Chemisches Zentralblatt.

1914 Band I. Nr. 12. 25. März.

Apparate.

Fritz Friedrichs, *Ein neues Wägegläschen.* Das *Wägegläschen* (Fig. 21) vereinigt die Aufgabe eines Wägegläschens mit der des Trichters und ist mit einer langen Spitze versehen, in welche ein am Stopfen befestigter Platin- oder Nickeldraht lose hineinreicht und einen dichten Verschluß herstellt. Nachdem das Wägegläschen durch den Tubus mit Substanz beschickt und gewogen ist, führt man die Spitze des Gläschens in die Öffnung des App., zieht den Stopfen mit dem Draht etwas heraus und läßt die gewünschte Menge des Pulvers in den App. hineinrieseln. Durch vollständiges Zurückschieben des Drahtes wird dann die Spitze wieder verschlossen, und die zweite Wägung kann vorgenommen werden. Diese Wägegläschen werden von der Firma GREINER & FRIEDRICH, G. m. b. H., in Stützerbach hergestellt. (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 177—78. 16/1.) JUNG.

Fig. 21.

I. Traube, *Schläuche aus gehärteten Leimmassen.* Schläuche aus gehärtetem Leim sind für Gase undurchlässiger als Kautschukschläuche und eignen sich für Gas- und Druckschläuche, sowie für Petroleum, Benzin usw. Sie werden auch nach Jahren nicht brüchig. Die „Sonjatinschläuche" werden von den Fabrikanten NESTLER und GÄRTNER in Wiesa bei Annaberg i. Sa. hergestellt. (Chem.-Ztg. **38**. 197. 10/2. Charlottenburg.) JUNG.

Otto Goeke, *Sparkochapparat mit selbsttätiger Gasregulierung.* Der *Sparkochapparat* besteht aus einem Gasbrenner mit Kochring. Der Kochring ist mit einem Schieber, der den Gasstrom und die Luftzufuhr reguliert, verbunden. Der Schieber wird durch eine Feder in die Verschlußstellung gedrückt. Stellt man ein Kochgerät auf den Ring, so gibt der Schieber die Gaszufuhr frei, das Gas entzündet sich an einem Zündflämmchen. Eine Ringschraube gestattet das Einstellen der Feder, so daß man den Inhalt des Gefäßes bis zu einer gewünschten Grenze eindampfen lassen kann. Der Brenner ist zu beziehen durch die Firma CORNELIUS HEINZ, Aachen, Vincentstr. 15. (Chem.-Ztg. **38**. 214. 12/2. Esch a. Alzette.) JUNG.

Wasserstrahlluftpumpe *mit selbstschließendem Hahn und Rückschlagventil.* Die Vorrichtung besteht aus einer *Wasserstrahlluftpumpe*, in deren Zuleitung hinter dem Haupthahn ein Wasserhahn mit Hebelverschluß eingeschaltet ist, der bei heruntergedrücktem Hebel W. durchläßt. Der Hebel wird durch ein mit Hg gefülltes Gefäß heruntergedrückt, ein in dieses Gefäß eintauchendes Barometerrohr steht mit dem zu evakuierenden Raum in Verb. Infolge der durch die Arbeit der Pumpe hervorgerufenen Luftverd. steigt das Hg in dem Barometerrohr empor u. entlastet so den Hahnhebel. Ist der gewünschte Unterdruck, den man durch Verkürzen

oder Verlängern des Barometerrohres einstellen kann, erreicht, so schließt sich der Hahn von selbst, und gleichzeitig wird die Pumpe von dem evakuierten Raum durch ein zwischengeschaltetes Rückschlagventil abgeschlossen. Steigt der Druck im evakuierten Raum wieder, so fließt Hg aus dem Barometerrohr zurück, belastet den Hebel u. öffnet dadurch den Hahn. Der App. wird von der Firma C. GERHARDT, Bonn, geliefert. (Chem.-Ztg. **38**. 84. 17/1.) JUNG.

A. C. Vournasos, *Über einen doppelwandigen Tiegel für Glühprozesse.* Der *doppelwandige Tiegel* kann in allen Fällen vorteilhaft benutzt werden, in denen eine Substanz indirekt erhitzt werden soll. Er besteht aus einem inneren Tiegel aus Porzellan oder anderem Material, dessen Rand abgeschrägt und umgebogen übergreifend ist und eine Art ringförmigen Deckel bildet. Durch diesen Rand ist es möglich, den Tiegel in irgendeinen anderen hineinzusetzen. Der doppelwandige Tiegel kann mit einem gewöhnlichen flachen Deckel oder einem speziellen Deckel bedeckt werden. Dieser letztere Deckel legt sich mit seinen Rändern genau auf die Ränder der inneren Tiegels. Ein kleiner T-förmiger Aufsatz, der zugleich als Griff dient, ist innen hohl und kann als Rauchabzug dienen. Ist die Öffnung unnötig, so kann sie mit einem Asbestpfropfen verschlossen werden. Der Tiegel ist durch die Firma WARMBRUNN, QUILITZ & Co., Berlin NW. 40, zu beziehen. (Ztschr. f. analyt. Ch. **53**. 175—77. 16/1.) JUNG.

Carl Barus, *Elektrizitätsmessung mit dem Verschiebungsinterferometer.* Beschreibung einiger Modifikationen des THOMSONschen App. zur Messung elektrischer Spannungen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **37**. 65—86. Januar. Brown University, Providence, R. I.) JUNG.

B. Szilard, *Über ein direkt ablesbares und direkt anzeigendes Elektrometer zur Messung sehr schwacher Ströme.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 779; C. **1913**. I. 1485, sowie S. 1.) Das Gewicht der einzelnen Teile des App. ist noch weiter herabgesetzt; die Genauigkeit beträgt nunmehr 1%. (Physikal. Ztschr. **15**. 209—11. 15/2. [10/1.] Paris. Laboratoire de recherches radioactives.) BYK.

Freeman Ward, *Schüttelmaschine für mechanische Bodenanalysen.* Der App., der als Ersatz der komplizierten Schlämmapparate dienen soll, ist mit den einfachsten Hilfsmitteln leicht herstellbar u. gewährleistet eine Separation des Bodens in seine einzelnen Schlämmfraktionen in 3 Stdn. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 147 bis 148. Febr. 1914. [23/10. 1913.] New Haven, Conn. SHEFFIELD Scientific School der YALE Univ.) GRIMME.

Wirt Tassin, *Metallographie als Hilfsmittel bei der Prüfung.* Vf. beschreibt an der Hand von zahlreichen Abbildungen einen *Apparat*, bestehend aus Mikroskop, Leuchtquelle und photographischer Camera, sowie deren Anwendung, und zeigt, daß gerade die Metallographie dem Begutachter von Metallwaren ausgezeichnete Dienste leisten kann. Betreffs Einzelheiten siehe Original. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 95—101. Febr. 1914. [11/12. 1913.] Washington D. C. 1423 S. St.) GRIMME.

Shiro Tashiro, *Kohlensäureapparat. III. Ein weiterer Apparat zur Bestimmung sehr geringer Mengen Kohlendioxyds.* Der App. unterscheidet sich von den beiden früher (Amer. Journ. Physiol. **32**. 137; C. **1913**. II. 978) angegebenen durch eine Vorrichtung, welche es ermöglicht, die Luft aus der Atmungskammer in ein Gefäß hinüberzuleiten und dann zu analysieren. Bezüglich der Einzelheiten des

App. muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Biol. Chem. 16. 485—94. Januar. Chicago. Univ.) HENLE.

Hermann W. Mahr, *Ein neuer, elektrisch kontrollierter und mit Zeitmesser versehener Asphaltpenetrometer. Durchdringungskraft verschiedener Standardnadeln.* Die Neuerung an dem Penetrometer besteht in der Hauptsache darin, daß im Augenblicke des Durchdringens ein elektrischer Kontakt geschlossen wird, der automatisch die Beendigung des Vers. und die verwandte Zeit anzeigt. Hierdurch werden Beobachtungsfehler vollständig ausgeschlossen. Vergleichende Unterss. mit Nadeln verschiedener Herst. ergaben sehr gute Übereinstimmung. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 133—36. Febr. 1914. [14/7. 1913.] City of New York. Standard Testing Lab. Board of Estimate and Apportionment.) GRIMME.

