dem merichinoiden Chlorid bestehen. Letzteres gibt mit NaJ in wss. Lsg. das *merichinoide Jodid*,  $C_{13}H_{11}N_2J + C_{13}H_{13}N_2J + H_2O$ . Dunkelgraugrüne Krystalle; gleicht oberflächlich dem zuvor beschriebenen Perjodid sehr; zl. in W. und A. mit einer ganz ähnlichen grünen Farbe, die jedoch etwas bläulicher ist. Es läßt sich bei schnellem Arbeiten aus A. unverändert umkrystallisieren u. wird so in schwarzgrünen, bläulich schillernden Krystallkörnern erhalten. Bei längerem Stehen der alkoh. Lsg. oder Suspension an der Luft scheidet sich das n. Jodid aus, das auch beim Hinzufügen von  $FeCl_3$  zu der Lsg. entsteht. — Die wss. Lsg. des n. Jodids gibt mit wss. Jodjodkaliumlsg. mehr oder weniger schwer l. Ndd. verschiedener Perjodide, die mit den drei bisher beschriebenen Jodiden nicht identisch sind. — Bei dem an zweiter Stelle beschriebenen Perjodid handelt es sich um denselben teilchinoiden Komplex, der auch in dem zuletzt beschriebenen merichinoiden Jodid vorliegt. Je nachdem es aus W. oder A. umkrystallisiert wird, enthält es lufttrocken Krystallwasser oder Krystallalkohol; das aus A. krystallisierte Salz gibt Analysenwerte, die auf die Formel  $C_{13}H_{11}N_2J_3 + C_{13}H_{13}N_2J + C_6H_6O$  gut stimmen. Zu dieser Auffassung führen auch die Entstehungsbedingungen des Salzes, sein Verhalten gegen l. Ag-Salze und gegen Oxydationsmittel, wie  $FeCl_3$ ,  $CrO_3$ , etc. Die Auffassung von HANTZSCH (vgl. u. a. S. 36), daß hier ein Fall von Chromoisomerie vorliegt, ist nicht haltbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 279—84. 24/1. 1914. [31/12. 1913.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

## Physiologische Chemie.

Henri Micheels, *Wirkung anodisierter und kathodisierter Lösungen auf die Keimung*. Die Unterss. über die Wrkg. elektrolysierter Salzlsgg. auf das Keimen von Pflanzen (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912. 753; C. 1913. I. 547) werden fortgesetzt. Eine Salzlsg. von bekanntem Gehalte wurde auf zwei Krystallisierschalen verteilt, die durch einen Heber verbunden waren. Dann wurde der elektrische Strom hindurchgeschickt und die Spannung u. Menge des Stromes gemessen. Mit der so dargestellten Anoden- oder Kathodenlsg. wurden dann Keime bei konstanter Temp. unter denselben Bedingungen behandelt. Dann wurde die mittlere Länge des ersten Blattes, die mittlere Länge der Wurzeln u. das mittlere Gewicht der Keime bestimmt. Wendet man zur Elektrolyse hohe Spannungen von kurzer Dauer an, so wirkt *beim Kaliumchlorid* die Kathodenlsg. günstiger als die Anodenlsg., solange die hindurchgeschickte Elektrizitätsmenge kleiner als 30 Coulombs ist. Von 70 Coulombs an scheint sich die Wrkg. der Kathodenlsg. zu vermindern. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei *Natriumchloridlsgg.* Ferner scheint die Wrkg. des galvanischen Stromes bei sehr verd. Lsgg. bei gleicher Elektroden-



oberfläche der Anzahl der aufgewendeten Coulombs proportional zu sein. Aus der verbrauchten Strommenge läßt sich die Menge S. u. Alkali, die dadurch aus dem NaCl u. KCl in Freiheit gesetzt worden ist, berechnen. Aber die so berechneten S- und Alkalimengen genügen nicht, um die beobachteten Effekte zu erklären. Die ungünstige Wrkg. der anodisierten Lsgg. ist nicht auf ihren S.-Gehalt zurückzuführen, denn nach G. PROMSY wird das Keimen der Gramineen durch verd. Salzs. begünstigt. Noch weniger läßt sich diese Wrkg. auf einen größeren Widerstand gegen den elektrischen Strom zurückführen, denn die anodisierte Lag. ist im Gegenteil besser leitend geworden. Sowohl in den kathodisierten wie in den anodisierten Salzlsgg. überwiegt der ungünstige Einfluß des Kations. Die Verzögerung der Entwicklung der Wurzeln ist auf eine Ausflockung der in den Wurzeln enthaltenen kolloidalen Säuren durch die Kationen, welche die Zellwände leicht durchdringen, zurückzuführen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913. 831—87. 18/10. 1913. Physik. Inst. d. Univ. Lüttich.) MEYER.

Hans Stübel, *Morphologische Veränderungen des gereizten Nerven*. 3. Mitteilung. *Untersuchungen über Struktur und chemische Beschaffenheit des Netzwerkes der Markscheide*. Die Netzfigur der fixierten Markscheide widersteht der Trypsinverdauung. Im nichtfixierten Nerven tritt in der Markscheide keine Farbenreaktion mit Ninhydrin auf. Im mit A. fixierten Nerven färbt sich das Netzwerk der Markscheide mit Ninhydrin blau, im mit Sublimat fixierten Nerven rot. Dies läßt sich erklären durch die Annahme, daß die Markscheidensubstanz (im morphologischen Sinne) homogen ist, und daß bei der Fixierung die Eiweißkörper (bezw. eiweißähnliche Bestandteile) der Markscheide in Form eines Netzwerkes niedergeschlagen werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 155. 391—410. 26/1. Jena. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Fritz Ask, *Über den Zuckergehalt des Kammerwassers*. Der normale Zuckergehalt des Vollblutes (die Unterss. wurden an Tieren, Kaninchen, Katzen usw., ausgeführt) verhält sich meistens zu dem des Kammerwassers wie 1 : 1,1—1,2; doch können Schwankungen von 1 : 1—1,4 vorkommen. Zur Erklärung hierfür kommt ein variierendes Vermögen der Blutkörperchen, Zucker aufzunehmen, in Betracht; denn der Zuckergehalt des Plasmas stimmt mit dem des Humor aqueus ziemlich genau überein, während derselbe im Vergleich mit dem des Vollblutes ähnliche Schwankungen zeigt wie der des Kammerwassers. Der Zuckergehalt des Humor aqueus zeigt selbst nach 100-stdg. Hunger normale Prozentzahlen. Bei experimenteller Hyperglykämie wird die Steigerung des Blutzuckerhaltes unmittelbar von einer Steigerung des Zuckergehaltes des Kammerwassers begleitet. (Näheres vgl. Original.) (Biochem. Ztschr. 59. 1—34. 22/1. 1914. [11/12. 1913.] Lund. Mediz.-chem. Inst.) RONA.

Fritz Ask, *Über den Zucker im Humor aqueus beim Menschen*. Bei einer Anzahl Fällen von Augenerkrankungen mit normalen Blutzuckerwerten ergaben sich bei operativer Eröffnung der Vorderkammer in bezug auf den Zuckergehalt des Kammerwassers ziemlich genau übereinstimmende Verhältnisse mit dem, was bei Tieren experimentell als normal festgestellt wurde (vgl. vorst. Ref.). In einem Fall von schwerem Diabetes mit Zuckerstar und Hyperglykämie zeigte sich der Zuckergehalt des Kammerwassers übereinstimmend mit dem Gesamtblut (zu 0,24%). (Biochem. Ztschr. 59. 35—62. 22/1. 1914. [11/12. 1913.] Lund. Mediz.-chem. Inst.) RONA.

P. Rona und Z. Bien, *Zur Kenntnis der Esterase des Blutes*. 5. Mitteilung. Die Esterase im Serum des Kaninchens hat ihr Optimum bei  $[H^+] = ca. 10^{-8}$ .

Wirksam sind die Fermentanionen. Die Säuredissoziationskonstante ist gleich  $1 \cdot 10^{-6}$ . Die Blutesterase ist demnach sicher verschieden von der Magenlipase, möglicherweise auch von der Darmlipase. Die Blutesterase wirkt auf verschiedene Ester verschieden schnell ein, wobei die Konstitution der betreffenden Ester von hauptsächlicher Bedeutung ist. (Biochem. Ztschr. 59. 100—12. 22/1. 1914. [10/12. 1913.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses am Urban.) RONA.

L. Michaelis und H. Pechstein, *Die Wirkungsbedingungen der Speicheldiastase*. Als die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit sind die folgenden hervorzuheben. Bei völliger Abwesenheit von Salzen ist die Diastase unwirksam. Die Diastase verbindet sich mit allen möglichen Salzen zu Doppelverb., von denen jede einzelne (nur vom Anion des Salzes abhängige, charakteristische Eigenschaften hat. Jede dieser komplexen Verb. hat diastatische Wrkg., aber sie unterscheiden sich voneinander a) durch die Affinität des Salzes (bezw. des Anions) zur Diastase. Hier können drei Gruppen unterschieden werden: Nitrat mit sehr großer, Chlorid und Bromid mit großer, Sulfat, Acetat und Phosphat mit ganz geringer Affinität; b) durch die Größe ihrer Wirksamkeit auf Stärke (bezw. durch die Affinität der komplexen Salzdiastaseverb. zur Stärke). Diese nimmt ab in der Reihenfolge 1. Chlorid, Bromid, 2. Jodid, Nitrat, 3. Sulfat, Acetat, Phosphat; c) durch ihre Säuredissoziationskonstanten und damit gleichzeitig durch die Lage ihres isoelektrischen Punktes und damit zugleich durch die  $[H]$  ihres Wirkungsoptimums auf Stärke. Wirksam sind diese komplexen Diastaseverb. nur in Form ihrer Anionen. Der isoelektrische Punkt aller Salz-Diastasekomplexe liegt zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-6}$ . Das Wirkungsoptimum liegt für die einzelnen Komplexverb. für Phosphat, Acetat, Sulfat bei  $p_H = 6,1-6,2$ , für Chlorid, Bromid 6,7, für Nitrat 6,9. — Je kleiner die Affinität eines Anions zur Diastase ist, bei um so saurerer Rk. liegt das Wirkungsoptimum seiner Diastasekomplexverb. — Die Salz-Diastaseverb. folgen den Regeln über den Zusammenhang von Wirksamkeit und Dissoziation abhängig von der H-Ionenkonzentration genau so wie die anderen Fermente, die für sich allein wirksam sind. (Biochem. Ztschr. 59. 77—99. 22/1. 1914. [7/12. 1913.] Berlin. Biolog. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Carl L. A. Schmidt, *Kupfergleichgewichte bei sieben untersuchten Menschen zur Bestimmung der Wirkung kupferhaltiger Vegetabilien*. Bei 7 Vers. mit gleicher Diät, bei welcher ein Teil der Nahrung aus kupferhaltigen Vegetabilien bestand, zeigte sich ein ausgesprochenes Zurückhalten des Kupfers im Körper. Um ein wahres Gleichgewicht zu erhalten, muß das normalerweise in den Nahrungsmitteln enthaltene Kupfer bestimmt werden. Der Wert wird ermittelt durch Best. des Kupfergehaltes der Faeces während der Vorperiode der Diät. Die Cu-Ausscheidung wird als Cu-Aufnahme angenommen. Das bei Cu-haltiger Nahrung im Körper verbleibende Cu ist ziemlich schwer eliminierbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 132—36. Januar. Berkeley, California. Board of Health.) STEINHORST.

D. W. Wilson und P. B. Hawk, *Fastenstudien*. Teil XII. *Die Ammoniak-, Phosphat-, Chlorid- und Säureausscheidung des fastenden Menschen*. Ein 76,6 kg schwerer Mann wurde 4 Tage auf konstante Diät gesetzt, dann fastete er 7 Tage lang bei 1500 g Wasseraufnahme. Eine Periode von 4 Tagen mit 5,23 g N-Zufuhr folgte auf das Fasten, zum Schluß folgten 5 Tage mit erhöhter N-Zufuhr.  $NH_3$ , sowie der Säuregehalt wurde nach FOLIN bestimmt. Die Phosphate mittels der Uraniumacetattitration und die Chloride mittels der CLARKschen Modifikation der DEHNSchen Methode. Aus den Unterss. folgt ein starkes Ansteigen der  $NH_3$ -Ausscheidung bis zu einem Maximum am 6. Tage, die Säure-, sowie die Phosphat-

ausscheidung steigt im allgemeinen bis zum 3. Tage und fällt dann allmählich nahezu parallel. Ähnlich verhält sich auch die Chloridausscheidung. Näheres ist aus der dem Original beigegebenen Tabelle ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 137—46. Januar 1914. [15/10. 1913.] Philadelphia, P.A. Univ. of Illinois and JEFFERSON Medical College, Lab. of Physiol. Chem.) STEINHORST.

N. R. Blatherwick und P. B. Hawk, *Fastenstudien*. Teil XIII. Die Ausscheidung von Kotbakterien, beeinflusst durch Fasten, sowie durch niedere und hohe Eiweißzufuhr. (Teil XII. siehe vorst. Ref.) Durch 7-tägiges Fasten eines 76 kg schweren Mannes wird die tägliche Ausscheidung von Kotbakterienstickstoff von 1,571 g auf 0,101 g reduziert, während das wirkliche Gewicht der ausgeschiedenen Bakteriensubstanz von 14,336 g auf 0,920 g pro Tag sinkt. Der Prozentgehalt des Stickstoffs des Kots, vorhanden als Bakterienstickstoff, verringert sich von 55,82% auf 32,29%. Der Prozentgehalt an trockenen Bakterien in trockenem Kot vergrößert sich in geringem Maße. Die Ausscheidung von Bakterienstickstoff und Bakteriensubstanz ist beim Fasten und bei geringer Eiweißaufnahme fast die gleiche. Mit dem Beginn der hohen Eiweißzufuhr vergrößern sich diese beiden Werte stark. Der Prozentgehalt des Kotstickstoffs, welcher aus Bakterienstickstoff besteht, ist während der Periode der hohen und niederen Eiweißzufuhr fast der gleiche. Zwischen der Ausscheidung von Kotbakterien und dem Indicangehalt des Harnes bestehen keine definierbaren Beziehungen, wie aus der Tabelle ersichtlich:

Ausscheidung pro Tag während

	der Vorperiode (4 Tage)	dem Fasten (7 Tage)	der niederen Eiweißzufuhr (4 Tage)	der hohen Eiweißzufuhr (5 Tage)
Indican (mg) . . . . .	48,9	32,9	74,1	79,6
Bakterienstickstoff (g) . . . . .	1,571	0,101	0,108	1,250

Die Zufuhr von 5,23 g Stickstoff nach dem Fasten ergibt eine Ausscheidung von Kotbakterien, die nur  $\frac{1}{14}$  so groß ist, als wenn die 4-fache Stickstoffmenge vor dem Fasten zugeführt wird. Die Nährweise während der untersuchten Periode ist aus dem vorst. Ref. ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 147—52. Jan. 1914. [12/11. 1913.] Philadelphia, P. A. Univ. of Illinois and JEFFERSON Medical College, Lab. of Physiol. Chem.) STEINHORST.

N. R. Blatherwick und P. B. Hawk, *Studien über Wassertrinken*. Teil XVI. Der Einfluß vom Trinken destillierten Wassers während der Mahlzeiten auf die Ausnutzung von Fett und Kohlenhydraten. 2 junge Männer sind 15 Tage auf gleichmäßiger und konstanter Diät gehalten. Die ersten und letzten 5 Tage sind ungefähr gleiche Mengen von destilliertem W. aufgenommen. Die dazwischenliegenden Tage wurde zu den Mahlzeiten reichlich W. aufgenommen, die Unterss. der Faeces ergaben, daß die Ausnutzung der Fette und Kohlenhydrate durch starke Wasseraufnahme bei den Mahlzeiten nicht beeinflusst wird. Die aufgenommene Nahrung betrug 155,4 g Fett und 293,2 g Kohlenhydrate. Die Einzelheiten der Versuchsergebnisse sind in einer Reihe von Tabellen zusammengestellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 152—57. Januar 1914. [12/11. 1913.] Philadelphia, P. A. Univ. of Illinois and JEFFERSON Medical College, Lab. of Physiol. Chem.) STEINHORST.

F. Wills und P. B. Hawk, *Studien über Wassertrinken*. Teil XVII. Die Ammoniakausscheidung als ein Zeichen für die Anregung gastrischer Ausscheidungen nach der Aufnahme von Wasser. (Teil XVI. vgl. vorst. Ref.) Der Wasseraufnahme

bei der Mahlzeit, die an 2 Männern untersucht ist, folgt eine Vergrößerung der  $\text{NH}_3$ -Ausscheidung, die der Vergrößerung des aufgenommenen W.-Volumens direkt proportional ist. Aus einigen Experimenten folgt, daß W. das Fließen eines sauren gastrischen Saftes anregt. Andere Experimente ergaben, daß die B. von S. im Körper oder die Einführung derselben von außen eine Vergrößerung des  $\text{NH}_3$ -Gehaltes im Harn verursacht. Vf. schließen aus den Verss., daß die Vergrößerung der  $\text{NH}_3$ -Ausscheidung bedingt ist durch die Anregung gastrischer Ausscheidungen, hervorgerufen durch das aufgenommene W. Die einheitliche Beziehung zwischen der W.-Aufnahme und der  $\text{NH}_3$ -Ausscheidung kann als Zeichen dafür aufgefaßt werden, daß die gastrischen Zellen versuchen, eine einheitliche S-Konzentration zu behaupten.

Wird die vergrößerte  $\text{NH}_3$ -Ausscheidung auf der Basis einer 100 ccm-Vergrößerung der Wasseraufnahme berechnet, so ergibt sich, daß die Ausscheidung ein wenig größer ist während der Periode mäßigen W.-Genusses, als während der Zeit reichlicher W.-Aufnahme. Hieraus folgt, daß nach einer bestimmten Grenze der W.-Aufnahme jede weiteren 100 ccm W. weniger anregend wirken, als wenn sie vor Erreichung der Grenze aufgenommen wären. Verschiedene Organismen verhalten sich den gleichen Anregungen gegenüber verschieden. Die Vergrößerung der  $\text{NH}_3$ -Ausscheidung war bei dem einen Versuchsmenschen um 100% größer als bei dem anderen, trotzdem die W.-Aufnahme bei beiden völlig gleich war. Da während der Periode der reichlichen W.-Aufnahme niedrigere Indicanwerte gefunden wurden, so kann die Vergrößerung der  $\text{NH}_3$ -Ausscheidung nicht die Folge einer erhöhten Darmfäulnis sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 158—65. Januar 1914. [12/11. 1913.] Philadelphia, P. A. Univ. of Illinois and JEFFERSON Medical College, Lab. of Physiol. Chem.)

STEINHORST.

P. Rona und G. G. Wilenko, *Beobachtungen über den Zuckerverbrauch des überlebenden Herzens*. Bei Verwendung einer Nährlsg., deren Rk. der Körperflüssigkeit entspricht, ist der Zuckerverbrauch des isolierten Kaninchenherzens ca. 2,8 mg Glucose pro g Herz und Stunde. Ist jedoch die H-Ionenkonzentration der Durchspülungsflüssigkeit geringer (z. B. schon bei  $\text{H} = 1,2 \cdot 10^{-7}$ ), so sinkt die zuckerzerstörende Fähigkeit des isoliert tätigen Herzmuskels bedeutend, auf ca. 1,2 mg pro g Herz und Stunde. Der richtigen  $\text{H}^+$ -Konzentration, die bereits durch den wechselnden  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Durchspülungsflüssigkeit wesentlich beeinflußt wird, muß demnach bei der Ausführung der Verss. die nötige Achtung geschenkt werden. — Es liegt auch nahe, anzunehmen, daß man hier einem der wichtigsten Faktoren für den niedrigen Zuckerverbrauch bei gewissen Diabetestypen experimentell näher gekommen ist. (Biochem. Ztschr. 59. 173—82. 22/1. 1914. [22/12. 1913.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses am Urban.)