Bernhard Neumann und **Sigurd Giertsen**, *Studien über die Gewinnung von Natrium I.* Es wurde ein *Versuchsapparat* für die *Natriumgewinnung* aus geschmolzenem Ätznatron konstruiert, das sich an die Konstruktion von CASTNER anlehnt, aber eine besondere Vorrichtung zur Beseitigung von W. an der Anode erhalten hat. Es wurden die besten Strom- und Temperaturverhältnisse für den App. festgestellt. Wesentlich für das Gelingen ist die Einhaltung der richtigen, dem F. des Bades naheliegenden Temperatur im Kathodenraum. Die in der Technik angewandte Apparatur wird besprochen und die Leistungsfähigkeit jenes App. mit dem Versuchsapp. verglichen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 65—70. 10/2. 1914. [3/11. 1913.] Chem. Techn. und Elektrochem. Inst. der Techn. Hochschule Darmstadt.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

T. Svedberg, *Über die Gestalt der Moleküle.* Bei der Ermittlung der Form der Moleküle können Unterss. über die Dissymmetrieverhältnisse in den Eigenschaften der Stoffe von Nutzen sein. Für diesen Zweck eignet sich besonders die Unters. solcher Eigenschaften, auf die ein gegen die Bewegung der Moleküle gerichteter Reibungswiderstand von Einfluß ist; denn ein solcher ist ja in hohem Maße von der geometrischen Form abhängig. Einige isotrope und auch anisotrope Fll. werden in starken Magnetfeldern doppeltbrechend, was auf eine wenn auch sehr unvollständige Orientierung der Moleküle zurückzuführen ist. So verhält sich *Anisaldazin* innerhalb des Temperaturgebietes 165—180° im Magnetfelde wie ein stark doppeltbrechender einachsiger Krystall, dessen optische Achse mit der Richtung der magnetischen Kraftlinien zusammenfällt. Es wurde die *elektrische Leitfähigkeit* parallel und senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien nach einer elektrometrischen Meßmethode bestimmt. Dabei ergab sich, daß die Leitfähigkeit im Magnetfelde eine andere ist als außerhalb desselben, und zwar ist sie kleiner. Die relative Widerstandszunahme ist senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien etwa 3 mal größer als parallel zu denselben. In einem Felde von etwa 4500 Gauß ist die relative Widerstandszunahme senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien etwa 4%. Der Einfluß des Magnetfeldes auf die Leitfähigkeit ist mit dem anisotropen Zustande des Anisaldazins eng verknüpft; denn dieser Einfluß hört oberhalb 180° und unterhalb 165° vollständig auf. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 4. Nr. 39. 1—5. 18/4. [12/2.] 1913. Chem. Lab. Upsala.) MEYER.

W. Peddie, *Über die Struktur des Atoms.* Vf. diskutiert den bisherigen Stand des Problems unter besonderer Berücksichtigung der Anschauungen von BOHR u.

THOMSON und entwickelt dann selbst eine Theorie der *Atomstruktur*, die sich dadurch von anderen modernen Theorien unterscheidet, daß sie die Gesetze der gewöhnlichen Dynamik, die Annahme einer kontinuierlichen Wellenfront im Äther u. den Begriff der zentralen Symmetrie im Atom beizubehalten gestattet. Der Ursprung der Spektralserien, die Änderung der Spektren unter verschiedenen physikalischen Bedingungen u. die Gesetze, welche die Emission von Elektronen unter der Einw. von X-Strahlen oder ultraviolettem Licht regeln, ergeben sich zwanglos aus der vom Vf. vorgeschlagenen Struktur eines durch Drehung um die Achse charakterisierten Atoms. Ein weiteres Eingehen auf die Theorie ist an dieser Stelle nicht möglich. (Philos. Magazine [6] **27**. 257—68. Febr.) BUGGE.

Karl Schaum, *Über kryptochemischen Polymorphismus.* Im Anschluß an die Unterss. über die beiden Modifikationen des *Benzophenons* (Chem.-Ztg. **34**. 415; C. **1910**. I. 1925) hat der Vf. in Gemeinschaft mit **K. Schaeling** an den beiden Schmelzen Refraktions- und Zähigkeitsmessungen ausgeführt, um einen direkten Beweis für die Verschiedenheit der Schmelzflüsse von stabilem und von unstabilem Benzophenon zu erbringen. Der Dimorphismus des Benzophenons beruht auf chemischer Isomerie. Das gleiche konnte für die beiden Modifikationen des *p-Tolylphenylketons* nachgewiesen werden. Ähnlich liegen offenbar die Verhältnisse auch bei den beiden *Zimtsäuren.* Der Vf. schlägt vor, derartige Isomeriefälle als *kryptochemischen Polymorphismus* zu bezeichnen. Zugunsten der chemischen Auffassung spricht auch, daß stabile Impfkrystalle bisweilen in Form der metastabilen Modifikation weiterwachsen, was auf einen relativen Mangel an Molekeln der stabilen Form im fl. System hinweist; auch wird das Auftreten metastabiler Formen in gewissen Fällen durch Druck begünstigt. Polymorphismus tritt öfter bei zahlreichen Gliedern von Stoffgruppen mit bestimmtem Atomkomplex auf. Beim Zusatz von metastabilem Benzophenon zur Schmelze der stabilen Form tritt auch bei hohen Konzentrationen keine wesentliche Gefrierpunktsänderung ein; beim sukzessiven Zusatz von stabilem Benzophenon zur Schmelze der metastabilen Modifikation erfolgt erst eine größere, dann eine geringere Erhöhung des Gefrierpunkts; nach Zusatz von 2,5% der stabilen Form ist keine B. metastabiler Krystalle mehr zu erreichen; der Gefrierpunkt springt dann auf den der stabilen Form zukommenden Wert. (Chem.-Ztg. **38**. 257—58. 21/2. Leipzig.) JUNG.

R. Marcelin, *Einfluß der Temperatur auf die Umwandlungsgeschwindigkeiten physikalisch-chemischer Systeme.* (Vgl. S. 515 u. 840.) Nach VAN'T HOFF befinden sich die Moleküle, welche bei einem Vorgange in Rk. treten, in einem Ausnahmezustande, der von dem mittleren Zustande des reagierenden Systems abweicht. Es soll die kritische Energie E, die notwendig ist, um ein Molekül aus dem mittleren in diesen kritischen Zustand überzuführen, mit Hilfe des Verteilungssatzes von BOLTZMANN-GIBBS bestimmt werden. Beschränkt man sich auf monomolekulare Rkk., und definiert man die Reaktionsgeschwindigkeit v durch die Anzahl n der in einer Sekunde aktiv gewordenen Moleküle, so ergibt sich: $\frac{d \ln v}{d T} = \frac{E}{R T^2}$.

Setzt man $E = A + \alpha T + \beta T^2 + \ldots$, so wird: $\frac{d \ln v}{d T} = \frac{A}{R T^2} + \frac{\alpha}{R T} + \beta$.

Diese Gleichung gibt nach VAN'T HOFF die *Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit* in homogenen Systemen gut wieder. Auch auf heterogene Vorgänge läßt sie sich gut anwenden. So ergibt sich für die Sublimationsgeschwindigkeit des *Naphthalins* im Vakuum: $\frac{d \ln v}{d T} = \frac{14\,492}{T^2} - \frac{5{,}72}{T}$; für die des *Jods:*

$\frac{d \ln v}{d T} = \frac{10277}{T^2} - \frac{276,5}{T}$; für die Verdampfungsgeschwindigkeit des *Nitrobenzols* im Vakuum: $\frac{d \ln v}{T} = \frac{80894}{T^2} - \frac{209,5}{T}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 407 bis 409. [9/2.*].) MEYER.

A. Ariès, *Über die Gesetze der Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes.* Die früher (vgl. S. 96) wiedergegebenen Darlegungen werden weiter ausgeführt. Es ergibt sich, daß alle Vorgänge, die bei konstanter Temp. oder ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung verlaufen, sich bei einer Erhöhung des Druckes in der Richtung abspielen, in der die größte Kondensation des Stoffes eintritt. Bei einem Vorgange, der sich bei konstantem Drucke oder bei konstantem Volumen abspielt, tritt bei Temperaturerhöhung die größtmögliche Wärmeabsorption im System ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 492—94. [16/2.*].) MEYER.

E. H. Riesenfeld und **C. Milchsack**, *Versuch einer Bestimmung des Hydratationsgrades von Salzen in konzentrierten Lösungen.* Die Arbeit beschäftigt sich mit der Molhydratation, und zwar besonders mit der Frage, bis zu welchem Grade die undissoziierten Salze in wss. Lsg. hydratisiert sind, und welche Hydrate sich in den gesättigten Lsgg. mit dem als Bodenkörper vorhandenen Hydrat im Gleichgewicht befinden. — Die dahingehenden Verss. der Vff. hatten das folgende Ergebnis:

Zeichnet man das Löslichkeitsdiagramm von SS., Basen und Salzen, welche in festem Zustande ein oder mehrere Hydrate bilden, in der Weise auf, daß man als Abszisse die Anzahl Mole W., welche in der gesättigten Lsg. auf 1 Mol. wasserfreies Salz vorhanden sind, und als Ordinate die Temp. wählt, so erhält man ein Diagramm, aus welchem man die folgenden Gesetzmäßigkeiten ableiten kann: Die Scheitelpunkte der Löslichkeitskurven befinden sich an den Punkten, an denen die Zus. der Lsg. und der aus ihr auskrystallisierenden festen Phase identisch ist. Von diesen Punkten aus fällt die Löslichkeitskurve nach beiden Seiten ab, in zunächst gekrümmten, später aber über ein weites Temperaturintervall nahezu gerade verlaufenden Linien. — Dieser Verlauf zeigt an, daß im kongruenten F. die Lsg. das gleiche Hydrat enthält, welches bei diesem Punkt in fester Form auskrystallisiert. Wäre das Hydrat in der Lsg. unzers., so würden die Löslichkeitskurven als 2 Gerade vom F. des Hydrats aus nach beiden Seiten symmetrisch abfallen, da durch Zusatz von 1 Mol. wasserfreien Salzes, bezw. eines wasserärmeren Hydrats oder 1 Mol. W., bezw. eines wasserreicheren Hydrats, die gleiche Gefrierpunktserniedrigung hervorgerufen würde. Daraus, daß die Kurven aber keine Geraden, sondern gekrümmte Linien sind, die erst in ihrem späteren Verlauf zu Geraden werden, kann man entnehmen, daß die Hydrate in der Lsg. zum Teil dissoziiert sind. Aus dem Grade der Krümmung und dem Endverlauf der *Löslichkeitskurven* kann man unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen den *Dissoziationsgrad der Hydrate* in der Lsg. annähernd berechnen. So wurden die in der nachstehenden Tabelle angegebenen *Dissoziationsgrade* gefunden. In diesen 50—60%ig. wss.

Gleichgewicht	Dissoziationsgrad
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons Mg(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 3H_2O$	11%
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 3H_2O$	9 „
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 3H_2O$	19 „
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons Co(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 3H_2O$	13 „
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons Ni(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 3H_2O$	8 „
$CaCl_2 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons CaCl_2 \cdot H_2O + H_2O$	14 „

Lsgg. ist also die Hauptmenge des gelösten Stoffes als Hydrat und nur wenig Lösungsmittel in freiem Zustande vorhanden. Für verschiedene Nitrate u. Chloride [*Magnesiumchlorid*, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, *Nickelnitrat*, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, *Kobaltnitrat*, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, *Mangannitrat*, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, *Zinknitrat*, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, *Cadmiumnitrat*, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, *Magnesiumnitrat*, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, *Kufernitrat*, $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] wurde die *latente Schmelzwärme* $\frac{W}{m}$ calorimetrisch gemessen und mit der aus dem Verlauf der Löslichkeitskurven berechneten verglichen. Letztere fällt zu groß aus, was man z. B. durch die Annahme, daß das W. etwa bimolekular ist, erklären kann. — Die calorimetrischen Beststt. ergaben, daß für die untersuchten Beispiele die WALDENsche Regel, daß der Quotient aus *molekularer Schmelzwärme* und *absoluter Schmelztemperatur* eine Konstante ist, annähernd gilt.

An den Resultaten wurde ferner die *Nernstsche Näherungsformel:*

$$(s_f - s_a)\,\Theta = -\frac{W}{m}$$

geprüft. Innerhalb der Grenzen, welche durch die Ungenauigkeit der Best. der *spezifischen Wärme* des flüssigen Salzes gesetzt waren, fand sich auch dieses Annäherungsgesetz bestätigt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 401—29. 17/2. 1914. [15/8. 1913.] Naturwiss.-mathemat. Abt. Chem. Univ.-Lab. Freiburg i/Br.) BLOCH.

H. Freundlich und **H. Schucht**, *Die Bedeutung der Adsorption bei der Fällung der Suspensionskolloide. II.* (Forts. von FREUNDLICH, Ztschr. f. physik. Ch. **73**. 385; C. **1910**. II. 1112; vgl. auch Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **1**. 321; C. **1907**. II. 201; ferner SCHUCHT, Diss., Braunschweig 1913; FREUNDLICH und SCHUCHT, Ztschr. f. physik. Ch. **80**. 564; C. **1912**. II. 2027; ISHIZAKA, Ztschr. f. physik. Ch. **83**. 97; C. **1913**. I. 2079; FREUNDLICH und ISHIZAKA, S. 5.) Vff. untersuchten die *Koagulation des* negativen *Quecksilbersulfidsols* durch eine größere Anzahl von Elektrolyten. Die Fällungswerte zeigten die bekannten Regelmäßigkeiten: Überwiegen des Einflusses der Kationen, großer Einfluß ihrer Wertigkeit, Adsorbierbarkeit usw. Die Messung der Adsorption von $NH_4^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ und einiger Farbstoffkationen (Neufuchsin, Brillantgrün, Auramin, Methylen) durch HgS ergab die Gültigkeit der Adsorptionsisotherme: $a = \alpha c^{1/n}$; eine Sättigung wurde in keinem Falle erreicht. Die bei dem Fällungswert adsorbierte Kationmenge liegt ebenfalls auf der Adsorptionsisotherme. Bei dem Fällungswert werden von verschiedenen Kationen in grober Annäherung äquivalente Mengen adsorbiert. Die Adsorptionsisothermen zeigen dagegen bei verschiedenen Kationen sehr verschiedenen Verlauf (starke Adsorption der Farbstoffkationen, des $Cu^{\cdot\cdot}$-Ions, schwächere des $Ba^{\cdot\cdot}$- und des $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$-Ions etc.). Daraus folgt, daß die Fällungswerte deshalb so stark von der Wertigkeit und Adsorbierbarkeit abhängen, weil bei verschiedenwertigen, bezw. verschieden stark adsorbierbaren Kationen sehr verschiedene Konzentrationen in der Lsg. nötig sind, damit die äquivalente Menge Kation an den Kolloidteilchen adsorbiert ist. Ein HgS-Sol, das noch merklich H_2S-haltig ist, hat eine größere kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit und damit auch eine größere elektrische Ladung der Teilchen als eins, aus dem der H_2S weitgehend entfernt ist. (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 641—59. 9/12. [24/9.] 1913. Braunschweig. Physik.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

H. Freundlich und **H. Schucht**, *Über die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges bei der Umwandlung des Quecksilbersulfids aus der amorphen Form in eine mehr krystallinische.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Koagulation von HgS durch Farbstoffe (Neufuchsin, Auramin) beobachteten Vff., daß die koagulierten Flocken

mit der Zeit krystallinischer wurden und dabei den absorbierten Farbstoff an die Lsg. zurückgaben. Es liegt also ein *Adsorptionsrückgang* infolge der Umwandlung des HgS von der amorphen in eine mehr krystallinische Form vor. Der Verlauf der Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges mit Neufuchsin als adsorbierten Stoff war ausgesprochen autokatalytisch u. ließ sich durch folgende Gleichungen:

$dx/dt = 2kt(1 + bx)(1 - x)^2$, bezw. $dx/dt = 2k't(1 + b'x)(1 - x)$, integriert:

$$k = \frac{1}{(1 + b)t^2}\left(ln\frac{1 + bx}{1 - x} + \frac{x}{1 - x}\right), \text{ bezw. } k' = \frac{1}{(1 + b')t^2}\, ln\frac{1 + b'x}{1 - x}$$

wiedergeben (x Konzentrationszunahme in der Lsg., t Zeit, k, k', b, b' Konstanten). Die krystallinisch gewordenen Flocken beschleunigen den Adsorptionsrückgang. Der Einfluß der Temp. auf die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges läßt sich durch die ARRHENIUSsche Formel: $ln\,k = -A/T + B$ darstellen; A hat einen Wert von ungefähr 14000; pro 10° steigt die Konstante etwa um das Vierfache. Der autokatalytische Verlauf des Adsorptionsrückganges erwies sich quantitativ gleich dem von FREUNDLICH u. ISHIZAKA bei der Koagulationsgeschwindigkeit von $Al(OH)_3$-Sol unter dem Einfluß von Elektrolyten gefundenen. Den Charakter einer *Koagulation oder Fällung mit autokatalytischem Verlauf* zeigen ferner die Koagulation von Kupfer- (oder richtiger Kupferoxyd-) Sol (PAINE), die B. fester Häute auf der Oberfläche von Farbstofflsgg. (ROHDE), die sogenannte langsame Hydrolyse von Eisensalzen (C. L. WAGNER), die Fällung von Schwefel bei der Einw. von SS. auf Thiosulfat (FOUSSERAU). Man darf deshalb wohl den Schluß ziehen, daß die Koagulationsgeschwindigkeit, wie auch die spontane Fällungsgeschwindigkeit meist einen autokatalytischen Charakter haben. Auch die *Liesegangschen Schichtungen* lassen sich auf Grund des autokatalytischen Verlaufes der Koagulation, bezw. Fällung erklären.

Anmerkung bei der Korrektur. Die Fortsetzung der Verss. mit **E. Hase**, wobei vor allem der Einfluß der adsorbierten Farbstoffmenge auf die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges verfolgt wurde, ergab ein starkes Ansteigen der Geschwindigkeit mit steigender Farbstoffmenge, u. zwar scheint die zahlenmäßige Abhängigkeit die gleiche zu sein, wie die der Koagulationsgeschwindigkeit von der Elektrolytkonzentration. Die Geschwindigkeit des Adsorptionsrückganges und die Koagulationsgeschwindigkeit sind somit eng miteinander verknüpft. Die Ansicht, daß die krystallinisch gewordenen Flocken den Adsorptionsrückgang beschleunigen, läßt sich dagegen nicht mehr aufrecht erhalten; die beobachtete Beschleunigung ist wenigstens teilweise auf die Vermehrung der Farbstoffmenge zurückzuführen. (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 660—80. 9/12. [24/9.] 1913. Braunschweig. Physik.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Stephan Rusznyák, *Dispersitätsgrad und katalytische Wirkung.* Zur Prüfung des NERNST-BRUNNERschen Gesetzes, nach welchem die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen der entwickelten Oberfläche proportional ist, untersuchte Vf. die *Wirkung* gleichkonzentrierter, aber verschieden disperser *Goldsole auf Wasserstoffsuperoxyd.* Sole mit kleinerem Dispersitätsgrad entfalten aber unerwarteter Weise ausnahmslos eine stärkere katalytische Wrkg. als solche mit hohem. Zur Erklärung nimmt Vf. an, daß bei hoher Dispersion bisher noch unbekannte Faktoren der Oberflächenwrkg. hervortreten. (Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 681—90. 9/12. [11/8.] 1913. Budapest. Chem. Inst. der tierärztl. Hochschule.) GROSCHUFF.