RONA.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

C. Wehmer, *Der Gang der Acidität in Kulturen von Aspergillus niger bei wechselnder Stickstoffquelle*. In allen Fällen, wo dem *Aspergillus niger* anorganische Ammoniumsalze als N-Quelle geboten werden, findet alsbald reichliche Ansammlung freier anorganischer S. statt ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ), die dann im Verlaufe der nächsten Wochen (infolge Neutralisation durch die gebildeten basischen Prodd.) wieder abnimmt. Nur die Sporenbildung wird durch die SS. gehemmt, während das *Penicillium variabile* durch die angesammelte S. vernichtet wird. (Biochem. Ztschr. 59. 63—76. 22/1. 1914. [5/12. 1913.] Hannover. Bakter. Lab. des Techn.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

RONA.

**Kohshi Ohta**, *Zur Kenntnis der biochemischen Reduktionsvorgänge in Hefezellen. Die Umwandlung von Isobutylaldehyd und Isobutylalkohol und von Önanthol in n-Heptylalkohol.* Die Verss. zeigen, daß gärende Hefe zugesetzter Isobutylaldehyd in Isobutylalkohol umgewandelt wird (Ausbeute von etwa 28%). Auch die Umwandlung des dem Organismus fremden Önanthols zu normalem Heptylalkohol erfolgt durch gärende Hefe. Zusatz von Önanthol zur gärenden Zuckerlsg. schädigt den Gärungsakt recht erheblich. Bei richtig geleiteter Zufügung kann man aber gegen 50% der möglichen Menge an Heptylalkohol isolieren. — 5 g Isobutylaldehyd (Kp. 60—64°) wurden tropfenweise zu einem gärenden Gemisch von 150 g Rohrzucker, 150 g Hefe XII u. 1500 cem W. gesetzt. Nach 3 tägigem Stehen bei Zimmertemp. wurde das Gärgut abdestilliert, das Destillat mit Ä. ausgezogen, der äth. Rückstand von allen bis 100° siedenden Beimengungen befreit. Die übrigbleibende Fl. lieferte 1,2 g Isobutylalkohol (Kp. 106—110°). — Die Anordnung der Verss. mit Önanthol schließt sich eng an diejenige mit Isobutylaldehyd an. In diesen Verss. wurden neben dem n-Heptylalkohol nicht unbeträchtliche Mengen höher siedender, saurer, gelb u. dickfl. Substanzen erhalten. (Biochem. Ztschr. 59. 183—87. 22/1. 1914. [1/11. 1913]. Berlin. Chem. Abt. d. tierphysiolog. Inst. d. landwirtsch. Hochschule.) RONA.

**C. Neuberg und H. Steenbock**, *Über die Bildung höherer Alkohole aus Aldehyden durch Hefe II. Weiteres über die Entstehung von Amylalkohol aus Valeraldehyd, insbesondere über die enzymatische Natur dieser Reaktion.* Vf. konnten zeigen, daß „Valeraldehyd“, d. i. das Gemisch von Isovaleraldehyd und optischaktivem Valeraldehyd, durch frische Hefe, sowohl in Ggw., als in Abwesenheit von gärendem Zucker in „Amylalkohol“, d. i. in ein Gemisch von Isoamylalkohol u. optischaktivem Amylalkohol, übergeführt wird. (Vgl. Biochem. Ztschr. 52. 494; C. 1913. II. 575.) Während die Reduktion des Valeraldehyds durch lebende Hefe in Ggw. von Zucker mit recht guten Ausbeuten durchgeführt werden konnte, erreicht die Umwandlung durch Hefe allein einen geringeren Umfang; auch durch Verwendung größerer Mengen Hefe konnte kein besseres Ergebnis (17% der berechneten Menge) erhalten werden. Zur Identifizierung des erhaltenen Gärungsamylalkohols (Kp. 127—134°) wurde auch das Amyl- $\alpha$ -naphthylurethan ( $C_{16}H_{19}O_2N$ , F. 64°) dargestellt. Vf. zeigen ferner, daß auch Hefemacerationssaft imstande ist, bei Ggw. von Zucker Valeraldehyd in Amylalkohol überzuführen. Damit ist die Rk. als eine enzymatische gekennzeichnet. Isoliert wurde in den diesbezüglichen Verss. 12,2% der Theorie, zweifellos ist jedoch mit den Gärungsgasen, den Ätherdämpfen und dem Verlaufe ein Teil desselben verloren gegangen. (Biochem. Ztschr. 59. 188 bis 192. 22/1. Berlin. Chem. Abt. d. tierphysiolog. Inst. d. landwirtsch. Hochschule.) RONA.

**Harald Huß**, *Zur Kenntnis der biologischen Zersetzung von Arsenverbindungen.* Von den in der Natur vorkommenden Mikroorganismen gibt es eine verhältnismäßig sehr geringe Menge von Pilzen, welchen die Fähigkeit zukommt, das As aus seinen Verbb. freizumachen und zu verflüchtigen. Diese Pilze kann man mit einer gemeinsamen Bezeichnung *Arsenpilze* benennen. Die bis jetzt bekannten As-Pilze sind in den verschiedensten Substraten und an den verschiedensten Orten beobachtet worden, aber für gewöhnlich im Verhältnis zu anderen an denselben Standorten vorkommenden Mikroorganismen in geringer Menge vorhanden. Von den geprüften As-Pilzen ist *Penicillium brevicaulis* einer der aktivsten u. niemals bei Unterss. von Wohnzimmern gefunden worden, dagegen kommt *Aktinomyces* sp. ein dem *Penicillium brevicaulis* an Aktivität ebenbürtiger As-Pilz, häufig an feuchten Wänden und an anderen Orten, aber immer nur vereinzelt, vor.

Alle Arsenverbindungen ohne Ausnahme können von den As-Pilzen zers. werden, wenn die Verhältnisse hierfür günstig sind. Zu letzteren gehören Luft,

Feuchtigkeit u. ein den Pilzen zusagendes Substrat. Die Abwesenheit eines dieser Faktoren verhindert das Wachstum der Pilze und gleichzeitig die Verflüchtigung des Arsens. Die in W. unl., bezw. wl. Verbb. werden durch die Pilze viel langsamer zers. als die in W. l. Die verflüchtigte As-Menge ist proportional der Reaktionsfähigkeit der arsinbildenden Pilze u. der Wasserlöslichkeit der von diesen angegriffenen As-Verbb. Die Reaktionsfähigkeit der Pilze ist aufs engste mit dem Sauerstoffgehalt der Luft, dem Wassergehalt des Nährbodens und der Zus. des letzteren verknüpft. Die von den Pilzen erzeugten As-haltigen Gase scheinen eine verhältnismäßig geringe Giftigkeit zu besitzen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 76. 361—406. 15/1. 1914. [Okt. 1913]. Stockholm. Bakt. Lab. d. pharmaz. Inst.) PROSK.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**F. Löhnis**, *Untersuchungen über den Keimgehalt der in Leipzig im Handel befindlichen Milchsorten*. Die Ermittlung des Keimgehaltes geschah in der Regel mit Gußkulturen, die unter Verwendung von Fleischextrakt- und Molkenagar bereitet und nach 3-tägiger, bei 38° erfolgter Aufbewahrung ausgezählt wurden. Daneben wurde die Schleuderprobe nach TROMMSDORFF ausgeführt und soweit erforderlich die Katalase-, Gär-, Reduktions- und Alkoholprobe. Vorliegend wird nur auf die Keimzahlen und die Streptokokkenbefunde eingegangen. Nach der Leipziger Milchpolizeiverordnung ist die zulässige Höchstzahl für den Keimgehalt von Vorzugsmilch, Kindermilch u. a. auf 50000 für 1 ccm festgesetzt. Die Unterss., über die berichtet wird, erstrecken sich auf über 1000 Proben Milch, die während mehr als 6 Jahren zur Unters. gelangten.

In der gewöhnlichen Marktmilch schwankte die Keimzahl zwischen 28000 und 142 Millionen für 1 ccm, im Durchschnitt betrug sie 7 Millionen oder, bei Außerachtlassen des außergewöhnlich hohen Wertes von 142 Millionen,  $5\frac{1}{2}$  Millionen, entsprechend etwa anderen Großstädten. 21% der untersuchten Proben enthielten weniger als 250000 Keime,  $\frac{2}{3}$  dieser Proben entfielen auf die Wintermonate. In 46% der Marktmilchproben fanden sich mehr als 1 Million Keime, in 12% waren Streptokokken, in 10,5% nach EBERS Unterss. Tuberkelbacillen vorhanden. Bei 6—9-stdg. Aufbewahrung bei Zimmertemp. erfuhr die Marktmilch eine Erhöhung der mittleren Keimzahl um mehr als das 150fache.

Der Keimgehalt der Vorzugsmilch, Kindermilch war bei 90% der Proben unter 50000, bei 80% unter 25000; er schwankte zwischen 1955 und 86500, und war im Mittel 20300. Bei 6—9-stdg. Aufbewahrung bei Zimmertemp. erfuhr die mittlere Keimzahl eine Vermehrung um das 2200fache. Es konnte festgestellt werden, daß das Anwachsen der Keimzahl bei Aufbewahrung bei verhältnismäßig hoher Temp. um so rascher erfolgt, je keimärmer die Milch war. Bei dauernder Kühllhaltung (0—6°) kann keimarme Milch gut eine Woche und womöglich noch länger fast unverändert frisch erhalten werden. Die Erfordernisse für Gewinnung keimarmer Milch, die bereits früher (vgl. KUNTZE, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 420; C. 1908. I. 1311) dargelegt worden sind, konnten neuerdings bestätigt werden, da es bei ihrer Einhaltung gelang, den Keimgehalt auf weniger als 500 für 1 ccm herabzusetzen. Solche günstige Ergebnisse sind allerdings nur bei verhältnismäßig kleinen Mengen (10—20 l) Milch erreichbar. In größeren Betrieben gelang es, den Keimgehalt im Mittel auf 11500 Keime herabzusetzen. Die TROMMSDORFFsche Schleuderprobe ergab dabei nur 0,15% Sediment. Eine als „Musterkindermilch“ bezeichnete Vorzugsmilch enthielt 30000—134000, im Mittel 74300 Keime in 1 ccm und 0,2—2,2, im Mittel 0,7% Sediment nach TROMMSDORFF. „Sterilisierte Kindermilch“ enthielt in der Regel 100 bis

1000 Keime in 1 ccm und 0,2—2, im Mittel 0,8‰ Sediment. 9 von 18 Proben enthielten jedoch Streptokokken. „Backhausmilch“ enthielt in der Regel 500 bis 1000 Keime in 1 ccm und 0,2—1,2, im Mittel 0,8‰ Sediment. Streptokokken waren in 6 von 19 Proben vorhanden. Eine als „Enzymamilch“ bezeichnete pasteurisierte Milch enthielt zum Teil weit über 50000 Keime in 1 ccm, ebenso „Uviolmilch“, bei der durch Behandlung mit ultravioletten Strahlen sämtliche pathogene Keime abgetötet worden sein sollten; in 8 von 38 Proben solcher Uviolmilch fanden sich aber Streptokokken. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 43. 9—15. 1/1. Leipzig. Bakteriolog. Lab. d. Landw. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

**Simeon Paraschtschuk**, *Geringe Dauerhaftigkeit der Milch bei Fütterung mit Kartoffelschlempe und Turnips*. Derartige Milch besitzt in frischem Zustande einen durchaus guten Geschmack, der indes nicht von langer Dauer ist. Bereits nach 2 Tagen hat die Milch einen schlechten Geschmack angenommen, so daß sie nicht imstande ist, weiten Transport oder langes Aufbewahren zu vertragen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 43. 33—34. 15/1. St. Petersburg. Milchwirtsch. Unters.-Lab. an der Butterbörse vom Kais. Russ. Landwirtschafts.-Ministerium.) RÜHLE.

**L. Fr. Rosengren**, *Über das scharfe Ausbuttern und damit zusammenhängende Fragen*. Es werden die Vorteile scharfen Ausbutterns u. damit zusammenhängende Fragen, meist meiereitechnischer Art besprochen, und die Bedingungen erörtert, die zum Erreichen scharfen Ausbutterns erforderlich sind, und von denen die Butterungstemperatur unbedingt die wichtigste ist. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 713—21. 15/12. 1913; 43. 1—9. 1/1. 1914. Alnarp [Schweden]. Meiereiinstitut.) RÜHLE.

**C. A. Neufeld**, *Die Verwendung der Ausdrücke „Cocoa butter“ und „Cocoanut oil“*. Zur Vermeidung von Irrtümern wird vorgeschlagen, künftig für den Ausdruck „Cocoa butter“ (Kakaobutter aus den Früchten von Theobroma Kakao) den Ausdruck „Cacao butter“ zu verwenden, und für den Ausdruck „Cocoanut oil“ (Kokosfett aus den Früchten von Cocos minifera var. butyracea) künftig den Ausdruck „coconut oil or butter“ zu gebrauchen. (Der Publikationsausschuß der Gesellschaft hat beschlossen, den Vorschlag anzunehmen. — Herausgeber.) (The Analyst 39. 30. Januar. Würzburg. Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrgs.- u. Genußmittel.) RÜHLE.

**A. W. Knapp**, *Bemerkung über Gru-Gruöl*. Das Öl stammt von den Samenkernen von Acrocomia sclerocarpa (Gru-Gru auf Trinidad genannt). Die Samen betragen rund 9% der Frucht und enthalten (%) Fett (Petrolätherextrakt) 49,13, W. 8,14, Albuminoide 13,70, Rohfaser u. Unbestimmtes 29,03. Das durch Pressen aus den Kernen gewonnene Öl und die unl. Fettsäuren ergaben:

	Öl	Unl. Fettsäuren
Farbe . . . . .	bläßgelb	weiß
Geruch . . . . .	wie Cocosfett	wie Cocosfettsäuren
D. <sup>99</sup> 15,5 . . . . .	0,861	0,838
F. . . . .	26,0	24,0
Jodzahl nach WIJS . . . . .	19,4	20,3
Refraktion bei 40° . . . . .	36,95	19,7
VZ. . . . .	243,5	—
REICHERT-MEISSELsche Zahl . . . . .	7,2	—
POLENSKESche Zahl . . . . .	13,9	—
Mittleres Molekulargewicht . . . . .	—	214

Das Öl ähnelt sehr dem Cocosfett und dem Palmkernöl, so daß es hauptsächlich aus Laurin- und Myristinsäure besteht. Es enthält etwa 12% mehr Olein als Cocosfett. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 9. 15/1. 1914. [11/12.\* 1913.]) RÜHLE.

**Kura Kondo**, *Ein experimenteller Beitrag zur Frage der Fettbildung aus Eiweiß bei der Reifung des Käses*. Bei der Reifung des Käses an der Luft findet stets eine Abnahme des Fettes statt. Diese Fettabnahme fängt meist nach 10 Tagen der Aufbewahrung des Käses an der Luft an und nimmt mit der Zeit an Intensität zu. Der Grad der Fettabnahme hängt nicht bloß von der Dauer der Aufbewahrung, sondern sehr wahrscheinlich von den physikalischen Eigenschaften des Käses und von der Temp. des Raumes ab. — Diese Fettabnahme beruht darauf, daß sich Schimmelpilze an der Oberfläche des Käses entwickeln, deren fettzehrende Eigenschaften von KUMAGAWA und OHTA festgestellt worden sind. Der Reifungsprozeß des Käses, der auch in CO<sub>2</sub>, resp. H-Atmosphäre stattfindet, und die Abnahme des Fettes sind ganz unabhängige Vorgänge. — Charakteristisch für die Reifung ist die Spaltung des Caseins in Albumosen, Pepton, schließlich in Aminoss.; sie läßt sich durch die Best. der Menge des fällbaren und nicht fällbaren N feststellen. — Die Ausbeute des Ätherextraktes, des Petrolätherextraktes, sowie der freien Fettes. nimmt während der Reifung um 2–3% zu, während die Menge der durch die Verseifung der obigen Extrakte gewonnenen freien Fettss., sowie die Summe dieser und der im Käserückstand nach der Extraktion um ein paar % abnimmt. Eine Vermehrung des Fettes findet während der Reifung des Käses nicht statt. (Biochem. Ztschr. 59. 113–65. 22/1. 1914. [11/12. 1913.] Tokio. Mediz.-Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

## Medizinische Chemie.

**W. Thörner**, *Theorie der Narkose*. Geschichtlicher Rückblick, in dem besonders auf die Lehre VERWORNs von der *Hemmung des Oxydationsprozesses durch die Narkotica* und auf die Lehre TRAUBES vom *Haftdruck* hingewiesen wird. (Die Naturwissenschaften 1. 1161–63. 23/11. 1913. Bonn.) FÖRSTER.

**Ernst Zerner und Rudolfine Waltuch**, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Pentosurie vom chemischen Standpunkt*. Aus zwei verschiedenen, optisch inaktiven Pentosurieharnen ließ sich die Pentose direkt als Osazon, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, abscheiden; F. 162–163° (mit 20%ig. Aceton),  $[\alpha]_D = +0,71 \pm 0,04^\circ$  (0,0952 g Osazon in 10 cem Pyridin-A., 5 $\frac{1}{2}$  Std. nach der Auflösung,  $\alpha = +0,34 \pm 0,02^\circ$ ). Die Abwesenheit von l-Arabinose in den untersuchten Harnen ist außer durch deren Inaktivität dadurch erwiesen, daß mit Diphenylmethandimethyldihydrasin (v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1502; C. 1910. II. 17) kein Hydrazon ausfällt. Aus dem Mischschmelzpunkt mit l-Xylosazon (208–210°) geht hervor, daß das aus den Harnen isolierte Osazon d-Xylosazon ist. Von den für dessen Bildung in Betracht kommenden Xylosen, d-Xylose, l-Lyxose und d-Xyloketose, ist die Ggw. der Xyloketose von vornherein wegen der Furfurrolausbeute unwahrscheinlich; am wahrscheinlichsten und mit der schwachen Linksdrehung des konz. und möglichst entfärbten Harnes in Übereinstimmung ist die Ggw. von d-Xylose. (Monatshefte f. Chemie 34. 1639–52. 3/11. [10/7.\*] 1913. Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

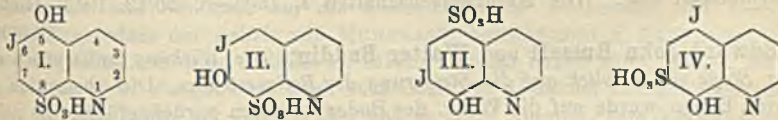
**Carlo Massobrio**, *Quecksilberhypodermotherapie*. Eine Zusammenstellung der wichtigsten in der Quecksilbertherapie benutzten *Quecksilberpräparate* mit besonderer Berücksichtigung ihrer Zus. und Herst. (Giorn. Farm. Chim. 62. 489 bis 496. Nov. 538–45. Dez. 1913. [21/1. 1912.] Alexandria.) GRIMME.



Fritz Hering, *Über das Verhalten des Propylenglykols, Paraldehyds und Urethans im Phlorrhizindiabetes*. Vf. setzte Hunde unter konstanten Phlorrhizindiabetes (CREMER, Münch. med. Wochenschr. 1912. 944) und beobachtete die Veränderung des D:N-Verhältnisses nach Darreichung von Propylenglykol, Paraldehyd u. Urethan. Bei allen 3 Verb. stieg das D:N-Verhältnis am Fütterungstage beträchtlich, am stärksten beim Urethan. Die Berechnung des „Extrazuckers“ nach LUSK unter Berücksichtigung der bei den Versuchstieren beobachteten narkotischen Zustände läßt Vf. beim Propylenglykol u. Paraldehyd die Möglichkeit einer „Zucker-ausschwemmung“ annehmen, während sie beim Urethan auf Grund des abnorm hohen D:N-Verhältnisses bewiesen ist. (Beitr. z. Phys. [CREMER] 1. 1—22. 20/1. 1914. [August 1912.] Physiol. Inst. Tierärztl. Hochschule Berlin. [Direktor: M. CREMER.])  
FRANCK.