Werner Mecklenburg, *Über die „Krystallisationskraft", eine Darstellung vom chemischen Standpunkt aus.* Eine eingehende Beleuchtung auf theoretischer und experimenteller Grundlage führt zur Ablehnung der Lehre der Krystallisationskraft

vom chemischen Standpunkt. (Die Naturwissenschaften 1. 1294—98. 26/12. 1913. Clausthal i. H.) FÖRSTER.

G. v. Georgievics, *Über Adsorption in Lösungen. II.* (Kolloid-Zeitschrift 14. 69—74. Februar. — C. 1913. II. 643.) HÖHN.

Walter A. Patrick, *Die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Adsorption.* Es wurde die *Oberflächenspannung von Quecksilber* gegen Lsgg. von Mercurosulfat, Salicylsäure, Pikrinsäure, Neufuchsin, Morphinchlorhydrat und Kaffein bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Zur Ausführung der relativen Messungen der Adsorption an der Oberfläche fein verteilten Quecksilbers wurde auf Grund des Gegenstromprinzips ein App. konstruiert und mit ihm die Adsorption in Lsgg. von Mercurosulfat, Salicylsäure, Pikrinsäure und Neufuchsin in verschiedenen Konzentrationen gemessen. Die Oberflächenspannung des Hg wird durch diese Lsgg. in der gegebenen Reihenfolge immer schwächer erniedrigt. Die Adsorption aus diesen Lsgg. folgte der gleichen Reihenfolge. Die Adsorptionskurven gleichen ganz denen, welche man bei der Adsorption durch feste Mittel erhält: Die adsorbierte Menge steigt bei kleinen Konzentrationen stark an, bei größeren Konzentrationen wird ein Sättigungswert erreicht. Die gesuchte quantitative Beziehung zwischen Adsorption u. Oberflächenspannung wurde nicht gefunden. (Ztschr. f. physik. Ch. 86. 545—63. 24/2. 1914. [7/10. 1913.] Braunschweig. Lab. f. physikal. u. Elektrochemie.) LEIMBACH.

G. Quincke, *Reichweite, Ablenkung und Interferenz gebrochener elektrischer Strahlen. Brechung, Reflexion und Interferenz elektrischer Strahlen* (vgl. Ann. der Physik [4] 32. 889; C. 1910. II. 622). Die elektrischen Strahlen, die von einer positiv oder negativ geladenen Hohlkugel ausgehen, werden durch Prismen, Linsen, Hohlspiegel etc., die aus nichtleitenden Substanzen bestehen, in ähnlicher Weise abgelenkt, gebrochen etc. wie die Lichtstrahlen. Man kann die Gesetze der Brechung, Reflexion und Interferenz durch Beobachtung elektrischer Staubfiguren untersuchen. Der Vf. hat eine sehr große Zahl diesbezüglicher Beobachtungen angestellt, deren Wiedergabe im Referat nicht möglich ist. (Ann. der Physik [4] 43. 337—92. 393 bis 410. 10/2. 1914. [21/10. 1913.] Heidelberg.) SACKUR.

G. Quincke, *Elektrische Schaumwände der Materie* (vgl. vorst. Referat). Die elektrischen Staubfiguren kommen folgendermaßen zustande: Treffen elektrische Emanationen, d. h. positiv oder negativ geladene elektrische Teilchen auf Isolatoren oder Metalle, so entstehen zunächst ölartige, klebrige elektrische Fll, welche mehr oder weniger schnell erstarren. Diese Fll. bilden elektrisch geladene Schaumwände, die stets eine ähnliche Struktur besitzen. Besonders deutlich werden diese Schäume, wenn man einen elektrisch bestrahlten Isolator mit Schwefel und Mennige bestreicht (LICHTENBERGsche Staubfiguren), doch treten sie auch in reinen Substanzen z. B. Glas, Turmalin, Steinsalz, Stahl etc. auf, auch beim Auftreffen von Kathoden- und Kanalstrahlen. So zeigen z. B. die Photographien der von Kanalstrahlen getroffenen Flächen nach STARK und WENDT (Ann. der Physik 38. 933; C. 1912. II. 1421) derartige Schaumstruktur, desgl. die Photographien des Kathoden-Fluorescenzlichtes nach GEHRCKE (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1901. 461). (Ann. der Physik [4] 43. 411—60. 10/2. 1914. [21/10. 1913.] Heidelberg.) SACKUR.

G. C. Simpson, *Über die Elektrizität der Niederschläge.* (Vgl. ELSTER, GEITEL, S. 212.) Die Theorien von ELSTER und GEITEL berücksichtigen nicht genügend die Ionisation der Luft; weitere Verss. sind daher zur Entscheidung erforderlich. (Physikal. Ztschr. 15. 213—15. 15/2. 1914. [17/12. 1913.] Simla. Indien.) BYK.

H. A. McTaggart, *Die Elektrisierung an Flüssigkeit-Gas-Trennungsflächen.* Zur Unters. der *elektrischen Ladungen* auf kleinen *Gasblasen* in *Flüssigkeiten* wurde eine Methode ausgearbeitet, die im wesentlichen darin besteht, daß die Gasblase in einer um die Längsachse rotierenden Glasröhre, an deren Enden sich Metallelektroden befinden, untersucht wird. Die QUINCKEsche Beobachtung, daß Bläschen von Luft, Sauerstoff und Wasserstoff sich in destilliertem Wasser an den positiven Pol bewegen, konnte bestätigt werden. Die Geschwindigkeit kleiner sphärischer Gasblasen in Wasser erwies sich proportional dem Potentialgradienten und (innerhalb gewisser Grenzen) unabhängig von der Größe der Blasen. Für die Geschwindigkeit von *Luft-*, *Sauerstoff* und *Wasserstoffblasen in Wasser* wurde der Wert $4 \cdot 10^{-4}$ cm/Sek./Volt/cm gefunden. Gelöste Salze (z. B. K_3FeCy_6, K_4FeCy_6, $SnCl_4$, $PtCl_4$, $Zr(NO_3)_4$, $Th(NO_3)_4$ etc.) beeinflussen die Ladung an einer Trennungsfläche Gas/Flüssigkeit, und zwar hängt das Wirkungsvermögen der Salse ab von der Ladung, welche ihre Ionen in Lsg. besitzen. Eine Trennungsfläche Luft/Wasser ist in Abwesenheit mehrwertiger Ionen in schwachsaurer Lsg. elektrisch neutral. Eine in einer Lsg. befindliche Gasblase kann das Vorzeichen ihrer Ladung verändern, wenn ihre Größe durch Absorption in der Lsg. vermindert wird. Von der Natur des Gases erwies sich die elektrische Ladung an einer Trennungsfläche Fl./Gas fast unabhängig. (Philos. Magazine [6] **27**. 297—314. Februar. Toronto.) BUGGE.

Ernest A. Le Sueur, *Mitteilung über ein unveröffentlichtes elektrolytisches Verfahren mittels Quecksilberkathode.* Der Vf. teilt mit, das er schon im Jahre 1888 NaOH durch Elektrolyse von NaCl mittels Quecksilberkathode hergestellt hat. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 166—67. Februar. 267. März. Ottawa, Ontario.) GRIMME.

H. Euler und **K. Blomdahl**, *Affinitätsmessungen in wässerig-alkoholischen Lösungen.* Die vergleichenden Unterss. über die konstitutiven Einflüsse von Atomen und Atomgruppen auf die Reaktionsfähigkeit u. die Eigenschaften haben bei den Carbonsäuren zu anderen Beziehungen geführt, als bei den Phenolderivaten. Da sich diese Phenolderivate meist durch Schwerlöslichkeit in W. auszeichnen, so wurde als *Lösungsmittel hochprozentiger Alkohol* gewählt. Zur Charakterisierung der Reaktionsfähigkeit wurde die Affinitätskonstante mit Hilfe der Leitfähigkeit bestimmt. Als Standardsubstanz für diese Messungen hat sich *Anilinsalicylat* am geeignetsten erwiesen, hauptsächlich wegen der Größe des Hydrolysengrades, ferner wegen der Leichtigkeit, mit der die betreffenden Lsgg. hergestellt werden können. In guter Übereinstimmung mit früheren Messungen ergibt sich aus den Leitfähigkeitsmessungen an reiner Salicylsäure bei 18° die Dissoziationskonstante in 80%ig. Alkohol zu $K \cdot 10^5 = 1{,}83$.

Die Hydrolyse des *Guajacolammoniums* wurde ebenfalls durch Leitfähigkeitsmessungen in 80%ig. Alkohol an verschieden zusammengesetzten und verschieden konz. Lsgg. bestimmt. Bezeichnet man den Hydrolysengrad mit $1 - x$, so ergibt sich nach Anbringung einiger Korrekturen für die Leitfähigkeit des Ammoniaks für den Ausdruck $\left(\frac{1-x}{x} \cdot \gamma\right)^2$ der Wert $8 \cdot 10^{-4}$. Für *Ammoniumphenolat* wurde auf gleiche Weise der Wert $10{,}3 \cdot 10^{-4}$ gefunden.