### Pharmazeutische Chemie.

O. Anselmino, *Yatren*. Das Yatren, früher Tryen — angewendet zur Unterstützung der Diphtheriebehandlung —, wird vom Hersteller R. GRIESE, Westlaboratorium Berlin-Wilmersdorf, als „ein Jodbenzolderivat oder genauer Parajod-orthosulfooxycyclohexatrienpyridin“ bezeichnet, und soll danach folgende Konstitution haben: Parajod(= 6-jod)-orthosulfo(= 8-sulfo)-oxychinolin (I. oder II.) (Cyclohexatrienpyridin = Chinolin). Beide Bezeichnungen haben aber aus der Diskussion auszuschneiden, da als Ausgangsmaterial für Yatren nur 8-Oxychinolin (o-Oxychinolin) in Frage kommt. Die beiden Substituenten  $\text{SO}_3\text{H}$  und J müssen sich ferner in 5- und 7-Stellung befinden, daher kommen nur Verb. der Formel III. oder IV. in Betracht. Die Konstitution III. kommt dem Loretin zu, während eine Verb. der Formel IV. in der Literatur nicht beschrieben ist. Auf sie würde



bei Anwendung anderer Stellungsbezeichnung die Deklaration auf das Yatren stimmen. Von 8-Oxychinolin aus gelangt man wahrscheinlich zur 8-Oxychinolin-7-sulfosäure vom F. 310—313° (vgl. DRP. 187 869; C. 1907. II. 1667). Doch ist die Existenz einer solchen noch zweifelhaft. Für die Sulfosäure des Yatrens bleibt nur die 8-Oxychinolin-5-sulfosäure übrig und der Vergleich dieser S. mit der Yatrensulfosäure ließ in keiner Weise einen Unterschied erkennen. Die Jodierung dieser S. ergibt nach CLAUS nur die in 7-Stellung jodierte S., das Loretin. — Aus der Unters. des Yatrens zieht der Vf. nun den Schluß, daß in ihr die 8-Oxy-7-jodchinolin-5-sulfosäure enthalten ist. Da das Yatren eine Mischung mit 20% Natrium bicarbonicum ist, so dürfte es identisch sein mit dem neuen Griserin. Die Sulfosäure gibt mit Diazobenzolchlorid eine Rotfärbung, mit Salpetersäure die 5,7-Dinitroverb. und mit Brom die entsprechende, zur Charakterisierung verwendbare Dibromverb. vom F. 196°; sie spaltet bei 255° Jod ab und zers. sich bei 274—275°. — Für die CLAUSsche 8-Oxychinolin-5-sulfosäure stimmt der im BEILSTEIN angegebene F. 275° nicht mit den Angaben der Originalliteratur und den experimentellen Befunden überein. (Apoth.-Ztg. 29. 10—11. 3/1. 1914. [22/12. 1913.])  
BLOCH.

Ernst v. Klebelsberg, *Erfahrungen mit Luminal*. Vf. faßt seine Erfahrungen über das Luminal wie folgt zusammen. Das Luminal ist ein Mittel, welches besonders auf die Epilepsie einen sehr günstigen Einfluß ausübt, ja sogar anscheinend

eine Heilung der Krankheit herbeiführen kann, und zwar dann, wenn auch Brom erfolglos angewandt wurde. Die bisher allerdings nicht allzu oft beobachteten Nebenerscheinungen müssen wegen ihrer Schwere zu besonderer Vorsicht mahnen, u. es scheint geraten, während einiger Tage mit ganz kleinen Dosen (0,1 g) Vers. anzustellen. Manchmal scheint jedoch auch dieses Mittel zu versagen, und zwar auch dann, wenn es vorher erhebliche Besserung brachte. (Psychiatrisch-Neurolog. Wochenschr. 15. Nr. 34. 3 Seiten. 22/11. 1913. Hall. Landes-Heil- u. Pfliganstalt f. Geisteskranke; Sep.) DÜSTERBEHN.

J. Herzog, *Über Äther pro narcosi*. (Vgl. K. FEIST, Apoth.-Ztg. 25. 104; C. 1910. I. 1166.) Vf. hat wie K. FEIST die Beobachtung gemacht, daß Äther pro narcosi, wenn er in durch Korkstopfen verschlossenen Flaschen aufbewahrt wird, dem Kork in kurzer Zeit Stoffe entzieht, welche mit KOH relativ rasch eine gelbe bis goldgelbe, bald verblassende Färbung, mit NESSLERs Reagens aber höchstens eine schwache Gelbfärbung, gefolgt von einer äußerst geringfügigen, goldgelben Emulsionsschicht zwischen Ä. und wss. Fl., erzeugen. Entgegen der Ansicht von FEIST ist Vanillin an dieser Rk. nicht beteiligt. (Apoth.-Ztg. 29. 68—69. 21/1. Lab. der Handelsgesellschaft Deutscher Apotheker.) DÜSTERBEHN.

## Agrikulturchemie.

Ernst Feige, *Die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Ackerbautechnik*. Kurze Besprechung der bei der Bearbeitung des Ackenbodens in Betracht kommenden Faktoren, der Klassifikation der Böden, der physikalischen Bodenbeschaffenheit, der Wichtigkeit des Humus und der Düngung, der Nährstoffbedürfnisse der Kulturpflanzen usw. (Die Naturwissenschaften 1. 1305—6. 26/12. 1913. Gießen.)

BLOCH.

Edward John Russell und Walter Buddin, *Die Wirkung antiseptisch wirkender Stoffe im Hinblick auf die Steigerung des Bodenertrages*. Die Absorption des O durch Böden wurde auf die Wrkg. der Bodenbakterien zurückgeführt. Es zeigte sich, daß ungenügend durch Hitze sterilisierte Böden eine starke Zunahme ihrer Fruchtbarkeit erfuhren, während gleichzeitig die Zahl der Bodenbakterien stark zunahm. Zugleich war eine beträchtliche Steigerung der B. von  $\text{NH}_3$  aus den N-haltigen Bodenbestandteilen festzustellen, worauf zum Teil die vermehrte Fruchtbarkeit des Bodens zurückzuführen ist. Die durch teilweise Sterilisierung des Bodens bewirkte Zunahme der Fruchtbarkeit ist beständig; wird dagegen zu solchem Boden unbehandelter Boden gemischt, so nimmt die Zahl der Bodenbakterien ab, und zwar in einem Maße, das in keinem Verhältnis zur Menge des zugefügten unbehandelten Bodens steht. Diese Beobachtungen führten zu der Annahme, daß die Böden unter gewöhnlichen Umständen neben Bakterien noch andere Organismen enthalten müssen, die die Entw. der Bakterien hintanhaltend und leichter als diese abzutöten sind. In der Tat konnte die Ggw. zahlreicher Protozoen, wie Ciliaten, Amöben, Flagellaten festgestellt werden; werden diese durch klimatische Verhältnisse oder desinfizierende Mittel mehr oder weniger ausgeschaltet, so steigt infolge der zunehmenden Bakterientätigkeit der Gehalt des Bodens an für Pflanzen resorbierbaren Stoffen ( $\text{NH}_3$ ) und damit die Ergiebigkeit des Bodens.

Durch zahlreiche Vegetationsversuche im Laboratorium sind die hier obwaltenden Verhältnisse und die Wirksamkeit verschiedener desinfizierender Mittel klargestellt worden. Vf. berichtet eingehend über die Wirksamkeit der einzelnen antiseptischen Mittel u. die Unterschiede, die sich zwischen ihnen ergeben. Diese Mittel zerfallen in solche, die sich vollständig, ohne Rückstand zu hinterlassen,

wieder verflüchtigen (*Toluol*, *Bzl.*,  $CS_2$ , *Cyclohexan*, *Chlf.*, *Ä.*, *Hexan*, *A.*, *Methylalkohol*) und in solche, die für längere oder kürzere Zeit im Boden bleiben (*Kresol*, *Phenol*, *Hydrochinon*, *Chinon*, *Formaldehyd*, *Pyridin*). Bei der ersten Gruppe ist von dem einen zum anderen Mittel gradweise verschieden, zunächst eine erhebliche Abnahme der Bakterienzahl zu verzeichnen, nach einigen Tagen nimmt die Zahl wieder zu, und zwar viel höher als sie vorher war. Die Bakterienflora hat dabei eine gewisse Veränderung erlitten, es sind z. B. die nitrifizierenden Bakterien unterdrückt. Mit Zunahme der Zahl der Bakterien geht eine Zunahme in der B. von  $NH_3$  einher, das als solches im Boden verbleibt und nicht oxydiert wird, da die nitrifizierenden Bakterien, sowie die Amöben, Ciliaten usw. getötet sind. — Bei den desinfizierenden Mitteln der zweiten Gruppe sind die Verhältnisse zusammengesetzter; die Protozoen werden abgetötet, u. es fällt zunächst die Zahl der Bakterien, um dann zu einer außerordentlichen Höhe anzusteigen und nach einiger Zeit wieder zu fallen, bis sie etwa die Höhe, die sie im unbehandelten Boden hatte, einnahm. Die Bakterienflora ist nicht so mannigfaltig wie bei der ersten Gruppe dieser Mittel; es ist nicht ausgeschlossen, daß die Bakterien, worauf ihr zeitweises außerordentliches Wachstum deutet, auf Kosten des angewandten desinfizierenden Mittels sich entwickeln. Die Menge des  $NH_3$  nimmt auch etwas zu, aber nicht im Verhältnis zur Zunahme der Zahl der Bakterien. Etwas abweichend verhält sich Formalin.

Wegen aller Einzelheiten der angestellten Verss. und wegen der Wrkg. der antiseptischen Behandlung der Böden auf das Pflanzenwachstum und wegen der Anwendung der Ergebnisse auf den Garten- und Feldbau muß auf das Original verwiesen werden. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 32. 1136—42. 31/12. [11/12.\*] 1913.)

RÜHLE.

H. Pellet, *Sogenannte katalytische Einwirkung einiger Stoffe, insbesondere von Mangansalzen und des Bors auf die Entwicklung der Zuckerrübe*. Vf. berichtet über die Ergebnisse der Arbeit von MUNERATI, MEZZADROLI u. ZAPPAROLI (*Staz. sperim. agrar. ital.* 46. 486; C. 1913. II. 1612). Danach haben  $MnO_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $MnSO_4$ ,  $B_2O_3$ , Na-Borat u. Mangansalze auch zusammen mit Al-Salzen keinerlei besonderen Einfluß auf die Entw. der Zuckerrübe, und es wäre voreilig, ihre Verwendung zu empfehlen. (*Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucri. et Dist.* 31. 419—24. Dezember. [1/12.\*] 1913.)

RÜHLE.

E. V. Mc Collum und D. B. Hoagland, *Untersuchungen über den durch verschiedene Faktoren beeinflussten endogenen Stoffwechsel des Schweins. I. Die Einwirkung von sauren und basischen Salzen und von freien Mineralsäuren auf den endogenen Stickstoffstoffwechsel*. (Vgl. *Amer. Journ. Physiol.* 29. 210; C. 1912. I. 591.) Die Verss. der Vf. an über vierzig Schweinen ergaben, daß bei Verfütterung von Kohlenhydraten (Agar-Agar) im Überfluß zusammen mit einer Salzmischung alkalischen Charakters der endogene Stickstoffstoffwechsel seinen niedrigsten Stand erreicht. Die Gesamtstickstoffausscheidung aus endogenen Quellen kann erheblich gesteigert werden, ohne daß ein Einfluß auf die Kreatininausscheidung sich bemerkbar macht. Der zusätzliche N, der bei Acidosis nach alkalischer Diät eliminiert wird, erscheint in der Form von Ammoniak. Das Tier ist nicht imstande, den Harnstoff-N zur Neutralisation der in der Nahrung befindlichen SS. zu verwenden, sondern zieht ihn aus den Geweben durch Proteolyse zur  $NH_3$ -Bildung heran. (*Journ. of Biol. Chem.* 16. 299—315. Nov. [10/9.] 1913. Univ. Wisconsin)

FRANCK.

E. V. Mc Collum und D. B. Hoagland, *Untersuchungen über den durch verschiedene Faktoren beeinflussten endogenen Stoffwechsel des Schweins. II. Der Einfluß von Fettfütterung auf den endogenen Stickstoffstoffwechsel*. (Vgl. vorsteh. u. folgende

Reff.) Vf. brachten Schweine durch langdauernde Kohlenhydrat-(Stärke)-Fütterung auf ihren niedrigsten N-Stoffwechselstand und konnten danach bei alleiniger *Darreichung von Fett* als Energiequelle eine Steigerung der Stickstoffausscheidung nicht beobachten. Dagegen fand eine beträchtlich gesteigerte Kreatininausscheidung statt. Es erfolgte aber diese Gesamtausscheidung an Kreatinin + Kreatin ohne eine entsprechende Erhöhung der gesamten N-Ausscheidung. Vf. halten sich nach ihren Ergebnissen für berechtigt, eine Beeinflussung des Kreatinstoffwechsels durch den sauren oder basischen Charakter der Kost anzunehmen. (Journ. of Biol. Chem. 16. 317—20. Nov. 1913. [10/9.] Univ. Wisconsin.) FRANCK.

E. V. McCollum und D. R. Hoagland, *Untersuchungen über den durch verschiedene Faktoren beeinflussten endogenen Stoffwechsel des Schweins. III. Der Einfluß von Benzoesäure auf den endogenen Stickstoffstoffwechsel.* (Vgl. vorsteh. Referate.) Die Verfütterung von *Benzoesäure* an Schweine, die auf den niedrigsten Stand ihres endogenen N-Stoffwechsels gebracht waren, führte unter Heranziehung erheblicher Mengen von N aus dem Harnstoff in Form von Glykokoll zur Synthese von *Hippursäure*. Hält man die Zufuhr von Benzoesäure innerhalb niedriger Grenzen, so findet keine bemerkenswerte Steigerung der totalen N-Ausscheidung gegenüber der bei Benzoesäure-freien Diät statt. Dagegen ist bei Darreichung beträchtlicher Mengen Benzoesäure eine deutliche Erhöhung der totalen N-Ausscheidung festzustellen. Es fällt dabei der Anteil des Harnstoff-N nicht unter 20% vom totalen N-Gehalt. Eine Änderung der Kreatininausscheidung wurde von den Vf. bei der Erhöhung des Eiweißabbaues durch starke Benzoesäuredosen nicht beobachtet. Vf. ziehen aus ihren Unterss. den Schluß, daß der endogene Eiweißabbau offenbar nach zwei Typen erfolgt: Die Einführung von Mineralsäuren führt bei dem einen zu einer B. von Ammoniak, resp. zur B. von Hippursäure, wenn die Mineralsäuren durch Benzoesäure ersetzt wird, der andere Typ, beobachtet an der Kreatininausscheidung, bleibt unter den Versuchsbedingungen der Vf. unberührt. (Journ. of Biol. Chem. 16. 321—25. Nov. [10/9.] 1913. Univ. Wisconsin.) FRANCK.

### Mineralogische und geologische Chemie.

Waldemar T. Schaller, *Die Berechnung von Mineralformeln.* Eine Pearceit-analyse nach VAN HORN u. COOK führt auf die unter den Analysenzahlen (1) angegebenen Molekularverhältnisse (2—4), die nach der gewöhnlichen Methode berechnet sind.

	S	As	Ag (als Ag <sub>2</sub> )	Cu (als Cu <sub>2</sub> )
1.	17,46	7,56	59,22	15,65
2.	0,5444	0,1008	0,2744	0,1231
3.	10,8	2		7,886
4.	11	2		8

Wenn auch die Zahlen unter 3. und 4. sehr gut übereinstimmen, ist Vf. doch der Meinung, daß die Übereinstimmung in Wirklichkeit noch besser ist. Um dies zu zeigen, werden die Zahlen 2 mit 100 multipliziert (Ag und Cu zusammengekommen) und dann die kleinste erhaltene gleich 1 gesetzt, so daß das Verhältnis 5,5 : 1 : 4 entsteht. Wird dann jenes Hundertfache durch das Doppelte dieser letzteren Zahlen dividiert, so erhält man für S 4,949, für As 5,040, für Ag<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub> 4,969. Das Mittel aus diesen Zahlen ergibt 4,986. Dividiert man mit diesem Mittel

in das Hundertfache, so erhält man für S 10,92, für As 2,02 u. für Ag<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub> 7,97. Diese Zahlen werden dann wie folgt zerlegt:

$$\begin{aligned} \text{S} & \dots\dots 10,92 = 11 \cdot 0,99 = 11 \cdot 0,99, \\ \text{As} & \dots\dots 2,02 = 2 \cdot 1,01 = 2 \cdot 1,01, \\ \text{Ag}_2, \text{Cu}_2 & \dots\dots 7,97 = 8 \cdot 0,99 = 8 \cdot 1. \end{aligned}$$

Vf. meint, daß durch diese Zahlen die chemischen Verhältnisse viel besser angegeben werden als durch die gewöhnlich angewendeten Molekularverhältnisse. (Journal of the Washington Academy of Sciences 3. 97–98; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 5–6. 17/1. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

F. E. Wright und C. E. van Orstrand, *Die Bestimmung des Grades der Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie bei Mineralanalysen*. Vf. halten die im vorst. Ref. angegebene Methode SCHALLERS für nicht streng wissenschaftlich basiert, wenden die Methoden der kleinsten Quadrate an u. heben von 9 Berechnungsmethoden folgende 2 hervor: 1. Durch Multiplikation der Analysenzahlen mit den Molekular- oder Atomgewichten erhält man die Gewichtszahlen ( $x$ , Kolonne 4 der Tabelle). Diese Gewichtszahlen werden mit einem mittels der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Faktor  $m$  multipliziert, wobei die als am akkuratesten anzunehmenden Gewichtszahlen ( $y'$ , Kolonne 5) erhalten werden. Um  $m$  zu bestimmen, wird angenommen, daß die theoretischen Gewichtszahlen ( $x$ ), welche sich aus den Molekularverhältnissen und den Atom-, resp. Molekulargewichten ableiten lassen, frei von Fehlern sind, u. weiter, daß die Analysenzahlen ( $y$ , Kolonne 1) Beobachtungsfehler enthalten. Die folgende Gleichung wird dann abgeleitet:

$$m = \frac{x_1 y_1 + x_2 y_2 + \dots + x_n y_n}{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2}$$

Die Reste  $o - c$  (Kolonne 6) geben dann ein akkurates Maß der Annäherung der wirklichen zu der aus der angenommenen Formel berechneten Analyse an:

	1	2	3	4	5	6	7	8
	Beobacht. Gewichtsprozent $y$	Molekularzahlen	Molekularverhältnisse	Gewichtszahlen ( $x$ )	Gewichtsprozent ( $y'$ )	Reste $o - c$		Reste $o - c$
S	17,46	0,5444	11	352,79	17,53	-0,07	17,54	-0,08
As	7,56	0,1008	2	150,00	7,45	+0,11	7,45	+0,11
Ag	59,22	0,2744	8	1191,85	59,21	+0,01	59,24	-0,02
Cu	15,65	0,1231		314,97	15,65	0,00	15,66	-0,01
	99,89	1,0427	21	2009,61	99,84	—	99,89	0,00

2. Die Resultate der zweiten besonders empfohlenen Methode sind nur annähernd akkurat, für die meisten Analysen jedoch genügend. Die angewandte Gleichung ist:

$$m' = \frac{y_1 + y_2 + \dots + y_n}{x_1 + x_2 + \dots + x_n}$$

Das Berechnungsverf. besteht darin, daß man die Gewichtszahlen ( $x$ ) durch Multiplizieren mit  $m'$  so reduziert, daß ihre Summe (Kolonne 7) gleich der Summe der beobachteten Gewichtsprozent der benutzten Analyse (Kolonne 1) ist. Die Reste  $o - c$  (Kolonne 8) sind dann ein Maß der Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den theoretischen Werten. (Journ. of the Washington Academy of Sciences 3. 223–31; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 6–7. 17/1. Ref. KRAUS.)

ETZOLD.

**Ernesto Wittich**, *Einige seltene Mineralien aus dem Staate Chihuahua. Karphosiderit*, an mehreren Orten gefunden, von drei Analysen entspricht der Formel  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  am besten die unter 1. stehende. Stroh- bis dunkelgelbe, meist seidenglänzende, krystallinische Aggregate von Plättchen mit deutlicher basischer Spaltbarkeit. Einachsige, starke negative Doppelbrechung. — *Hydrozinkit* ist neu für den Staat. Faserige, seidenglänzende Aggregate oder erdige MM., weiße Krusten auf Zinkspat und anderen Zinkmineralien bildend. Das Mittel aus 2 Analysen steht unter 2.

	$\text{SO}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	ZnO	$\text{H}_2\text{O}$
1.	32,83	—	47,07	0,10	—	19,90
2.	—	14,26	—	—	68,63	16,95

(Sociedad geologica mexicana, Boletin 8. 47—51; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 29 bis 29. 17/1. Ref. BAUER.) ETZOLD.

**M. Simon**, *Über Sodaefflorescenzen im Haller Salzberg und ihre Genese*. Die Efflorescenzen bilden sich im Schachte an eisernen Teilen, haben ein fädiges, asbestähnliches Aussehen und besitzen laugenhaften Geschmack. Nach der qualitativen Analyse liegt im wesentlichen kohlenensaures Natrium vor. Dies wurde auch quantitativ (siehe das Original) bestätigt u. dabei noch kleine Mengen der Salzsole (Ausgangsmaterial) nachgewiesen. Die mkr. Unters. ergab ein monoklines, mit der Soda übereinstimmendes Material. Die B. der Ausblühungen erfolgt, wie auch experimentell gezeigt wurde, in der Weise, daß Kochsalz (oder ev. Natriumsulfat) in Lsg. mit Eisen zusammengebracht, basische Eisenverbb. gibt unter Freiwerden der entsprechenden Hydroxydmenge, die sich dann durch vorhandene  $\text{CO}_2$  zu Carbonat vereinigt. (N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 1—14. 17/1. Innsbruck) ETZOLD.

**Ernesto Manasse**, *Azurit von Calabona bei Alghero*. Die Unters. der tafelförmigen oder prismatischen Krystalle führte auf das Achsenverhältnis 0,85755 : 1 : 0,88803,  $\beta = 87^\circ 41'$ . (Memorie della Soc. Tosc. di Scienze Naturali in Pisa 29. 20 Seiten; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 10—12. 17/1. Ref. BAUER.) ETZOLD.

**J. Šplichal**, *Über die Zersetzung und Isomorphie der Feldspate*. Vf. untersuchte das relative Verhältnis der durch verschiedene SS. aus den Feldspaten ausgelaugten Oxyde. Es wurden je 20 g Orthoklas von Kragerö (D. 2,549), bzw. je 10 g Anorthit von Miyakejima in Japan und bei ersteren 200 ccm S. 8 Wochen lang, bei letzteren 100 ccm S. 14 Tage lang angewendet. Als SS. dienten konz.  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verd. (1 : 1), 45%ig. Ameisensäure, Kohlensäure 1 : 1 (D. 1,2). Die Analysenreihen siehe im Original oder im Referat. Vf. schließt: 1. Die Zers. der Feldspate durch starke SS. (Mineralsäuren und Ameisensäure) findet nicht in der Richtung auf Kaolin statt, sondern es werden die Alkalien nur wenig mehr als die Kieselsäure und Tonerde ausgelaugt. 2. Die Kohlensäure laugt aus den Feldspaten die Kieselsäure und Tonerde nur in unbedeutender Menge aus, dafür Kalk und Alkalien viel stärker, die Rk. verläuft also in der Richtung auf Kaolin zu. — Durch das Studium der Einw. von Sodalsgg. auf Orthoklas u. Anorthit, sowie von Chlor-, Perchlor- und Essigsäure auf Anorthit widerlegt Vf. WEINSCHENKS Angabe, daß sich die Chlorsäure zur *Isolierung von Anorthit* aus Kalkspat besser eigne als die Essigsäure. Bei der Zers. von Anorthit durch starke SS. beobachtete Vf. große Unterschiede in der Beschaffenheit der resultierenden Kieselsäuregele je nach der Natur und Konzentration der S.: konz. SS. liefern eine pulverförmige, 45%ig. Ameisensäure eine sehr voluminöse, gallertartige Kieselsäure. Vfs. Verss. unterstützen demnach VAN BEMMELENS und anderer Forscher Einwendungen gegen die

bekanntem Verss. TSCHERMAKS, aus den Dehydratationskurven der Kieselsäuregele die Konstitution der Silicate zu ermitteln.

Weiter suchte Vf. zu konstatieren, ob die Löslichkeit der Plagioklasmischkrystalle in HCl genaue Additivität der Albit- und Anorthitwerte zeige und demnach die Annahme mechanischer Mischung zulasse. Er benutzte den Albit (Tschermakit) von Bamle (D. 2,585) u. Oligoklas von Arendal (D. 2,627) in je 20 g Menge und 200 ccm HCl (D. 1,19) in der Dauer von 2 Wochen (die Analysen im Original und Referat). Während beim Anorthit in derselben Zeit und unter denselben Bedingungen sämtliche Kalkerde gelöst wird, gibt der Oligoklas nur 6,21% seines CaO ab. Fände Additivität statt, so müßte die Löslichkeit des Oligoklas weit höher sein, als in der Tat der Fall ist. In Übereinstimmung mit den Resultaten BECKES und GOSSNERS über die physikalischen Eigenschaften der Plagioklasmischkrystalle ergeben also auch die Daten für die Löslichkeit derselben, daß die Plagioklasse keine reine Additivität ihrer Komponenten zeigen und folglich keine mechanischen Gemenge, keine submikroskopischen Verwachsungen von Albit u. Anorthit sein können. (Abb. böhm. Akad. 1913. Nr. 12. 20 Seiten; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 12—15. 17/1. Ref. SLAVIK.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Die Nephelinsyenite vom Los-Archipel und ihre Mineralien*. Als *Topsäulit* wird nach der Fundstelle eine Gangmasse bezeichnet, welche viele Einsprenglinge von Plagioklas (Andesin bis Labrador) enthält, daneben solche von Apatit, Titanomagnetit, Augit in der Grundmasse von saurem Plagioklas, Mikroklin, Biotit, Titanit, etwas Barkevikit und Augit. Nach der Analyse ist er etwas tephritähnlich.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Glühverl.
48,88	20,56	3,34	5,29	3,09	8,34	4,75	2,56	1,69	0,73	0,32

(Nouv. arch. d. mus. [5] 3. 132 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 71—77. 17/1. Ref. MÜGGE.) ETZOLD.

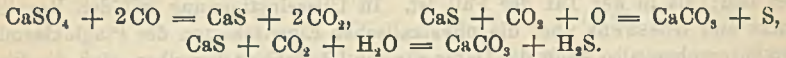
L. V. Pirsson, *Petrographie des Tripyramid Mountain*. Der *Alkalisyenit* (*Umptekit*), ein mittelkörniges, blaß fleischrotes Gestein, besteht zu 80% aus isometrischem Mikropertit, 6,5 Labradorit, 1 Quarz mit 6% schlecht begrenzter Hornblende, einem braunen, optisch zwischen Barkevikit und Kataphorit in der Mitte stehenden Amphibol, gelegentlich mit einem Augitkern und mit Fortwachsungen in der Richtung der Vertikalen, die von einer blaugrünen, faserigen, hastingsartigen Hornblende gebildet werden. Außerdem finden sich noch 1% Biotit, 4% Eisenerz, 0,5% Apatit. Nach der Analyse wird das Gestein als Grano-Nordmarkose I. 5, 1, 4 bezeichnet.

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	+ H <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Summe
62,12	0,84	17,57	2,16	2,59	Sp.	0,86	2,37	6,78	4,79	0,48	0,09	100,88

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 181. 405—31; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 80—83. 17/1. Ref. MILCH.) ETZOLD.

O. Hackl, *Chemischer Beitrag zur Frage der Bildung natürlicher Schwefelwasser und Sauerlinge*. Vf. will von rein chemischem Standpunkte aus betrachten, ob die Entstehung von Schwefelwässern auf Veränderungen von Gips und Pyrit zurückgeführt werden könne, und wie die CO<sub>2</sub> zu erklären ist. Die Entstehungsmöglichkeiten von H<sub>2</sub>S werden aufgezählt, am wichtigsten ist die Einw. verd. SS. auf viele Schwefelmetalle. Das Beispiel der Zers. der 40—60% Calciumsulfid enthaltenden Sodarrückstände beim Liegen auf der Halde wird genauer betrachtet. Unter Einw.

von  $\text{CO}_2$ , O bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ , bzw.  $\text{H}_2\text{S}$  können S,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  entstehen. Aus dem Calciumhydrosulfid entsteht dann durch  $\text{CO}_2$ -Aufnahme das Carbonat. Dadurch würde sich leicht erklären lassen, warum die Schwefelquellen oft viel Kalk enthalten. Die für die Herleitung des  $\text{H}_2\text{S}$  notwendigen Sulfide werden vor allen Dingen durch Reduktion von Sulfaten durch H oder organische Substanz (C) in der Glühhitze entstehen können. Für Gips werden diese Bedingungen leicht zu erfüllen sein, da er zur Reduktion keiner hohen Temp. bedarf. Aus ihm entstehen dann die Sulfide, welche durch W. und  $\text{CO}_2$  weitere Zers. erleiden. Die hierbei nötige  $\text{CO}_2$  entsteht bei der Sulfatreduktion durch Oxydation der organischen Substanz. Also:



Aus Pyrit kann  $\text{H}_2\text{S}$  ebenfalls entstehen, da das Mineral beim Erhitzen S abgeben kann, der durch h. W. besonders unter Druck in  $\text{H}_2\text{S}$  übergeführt wird. Über die  $\text{CO}_2$  sagt Vf.: Die Annahme vulkanischer Entstehung ist kein Lösungsversuch des genetischen Problems, da sie gar nicht die Frage nach der Bildungsart, sondern nur die nach dem Ort der Entstehung und dem Weg, welchen die betreffenden Substanzen zurückgelegt haben, zu beantworten sucht. (Verb. geol. Reichsanst. 1911. 380—85; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 48—49. 17/1. Ref. MEYER.)

ETZOLD.

**H. Michel, Zur Tektitfrage.** Die erneute Prüfung der Tektitfälle ergibt, daß an dem Glasmeteoriten von Kälna kaum zu zweifeln, daß aber Igast sicher eine zufällig entstandene Schlacke u. gleich zwei angeblichen Fällen von Halle a. S. u. der Haller Heide aus der Liste zu streichen ist. (Ann. K. K. naturh. Hofmus. Wien. 27. 1—12; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 31. 17/1. Ref. v. WOLFF.)

ETZOLD.

**H. Michel, Zur Kenntnis der Pyroxene der Meteoriten.** Über das gegenseitige Verhältnis der beiden Reihen Enstatit und Klinoenstatit bestehen 2 Auffassungen. Die amerikanischen Forscher und WAHL nehmen monotrope Modifikationen an, weil die Umwandlungen unter Wärmetönung vor sich gehen. GROTH, ZAMBONINI u. a. schließen aus der Übereinstimmung aller physikalischen Eigenschaften bis auf die variierende Auslöschungsschiefe auf (010), daß diese Glieder der Pyroxenfamilie im Verhältnis der Polysymmetrie zueinander stehen. Vf. kommt durch seine Unterss. zu dem Resultat, daß die mannigfache Assoziation von Enstatit und Klinoenstatit nicht durch die Annahme erklärt werden könne, daß Enstatit die bei niederen Temp. stabile Form sei. Bestimmend für die Ausscheidung von Enstatit oder Klinoenstatit sei nur die Abkühlungsgeschwindigkeit. Enstatit als die feiner verzwilligte Form braucht zu seiner B. längere Zeit. Die schnelle Abkühlung der Meteoriten würde also das häufige Auftreten des Klinoenstatits erwarten lassen. (Ann. K. K. naturhist. Hofmus. Wien 27. 93—106; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 39—40. 17/1. Ref. v. WOLFF.)

ETZOLD.

**G. P. Merrill, Ein neuer Meteoritenfund nahe Cullison, Pratt County, Kansas.** Das 10,1 kg wiegende Stück ist ein dichter Chondrit, bestehend aus Olivin, rhombischem und monoklinem Pyroxen, Bruchstücken von Plagioklas, Eisen u. Schwefel-eisen und vielleicht einst Oldhamit. WHITEFIELD fand 6,00 Troilit, 19,40 metall. Eisen, 74,50 Silicate; aus den Analysen des metallischen und des silicatischen Anteils ergibt sich folgende Gesamtzusammensetzung:

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{FeO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	S
35,30	4,24	0,75	8,38	0,62	23,631	0,268	1,804	0,171	2,184



P	Ni	Co	Cu	Cr	C	Mn	Fe	Summe	D.
0,0138	1,80	0,098	0,008	0,029	0,017	0,015	21,27	100,5988	3,65

(Proceed. U. S. Nat. Mus. 44. 325—30; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 34—35. 17/1. Ref. v. WOLFF.)

ETZOLD.

G. P. Merrill, *Neuer Fund von Meteoreisen von Perryville, Perry County, Missouri*. Das 17,386 kg schwere Eisen wurde 1906 gefunden. Oktaedrit mit feinsten, u. Mk. meist erst sichtbar werdenden Lamellen. Am ähnlichsten dem Ballinoo- oder auch dem Cowraisen. Plessit ist nur gering entwickelt oder fehlt ganz. Troilit bildet runde Knoten. WHITEFIELD fand für das ganze Eisen 1., für den Schreibersit, (Fe, Ni, Co)<sub>3</sub>P; 2.

	Fe	Ni	Co	Cu	Mn	P	S	Si
1.	89,015	9,660	0,545	0,025	0,000	0,365	0,002	0,003
2.	51,10	34,13	0,30	—	—	14,00	—	—

	C	Fe <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Ir	Pd	Pt	Ru	Summe	D. <sup>22,4</sup>
1.	0,015	0,370	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	100,000	7,61
2.	—	—	—	—	—	—	99,53	—

(Proceed. U. S. Nat. Mus. 43. 595—97; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 40. 17/1. Ref. v. WOLFF.)

ETZOLD.

L. H. Borgström, *Der Meteorit von St. Michel*. Gefallen am 12. Juli 1910 bei dem Dorfe Pekkola nahe der Eisenbahnstation Hietanen östlich von Helsingfors in Finland. Soll zwischen 120 u. 30 km über der Erdoberfläche geleuchtet haben. Der Schall war bis 80 km vom Fallort hörbar. Der Stein zerbrach in 2 Stücke von 6802 u. 9650 g Gewicht, er zeigt eine Schmelzrinde von 0,05—0,2, eine Saugzone von 0,03—0,15 u. eine Imprägnationszone von 0,20—0,45 mm Mächtigkeit. Letztere ist mit Troilit (F. 350°) von der äußersten Zone aus imprägniert. Der Stein hat bei D. 3,557 die Zus. 1., demnach einen Bestand von 8,71 Nickeleisen, 0,51 Schreibersit, 6,11 Troilit, 0,82 Chromit, 43,22 Olivin, 26,25 Bronzit, 14,63 Plagioklas. Er ist als sehr chondrenarmer Rodit (Ro) zu bezeichnen und unterscheidet sich von den Roditen durch den höheren Nickeleisengehalt. Die Hauptmasse zeigt körniges Gefüge, die Grundmasse besteht aus isometrischen Körnern von Olivin und Bronzit, zu denen Plagioklas hinzutritt. Sie ist kein Verfestigungsprod., sondern das Resultat unvollständiger Metamorphose eines Trümmergesteines. Ausweichungsstrukturen und Schichtung fehlen. Vf. will die Chondrite nicht als echte Breccien aufgefaßt wissen, sondern als vulkanische Sedimente (Tuffe), die bei der Abwesenheit einer Schichtung und der regellosen Mischung keine Luftsortierung erlitten haben. Zu letzterer bedarf es eines Lufttransportes und dafür einer Atmosphäre von bestimmter D. Die meteorischen Tuffe sind daher im Gegensatz zu den irdischen in einer Atmosphäre von extremer Dünne gebildet. Auch die Eigenschaften der Chondren lassen sich durch eine Verfestigung in sehr dünner Atmosphäre ebensogut erklären, da dieselbe in gleicher Weise wie eine erhitzte die Abkühlung verlangsamen und die Krystallisation ermöglichen kann. Ähnliche Bedingungen nimmt Vf. auch für die Mondvulkane an, die auch chondrische Tuffe geliefert haben mögen. Die Vorbedingung für die Entstehung der Chondrite sind, zusammengefaßt, Kleinheit des Himmelkörpers u. große Dünne seiner Atmosphäre. Weitere Analysen: 2. Olivin, 3. Bronzit, 4. Plagioklas (Oligoklas Ab<sub>4</sub>N, Doppelbrechung sehr niedrig, höchstens 0,006), 5. Nickeleisen. Hinzu kommt noch Troilit Schreibersit, Chromit und ein monticellitartiges Silicat. Schwarze Adern von 0,02 bis 0,05 mm Dicke sind sehr häufig. Vf. denkt sich, daß dieselben, wie auch die

rein metallischen, durch Injektion einer h., geschmolzenen oder gasförmigen Substanz, die wahrscheinlich viel metallisches Material enthielt, auf Sprüngen in dem jetzigen Meteoriten sich bildete, der damals ein Stück eines größeren Körpers war, von dem die Substanz stammte.

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
1.	39,52	0,02	3,31	0,56	13,44	0,41	1,64	24,60	0,13	1,32
2.	37,42	Sp.	—	—	22,10	0,55	0,62	39,31	—	—
3.	53,40	0,06	—	—	13,81	0,64	3,12	28,97	—	—
4.	63,73	—	22,61	—	—	—	3,75	—	0,89	9,02

	Fe	Ni	Co	Cu	P	S
1.	11,71	1,16	0,13	0,01	0,08	2,22
5.	86,6	11,8	1,5	0,1	—	—

(Bull. Comm. Géol. de Finlande 34. 1—49; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 31—34. 17/1. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

H. P. Whitlock, *Der Mount Morris-Meteorit*. Das 12,48 g schwere Stück wurde auf Landers Farm südlich vom Mt. Morris, Livingstone County, N. Y. 1897 gefunden. Es ist ein aus unregelmäßig begrenzten Chondren von Enstatit u. Olivin bestehender Chondrit, der schrotartige Körnchen von Eisen enthält. Die im Staate New York seither gefundenen Meteoriten werden aufgezählt. (New York State Museum Report 9. 78—79; N. Jahrb. f. Mineral 1914. I. 34. 17/1. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Tetsugorō Wakimizu, *Der Meteoritenfall vom 24. Juli 1909 in Zentraljapan*. Es wurden von dem Fall 24 Steine gefunden, deren Gewicht zwischen 53 und 4039 g schwankte. Die Steine (Hauptbestandteile Olivin u. Bronzit) sind weiße Chondrite mit recht beträchtlichem Gehalt an Nickel- u. Schwefeleisen. In einem zu Hachiman gefundenen Stein fand SUGIURA die untenstehenden Zahlen. Eine Liste der in Japan überhaupt gefundenen Meteorite ist beigegeben.