Das Ionenprod. des 80%ig. Alkohols ist $K_L = 1{,}3 \cdot 10^{-15}$ u. die Dissoziationskonstante des Ammoniaks $K_{Am} = 4{,}27 \cdot 10^{-7}$. Aus der Gleichung:

$$\left(\frac{1-x}{x} \cdot \gamma\right)^2 = \frac{K_G \cdot K_{Am}}{K_L}$$

berechnet sich dann die *Dissoziationskonstante des Guajacols* zu $K_G = 2{,}4 \cdot 10^{-12}$, während sich für *Phenol* auf analoge Weise der Wert $K_{Ph} = 3{,}1 \cdot 10^{-12}$ ergibt.

Das Verhältnis der Dissoziationskonstanten der SS. in W. zu denen in 80%ig. Alkohol liegt nach früheren Unterss. zwischen 15 u. 77. Beim Phenol findet man den Wert 33, während sich Guajacol wegen seiner Schwerlöslichkeit in W. nicht untersuchen läßt.

Die Dissoziationskonstanten des Phenols und des Guajacols weichen demnach nur wenig voneinander ab, wie denn nach ähnlichen Beobachtungen die Dioxybenzole nur wenig stärker dissoziiert sind als die Phenole.

Es wurden dann noch *Leitfähigkeitsmessungen an Orthophosphorsäure in 80%igem Alkohol* ausgeführt, aus denen hervorgeht, daß Alkohol die Dissoziation dieser S. ähnlich, vielleicht etwas stärker als die der organischen SS., beeinflußt. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **4.** Nr. 40. 1—8. 15/4. [26/2.] 1913.) MEYER.

C. D. Child, *Ionisation bei der nicht geschichteten Entladung und im Bogen.* (Vgl. S. 215.) Die Wiedervereinigung der *Ionen* bei der nicht geschichteten Entladung u. im *Quecksilberbogen* (sowie in anderen Bogen, deren Querschnitt überall der gleiche ist) ändert sich mit der ersten Potenz des Stromes, während die sonst für die Entladung durch Gase geltenden Gleichungen eine Änderung mit der zweiten Potenz erwarten lassen. Zur Erklärung nimmt Vf. an, daß annähernd der ganze Strom von Elektronen und nicht von Ionen mit Molekülgröße transportiert wird, und daß die Mehrzahl der Elektronen sich zuerst mit Molekülen u. danach mit positiven Ionen verbinden. Die Tatsache, daß die elektrische Kraft bei diesen Formen der Entladung eine lineare Funktion des Gasdrucks ist, wird durch die Annahme erklärt, daß die Ionisation durch das Aufprallen der schneller beweglichen Elektronen auf die Moleküle verursacht wird, und daß nur wenige der Zusammenstöße zwischen Elektronen und Molekülen Ionisation oder Wiedervereinigung zur Folge haben, indem die größere Anzahl keine dauernde Veränderung von Elektronen oder Molekülen hervorbringt. Daß die elektrische Kraft mit zunehmendem Strom etwas abnimmt, läßt sich so erklären, daß die Potentialdifferenz, die für ein Elektron zur Ionisierung erforderlich ist, bei großen Strömen kleiner ist als bei kleinen. (Philos. Magazine [6] **27.** 277—88. Febr. 1914. [Okt. 1913.] Colgate Univ.) BUGGE.

J. S. Townsend, *Die zur Ionisierung eines Moleküls durch Stoß erforderliche Energie.* (Vgl. TOWNSEND, TIZARD, Proc. Royal Soc. London. Serie A. **88.** 336; C. **1913.** II. 647.) Vf. erörtert den Zusammenhang zwischen den Größen α, u, W, l und K (α ist die Zahl der Moleküle, die durch ein Elektron beim Durchgang durch 1 cm Gas bei dem Druck 1 mm ionisiert wird, u die Geschwindigkeit eines Elektrons, W die Geschwindigkeit in der Richtung der elektrischen Kraft, l die mittlere freie Weglänge eines Elektrons, das sich in Luft bei 1 mm Druck bewegt, K der Faktor, der angibt, um welchen Betrag die kinetische Energie der Elektronen größer ist als die der umgebenden Moleküle). Es läßt sich ableiten (im Original nachzulesen), daß die Energie, die zur Ionisierung durch Stoß in Luft erforderlich ist, annähernd gleich $23\,e/300$ ist, wenn e die Ladung des Ions bedeutet. (Philos. Magazine [6] **27.** 269—71. Febr. Oxford.) BUGGE.

E. P. Adams, *Einige elektromagnetische Erscheinungen, die im Zusammenhang mit dem Halleffekt stehen.* Vf. ist der Ansicht, daß die von CORBINO (vgl. Physikal. Ztschr. **12.** 561; C. **1911.** II. 827) beschriebenen Erscheinungen im wesentlichen identisch mit dem *Halleffekt* sind. Es wird eine Theorie dieser Erscheinungen entwickelt, die sich einer kurzen Wiedergabe entzieht. (Philos. Magazine [6] **27.** 244 bis 252. Febr. Princeton Univ.) BUGGE.

Hiromu Takagi, *Über das thermomagnetische Verhalten des Magnetits.* (Vgl. The Science Reports of the Tôhoku Imperial University [I] **2.** 15; C. **1913.** II. 1948.) Vf. untersuchte den Zusammenhang zwischen Temp. und magnetischer *Suszeptibilität* an zwei japanischen *Magnetiten.* Die Temp.-Suszeptibilitätskurve zeigt für beide Stücke mit wachsender Temp. ein zuerst sehr rasches, dann allmählich langsamer werdendes Fallen der Suszeptibilität. Die ($1/\chi$—t)-Kurve ist nach der Temp.-Achse hin schwach konkav, so daß das CURIEsche Gesetz hier nur angenähert Gültigkeit hat. Während WEISS und FOËX (vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **31.** 89; C. **1911.** I. 1178) mit einem künstlichen Magnetit eine Kurve erhielten, die sich nicht durch eine Hyperbel wiedergeben läßt, sondern aus vier Hyperbelbogen unregelmäßig zusammengesetzt ist, ergaben die natürlichen Magnetite eine regelmäßige Kurve ohne abrupte Richtungsänderungen. (The Science Reports of the Tôhoku Imperial University **2.** 117—20. Dez. 1913.) BUGGE.

G. Reboul, *Über die selektive Wirkung der Metalle beim photoelektrischen Effekt.* Der von POHL u. PRINGSHEIM (Verh. Dtsch. Phys. Ges. **12.** 697; C. **1910.** II. 1269) aufgedeckte selektive photoelektrische Effekt weist auf einen Einfluß der Eigenfrequenz der Atome des isolierten Metalles hin. Dieser selektive Einfluß läßt sich nachweisen, indem man das erregende ultraviolette Licht zuerst durch eine genügend dünne Schicht von z. B. Silber gehen und dann das so filtrierte Licht auf eine Silberplatte fallen läßt. Das photoelektrische Emissionsmaximum muß dann geschwächt sein. Eine Reihe von Verss., bei denen das durch eine dünne Silberschicht filtrierte Licht einer Quarz-Quecksilberlampe auf verschiedene Metalle fiel, zeigte die größte Schwächung der Emission beim *Silber*, dann folgten *Gold*, *Platin*, *Kupfer*, *Eisen*, *Nickel*, *Zinn*, *Messing*, *Blei*, *Aluminium* und *Zink.*

Zum Schluß wird noch eine Formel von LINDEMANN zur Berechnung der Eigenfrequenzen der erwähnten Metalle angewendet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 477—79. [16/2.*].) MEYER.

A. Hantzsch, *Über die optischen Effekte der verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetalle bei der Salzbildung im Ultraviolett.* Untersucht wurden die *Essigsäure* und ihre Salze im äußersten noch exakt meßbaren Spektralgebiet, in der Gegend von ca. 4000 Schwingungen, u. die merklich stärker absorbierende *Trichloressigsäure*reihe im Gebiet etwas längerer Wellen. Durch möglichst genaue Absorptionsmessungen wurde mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1 % bestätigt, daß die Ionisation auch im äußersten Ultraviolett ein optisch indifferenter Vorgang ist, und daß höchstens manchmal die der Ionisation vorangehende „Solvatation", ebenso wie die Salzbildung der Carbonsäuren geringe optische und somit auch chemische Veränderung hervorruft. Auch die normale Salzbildung ist ein optisch indifferenter Vorgang. Hierbei auftretende Hypsochrom- und Bathochromeffekte sind der Ausdruck konstitutiver Verschiedenheit zwischen SS. und ihren Alkalisalzen. Alle Alkali- und Erdalkalisalze einer u. derselben S. besitzen wenigstens in den bisher der exakten Messung zugänglichen Spektralgebieten, identische Absorption. Hieraus folgt der für die Natur der polychromen Salze wichtige Schluß: Jede merkliche Verschiedenheit der Absorption von Alkali- und Erdalkalisalzen einer u. derselben S. ist — auch bei Abwesenheit zweier polychromer Formen eines und desselben Salzes — ein indirekter Nachweis dafür, daß die betreffenden Salze in zwei chemisch verschiedenen, also chromisomeren Reihen existieren können. (Ztschr. f. physik. Ch. **86.** 624—32. 24/2. 1914. [30/12. 1913.].) LEIMBACH.

Lüppo-Cramer, *Neue Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge.* (Vgl. Photographische Korrespondenz **1913.** 179. 311; C. **1913.** II. 1452.)