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	Fe
41,012	0,416	5,470	2,768	24,707	0,458	0,334	20,583
Ni	Mn	S	SO <sub>3</sub>	C	Summe	D.	
0,183	0,910	2,185	0,201	Sp.	99,227	3,57	

(Beiträge zur Mineralogie von Japan 4. 142—44; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. I. 36. 17/1. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

## Analytische Chemie.

L. Gowing-Scopes, *Die Eigenschaften einiger chlorierter Kohlenwasserstoffe und ihrer Verwendung in der chemischen Analyse*. Es werden zunächst für Tetra-, Penta- und Hexachloräthan, sowie für Di-, Tri- und Tetrachloräthylen aus der Literatur einige physikalische Konstanten (Kp., E., D., Refraktion, Viscosität, Ausdehnungskoeffizient, Verbrennungs- und spezifische Wärme) zusammengestellt, die Reinigung der genannten Substitutionsprodd. kurz besprochen und hierauf die Ergebnisse von Verss. zur Best. der Einw. derselben mit Ausnahme des Hexachloräthans auf einige Metalle, andere anorganische Substanzen, sowie zur Best. der Löslichkeit von 248 organischen Stoffen darin meist tabellarisch angeordnet gegeben. Die Prüfung der Einw. auf Metalle geschah derart, daß Stücke des Metalls in einem Glaskolben mit der Fl. überschichtet und der Kolben mit einem Kühler

verbunden wurde. Andere Stücke des Metalles wurden im Halse des Kolbens aufgehängt, so daß sie nur mit den Dämpfen der Fl. in Berührung kamen. Dann wurde einen Tag lang gekocht. War keine Einw. festzustellen, so wurde der Vers. wiederholt, nach Zusatz von etwas Wasser.

Für die *Löslichkeit organischer Stoffe* in den genannten 2 Chloräthanen und 3 Chloräthylenen lassen sich folgende Regeln aufstellen: Enthält eine Verb. nur 1 OH-Gruppe, so ist sie im allgemeinen l., enthält sie 2 oder mehr solche oder 1 OH-Gruppe u. 1 COOH-Gruppe, so ist sie mehr oder weniger unl. o-Verbb. sind im allgemeinen löslicher als m- oder p-Verbb. Die Löslichkeit einer Verb. nimmt im allgemeinen ab mit Zunahme des Chlorgehaltes des Lösungsmittels. Häufung von NO<sub>2</sub>-Gruppen vermindert die Löslichkeit. — Weiterhin wird auf die Verwendung dieser Chlorverbb. in der Analyse zur Fettextraktion, Gummiunters., Trennung der höheren gesättigten von den ungesättigten Fettsäuren und zur Best. der Jodzahl hingewiesen. (The Analyst 39. 4—20. Januar 1914. [5/11. 1913\*]) RÜHLE.

Maitland C. Boswell, *Die Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen*. Teil II. (Teil I.: Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 284; C. 1913. I. 1539.) Das im ersten Teil beschriebene direkte Bestimmungsverf. von Sauerstoff in organ. Verbb. ergab nur bei einem O-Gehalt von über 40% O genaue Resultate. Wird die im nachstehenden beschriebene Apparatur verwendet, so erhält man Resultate, die in bezug auf den H<sub>2</sub>-Gehalt bis auf 0,3% genau sind und in bezug auf den O-Gehalt bis auf 0,3—1%. Eine Quarzröhre von 12 mm innerem Durchmesser und 980 mm Länge ist zu 570 mm mit Asbest gefüllt (110 mm von einem Ende), welches mit Kupferoxyd (aus 4 g Cu) imprägniert ist. Der 300 mm lange Raum des anderen Röhrenendes wird mit der in einem Quarzschiffchen befindlichen Substanz (0,2 g) beschickt. Vor dem Beginn der Verbrennung wird die Röhre mit reinem N gefüllt und während der Verbrennung langsam weiter N hindurchgeleitet. Nach dem Abkühlen wird das Absorptionsgefäß entfernt und durch ein U-Rohr mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Bimsstein ersetzt, sodann leitet man einen Strom elektrolytischen Wasserstoff hindurch und heizt allmählich wieder an. Die Berechnung des O-Gehaltes geschieht auf folgende Weise:  $xg = O$  in der zur Verbrennung verwendeten Substanz,  $ag =$  Gesamtsauerstoff, der in der Form von CuO zur Verfügung steht,  $bg = O$  nach der Verbrennung in der Verbrennungsröhre verblieben,  $cg = O$  im gebildeten W.,  $dg = O$  im gebildeten CO<sub>2</sub>:

$$x + a = b + c + d; \quad x = b + c + d - a.$$

Der Wasserstoffgehalt wird gleichfalls aus dem gebildeten W. berechnet. Verbrennungen von Bernsteinsäure, Rohrzucker, Phthalsäureanhydrid und  $\alpha$ -Naphthol sind mit genauen Resultaten nach dem beschriebenen Verbrennungsverf. analysiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 127—32. Jan. 1914. [20/10. 1913.] Univ. of Toronto.)

STEINHORST.

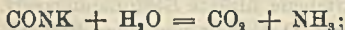
F. Emich, *Mikrochemie*. Bericht über die Fortschritte in den Jahren 1911 u. 1912. (Chem.-Ztg. 37. 1461—62. 29/11. 1494—96. 6/12. 1502—3. 9/12. 1522—23. 11/12. 1913.)

FÖRSTER.

Icilio Guareschi, *Nachweis von Bromiden in Gegenwart von Sulfocyanaten und Ferrocyaniden; Einwirkung von Chromsäure auf Bromcyan*. VI. Mitteilung. (V. Mitteilung vergleiche Atti R. Acead. delle Scienze di Torino 48. 929; C. 1913. II. 745.) Die Rk. des Vfs. auf Bromide mit Fuchsinchwefeligeräure ist unter gewissen Kautelen auch in Ggw. von Sulfocyanaten und Ferrocyaniden anwendbar. Im ersten Falle ist es nur nötig, das Sulfocyanat zunächst durch CrO<sub>3</sub> in Substanz oder sehr konz. Lsg. zu zerstören, worauf der Nachweis des Broms sehr leicht ge-

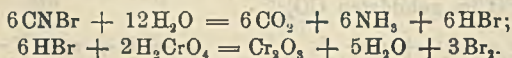
lingt. So wurde z. B. eine Mischung von 0,5 g KCNS u. 0,001 g KBr vorsichtig mit 10 ccm 50%iger  $\text{CrO}_3$ -Lsg. versetzt. Wenn die zunächst äußerst stürmische Rk. nachgelassen hat, erhitzt man auf schwacher Flamme bis zum Sieden, indem man darauf sieht, daß sich die oberste Kugel des App. (siehe C. 1913. I. 192) durch Wasserdämpfe nicht zu sehr erhitzt. Läßt man nun einen gelinden Luftstrom durch den App. streichen, so färbt das angefeuchtete Reagenspapier sich tadellos blau. Empfindlichkeit der Rk. 0,0003 g Br in 0,5 g KCNS. Statt Fuchsin-schwefligersäure kann man mit Vorteil auch durch  $\text{SO}_2$  entfärbtes HOFMANN'S Violett verwenden. — Vf. gibt Beispiele für die Brauchbarkeit seiner Methode in Mischungen von Sulfocyanaten mit Jodiden, Chloriden und Bromiden. Soll der Nachweis von Bromid in Ggw. von Ammoniumsulfocyanat geführt werden, so tut man gut, wegen des stürmischen Verlaufs der Rk. mit überschüssiger 5- oder 10%iger  $\text{CrO}_3$ -Lsg. zu arbeiten.

*Fehlerquelle bei der Anwendung von  $\text{KMnO}_4$  zum Freimachen von Brom.* Wird die Rk. an Stelle von  $\text{CrO}_3$  mit konz.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. eingeleitet, so setzt man sich in Ggw. von Sulfocyanaten einer großen Fehlerquelle aus, indem das zunächst gebildete Cyanat leicht unter B. von  $\text{NH}_3$  zerfällt nach der Gleichung:



$\text{NH}_3$  gibt mit dem Fuchsinreagens eine leuchtendrote Färbung, die geringe Bromreaktionen verdecken kann. — *Bromidhaltiges Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid.* Unter Anwendung von 50%iger  $\text{CrO}_3$ -Lsg. gelingt der Nachweis von 0,001 g KBr sehr leicht in 1 g Kaliumferro- oder -ferricyanid. Bei noch kleineren Brommengen behandelt man das gepulverte Salz am besten mit 25%iger  $\text{CrO}_3$ -Lsg. — Die Empfindlichkeitsgrenze zum Nachweis von AgBr in Kaliumferrocyanid liegt bei 1% AgBr. Der Nachweis von Bromid in Preußischblau und Ultramarin gelingt ebenfalls sehr leicht unter Anwendung des Fuchsinreagens.

*Einwirkung von Chromsäure auf Bromcyan.* Das äußerst giftige Bromcyan ist bei gewöhnlicher Temp. fest, verflüchtigt sich jedoch sehr leicht unter Abgabe eines farblosen Gases. Das zu dem Vers. verwandte Präparat vom F. 51—52<sup>a</sup> gab beim Überleiten von Luft keine Rk. mit dem Fuchsinreagens, auf Zusatz von  $\text{CrO}_3$ -Lsg. wird sofort Brom abgespalten unter gleichzeitiger B. von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$  u.  $\text{NH}_3$  im Sinne nachstehender Gleichungen:



Die Rk. tritt schon mit verd.  $\text{CrO}_3$ -Lsgg. ein. So gab die 15%ig. Lsg. sofort die Rk., eine 5%ige Lsg. nach kurzer Zeit, sogar in der Kälte, eine 2%ige Lsg. nach  $\frac{1}{2}$  Stde., eine 1%ige Lsg. nach ca. 12 Stdn., eine 0,25%ige bei gelindem Erwärmen unter B. von Oxalsäure.

In einer späteren Mitteilung wird Vf. berichten über seine Verss. zum Nachweis von Bromdampf in Ggw. von Cl u. viel Luft. (Atti R. Accad. delle Scienze di Torino 49. 15—21. 16/11. [14/11.] 1913. Turin. Chem.-pharm. u. toxikol. Lab. der Univ. Sep. vom Vf.) GRIMME.

T. Warynski und J. Langel, *Einwirkung des Ammoniumcitrats auf Mono-, Di- und Tricalciumphosphate.* Es wurde die Löslichkeit des Mono-, Di- und Tricalciumphosphats in W. und Ammoniumcitratlösung unter dem Einfluß der Zeit, Temp. und Konzentration bestimmt. Die Resultate waren folgende. 1. Die 3 Calciumphosphate sind in W. und Ammoniumcitrat merklich 1., eine Tatsache, welche a priori eine genaue Analyse eines Gemisches der 3 Phosphate durch die übliche Ammoniumcitratmethode illusorisch machen dürfte. 2. Die Lsg. der 3 Calcium-

phosphate durch Ammoniumcitrat scheint ziemlich rasch vor sich zu gehen und das Gleichgewicht bei 30° in einer Stde. erreicht zu sein. Diese Schlußfolgerung ist jedoch auf die Dünger nicht ohne weiteres übertragbar, weil in diesen die Phosphate von fremden Substanzen eingehüllt sind. 3. Der Unterschied der Löslichkeit der Di- und Tricalciumphosphate in 15%ig. Ammoniumcitratlösung ist in der Kälte am größten. 4. Die stärksten Konzentrationen an Ammoniumcitrat (gesättigte Lsgg.) bewirken die größten Unterschiede in der Löslichkeit der Di- und Tricalciumphosphate.

Die günstigste Bedingung zur Trennung des sog. zurückgebliebenen und des sog. unl. Phosphats durch Ammoniumcitrat dürfte seine einstündige Behandlung des Prod. mit einer gesättigten Ammoniumcitratlösung in der Kälte sein. — Die Löslichkeit des Mono- und Tricalciumphosphats in Ammoniumcitrat als Funktion der Konzentration des letzteren scheint bei einer solchen von 10—15% ein Maximum zu passieren. (Ann. Chim. analyt. appl. 19. 1—6. 15/1. Genf. Lab. f. analyt. Chem.)

DÜSTERBEHN.

Alfred Dorner, *Über Titration kleiner Kohlensäuremengen.* Bei Vers. über Zellatmung empfiehlt es sich, die CO<sub>2</sub>-Produktion wie folgt zu messen: Teilen der Zellsuspension in 2 gleiche Teile, einen Teil sofort mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ansäuern und mit CO<sub>2</sub>-freiem Luftstrom bei Zimmertemp. so lange behandeln, bis keine CO<sub>2</sub> mehr abgegeben wird. Der mit CO<sub>2</sub> beladene Luftstrom passiert eine Barytflg. und gibt

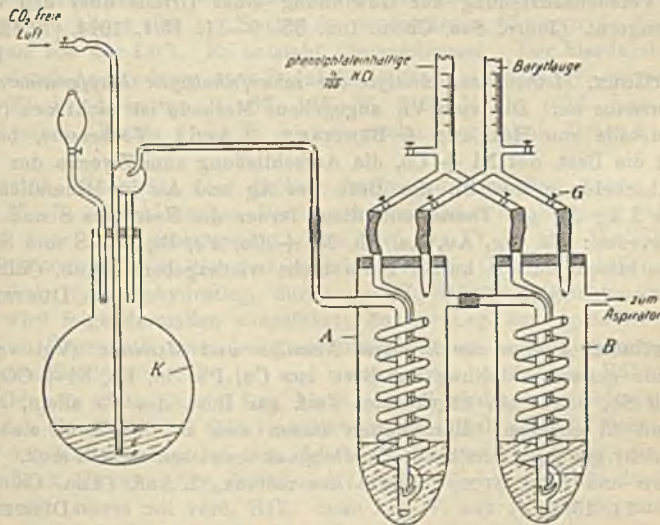


Fig. 14.

hier seine CO<sub>2</sub> ab. Aus der Titeränderung berechnet sich die präformierte CO<sub>2</sub>. Durch den zweiten Teil leitet man eine Zeitlang bei gemischter Temp. CO<sub>2</sub>-freie Luft, darauf ansäuern mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und wie oben weiter verarbeiten. Gefundene CO<sub>2</sub>-Summe der präformierten + neugebildeten CO<sub>2</sub>. Erhaltenen Wert — präformierte CO<sub>2</sub> = *Atmungskohlensäure*. Zur Best. der kleinen, in Betracht kommenden CO<sub>2</sub>-Mengen benutzt Vf. den in Fig. 14 abgebildeten App. Sowohl die Säurebürette, wie die Barytbürette sind an ihren Enden gegabelt, die Gabelzinken tragen an ihren Enden Glashähne G, an die sich capillare Gummischläuche mit Glas-

capillaren schließen. Die Capillaren der Säurebürette ragen tief in die Absorptionsgefäße, die Barytcapillaren sind kurz. Fassungsvermögen jedes Absorptionsgefäßes ca. 250 ccm, absorbierende Barytlänge bis zum Niveau = ca. 30 ccm. Die im Kolben *K* durch Atmung oder Ansäuern entstandene  $\text{CO}_2$  wird mit dem Luftstrom durch die Schlangenrohre *A* und *B* gezogen. Die  $\text{HCl}$  ist mit Phenolphthalein versetzt und genau  $\frac{1}{100}$ -n., während der Titer der Lauge vor jeder Versuchsreihe bestimmt wird. Die Ausführung der Einleitung und der Titration ergibt sich aus der Abbildung. Schnelligkeit des Luftstromes ca. 150 ccm pro Min., Durchleitungsdauer 1 Stde. Titriert wird im Luftstrom. (Ztschr. f. physiol. Ch. 88. 425—29. 23/12. [4/11.] 1913. Heidelberg. Med. Klinik.) GRIMME.

G. S. Robertson, *Die Löslichkeit von Mineralphosphaten in Citronensäure*. Verschiedene solche, sehr feingemahlene Phosphate belgischer u. tunesischer Herkunft erwiesen sich als wl. in 2%ig. Citronensäurelsg. Ein solcher Vers. wurde ausgeführt, indem 5 g des Phosphats in einer Literflasche mit 500 ccm 2%iger Citronensäurelsg. 30 Min. in einem Apparat geschüttelt wurden der 30 Umdrehungen in der Min. machte. Trotz dieser geringen Löslichkeit gaben diese Phosphate bei Feldverss. ebenso gute Ergebnisse wie die in Citronensäure all. Schlackenphosphate. Es zeigte sich dann auch bei wiederholter Behandlung mit Citronensäure, daß diese Mineralphosphate, wenn nur ausreichend Citronensäure verwendet wird, auch völlig l. sind. Hieraus ergibt sich die Wertlosigkeit der angegebenen Versuchsanstellung zur Gewinnung eines Urteils über den Wert von Phosphatdüngern. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 9—11. 15/1. 1914. [10/12. 1913.\*])

RÜHLE.

L. Bertiaux, *Methode zur Analyse der schwefelhaltigen Kupferminerale, Pyrite, Kupfersteine etc.* Die vom Vf. angegebene Methode ist nicht neu (vgl. Analyse der Metalle von HOLLARD & BERTIAUX, 2. Aufl.). Verbessert, bezw. vereinfacht ist die Best. des Ni + Co, die Aufschließung zum Zwecke der Best. des As, die Abscheidung des Bi, die Best. des Ag und Au in Mineralien, welche weniger als 2 kg Ag pro Tonne enthalten, ferner die Best. des S und der  $\text{SiO}_2$ . Bestimmt werden: Cu, Ag, Au, As, Sb, Ni + Co, Fe, Bi, Pb, S und  $\text{SiO}_2$ . Die Einzelheiten lassen sich in kurzer Form nicht wiedergeben. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 468—74. 15/12. 1913.)

DÜSTERBEHN.

L. Bertiaux, *Analyse der Bronzen, Neusilber und Messinge*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird eine genaue Anleitung zur Best. von Cu, Pb, Sn, Fe, Ni + CO, Mn, Al, Zn, As und Sb, sowie ein abgekürztes Verf. zur Best. des Fe allein, sowie des Fe, Mn und Al gegeben. Einzelheiten lassen sich in der Form eines kurzen Referates nicht geben, weshalb auf das Original verwiesen werden muß. Vgl. auch A. HOLLARD und BERTIAUX, *Analyse des métaux*, 2. Aufl. (Ann. Chim. analyt. appl. 19, 6—14. 15/1.)

DÜSTERBEHN.

G. H. Petit, *Nachweis von Spuren von Aluminium*. Das Verf. beruht auf der Wasserlöslichkeit des Bariumsaluminats und seiner leichten B. durch einfaches Kochen der gefällten Tonerde mit Barytwasser. — Wenn es sich um den Nachweis ziemlich großer Al-Mengen handelt, fällt man in üblicher Weise das Fe, Cr und Al zusammen durch  $\text{NH}_3$  aus, wäscht die Hydroxyde bis zum vollständigen Verschwinden der Ammoniumsalze ev. unter Zusatz von etwas  $\text{NaCl}$ , spült den Nd. in ein Becherglas, setzt 2 g  $\text{Ba(OH)}_2$  zu, erhitzt bis zum beginnenden Sieden (nicht länger!), filtriert, säuert das Filtrat durch  $\text{HCl}$  an, verjagt die  $\text{CO}_2$  durch Kochen und macht mit  $\text{NH}_3$ , welches über  $\text{BaCl}_2$  aufbewahrt worden ist, alkal. Die Tonerde fällt sofort aus und ist leicht von dem sich langsam unter dem Einfluß

der  $\text{CO}_2$  der Luft bildenden  $\text{BaCO}_3$  zu unterscheiden. — Zum Nachweis von Spuren von Al ändert man die obige Arbeitsweise derart ab, daß man die Bariumaluminatlösung nicht mit  $\text{HCl}$ , sondern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schwach ansäuert, um das Ba auszufällen, die Fl. auf 20—30 cem konzentriert, filtriert und das Filtrat tropfenweise mit  $\text{NH}_3$  in einem Überschuß von höchstens 4—5 Tropfen versetzt. Man erhitzt bis zum beginnenden Sieden (nicht länger!) und läßt absetzen, wobei sich die Tonerde am Boden ansammelt.