Die *Beschleunigung der Entw. durch eine Bloßlegung der von AgBr fest eingeschlossenen Silberultramikronen mittels Jodsalzlsgg.* erstreckt sich auch auf den latenten chemischen Schleier der gereiften Bromsilbergelatine. Deshalb ist diese Beschleunigung von keiner praktischen Bedeutung. Auch eine unbelichtete Bromsilbergelatineplatte ändert ihre Empfindlichkeit durch Baden in einer KJ-Lösung; wobei eine teilweise Umwandlung von AgBr in AgJ eintritt. Die Empfindlichkeit steigt zunächst mit der Konzentration des KJ zu einem Maximum an, um bei weiterer Erhöhung der Konzentration unter den Wert für reines AgBr herabzusinken. Vf. erklärt das so, daß geringe Mengen AgJ die Bloßlegung der aus dem AgBr reduzierten Keime erleichtern, während bei großen AgJ-Mengen die schwerere Reduzierbarkeit des AgJ im Verhältnis zum AgBr sich störend bemerklich macht. Die Unterss. werden auch auf den paarweisen Ersatz aller drei Silberhalogenide durcheinander ausgedehnt. (Photographische Korrespondenz **1913**. 459—64. Okt. 503—12. Nov. 1913. Wissenschaftl. Lab. der Dr. C. SCHLEUSZNER-Aktiengesellschaft. Frankfurt a. M.; Sep. v. Vf.) BYK.

J. A. Vollgraff, *Gegenseitigkeitsbeziehungen und Umwandlung der Elemente.* Eine Zusammenfassung der Arbeiten von RAMSAY, EINSTEIN, LANGEVIN u. a. über den Zerfall der Elemente wie *Radium* u. ihre Wrkg. auf andere Elemente u. Stoffe. (Chemisch Weekblad **11**. 158—73. 7/12. 1914. [11/12. 1913.*] Vortrag vor der Natuurkundig Gezelschap te Leiden.) LEIMBACH.

Chr. Winther, *Über die Strahlung der Quarz-Quecksilberlampen.* Es wurden vergleichende Energiemessungen mit je einer Quarz-Quecksilberlampe von HERAEUS und von COOPER-HEWITT gemacht. Die Lampen wurden in Serie geschaltet und die Mitte des Leuchtrohrs vor den Spalt eines großen Quarzspektrographen gebracht. Die Messungen wurden nach der früher beschriebenen Fluorometermethode ausgeführt (Ztschr. f. Elektrochem. **19**. 390; C. **1913**. II. 8). Es zeigte sich, daß die Energieemission der kurzwelligen Strahlen bei der Cooper-Hewittlampe größer ist, und zwar um so mehr, je kürzere Wellen man betrachtet. Die durch diese Lampen erzeugte Ozonisierung ist auf Rechnung sehr kurzwelliger Strahlen zu schieben (ca. 180 $\mu\mu$), die von der umgebenden Luft stark absorbiert werden. (Ztschr. f. Eletrochem. **20**. 109—10. 15/2. [16/1.] Kopenhagen.) SACKUR.

L. Myssowsky und **K. Nesturch**, *Stoßweise Spitzenentladungen und die elektrische Methode der Zählung der α-Teilchen.* Die Arbeit von GEIGER (S. 14) veranlaßt die Vff. zur Veröffentlichung ihrer Verss. über die „natürlichen Störungen", die bei der Entladung in Gasen in der Nähe des Funkenpotentials auftreten. Es stellte sich heraus, daß diese von den Unebenheiten der Gefäßwände herrühren. Durch sorgfältiges Polieren kann man sie stark herabdrücken, sie treten jedoch wieder auf, wenn das Gas vorübergehend durch Ra-Strahlen isonisiert wird, und zwar ist ihre Größenordnung etwa die gleiche, wie die der durch die einzelnen α-Teilchen hervorgerufenen Stromstöße. Zur Zählung der α-Teilchen ist daher keine von den bisher vorgeschlagenen elektrischen Methoden der optischen Scintilliationsmethode gleichwertig. (Ann. der Physik [4] **43**. 461—72. 10/2. 1914. [12/12. 1913.] St. Petersburg, Physikalisches Inst. der Univ.) SACKUR.

D. C. H. Florance, *Sekundäre γ-Strahlung.* Bei den Verss. des Vfs. diente als Strahlungsquelle ein mit Radiumemanation gefülltes Rohr, das mit Bleifolie umgeben war, so daß im wesentlichen nur *γ-Strahlen* des *Radium C* austreten konnten. Die von diesen Strahlen beim Auftreffen auf Kohle, Zink, Blei, Aluminium etc. erzeugte *sekundäre γ-Strahlung* wurde unter verschiedenen Versuchsbedingungen

genauer untersucht. Es ergab sich das schon früher vom Vf. gefundene Resultat (vgl. Philos. Magazine [6] **20.** 921; C. **1911.** I. 195), daß die Sekundärstrahlung um so durchdringender ist, je kleiner der Winkel ist, den sie mit der ursprünglichen Richtung des Primärstrahls einschließt. Bis zu einem gewissen Grad hängt das Durchdringungsvermögen von der Dicke des Strahlers und von der Abschirmung der Emanation ab. Die Sekundärstrahlung ist vollständig heterogen und für alle untersuchten Strahlen im Typus verschieden von der Primärstrahlung, so daß also anscheinend durch die Streuung ihre Natur eine Änderung erfahren hat. Eine Übersicht über die gemessenen Absorptionskoeffizienten ergibt, daß die sekundäre Emergenzstrahlung aus Blei durchdringender ist als die aus Zink, daß aber die „Rückstrahlung" („returned radiation"), die von der Einfallseite des Strahlers emittiert wird, beim Blei weniger durchdringend ist als beim Zink. Aluminium, Kohlenstoff und Eisen geben als Strahler nicht Veranlassung zur Entstehung einer leicht absorbierbaren Sekundärstrahlung. Die Rückstrahlung hat einen Absorptionskoeffizienten von 0,20—0,30 cm^{-1} (Al), während der Absorptionskoeffizient der direkten Strahlung 0,115 cm^{-1} beträgt. Ein deutlicher Hinweis auf die Existenz einer sehr weichen Extrastrahlung, besonders in der Rückstrahlung, ergab sich außer beim Blei noch beim Quecksilber und Platin (Absorptionskoeffizient ca. 40 cm^{-1} [Pb]). Diese Extrastrahlung scheint charakteristisch für den Strahler zu sein. Bei Verss. mit Kohlenstoff, Aluminium und Zink erwies sich die Verteilung der Sekundärstrahlung als unabhängig von der Härte der Primärstrahlen; Blei verhält sich anders. Der Betrag an Sekundärstrahlung, den Blei erzeugt, ist größer als der von der gleichen Masse Aluminium, Zink oder Zinn erzeugte. Theoretisch läßt sich aus der Betrachtung der Energieverhältnisse primärer und sekundärer γ-Strahlung folgern, daß die primären γ-Strahlen bei ihrer Streuung Energie verlieren u. dadurch wesentlich verändert werden. (Philos. Magazine [6] **27.** 225 bis 244. Febr. Manchester. Univ.) BUGGE.

E. Talbot Paris und **Alfred W. Porter**, *Ein Versuch über die Rotationspolarisation in Flüssigkeiten.* Es sollte untersucht werden, ob die Moleküle einer optisch-aktiven Substanz auf einen Lichtstrahl, der eine Lsg. dieser Substanz passiert, einen Einfluß ausüben. Wenn eine derartige Beeinflussung stattfindet, so kann man erwarten, daß der erste Lichtstrahl etwas Zeit braucht, um die volle Rotation in der drehenden Lsg. zu entwickeln. Es wurde daher die Drehung eines Lichtstrahles in einer *Rohrzuckerlsg.* bei 18° bestimmt, und zwar einmal bei Anwendung von Bogenlicht, ein anderes Mal unter Anwendung eines intermittierenden Quecksilberfunkenlichtes, von dem die grüne Linie $\lambda = 5461$ benutzt wurde. Eine besondere Bestimmung ergab, daß die Dauer eines Funkens nicht größer als 0,000003 Sekunde war. Die Unterschiede in den beobachteten Drehungswinkeln sind aber außerordentlich klein, und es geht aus ihnen nicht mit Sicherheit hervor, ob Licht auf gelöste Rohrzuckermoleküle einen direkten Einfluß ausübt. (Philos. Magazine [6] **27.** 91—95. Januar. University College. London.) MEYER.

Karl F. Herzfeld, *Der Zeemaneffekt in den Quantentheorien der Serienspektren.* Es wird der Zeemaneffekt für die beiden vorhandenen Quantentheorien der Spektralserien, die von HASENÖHRL (Physikal. Ztschr. **12.** 931 [1911]) u. die von BOHR (Philos. Magazine **26.** 1; C. **1913.** II. 1006) berechnet. In beiden Theorien nimmt das Elektron im Magnetfeld eine Präzessionsbewegung an. Es sind in beiden Theorien von vornherein mehrere Annahmen möglich. Die einfachste u. plausibelste ist, daß die Quantengesetze bzgl. einer Ebene gelten, die die Präzessionsbewegung mitmacht. Dann treten in beiden Theorien n. Tripletts auf. Doch ergibt die BOHRsche

Theorie außerdem eine Verschiebung u. Verbreiterung, die bei Linien mit höherer Serienzahl beträchtlich wird. (Physikal. Ztschr. **15.** 193—98. 15/2. [8/1.] Wien.) BYK.