Die Methode ist auch anwendbar zum Nachweis von Spuren von Al in Ggw. von Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Kieselsäure etc. Man behandelt hier die basischen Acetate in der oben angegebenen Weise. — Die Gläser werden unter den obigen Versuchsbedingungen nicht angegriffen. — Nach diesem Verf. sind Spuren von weniger als 0,001 g Al in Ggw. von Fe und Cr nachweisbar. Sind größere Mengen von Fe und Cr, etwa 5 g, vorhanden, so sinkt die Empfindlichkeit des Nachweises auf ca. 0,005 g. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 66—69. 16/1.)

DÜSTERBEHN.

G. Rothaug, *Über die Bestimmung des Chroms als Chromoxyd*. Die bisher bekannten Methoden der Chrombest. wurden einer kritischen Durcharbeitung unterzogen und dabei festgestellt, daß es ausgeschlossen ist, auf die bisherige Art der Chrombest. mit der Theorie übereinstimmende Werte zu erhalten, weil sich bei der Best. des Chroms als *Chromoxyd*, *Chromsäure* bildet, wodurch die Werte stets zu hoch ausfallen. Das Glühen des Nd. im elektrischen Ofen ist dem Glühen vor dem Gebläse vorzuziehen. Die Chromsäure ist nicht in Form von Alkalichromat vorhanden, sondern bildet sich auf Kosten des vorhandenen Chromoxyds durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft. Es entsteht *Chromichromat*. Der hierdurch bedingte Fehler ist durch Anwendung eines Reduktionsmittels, wie z. B. Wasserstoff, zu beseitigen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 165—89. 5/12. [4/10.] 1913. Lab. f. anorg., anal. u. physikal. Chemie d. K. K. deutsch. techn. Hochschule Brünn.) JUNG.

C. Duccini, *Über eine neue Methode der quantitativen Bestimmung des Quecksilbers als Metall*. Die bisherigen Bestimmungsmethoden des Hg sind entweder zu zeitraubend oder nicht genau genug. Das Verf. des Vf. ist eine Modifikation des Verf. von PURGOTTI-RIMINI (Gazz. chim. ital. 34. I. 224; C. 1904. I. 1428). (Messung des aus alkal. Hydrazinhydratlsg. durch das Hg-Salz freigemachten Stickstoffs.) Die Best. wird folgendermaßen ausgeführt: Zu der Lsg. des Hg-Salzes fügt man einen starken Überschuß einer bei gewöhnlicher Temp. gesättigten wss. Lsg. von saurem Hydrazinsulfat (ca. 3,5% ig.) und sodann unter beständigem Rühren 10% ig. KOH-Lsg. bis zur alkal. Rk. der Lsg. hinzu. Dabei wird unter gleichzeitiger Stickstoffentw. das Quecksilber als fein verteiltes graues Metall gefällt. Nach 6—8stdg. Stehen in der Kälte dekantiert man durch ein kleines gewogenes, quantitatives Filter (von MAX DREVERHOFF, Dresden, Nr. 402), wäscht, ebenfalls durch Dekantieren, den Nd. zuerst mit verd.  $\text{HCl}$ , dann mit W. aus (wobei der zuerst graue Nd. glänzend wird und zu Tröpfchen zusammenrinnt) und bringt zum Schluß den Nd. aufs Filter, wäscht folgeweise mit W., absol. A., Ä. aus und trocknet zuerst im trocknen Luftstrom, dann im Exsiccator. Ein Erwärmen der Lsg. ist weder bei der Fällung, noch nachher statthaf, weil das Hg mit den W-Dämpfen merklich flüchtig ist, und die Resultate sonst zu niedrig ausfallen. Ebenso ist das Trocknen bei höherer Temp. (etwa 40°) zu vermeiden.

Die Methode hat gute Resultate gegeben bei  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$ , dagegen nicht bei  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ . Letzteres muß durch Erwärmen mit konz.  $\text{HCl}$  erst in das Chlorid übergeführt werden. Der durchschnittliche Fehler der Bestst. beträgt wie bei dem Verf. von PURGOTTI-RIMINI etwa 0,1—0,13%. Letzteres verlangt aber zu seiner genauen Durchführung mindestens 1 g, dasjenige des Vf. nur

0,25—0,3 g. Die Methode besitzt allgemeine Gültigkeit, kann in Ggw. bedeutender Mengen freier S. vorgenommen werden und ist unabhängig von der Konzentration der Hg-Salzlsg. (Gazz. chim. ital. 43. II. 693—99. 18/12. 1913. Genua. Chem.-Pharm. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

**Burt P. Richardson**, *Elektroanalytische Studien*. Die elektroanalytische Trennung von *Kupfer* und *Arsen* läßt sich, ohne daß es zur gleichzeitigen Abscheidung von *Arsen* kommt, nur ausführen, wenn *Arsen* im fünfwertigen Zustand vorhanden ist. Zur Trennung empfiehlt sich bei rotierender Perkinanode und WINKLERScher Netzkathode 70 ccm Gesamtvolumen, Temp. 50°, Zusatz von 0,6 ccm konz. HNO<sub>3</sub>, (D = 1,4) Stromstärke 2 Amp., Zeit ungefähr 20 Min. Um *Wismut* aus einer Lsg., die gleichzeitig Reduktionsmittel wie *Weinsäure*, *Zitronensäure* oder *Milchsäure* enthält, (um die B. vom Superoxyd zu vermeiden) in gut haftender Form abzuscheiden, muß die Elektrolysierspannung nach Abscheidung der Hauptmenge des *Wismuts* erniedrigt werden, um die Abscheidung von H in hinreichendem Maße einzuschränken. Um ungefähr 0,16 g Bi aus einer Lsg., die 1,20 ccm HNO<sub>3</sub> enthält, bei rotierender Perkinanode und WINKLERScher Netzelektrode abzuscheiden empfiehlt der Vf. Temp. bei 50°, Zusatz von 15 g Weinsäure, aber keinen besonderen Zusatz von HNO<sub>3</sub>, Spannung 1,9 Volt 3—5 Min.; 1,7 Volt 10 Min., 1,5 Volt 20 Min. Beim Auswaschen mit 1%ig. NaOH muß die Spannung auf 1,7 Volt erhöht werden. Ebenso sind die Arbeitsbedingungen für die Trennung des *Wismuts* von *Arsen*, *Cadmium* und *Blei* festgestellt worden. Um *Wismut* von *Cadmium* zu trennen, elektrolysiert man bei Zimmertemp. nach Zusatz von 1 ccm Milchsäure bei 2,1 Volt nach einigen Min. bei 2 Volt, nach 10—15 Min. bei 1,9 Volt bis keine weitere Abnahme der Stromstärke zu beobachten ist. Bei der Trennung von Bi und Cd treten bisher noch unaufgeklärte Besonderheiten auf. Es wurde ferner der Verlauf des Kathodenpotentials bei der Abscheidung verschiedener Metalle unters. und gezeigt, daß sich die Abscheidungsspannung eines Kations durch Messung des Kathodenpotentials mit großer Sicherheit ermitteln läßt. Verss. über *Wismut* in weinsaurer Lsg. haben ergeben, daß nur in geringem Maße Komplexb. erfolgt. Schließlich weist der Vf. noch auf die Bedeutung der Best. des Kathodenpotentials und der geeigneten Regelung der Klemmenspannung für die Kenntnis der Vorgänge an der Kathode hin. (Ztschr. f. anorg. Ch. 84. 277—317. 19/12. [25/10.] 1913. Physikal.-chem. Inst. der Univ. Leipzig.) JUNG.

**Giuseppe Malatesta** und **Ettore Di Nola**, *Über die Anwendung einer neuen Reaktion des Kupfers, Kobalts und Nickels*. Die Rk. UHLENHUTS auf Cu mit 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure (Chem.-Ztg. 34. 887; C. 1910. I. 914) läßt sich nach Untersuchungen der Vf. durch Zusatz von NH<sub>3</sub> verstärken und auch auf Co und Ni anwenden. Als Reagens verwenden sie folgende Lösung: 0,5 g 1,2-Diaminoanthrachinon-3-sulfosäure, konz. NH<sub>3</sub>, 100 ccm, Wasser 340 ccm, NaOH (40° Bé.) 40 ccm. Die Flüssigkeit gibt mit Co-Lsgg. eine blaue Färbung, resp. Niederschlag. Empfindlichkeit der Rk. 0,00002 g Co in 1 ccm, Ggw. von NH<sub>3</sub> verstärkt die Empfindlichkeit bis auf 0,000002 g Co in 1 ccm. Zur Unterscheidung, ob die Rk. durch Cu oder Co bewirkt ist, gibt man NH<sub>4</sub>Cl hinzu, Co-Färbung bleibt unverändert, Cu-Färbung schlägt in Rot um. — Ni-Lsgg. geben mit dem Reagens bis in Verdünnungen von 0,0002 g auf 1 ccm einen blauen Nd., die Empfindlichkeit der Rk. wird durch Zusatz von Spuren NH<sub>3</sub> bis auf 0,000005 g pro ccm gesteigert. Überschüssiges NH<sub>3</sub> läßt die Färbung in Rot umschlagen. Auf dem Verhalten der Farbkk. gegenüber NH<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub>Cl läßt sich der gleichzeitige Nachweis aller 3 Metalle basieren. Die Vf. zeigen an zahlreichen Beispielen die Brauchbarkeit



der Methode. (Boll. Chim. Farm. 52. 819—23. 30/11. [Juli]; 855—60. 15/12. [Mai] 1913. Mailand. Chem. Lab. d. Zollverwaltung.) GRIMME.

Philip A. Shaffer und W. Mc Kim Marriott, *Die Bestimmung von Oxybuttersäure*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 5. 211; C. 1908. II. 1896.) Die Bestimmungsmethode der  $\beta$ -Oxybuttersäure durch Oxydation derselben zu Aceton mittels Chromsäure ergibt durchschnittlich etwas über 90% des theoretischen Wertes. Man muß daher die Bestimmungsergebnisse durch Addition von 10% des gefundenen Wertes korrigieren. — Zur Isolierung und Reinigung der  $\beta$ -Oxybuttersäure aus den unreinen Ätherextrakten benutzten Vff. das *Calciumzinkoxybutyrat*. Es kristallisiert nach Zusammengießen zweier Lsgg. von äquivalenten Teilen Calcium-, resp. Zinkbutyrat (erhalten durch Neutralisation der Metallcarbonate mit  $\beta$ -Oxybuttersäure) aus der Mischung in langen Nadeln oder nadelähnlichen Platten, die bei 240° unter Zers. unscharf schm. L. 1:10 in W., unl. in A.  $\alpha_D^{20} = -16,26^\circ$ . — Die vergleichende Unters. der Oxydationsmethode des Vfs. und die Best. durch Polarisation des ätherischen Extrakts nach BLACK (Journ. of Biol. Chem. 5. 209; C. 1908. II. 1896) ergab im allgemeinen gut übereinstimmende Resultate, doch ist zu berücksichtigen, daß durch gelegentliches Auftreten von anderen linksdrehenden Körpern als 1-Oxybuttersäure bei der Polarisation Fehler entstehen können. Eine d-Oxybuttersäure wurde nicht beobachtet. (Journ. of Biol. Chem. 16. 265 bis 280. Nov. [4/9.] 1913. Washington Univ. St. Louis.) FRANCK.

W. M. Marriott, *Die Bestimmung von Aceton*. Vf. prüfte die *Acetonbestimmungsmethode* nach MESSINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 3336; C. 89. I. 64) im Zusammenhang mit der SHAFFERSchen Best. der  $\beta$ -Oxybuttersäure (vgl. vorstehendes Ref.) und fand, daß diese Methode auch bei kleinen Mengen durchaus exakte Zahlen ergibt. Bei der Destillation von verd. Aceton-Lsgg. ist schon nach 10 Min. alles Aceton ohne irgendeinen Verlust in der Vorlage, wenn man das Ende des Kühlerrohres unter das Niveau des Destillats eintauchen läßt. — Die Best. des Acetons nach SCOTT-WILSON (Journ. of Physiol. 42. 444; C. 1911. II. 903) durch Fällung als Ketomercuricyanid und Titration des Hg mit Rhodanatlsg. ergibt unter Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen, Abwesenheit von Aldehyden, Chloriden, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, gut übereinstimmende Werte. Bei sehr verd. Lsgg. empfiehlt es sich, vorher aus denselben alles Aceton in ein kleines Volumen W. zu destillieren. (Journ. of Biol. Chem. 16. 281—88. Nov. [4/9.] 1913. Washington Univ. St. Louis.) FRANCK.

W. M. Marriott, *Nephelometrische Bestimmung kleiner Acetonmengen*. Sehr kleine Mengen von Aceton, wie sie z. B. im Blut vorkommen, können auf folgende Weise mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Man bestimmt im RICHARDSschen Nephelometer (Ztschr. f. anorg. Ch. 8. 269) die Stärke des nebelartigen Nd., der entsteht, wenn man das Aceton aus der NH<sub>3</sub>-, Aldehyd- oder H<sub>2</sub>S-freien Lsg. in eine Silberquecksilbercyanidlösung überdestilliert. Man vergleicht mit dem Nd. eine Standardlsg. von bekanntem Gehalt. Die Rk. ist noch scharf bei einer Verdünnung von 0,01 mg Aceton in 50—100 ccm Lösungsmittel. (Journ. of Biol. Chem. 16. 289—91. November [4/9.] 1913. Washington Univ. St. Louis.) FRANCK.

W. M. Marriott, *Die Bestimmung von  $\beta$ -Oxybuttersäure in Blut und Geweben*. Die SHAFFERSche Methode der  $\beta$ -Oxybuttersäurebestimmung (vgl. vorstehende Referate) läßt sich auch zur Best. der S. in Blut und Geweben nach Ausfällung der Proteine, gepaarten Glucuronsäuren usw., anwenden. Man destilliert 100 ccm Blut, verd. mit 400 ccm W. in schwach essigsaurer Lsg., bis 300 ccm übergegangen

sind, gibt wenig  $H_2SO_4$  zum Destillat, destilliert wieder, versetzt das zweite Destillat mit  $H_2O_2$  und etwas Alkali, destilliert von neuem und benutzt nunmehr dieses Destillat zur Best. des Acetons, das also ursprünglich vorhandenes Aceton und das aus der Diacetsäure gebildete darstellt. Im Rückstand der ersten Destillation befindet sich noch die  $\beta$ -Oxybuttersäure, die nach der Oxydationsmethode bestimmt wird. — Vf. gibt weiter noch eine Modifikation für kleine Blut- oder Gewebismengen, einmal nach der SCOTT-WILSONSchen, sowie nach der nephelometrischen Methode (vgl. vorstehende Referate). (Journ. of Biol. Chem. 16. 293—96. Nov. [4/9.] 1913. Washington Univ. St. Louis.) FRANCK.

H. Dejust und A. Constant, *Nachweis und Bestimmung einiger Kohlenhydrate in der menschlichen Coprologie*. Nach einer kurzen Besprechung der bis jetzt für die Best. der reduzierenden Zucker in den Faeces vorgeschlagenen Methoden empfehlen Vf. für diesen Zweck folgende Arbeitsweise. Man gibt 25 g Substanz in einen langhalsigen 750ccm-Kolben aus böhmischem Glas, setzt 125 ccm 96%ig. A. hinzu und schüttelt kräftig, um eine gute Verteilung der M. herbeizuführen. Hierauf macht man die Fl. durch tropfenweisen Zusatz von 10%ig. Essigsäure Lackmus gegenüber sauer, setzt weitere 5 ccm dieser S. hinzu, erhitzt die Fl. 15 Minuten lang im Wasserbade zum Sieden (Rückfluß), gießt sie durch ein Saugfilter ab, zieht den im Kolben verbliebenen Rückstand noch zweimal mit je 125 ccm A. bei der gleichen sauren Rk. aus, bringt zum Schluß den Rückstand gleichfalls auf das Filter und wäscht mit ca. 20 ccm A. nach. Den alkoh. Auszug macht man, wenn nötig, mit HCl Helianthin gegenüber sauer, setzt 2 ccm 10%ig. HCl zu, engt die Fl. im Vakuum zur Sirupdicke ein, gießt den Sirup in einen 50ccm-Meßkolben, spült den Destillationskolben wiederholt mit einigen ccm h. W. nach und vereinigt das Waschwasser mit dem Sirup. Man läßt erkalten, setzt 12 ccm PATEIN-sches Reagens (Quecksilbernitratlösung) hinzu, neutralisiert mit Natronlauge, füllt mit W. auf und filtriert. Das Filtrat schüttelt man  $\frac{3}{4}$  Stde. kräftig mit 4—5 g Zinkstaub, filtriert von neuem und bestimmt in 20 ccm Filtrat das Reduktionsvermögen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 20. 707—10. Dez. 1913.) DÜSTERBEHN.

H. Pellet, *Neues Verfahren zur schnellen Bestimmung reduzierender Zucker in Rübenpreßsäften, Diffusionsäften und kalkhaltigen Säften*. Dieses neue Verf. (vgl. S. 295) hat insofern einen Nachteil, als bei der Fällung des Bleies des überschüssigen neutralen Bleiacetats mit Sodalsg. (vgl. Vf. S. 297) auch ein Teil des reduzierenden Zuckers mit niedergeschlagen wird, wie dies auch durch basisches Bleiacetat geschieht. Vf. schlägt deshalb vor, an Stelle der Soda  $SO_2$  zu verwenden, wie folgt: 100 ccm mit neutralem Bleiacetat geklärten Saftes werden mit 10 ccm einer Lsg. von  $SO_2$  (D. 1,040—1,045) versetzt und filtriert. 50 ccm des sauren Filtrates werden mit 5 ccm in der Kälte gesättigter Sodalsg. alkal. gemacht. Dann wird, wie angegeben, der reduzierende Zucker bestimmt. Das Bleisulfid reißt in saurer Lsg. keinen Zucker mit nieder. Bei kalkhaltigen Säften würde der  $CaO$ , der in Mengen von 2—10 g in 1 l vorhanden sein kann, in gleicher Weise wie Pb auf die Best. des reduzierenden Zuckers einwirken. Um ihn zu entfernen, verfährt Vf. wie folgt: 200 ccm des Saftes werden mit Essigsäure bis zur schwach-sauren Rk. gegen Lackmus versetzt, 20 ccm neutrales Bleiacetat (300 g in 1 l) zugefügt und filtriert. 200 ccm des Filtrates werden mit 20 ccm der  $SO_2$ -Lsg. gemischt u. filtriert. 50 oder 100 ccm des Filtrates werden dann mit 5 oder 10 ccm in der Kälte gesättigter Sodalsg. versetzt. Es kann sich darauf noch ein sehr geringer Nd. von Ca-Sulfid abscheiden, der aber zu gering ist, um reduzierenden Zucker mit niederzureißen. Von dem Nd. wird abfiltriert und die Zuckerbest. wie angegeben vorgekommen. Zur schnellen Best. kann man sich mit den zur polari-

metrischen Zuckerbest. benutzen, mit basischem Bleiacetat geklärten Säften begnügen, aus denen das Pb mittels  $\text{SO}_2$  entfernt wird.

Bei der Klärung von Säften der Blätter von Zuckerrüben und Zuckerrohr werden zum Klären zuweilen ganz erhebliche Mengen basischen Bleiacetats gebraucht, so daß in den geklärten Säften viel Pb enthalten ist, das die direkte Best. des reduzierenden Zuckers stört oder zur Abscheidung viel Sodalsg. erfordert u. zu Verlusten an reduzierendem Zucker führt. Deshalb werden die bisherigen Bestst. des reduzierenden Zuckers in solchen Säften der wünschenswerten Genauigkeit vielfach ermangeln, und es empfiehlt sich, auch hierbei das Verf. des Vfs. anzuwenden, das die erwähnten Unzuträglichkeiten nicht besitzt. An einem Beispiele wird die teilweise Fällung des reduzierenden Zuckers bei Verwendung von Sodalsg. zum Füllen des Pb und CaO gezeigt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 409—15. Dez. [1/12.\*] 1913.) RÜHLE.

L. G. Langguth Steuerwald, *Die Inversionskonstante der Clerget-Herzfeldmethode.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1914. 1—9. 21/1. — C. 1914. I. 497.) RÜHLE.