R. Fortrat, *Vereinfachung und Erhöhung der Regelmäßigkeit von Spektralbanden durch das Magnetfeld.* (Vgl. S. 215.) Zu der Diskussion von DESLANDRES und D'AZAMBUJA (S. 948) über die Versuchsergebnisse des Vfs. bezüglich der Änderung der *Spektralbanden* durch ein Magnetfeld bemerkt dieser, daß die in Frage stehenden Unstimmigkeiten dadurch erklärt werden können, daß DESLANDRES u. D'AZAMBUJA die Änderung der Banden nicht in sehr verschiedenen Magnetfeldern verfolgt haben. Folgende Regel hat allgemeine Gültigkeit: Ist n der natürliche Abstand einer Liniengruppe (Duplet oder Triplet) u. δn seine Verringerung durch ein Magnetfeld H, so ist die Größe $\frac{n \cdot \delta n}{H^2}$ (die „Empfindlichkeit" der Gruppe) für eine und dieselbe Liniengruppe konstant, solange δn nicht zu groß $\left(\delta n < \frac{2n}{3}\right)$ ist. In einer regelmäßigen Duplet- oder Tripletserie haben alle Liniengruppen dieselbe Empfindlichkeit, wie die Unters. der Triplets des Kohlenstoffs und Stickstoffs und der Duplets der Bande λ 4216 des Cyans zeigt. Wenn in einer Serie von Duplets oder Triplets eines derselben anormal breit oder schmal ist, so ist die Empfindlichkeit derselben anormal groß oder klein. Neben der Vereinfachung wird durch das Feld eine Erhöhung der Regelmäßigkeit bewirkt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 334—35. [2/2.*].) BUGGE.

C. G. Darwin, *Die Theorie der X-Strahlenreflexion.* Vf. diskutiert die Struktur der von MOSELEY photographierten Linien von *X-Strahlenspektren* (vgl. S. 448) und gelangt zu einer Theorie, die der des Lichtes analog ist, und die Intensität der Reflexion für monochromatische und heterogenene Strahlen finden läßt. Diese Theorie führt zur Annahme eines Brechungsindexes für amorphe Substanzen. Sie gestattet ferner, dem Einfluß der Temp. zahlenmäßig Rechnung zu tragen. Die gegenseitige Beeinflussung der Elektronen im Atom, die rechnerisch gefunden wird, erklärt das bei der Streuung der X-Strahlen durch amorphe Substanzen zu beobachtende Auftreten einer „Überschußstrahlung" (excess radiation). Die Diskussion der Versuchsergebnisse von MOSELEY und DARWIN (vgl. Philos. Magazine [6] **26.** 210; C. **1913.** II. 927) im Zusammenhang mit obiger Theorie entzieht sich auszugsweiser Wiedergabe. (Philos. Magazine [6] **27.** 315—33. Februar. Manchester. Univ.) BUGGE.

de Broglie, *Über Röntgenstrahlenspektren, die beim einfachen Durchgang der auffallenden Strahlen durch dünne Folien erhalten werden.* (Vgl. S. 748.) Die Beugungsbilder, die man erhält, wenn ein X-Strahlenbündel nach dem Durchgang durch Metallbleche auf eine photographische Platte fällt, sind von HUPKA (vgl. Physik. Ztschr. **14.** 623; C. **1913.** II. 1019) auf Mikrokrystalle zurückgeführt worden, die durch Fluorescenzstrahlung der Antikathode zu Resonanzschwingungen erregt werden. Vf. hat diese Verss. wiederholt und ebenfalls Figuren erhalten, die sternartig um den Einfallspunkt des X-Strahlenbündels angeordnet sind. Jede Einzelfigur stellt ein kleines Spektrum dar, das bei geeigneter Einstellung der Metallfolie die Linien des Spektrums der Antikathode erkennen läßt. — Im Laufe der Unters. über die Absorption von X-Strahlen wurden drei gleichzeitig erhaltene Spektren des Platins superponiert, von denen das eine ohne Absorption, das zweite nach Absorption durch Gold u. das dritte nach Absorption durch Platin zustande gekommen war. Während das Gold die Pt-Strahlen absorbierte, indem es sie schwächte, absorbierte das Platin energisch den mittleren Teil der Linien, ließ

aber die beiden Ränder intensiv. Man kann vielleicht annehmen, daß das Platin der Antikathode infolge einer Art Dopplereffekt breite Linien emittiert, von denen der Platin-Schirm nur einen schmalen „Resonanzteil" absorbiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 333—34. [2/2.*].) BUGGE.

H. v. Jüptner, *Betrachtungen über die spezifischen Wärmen fester Körper.* III (vgl. S. 737). Die früher gegebenen Formeln für die spezifischen Wärmen fester Stoffe werden nochmals abgeändert und auf die *spezifischen Wärmen mehratomiger Gase* angewendet, soweit diese durch die Schwingungen der Atome innerhalb der Molekel hervorgerufen werden. (Ztschr. f. Elektrochem. **20**. 105—9. 15/2. 187. 15/3. [14/1.].) SACKUR.

Ch. Leenhardt und **A. Boutaric**, *Über die Schmelzwärme der Salzhydrate und der Hydrate im allgemeinen.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 651; C. **1913**. II. 651.) Es war gezeigt worden, daß die *Gefrierpunktserniedrigung eines geschmolzenen Salzhydrates* durch ein darin aufgelöstes festes Salz der VAN'T HOFFschen Formel $\Theta \cdot M \frac{P}{100p} = K = 0{,}01985 \frac{T^2}{L}$ gehorcht. Man kann nun die Annahme machen, daß nur das in dem Salzhydrate enthaltene W. allein die Rolle des Lösungsmittels spielt, und daß man die Rolle des anhydrischen Salzes vernachlässigen kann. Man muß dann noch annehmen, daß dieses W. nicht bei 0°, sondern bei der Schmelztemperatur T^0 des Salzhydrates erstarrt. Dann gilt die Gleichung $\Theta \cdot M \frac{P'}{100p} = K' = 0{,}01985 \frac{T^2}{L'}$, wo P' die in P g Salzhydrat enthaltene Wassermenge und L' die Schmelzwärme von einem g Eis bei T^0 ist. Es verhält sich demnach $P/P' = \frac{m + 18n}{18n}$, wo m das Molekulargewicht des wasserfreien Salzes und n die Anzahl Moleküle Krystallwasser bedeutet. Daraus folgt weiter:

$$K = K' \frac{m + 18n}{18n} \text{ und } L = L' \frac{18n}{m + 18n}.$$

Nun läßt sich L' leicht berechnen, wenn man annimmt, daß die spezifische Wärme des Eises unabhängig von der Temp. und gleich 0,5 ist. Dann ist $L' = 80 + 0{,}5t$, wo $t = T - 273$ ist. Man erhält also für die molekulare Schmelzwärme den Wert $L_1 = n(1{,}44 + 0{,}009 \cdot t)$.

In folgender Tabelle sind die beobachteten oder kryoskopisch berechneten Werte von L_1 verglichen mit den nach der soeben entwickelten Formel für L_1 berechneten:

	t	L_1	L_1'	$L_1 - L_1'$	$L_1 - L_1'$ ber.
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	28,5	8,9	10,2	—1,3	—1,7
$Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$	20	13,4	16,2	—2,8	—
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	42	7,9	7,3	+0,6	—
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	34	23,9	21	+2,9	—
$Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	45,5	8,3	5,5	+2,8	—
$Mn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	35,5	6,5	5,3	+1,2	—
$LiNO_3 \cdot 3H_2O$	30	8,6	5,1	+3,5	—
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	118	8,1	15	—6,9	—8,1
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	48,5	11,8	9,4	+2,4	—
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	32,5	18,3	17,3	+1	+1,8
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	59	5,3	5,9	—0,6	—
H_2SO_4	10	2,4	1,5	+0,9	—
$H_2SO_4 \cdot H_2O$	8,5	4,4	3	+1,4	+1,9
HNO_3	—47	0,6	0,5	+0,1	—
H_3PO_4	18	2,5	2,4	+0,1	—

Der oben gezogene Schluß, daß die Schmelzwärme eines Salzhydrats gleich der Schmelzwärme des darin enthaltenen W. ist, gilt natürlich nur angenähert. In Wirklichkeit ist sie gleich der Summe der Schmelzwärmen dieses W. und des wasserfreien Salzes: $L_1 = L_1' + \lambda$ oder $\lambda = L_1 - L_1'$. Die wenigen Werte der letzten Zeile bestätigen diesen Schluß genügend. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 474—77. [16/2.*].) MEYER.

H. J. Prins, *Über Katalyse* hat sich Vf. folgende Vorstellung gebildet: Der Katalysator sucht sich mit einem oder mehreren Elementen der Verb., auf die er wirkt, zu vereinigen. Diese Neigung hat zur Folge, daß eine Annäherung erfolgt ähnlich der zwischen zwei freien Elementen, die sich vereinigen wollen. Dadurch vermehrt sich die nicht gebundene Energie der betreffenden Atome, und sie werden aktiver. Weitere Einzelheiten dieser Aktivitätstheorie siehe im Original und in der Dissertation des Vfs. (Chemisch Weekblad **11**. 117—19. 24/1. 1914. [10/11. 1913.*] Vortrag vor der Delfter Naturwissenschaftlichen Gesellschaft.) LEIMBACH.