L. Michaelis, *Eine Mikroanalyse des Zuckers im Blut.* 1 (bis 2 ccm) Blut werden in einem Erlenmeyerkolben zu 100 ccm mit W. zu 12 ccm ergänzt, die Fl. wird zum Sieden erhitzt, dann allmählich 7,5 ccm fünffach verd. Lsg. Liqu. feri oxydati dialys., schließlich 0,5 ccm einer 0,5%igen Lsg.  $\text{MgSO}_4$  zugefügt, dann abfiltriert. Zu 12,5 ccm des wasserklaren Filtrats gibt man 0,7 ccm der BERTRANDSchen Seignettesalzlsg. u. 0,3—0,5 ccm der BERTRANDSchen  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. Man erhitzt das Gemisch und hält es 3—3½ Minuten im schwachen Sieden. Die noch warme Fl. wird in ein ca. 30 ccm fassendes Zentrifugiergefäß gegossen, der Rest zweimal mit je 1 ccm ausgekochtem dest. W. nachgewaschen und das Kochkölbchen sofort mit 1 ccm der BERTRANDSchen Eisenlösung versetzt. Man zentrifugiert bei 2000 Tourenzahl 2—5 Minuten, hebt die Fl. ab, bis ihre Höhe 2—3 cm beträgt, und zentrifugiert nochmals 2—5 Minuten. Man gießt die Fl. vorsichtig ab, versetzt den Nd. mit der im Kochkolben aufbewahrten Eisensulfatlsg. und wäscht zweimal mit je 1 ccm ausgekochtem dest. W. nach. Die Lsg. wird mit  $\frac{1}{100}$ -n. Permanganat titriert. Die den ccm Permanganatmengen entsprechenden Zuckermengen (für 0,39—1,31 mg) sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Biochem. Ztschr. 59. 166—72. 22/1. 1914. [20/12. 1913.] Berlin. Biolog. Labor. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Jaenicke, *Über Blutzuckerbestimmung.* Vf. empfiehlt folgende Methode zur Nachprüfung: 10 ccm defibriniertes Blut werden mit 70 ccm W. und einer bestimmten Menge Traubenzuckerlsg., deren Gehalt polarimetrisch bestimmt ist, versetzt, mit 100—150 ccm W. verd. und durch halbstünd. Erhitzen mit 5—8 Tropfen verd. Essigsäure + 20 ccm NaCl-Lsg. (10%ig) entweißt. Filtrat durch Kochen mit Tierkohle entfärben, auf 30 ccm eindampfen, mit Bleiessig fällen und Filtrat polarisieren. Differenz der gefundenen Zuckermenge und zugesetztem Traubenzucker = Blutzucker. (Pharmaz. Ztg. 59. 103. 4/2. Aachen.) GRIMME.

John A. L. Sutcliffe, *Bemerkungen über den Bromgehalt der unlöslichen bromierten Glyceride trocknender Öle.* Vf. hat die Ursachen für die großen Unterschiede in den von verschiedenen Analytikern bei Leinöl für diese Zahl erhaltenen Werten erforscht und gibt genaue Angaben über die Ausführung des Verf. 1 g Öl wird in 40 ccm Ä. gel., 5 ccm Eg. zugefügt und in fließendem W. von 11° gekühlt, dann wird Brom tropfenweise zugefügt, bis die Lsg. rot gefärbt erscheint. Nach dem Stehen über Nacht in fließendem W. wird durch zwei übereinander an-

gebrachte gewogene Filter filtriert, der Nd. viermal mit je 10 ccm Ä. gewaschen und Filter und Flasche mit dem darin verbliebenen Rückstande 2 Stdn. im Wassertrockenschranke getrocknet und gewogen. Der Gehalt an Br wurde gleichmäßig zu 38,4—38,9% bei 6 Verss. gefunden. (The Analyst 39. 28—30. Januar 1914. [3/12.\* 1913.] Birmingham. Analytical Dep.) RÜHLE.

**A. Juillet, Die Selleriesamen.** Die Selleriesamen sind bisweilen mit gefärbtem Sand, welchem man die Form der Samen gegeben hat, und mit solchen Samen, die bereits der Wasserdampfdest. unterworfen waren, verfälscht. Die erste Verfälschung ist leicht durch Abschlämmen des Sandes mit  $\text{CCl}_4$  nachzuweisen. Zum Nachweis der zweiten Verfälschung kann der Umstand dienen, daß die entölten Samen weder keimen, noch von Schimmelpilzen befallen werden. Mkr. unterscheiden sich die entölten Samen von den normalen durch die Struktur der Aleuronkörner des Eiweißes. (Ann. des Falsifications 6. 671—74. Dez. 1913.) DÜSTERB.

**H. Pfau, Über Nachweis von Eiweiß im Harn mittels Esbachschem Reagens in Gegenwart von Hexamethylentetramin.** Mit Bezugnahme auf die Arbeit von SCHMIZ (S. 81) teilt Vf. an der Hand von Untersuchungsergebnissen mit, daß unter normalen Verhältnissen der durch Einnehmen in den Harn gelangte Gehalt von Hexamethylentetramin ohne jeden Einfluß auf die Eiweißbest. nach ESBACH ist. Nur konz. Lsgg. der Base geben mit Pikrinsäure das von SCHMIZ erwähnte Doppelsalz. (Pharmaz. Ztg. 59. 103. 4/2. Basel. Physiol.-chem. Lab. des Vfs.) GRIMME.

**Karl Scheel, Über die Erweiterung der oberen Brauchbarkeitsgrenze des Abel-Penskyschen Apparates** (vgl. WIEBE, Petroleum 8. 1061; C. 13. II. 1189.). Verss. über das Verhalten des ABEL-PENSKYSchen App. bei Temp. über  $100^\circ$  haben gezeigt, daß die obere Brauchbarkeitsgrenze bis  $150^\circ$  hinausgerückt werden kann. Die individuelle Korrektur des einzelnen App., der in ein hartgelötetes Kupfer- oder Messingbad eingesetzt ist, ändert sich linear mit der Temp. Es genügt, die Korrektur durch Vergleichung des App. mit dem PENSKY-MARTENSschen Flamm- punktprüfer oder einem hieran angeschlossenen App. bei zwei Temp. experimentell zu best. und sie hieraus für eine andere Temp. linear zu interpolieren. (Petroleum 9. 545—46. 21/1. 1914. [Dezember 1913.] Physikal.-Techn. Reichsanst. Charlottenburg.) JUNG.

**R. W. Sindall und W. Bacon, Die Prüfung von Handelsgelatine im Hinblick auf ihre Eignung zur Papierfabrikation.** Für diese Zwecke ist erforderlich die Best. der Asche u. unter Umständen ihrer Zus., des Gehaltes an Chlor u. Chloriden, Feuchtigkeit, Fett und freier und gebundener  $\text{SO}_2$ . Zur Bestimmung von Chlor u. Chloriden werden 10 g Gelatine mit angesäuertem ( $\text{HNO}_3$ ) W. erhitzt, wenn nötig, filtriert und sd. mit  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. versetzt. Nach dem Stehen über Nacht kann die überstehende kl. Fl. fast völlig vom Nd. abgehebert werden; man löst dann den Nd. in verd.  $\text{NH}_3$ , kocht und fällt wieder durch Zusatz von  $\text{HNO}_3$ . Zur Best. der Feuchtigkeit wird die feinst zerteilte Gelatine (5 g) zunächst 18—24 Stdn. über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und dann im Trockenschranke getrocknet. Die Feuchtigkeit beträgt gewöhnlich 11—14%. Zur Best. des Fettes wird die getrocknete Gelatine im SOXHLETschen App. 8 Stdn. mit Ä. extrahiert, nachdem sie darin über Nacht mit Ä. bedeckt bei Zimmertemp. gestanden hatte. Zur Best. freier und gebundener  $\text{SO}_2$  werden 10 g Gelatine in einem Destillationskolben zunächst kurze Zeit eingeweicht, dann 10 g Phosphorsäure (D. 1,7) zugesetzt und im Wasserbade erhitzt. Ist völlige Hydrolyse eingetreten, so wird das Wasserbad entfernt u. das Erhitzen auf Drahtgaze fortgesetzt. Sind 250 ccm Destillat gewonnen worden, so ist die  $\text{SO}_2$  voll-

ständig darin enthalten. Eine Hälfte des Destillats wird mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH u. Phenolphthalein als Indicator titriert (flüchtige SS.), die andere mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. — Ferner bestimmen Vf. noch die gelierende Kraft der Gelatine und die Viscosität einer 25%ig. wss. Lsg. der Gelatine. Zur Ausführung der Chondrinogenreaktion werden 10 g Gelatine mit 200 ccm einer 5%ig. HNO<sub>3</sub> auf 60° erhitzt, bis die opalescente oder trübe Lsg. unter Abscheidung eines Nd. völlig klar wird. Der Nd. wird auf gewogenem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Bei handelsüblicher Gelatine wurden gefunden 0,09—0,54% des Nd. (The Analyst **39**. 20 bis 27. Januar 1914. [5/11.\* 1913.]) RÜHLE.

**G. Weyman**, *Über den Unterschied zwischen dem berechneten und bestimmten Heizwert von Kohlengas*. Es konnte festgestellt werden, daß bei der Analyse von Kohlengas erhebliche Irrtümer unterlaufen können, wenn nicht vorher flüchtige KW-stoffe entfernt werden. Es kann dies durch A. geschehen, und es muß dann unterschieden werden zwischen diesen KW-stoffen u. den Olefinen, die anschließend an die Entfernung ersterer durch A. von Brom absorbiert werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 11—12. 15/1. 1914 [10/12. 1913.\*]) RÜHLE.

### Technische Chemie.

**Bruno Wäser**, *Anorganische Großindustrie*. Bericht über die Fortschritte in den Jahren 1905—1912. (Chem.-Ztg. **37**. 1097—98. 13/9. 1102—4. 16/9. 1218—19. 7/10. 1286—88. 21/10. 1347—49. 4/11. 1370—72. 8/11. 1396—98. 13/11. 1414—15. 15/11. 1462—64. 29/11. 1520—22. 11/12. 1543—45. 16/12. 1567—68. 20/12. 1578 bis 1581. 23/12. 1589—91. 24/12. 1913.) FÖRSTER.

**F. R. O'Shaughnessy**, *Die Nutzbarmachung der Fäulnisvorgänge, mit besonderer Berücksichtigung der Behandlung und Beseitigung des Sielschlammes*. Vf. gibt eine Darst. der Entw. des gegenwärtig in Birmingham angewendeten Verf. zur Beseitigung des Sielschlammes nach Ausführung u. Wirtschaftlichkeit. Das Verf. besteht zunächst im Faulenlassen des Schlammes, wobei frischer Schlamm mit reifem, bereits in heftiger Fäulnis befindlichem Schlamm im Verhältnis von etwa 4:1 gemischt wird; nach einigen Wochen wird der Schlamm auf besonders hergerichteten Bodenflächen in dünner Schicht zum Trocknen ausgebreitet, wobei der größere Teil des Wassers in Drainröhren abfließt und dem Abwässerreinerer zugeführt wird; der geringere Teil des Wassers verdunstet. Nach einigen Wochen bis Monaten, je nach der Art des Schlammes u. des Wetters, wird der trockene Schlamm verladen u. an geeigneter Stelle als eine trockene, unschädliche M. aufgeschüttet. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 3—9. 15/1. 1914 [11/12. 1913.\*]) RÜHLE.

**P. Rohland**, *Das Kolloidtonreinigungsverfahren für die Abwässer der Stärke-, Dextrinfabriken usw.* Es wird unter Hinweis auf das neue preußische Wassergesetz (§ 24) auf die Notwendigkeit der Reinigung der fraglichen Abwässer verwiesen, und das sich hierzu gut eignende Kolloidtonreinigungsverfahren kurz hinsichtlich Ausführbarkeit, Wirkung u. Wirtschaftlichkeit besprochen. (Vgl. S. 193 u. 584.) (Ztschr. f. Spiritusindustrie **37**. 58. 29/1. Stuttgart.) RÜHLE.

**Samuel A. Tucker**, *Das Verfahren von Serpek zur Nutzbarmachung des Stickstoffs*. Nach kurzer zusammenfassender Besprechung der bisherigen Verf. geht Vf. näher auf das SERPEKSche Verf. ein. Es besteht darin, daß Bauxit u. Kohle in einer N-Atmosphäre auf eine Temp. von etwa 1800° in einem besonderen elek-

trischen Ofen erhitzt werden (vgl. SERPEK, DRP. 183702; C. 1907. II. 651). Das Verf. wird besprochen hinsichtlich Ausführungsart u. der dabei eintretenden Vorgänge und mit dem FRANKSchen Verf. verglichen (vgl. Vf., Journ. of Ind. and Engin. Chem. 5. 191; C. 1913. I. 1636). (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 1143—44. 31/12. [21/3.\*] 1913.) RÜHLE.

L. Petrik, *Die Bleifrage in der keramischen Industrie*. Verss., bleifreie Glasuren, namentlich Calcium-, Strontium- und Zinkglasuren in einer allen Anforderungen genügenden Form herzustellen, gelang nicht. Um die Bleigefahr auf wenig Fälle zu vermindern, schlägt der Vf. folgende Anordnungen vor: 1. Glasuren sind aus geteilten Fritten d. h. einer schwerlöslichen Bleifritte und einer bleifreien, die Alkalien und die Borsäure enthaltende Fritte darzustellen. — 2. Der Zusatz von Bleiweiß, freiem Bleioxyd oder Mennige zu den Glasuren ist strengstens verboten. — Zur *Best. der Löslichkeit von Blei* digeriert der Vf. 5 g der fein gemahlene Fritte 1 Std. lang mit 150—200 ccm  $\frac{1}{3}\%$ ig., dem Säuregehalt des Magensaftes entsprechenden HCl bei 37—40°; nach Beendigung der Digestion setzt er der Fl. Natriumacetat zu, filtriert, wäscht mit verd. h. Natriumacetatlg. u. bestimmt nach dem Fällen mit H<sub>2</sub>S das Blei als Bleisulfat. Dieses Verf. hat vor dem gebräuchlichen THORPESchen den Vorteil, daß es den Verhältnissen entspricht, welchen die in den menschlichen Magen gelangte Glasur ausgesetzt ist und eher zeigt, wie viel Blei die Magensäure aus der in den Magen gelangten Glasur lösen kann. (Sprechsaal 47. 1—3. 1/1. Budapest.) BLOCH.

Ludwig Springer, *Der Flußspat bei der Glasschmelze mit rechnerischen Grundlagen für seine Anwendung*. Besprechung der Wrkg. des Flußspates auf Eigenschaften des Glases u. auf die Ökonomie seiner Herst. (Sprechsaal 47. 4—5. 1/1. 20—21. 8/1. Zwiesel im bayr. Wald.) BLOCH.

F. Thieß, *Goldgewinnung in Buchará*. Kurzer Bericht darüber. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 61. 733—34. 20/12. 1913.) BLOCH.

F. Swoboda, *Die Laboratoriumskontrolle*. Kurze zusammenfassende Besprechung der im *Zuckerfabriklaboratorium* zur Kontrolle des Betriebes auszuführenden chemischen Unterss. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 42. 959—62. Szerencs.) RÜHLE.

Carles, *Die zum Klären der Weine dienenden Tannine*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß sich im Handel Tannine, speziell zum Klären von Rotwein bestimmt, befinden, welche aus fein gesiebttem Galläpfelpulver bestehen. (Ann. Chim. analyt. appl. 18. 440—41. 15/11. 1913.) DÜSTERBEHN.

J. M. Eder und E. Valenta, *Photographische Präparate*. Bericht über Fortschritte u. Neuerungen in der Herst. u. Verwendung. (Chem. Ind. 37. 7—12. 1/1. 36—40. 15/1.) BLOCH.

Leopold Singer, *Die Fabrikation der Naturgaskondensate*. Ausführliche Beschreibung der Entw. der „Kondensat“industrie, insbesondere des fl. *Naturgasolins*, *Gasols* etc. u. ihres Ausgangsmaterials, des Naturgases selbst, in Hinsicht auf seine Eignung zur Kondensaterzeugung. (Petroleum 9. 453—69. 7/1. Wien.) BLOCH.

E. Donath, *Zur Theorie des Verkockungsvorganges*. In einem Versuchskoksofen der Rossitzer Bergbaugesellschaft wurde die Beobachtung gemacht, daß aus

Öffnungen der Sohle der Kammer wurmförmige MM. ausflossen, welche rasch erhärteten u. eine ziemlich glänzende schwarze M. darstellten. Dieses bei der Verkokung (beim Erhitzen unter Luftabschluß) ausgesaigerte Prod. muß seiner chemischen Natur nach den sich hierbei ähnlich verhaltenden Substanzen, wahrscheinlich KW-stoffen und Harzen, nahestehe. In der Steinkohle müssen außerdem die kohligen Abbauprodd. der Cellulose, sowie die entsprechenden Prodd. von Proteinstoffen als vorhanden angenommen werden. — Bei backenden Kohlen könnte der Prozeß der Verkokung folgendermaßen verlaufen. Zunächst kommt bei verhältnismäßig niedriger Temp. ein Gemisch von Körpern zum völligen Schmelzen, welche aus den Abbaustoffen der harzigen u. fettigen Bestandteile des Urmateriales, sowie aus gewissen, durch spätere Polymerisation pechartig gewordenen Prodd. der Druckdest. bestehen. Diese bei Beginn der Erhitzung bald schmelzenden Körper zers. sich ohne Zurücklassen eines kohligen Rückstandes. Die Zersetzungsprodd. wirken auf die Abbaustoffe der Cellulose als Hauptbestandteile der Kohle, sowie der der Proteinstoffe chemisch ein, sie gewissermaßen zu einer kohlenartigen Verb. oder zu einem mehr homogenen Gemisch von Verbb. verkittend. Bei höherer Temp. kommen auch die Abbauprodd. der Proteinstoffe zum völligen Erweichen, wobei die Schmelzen abermals verkittend einwirken, und geben bei der späteren völligen Entgasung die feuerbeständigen, schwefel- und stickstoffhaltigen Verbb., die in jedem Koks anzutreffen sind, und deren nähere Zus. derzeit völlig unbekannt ist. (Stahl u. Eisen 34. 60—61. 8/1. Brünn.)

BLOCH.

Oscar W. Palmenberg, *Das Verhältnis der Zusammensetzung der Kohlenasche zu ihrer Schmelztemperatur.* Vf. betont, daß es wichtig ist, zu wissen, ob die Asche einer Kohle schmilzt und bei welcher Temp. dies geschieht. Er zeigt an Hand einiger Analysen von Kohlenaschen, daß deren Zus. in keinem Zusammenhange zu ihrer Schmelzbarkeit steht und folgert, daß künftig die Best. der Schmelztemp. der Asche einer Kohle die Best. des S-Gehaltes der Kohle ablösen wird, wenn es sich um Kohle zum Heizen von Dampfkesseln handelt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 1144—45. 31/12. [21/11.\*] 1913.)

RÜHLE.

## Patente.

Kl. 6a. Nr. 270320 vom 15/2. 1913. [13/2. 1914].

Arthur Mohr, Erfurt, *Verfahren und Vorrichtung zur möglichst vollständigen Ausnutzung der aus den Essigbildnern abziehenden Alkohol- und Säuredämpfe bei der Schnelllessigfabrikation.* Es wird durch die aus dem Maischbottich abfließende Aufguß. in einer abfallenden geschlossenen Rohrleitung eine teilweise Luftleere erzeugt, welche die aus den Essigbildnern aufsteigenden warmen Alkohol- und Säuredämpfe, sowie die Luft ansaugt, wobei gleichzeitig die Dämpfe durch die kalte Aufguß. niedergeschlagen und mit letzterer vermischt werden.

Kl. 8c. Nr. 269932 vom 7/4. 1912. [9/2. 1914].

Wladislaus Poplawski, Lodz, *Laboratoriumsvorrichtung zum Dämpfen von Druckproben.* Der Behälter der Vorrichtung ist als ein enges, stehendes Rohr ausgebildet, dem von unten zentrisch Dampf zugeführt wird, und das oben mit der Atmosphäre unmittelbar u. ständig in Verb. steht. Die Vorrichtung dient zu rasch aufeinanderfolgenden, kurzdauernden Dämpfungen.

**Kl. 12h. Nr. 270191** vom 6/10. 1912. [10/2. 1914].

**Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, Hartbleianode für elektrolytische Zwecke.** Die Anode ist aus einer Anzahl von Stäben kreisförmigen, ovalen oder eines sonstigen kantenlosen Querschnittes zusammengesetzt, welche an einer gemeinsamen Stromzuleitungs- und Halteschiene derart einseitig befestigt sind, daß sie sich in ihrer Achsenrichtung frei ausdehnen können.

**Kl. 12i. Nr. 270324** vom 28/9. 1912. [14/2. 1914].

**Paul de Brünn, Düsseldorf, Verfahren zur Herstellung von gut basenaustauschendem Aluminatsilicat für die Zwecke der Wasserreinigung.** Mit der Lsg. von Natriumaluminat vermischt man eine Lsg. von Natriumsilicat u. erhitzt dieses Gemisch in Ggw. anderer l. Natriumsalze, wie z. B. Natriumphosphat, -sulfat oder -chlorid, zum Kochen. Es scheidet sich ein voluminöser Nd. aus; dieser wird ausgewaschen und getrocknet und gegebenenfalls gegläht. Es besitzt die Fähigkeit, auf W. enthärtend zu wirken.

**Kl. 12k. Nr. 270379** vom 30/1. 1912. [13/2. 1914].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Überführung von Ammoniumbisulfid in Ammoniumsulfat durch Erhitzen,** dadurch gekennzeichnet, daß man die Lsgg. des Ammoniumbisulfids stetig durch einen das örtliche Erhitzen auf die Reaktionstemp. gestattenden App., z. B. ein druckfestes, auf etwa 150° erhitztes Rohrsystem, leitet.

**Kl. 12i. Nr. 270193** vom 20/6. 1913. [10/2. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 265044; C. 1913. II. 1437.)

**Siegfried Haun, Hersfeld, Vorrichtung zur Gewinnung von fast chlorfreiem Kieserit** aus den Rückständen der Kaliumrohsalze u. anderen Mineralien, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Abfallrohr eine Schnecke vorgesehen ist, welche den Kieserit oder andere Mineralien zwangsläufig aus dem Abfallrohr über den Rand der Schale herausdrückt, ohne den Verschluß durch die Verschlußmasse aufzuheben.

**Kl. 12i. Nr. 270380** vom 2/12. 1910. [12/2. 1914].

**Karl Kölichen, Sondershausen, und Robert Meyer, Oldisleben, Weimar, Vorrichtung zum kontinuierlichen Lösen von Salzen, insbesondere von Kaliumsalzen im Gegenstrom,** gekennzeichnet durch eine Reihe senkrecht übereinander angeordneter, kegelförmig gestalteter, miteinander durch kleine Öffnungen kommunizierender Lösekammern, deren kegelförmige Flächen gleichzeitig als Heizflächen dienen.

**Kl. 12o. Nr. 269938** vom 13/4. 1913. [2/2. 1914].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Carbaminsäureestern.** Die Urethane der Oxyäthylaryl-äther von der allgemeinen Formel  $RO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NX$ , (worin X = Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aralkyl, bezw. auch Substitutionsprodd. dieser Radikale, R = einfache oder substituierte Arylradikale sein können) besitzen antipyretische und analgetische Wrkg. Sie entstehen aus den Glykoläthern der Formel  $OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OR$  (worin R einfache oder substituierte Arylradikale bezeichnet) durch Überführung in die Urethane. Man läßt z. B. auf diese Glykoläther entweder Phosgen und Ammoniak, bezw. ein einfaches oder substituiertes Amin einwirken oder setzt die Glykoläther mit Harnstoffhaloiden der allgemeinen Formel  $Hal \cdot CO \cdot NX$ , (worin X = H oder beliebige, gleiche oder verschiedene Radikale sein können) um, oder man läßt Harnstoff oder dessen Salze oder Cyansäure oder Cyanhaloid auf die Glykoläther einwirken, oder aber man bringt die Ameisensäureester oder Cyan-



kohlensäureester der Glykoläther oder deren Carbonate zur Rk. mit  $\text{NH}_3$  oder primären oder sekundären Aminen. — *Phenolglykoläther*, Kp.,  $119^\circ$ , gibt mit Dimethylanilin in Bzl.-Lsg. und Phosgen einen Chlorkohlensäureester, der mit Ammoniak das *Phenoxyäthylurethan*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$ , farblose Krystalle (aus A.), F.  $114^\circ$ , und mit Äthanolamin das entsprechende Urethan, farblose Krystalle (aus W.), F.  $85^\circ$ , liefert. Man erhält ferner aus *p-Kresolglykoläther* ein Urethan vom F.  $147^\circ$ , aus *o-Kresolglykoläther* ein Urethan vom F.  $119^\circ$ , aus *m-Kresolglykoläther* ein Urethan vom F.  $114^\circ$ , aus *o-Chlorphenolglykoläther* ein Urethan vom F.  $116^\circ$ , aus *2-Chlor-4-kresoläther* ein Urethan vom F.  $133^\circ$ , aus *4-Chlor-3-kresoläther* ein Urethan vom F.  $132^\circ$ , aus *Guajacoläther* ein Urethan vom F.  $131^\circ$ . — Der Chlorkohlensäureester aus *4-Chlor-3-kresolglykoläther* liefert mit Äthanolamin ein Urethan vom F.  $93^\circ$ .

**Kl. 12o. Nr. 270254** vom 25/9. 1912. [7/2. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 251104; früheres Zus.-Pat. 253226; C. 1912. II. 1995.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung unsymmetrischer Arsenverbindungen*. Unterwirft man ein Gemisch aus einer *Arsinsäure* oder dem entsprechenden *Arsenoxyd* u. einer anorganischen Arsenverb. der Reduktion, so gelangt man zu Verb., die in Farbe, Löslichkeit, chemischem und biologischem Verhalten den asymm. *Arsenoverbb.* an die Seite zu stellen sind. Von anorganischen Arsenverb. können z. B. benutzt werden: *Arsenige S.*, *Arsensäure*, deren l. Salze, sowie Ester, *Arsentrichlorid* usw. Und zwar kann man auf 1 Mol. *Arsinsäure*, bzw. *Arsenoxyd* bis zu mehreren Mol. anorganische Arsenverb. verwenden. Je mehr von letzterer bei der Reduktion zugegen ist, um so höher ist der Arsengehalt der entstehenden Prodd., um so dunkler ihre Farbe. Die Rk. gelingt sowohl in der Kälte, als in der Wärme u. mit verschiedenen Reduktionsmitteln. Die *Polyarsenoverbb.* besitzen sowohl als solche therapeutische Wrkg. bei trypanosomeninfizierten Tieren, als auch bilden sie das Ausgangsmaterial für die Bereitung weiterer, therapeutisch wirksamer Substanzen. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Reduktion der Gemische von *Phenylarsinsäure* und Natriumarsenit, sowie von *3,4-Aminooxyphenylarsinsäure* und Natriumarsenit durch Natriumhydrosulfit und des Gemisches von *p-Aminophenylarsenoxyd* und *Arsentrichlorid* durch Zinnchlorür.

**Kl. 12o. Nr. 270255** vom 5/10. 1912. [13/2. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 251104; frühere Zus.-Patt. 253226 u. 270254; s. vorst. Ref.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arsen-Antimonverbindungen*. Wenn man an Stelle einer der *Arsinsäuren*, bzw. *Arsenoxyde* eine *Antimonverb.* verwendet, werden den *Arsenoverbb.* entsprechende *Arsenantimonverbb.* gewonnen. Die neuen Verb. finden Verwendung als Heilmittel bei durch Parasiten hervorgerufenen Infektionskrankheiten. — Das durch Reduktion von *3-Amino-4-oxyphenylarsinsäure* u. *Brechweinstein* mit Natriumhydrosulfit gewonnene Prod. ist ein rotbraunes Pulver, l. in verd. Salzsäure und in wss. Natronlauge. Ferner ist die Reduktion des Gemisches von *Aminooxyphenylarsenoxyd* und *Phenylstibinsäure*, von *4-Oxyphenylarsinsäure* und *4-Oxyphenylstibinsäure*, sowie von *Phenylglycin-p-arsinsäure* und *p-Acetaminophenylstibinsäure* beschrieben.

**Kl. 12o. Nr. 270256** vom 5/10. 1912. [12/2. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 268220; frühere Zus.-Patt. 268221 u. 270253; vgl. C. 1914. I. 204.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Arsenometallpräparaten*, darin bestehend, daß man an Stelle von

Diaminodioxyarsenobenzol die durch Reduktion des Gemisches aus einer Arsinsäure und einer anorganischen Arsenverb. erhältlichen zwei oder mehr Arsenatome enthaltenden *Polyarsenoverbb.* in Lsg. mit Metallsalzen zusammenbringt. Es bilden sich mehr oder weniger feste Verbb., die entweder direkt abgeschieden werden, oder durch Fällen mit Ä. usw. oder Einengen im Vakuum zu erhalten sind. Die Verbb. dienen therapeutischen Zwecken bei Infektionskrankheiten. *Aminoazympolyarsenobenzol* (aus *3,4-Aminoazyphenylarsinsäure* und Natriumarsenit durch Hydro-sulfat) gibt Verbb. mit Kupferchlorür, mit Quecksilberchlorid und mit Silbernitrat.

**Kl. 12p. Nr. 270180** vom 26/9. 1911. [7/2. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Salzen des Hexamethylentetramins mit Camphersäure*, darin bestehend, daß man 2 oder 1 Mol. *Hexamethylentetramin* und 1 Mol. *Camphersäure* in indifferenten Lösungsmitteln löst und auskrystallisieren läßt. Das neutrale und das saure camphersaure Hexamethylentetramin sind ll. in W., A., Methylalkohol, l. in Essigester, Chlf., wl. in Bzl. Die Salze sollen in der Therapie verwendet werden.

**Kl. 12q. Nr. 270326** vom 26/2. 1913. [13/2. 1914].

Johann A. Wülfing, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von acetylsalicylsaurem Natrium*, darin bestehend, daß man auf trockene, feingepulverte Acetylsalicylsäure die äquivalente Menge wasserfreies Natriumcarbonat in Ggw. von Essigester einwirken läßt. Das Na-Salz der *Acetylsalicylsäure* ist ein weißes, krystallinisches Pulver, ll. in W., die wss. Lsg. gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine fleischfarbige Fällung, und keine Violettfärbung.

**Kl. 12q. Nr. 270260** vom 3/6. 1913. [12/2. 1914].

Karl Heinrich Schmitz, Breslau, *Verfahren zur Darstellung von Trimethylamin*, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus trockenem Ammoniumsulf und trockenem *Trioxymethylen* oder *Paraformaldehyd* kurze Zeit im offenen, zweckmäßig mit Rückflußkühler versehenen, Gefäße ohne Anwendung von Druck auf höhere Temp. erhitzt.

**Kl. 22a. Nr. 270335** vom 17/10. 1912. [12/2. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 245280; C. 1912. I. 1347.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung für das Einbadchromverfahren besonders geeigneter grüner Wollfarbstoffe*. Zwecks Gewinnung grüner Wollfarbstoffe wird an Stelle des diazotierten p-Chloro-aminophenols diazotierte *Pikraminsäure* (2-Amino-4,6-dinitrophenol) mit *1,8-Dioxy-naphthalinmonoalkyläther-4-* oder *-5-sulfosäure* gekuppelt.

**Kl. 22a. Nr. 270401** vom 13/11. 1912. [12/2. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263382; C. 1913. II. 1185.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen*, darin bestehend, daß man die Halogenarylidochinone anstatt mit Metallsulfiden hier mit Salzen der Thiokohlensäure, wie z. B. Xanthogenate, Trithiocarbonate usw., behandelt. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Überführung des Kondensationsprod. aus *Chloranil* und Anilin in einen braunen Küpenfarbstoff durch Erhitzen mit Kaliumxanthogenat, Natriumacetat und A.

**Kl. 22e. Nr. 270334** vom 6/4. 1913. [13/2. 1914].

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Herstellung von Umwandlungsprodukten des 2-Thionaphthen-2-indolindigos oder seiner*

*Derivate.* Es wurde gefunden, daß man zu neuen roten bis violetten Kondensationsprodd. gelangt, wenn man den *2-Thionaphthen-2-indolindigo*, bezw. seine Derivate mit Benzoylchlorid oder ähnlich wirkenden Substanzen mit oder ohne gleichzeitige Mitverwendung von Lösungs- oder Kondensationsmitteln behandelt. Die hierbei erhältlichen Prodd. besitzen die Eigenschaften von Küpenfarbstoffen. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Einw. von Benzoylchlorid auf *2-Thionaphthen-2-indolindigo* und auf *Dibrom-2-thionaphthen-2-indolindigo* (*Cibaviolett 3 B*).

**Kl. 22r. Nr. 270199** vom 8/2. 1913. [10/2. 1914].

**Karl Bosch**, Stuttgart, *Verfahren zur Herstellung von Ruß aus Kohlenwasserstoffen oder Gemischen solcher durch Spaltung.* Ein Strom eines KW-stoffgases, z. B. von *Acetylen*, wird derart in Schleuderbewegung versetzt, daß sich das Gas infolge der Zentrifugalkraft so stark verdichtet, daß die Spaltung in Kohlenstoff u. Wasserstoff stattfindet, wobei diese Spaltung, durch die Kompressionswärme oder gegebenenfalls durch Anordnung einer Zündung an der Spaltstelle eingeleitet, zu einer ununterbrochenen werden kann.

**Kl. 23a. Nr. 270007** vom 22/3. 1912. [9/2. 1914].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 25/9. 1911 ist anerkannt.)

**Sebastien Pierre**, Grasse, Frankreich, *Verfahren zum ununterbrochenen Extrahieren von Riechstoffen aus Blumen und Drogenpulvern*, wobei das Extraktionsgut durch geneigte, stufenförmig hintereinander angeordnete Behälter dem Lösungsmittel entgegengeführt wird. Das Extraktionsgut wird durch die einzelnen, von dem in entgegengesetzter Richtung strömenden Lösungsmittel angefüllten Behälter mittels Becherwerken befördert, worauf das mit dem Lösungsmittel getränkte Gut aus dem letzten Behälter auf ein endloses Transportband und von diesem zwischen zwei Druckwalzenpaare geleitet wird, wo das Lösungsmittel abgepreßt wird, das nach Abscheidung des beigemischten Wassers wieder in den Kreislauf zurückgeführt wird, um schließlich nach völliger Sättigung mit dem zu extrahierenden Riechstoff von diesem durch Dest. getrennt zu werden.

**Kl. 26a. Nr. 270338** vom 18/2. 1913. [12/2. 1914].

**Friedrich Berghauer**, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Gas aus Abwässerschlämme.* Die feuchte Masse wird in einem und demselben Ofen durch heiße Luft getrocknet und sodann in Retorten ent- oder vergast.

**Kl. 26a. Nr. 270204** vom 19/12. 1911. [13/2. 1914].

**Ludwig Bergfeld**, Karlsruhe, *Verfahren zur Gasreinigung*, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigung des Gases von den sauren u. alkal. Bestandteilen in zwei Operationen unter Verwendung von Lsgg. solcher Salze, die sich nahe an 100° wieder unter Abgabe der aufgenommenen Prodd. in die Ausgangskomponenten zerlegen, ausgeführt wird. Zur Entfernung des Ammoniaks des Rohgases werden schwach oder nur partiell gesättigte Verbb. von SS., wie primäres Kaliumphosphat, Bifluorid, Polyborat oder Citrat, saures Acetat oder Ester mit schwach gebundener S. oder dgl. benutzt. Zum Entfernen der sauren Bestandteile des Rohgases einschließlich Schwefelwasserstoff werden schwach oder nur partiell gesättigte Verbb. von Alkalien, wie Metaborate oder dgl., verwendet.

**Kl. 30i. Nr. 270076** vom 12/12. 1912. [5/2. 1914].

**Paul Brat**, Berlin-Friedenau, *Verfahren zur Abtötung von Pestbacillen*, darin bestehend, daß die Krankheitserreger der Einw. von Dämpfen des *Acroleins* oder acroleinähnlicher Stoffe, insbesondere der beim Erhitzen von Rüböl und anderen

glycerinhaltigen Stoffen bei Temp. von mehr als 350° übergehenden Destillate ausgesetzt werden.

**Kl. 39b. Nr. 270272** vom 3/5. 1912. [11/2. 1914].

**Naamlooze Vennootschap Hollandsche Proteine Maatschappij**, Amsterdam. *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse für geformte Gebilde*, dadurch gekennzeichnet, daß man Eiweißstoffe mit Oxycellulose vermengt, diese Stoffe durch Zusatz von Ammoniak in die plastische Form überführt, die daraus, gegebenenfalls nach Verd. mit W. und Fällung mit S., geformten Gebilde bei höherer Temp. trocknet u. diese Gebilde vor dem Trocknen gegebenenfalls härtet.

**Kl. 42i. Nr. 270352** vom 12/2. 1913. [12/2. 1914].

**Thomas Roberts, Bolton**, England, *Apparat zum Vergleichen der Farbe einer pulverförmigen Substanz mit Normalfarben, die neben der Probesubstanz angeordnet sind*. Über den Normalfarben sind Blenden vorgesehen, um nur je eine Normalfarbe sichtbar werden zu lassen, alle anderen dagegen zu verdecken, zu dem Zweck, einen genaueren, von anderen Farben unbeeinträchtigten Vergleich der Probe mit einer Normalfarbe zu gestatten.

**Kl. 53g. Nr. 270363** vom 10/9. 1912. [14/2. 1914].

**Alexander Classen**, Aachen. *Verfahren zur Überführung von Holz und anderem cellulosehaltigen Material in eine als Futtermittel oder zu sonstigen Zwecken geeignete Masse* durch Behandlung des Holzes mit schwefliger S., dadurch gekennzeichnet, daß man die M. in geschlossenen Gefäßen in Ggw. von wasserunlöslichen Katalysatoren (fein verteiltes Platin oder andere ähnlich wirkende Metalle, fein verteiltes Eisenoxyd usw.) auf etwa 110 bis 135° erhitzt.

**Kl. 85a. Nr. 270239** vom 22/3. 1912. [11/2. 1914].

**Engène Rouquette**, Marseille, *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Trinkwasser mittels oxydierender Stoffe*. Das Verf. ist gekennzeichnet durch die Einw. eines Gemenges von Natriumpersulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , und Natriumhypochlorit,  $\text{NaOCl}$ , auf das W. in Lsg., wobei das Verhältnis von Natriumpersulfat und Natriumhypochlorit 1:10 beträgt. Die bakteriologisch wirksame Einwirkung wird durch Mischung eines Teiles des angegebenen Gemenges mit etwa einer Million Teile des zu behandelnden Wassers erreicht.

## Bibliographie.

**Martin, G.**, Triumphs and Wonders of modern Chemistry. New and cheaper edition. London 1913. 8. with 64 plates. cloth. Mark 25.

**Molinari, E., et Quartieri, F.**, Notices sur les Explosifs en Italie. Edition Française. Milan 1913. gr. in-8. av. 18 facsimilés, 17 planches et 36 figures. Mark 16.

**Nairz, O.**, Einführung in die Elektrotechnik. Unter Zugrundelegung der Vorlesungen SLABYS bearbeitet. Leipzig 1913. Lex. 8. VIII und 415 SS. mit 351 Figuren. Mark 10.

**Ostwald, Wilhelm**, Festschrift, aus Anlaß seines 60. Geburtstages herausgegeben vom Monistenbund in Österreich. Wien 1913. 8. mit 1 Bild. Mark 1.