Milutin Urbani, *Gewichtszunahme bei der Verbrennung von Magnesium.* Die Verbrennung von Mg eignet sich als *Vorlesungsvers.* zur Demonstration der Gewichtszunahme bei Verbrennungen. Den Glaszylinder der Wage, in den man etwas H_2SO_4 gegeben hat, bedeckt man mit einem kurzhalsigen Trichter. Die Öffnung des Trichterrohres wird mit Glaswolle verstopft, mit der man zugleich eine Magnesiumbandspirale befestigt. Das Ganze wird tarriert, das Mg entzündet, nach dem Abkühlen zeigt sich ein deutlicher Ausschlag. (Chem.-Ztg. **38**. 247. 19/2.) JUNG.

Anorganische Chemie.

P. B. Bridgman, *Über Tammanns vier neue Eisarten.* Bei einer neueren Unters. über die gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Modifikationen des Eises (Ztschr. f. physik. Ch. **84**. 257. 293; C. **1913**. II. 1361. 1363) hat TAMMANN die Existenz der von BRIDGMAN gefundenen Gleichgewichtskurve II—III bestätigt. TAMMANN hat außerdem eine Anzahl von Punkten auf anderen Gleichgewichtskurven neu bestimmt. Diese neu bestimmten Punkte sind nicht immer unter sich in Übereinstimmung und stimmen auch nicht mit den Punkten früherer Arbeiten überein. Diese Abweichungen erklärt TAMMANN durch die Annahme der Existenz von vier neuen Eisarten, drei neue Arten der Gruppe des gewöhnlichen Eises I und eine neue Varietät des Eises III.

Es wird gezeigt, daß in der TAMMANNschen Arbeit mehrere Fehlerquellen von der gleichen Größenordnung wie die Unterschiede zwischen den hypothetischen Eisvarietäten enthalten sind. Diese zum Teil nicht berücksichtigten Fehlerquellen bestehen in einem Nachhinken der Temp. des untersuchten Eises gegenüber der Badtemp., in der elastischen Nachwirkung der benutzten Manometer, in den Hysteresisfehlern derselben, in Unregelmäßigkeiten bei der Bestimmung der Gleichgewichtsdrucke zweier Phasen, in Verunreinigungen des W. durch die den Druck übertragende Flüssigkeit.

Es scheint demnach TAMMANN nicht gelungen zu sein, die Wahrscheinlichkeit der Existenz seiner neuen hypothetischen Eisvarietäten dazutun. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 513—24. 24/2.; 744. 17/3. [6/11. 1913.] The JEFFERSON Physical Lab. HARVARD Univ. Cambridge Mass.) MEYER.

E. H. Riesenfeld und Th. F. Egidius, *Die Einwirkung von Ozon auf anorganische Schwefelverbindungen.* Es wurde gleichzeitig die durch Ozon hervor-

gerufene Oxydation quantitativ verfolgt und die Volumänderung des reagierenden Ozon-Sauerstoffgemisches gemessen. Zur Best. der Volumänderung wurde nach BRODIE ein abgemessenes Volumen ozonisierten Sauerstoffs auf die zu untersuchenden Substanzen einwirken gelassen und nach dem Durchleiten der Druck ermittelt, welchen das Gas ausübte, wenn es auf ein gegebenes Volumen gebracht wurde. — Um den Gehalt an Ozon des Gasgemisches zu ermitteln, wurde ein abgemessenes Volumen desselben in 30%ig. Jodkaliumlsg. eingeleitet und das ausgeschiedene Jod mit $^{0,196}/_{1}$-n. Natriumthiosulfat zurücktitriert. Die Ozonmenge konnte dann in ccm oder Äquivalenten Thiosulfat ausgedrückt werden. Außerdem wurde der Ozongehalt gelegentlich volumetrisch bestimmt. — Die zu oxydierenden Substanzen (Natriumsulfid, Natriumhydrosulfid, Natriumpolysulfid, Natriumthiosulfat in neutraler und alkal. Lsg., neutrales Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Schwefelwasserstoffwasser, weiter auch Ferrosulfat, Kaliumferrocyanid, Manganosulfat und Mercuronitrat in saurer Lsg. und Natriumplumbit) wurden in wss. Lsg. untersucht und zwar bei den Schwefelverbb. immer in einem abgemessenen Volumen einer titrierten Lsg. Die Titration geschah durch Zugabe eines Überschusses von Jod-, bezw. Permanganat- und Jodlsg. u. Zurücktitrieren mit Thiosulfatlsg. — Das Ozon wurde durch Hindurchleiten eines Sauerstoffstromes durch einen SIEMENSschen Ozonisator dargestellt. Als Ozonisator wurde ein von RIESENFELD und MAU beschriebener benutzt. Apparatur und Arbeitsweise sind im Original ausführlich geschildert. — Aus der Zusammenfassung der erhaltenen Resultate sei hervorgehoben:

Bei hinreichender Menge Ozon werden alle untersuchten Schwefelverbb. schließlich bis zum Sulfat oxydiert; bei Überschuß des Reduktionsmittels bilden sich dagegen niedrigere Oxydationsprodd., und zwar solche, welche selbst auch wieder vom Ozon angegriffen werden, aber bei Ggw. des noch niedrigeren Oxydationsprod. beständig sind. Man findet folgende Reihe der Oxydationsstufen:

$$\text{Sulfid—Thiosulfat} < \begin{matrix} \text{Hydrosulfit—Sulfit} \\ \text{Polythionate} \end{matrix} > \text{Dithionat—Sulfat.}$$

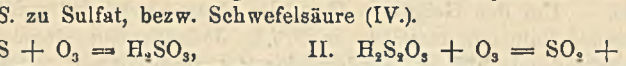
Bei diesen Rkk. wirkt Ozon meist mit drei, bisweilen auch mit zwei Sauerstoffatomen (Oxydationszahl 3, bezw. 2) oxydierend, und zwar wurde gefunden:

		Oxydationszahl
1. Sulfidlösungen.	a) Neutrales Sulfid und Polysulfid . .	3
	b) Hydrosulfid	2—3
Es bilden sich: Thiosulfat—wenig Hydrosulfit—Sulfit.		
2. Thiosulfatlösungen.	a) Neutrale Lösung	3
	b) Soda-alkalische Lösung . . .	2
Es bilden sich: Sulfit—wenig Polythionate—Dithionat—Sulfat.		
3. Sulfitlösungen.	a) Neutrale Lösung	2
	b) Bisulfit	3
Es bilden sich: wenig Dithionat—Sulfat.		

Es zeigt sich als Regelmäßigkeit, daß jede der drei untersuchten Schwefelverbb. mit der Oxydationszahl 2 u. 3 oxydiert wird, je nachdem ob man die Rk. in saurer, neutraler oder alkal. Lsg. ausführt. Daß die $H^{\cdot}$-Konzentration auf den Verlauf der Ozonisation von großem Einfluß ist, ist nicht nur eine den Schwefelverbb. charakteristische Eigentümlichkeit, sondern findet sich auch bei anderen Stoffen, z. B. Jodkalium, wieder.

Die Erklärung der Rkk., bei welchen die Oxydation nach der Oxydationszahl 3 verläuft, macht keine Schwierigkeiten: es sind einfache Anlagerungen von Ozon, wie sie auch in der organischen Chemie vielfach beobachtet sind. In dieser Weise

erfolgt die Oxydation von *Sulfid*. Dabei bildet sich primär Sulfit, welches zum Teil durch überschüssiges Sulfid zu Hydrosulfit und Thiosulfat reduziert wird. Die Hauptreaktion erfolgt nach I. In ähnlicher Weise wird *Thiosulfat* in neutraler Lsg. zu Sulfit und Sulfat oxydiert (II.). Als Nebenreaktion findet hierbei die B. von *Dithionat* statt (III.). Analog verläuft auch die Oxydation von *Bisulfit* und *schwefliger S.* zu Sulfat, bezw. Schwefelsäure (IV.).



$$\text{I. } H_2S + O_3 = H_2SO_3, \qquad \text{II. } H_2S_2O_3 + O_3 = SO_2 + H_2SO_4,$$
$$\text{III. } H_2S_4O_3 + O_3 = H_2S_2O_6, \qquad \text{IV. } 3SO_2 + O_3 = 3SO_3.$$

Es liegt nahe, anzunehmen, daß sich bei allen diesen Rkk. durch Ozonanlagerung zunächst Ozonide bilden, welche aber nicht gefaßt werden können, sondern sich momentan in die isomeren, stabileren Schwefel-Sauerstoffverbb. umlagern. — Schwieriger ist der Reaktionsverlauf bei der Oxydation von *Sulfid* in saurer, von *Thiosulfat* in alkal. und von Sulfit in neutraler Lsg. zu erklären. Hierbei bilden sich die gleichen Reaktionsprodd. wie bei den oben besprochenen Rkk., aber es tritt als neues Reaktionsprod. noch Sauerstoff hinzu. Daher verläuft die Rk. nicht mehr nach der Oxydationszahl 3, sondern nach der Oxydationszahl 2—3, bezw. 2. Daß diese niedrigere Oxydationszahl nicht daher rührt, daß neben den obengenannten Rkk. noch eine katalytische Ozonzers. hergeht, ließ sich bei der Ozonisation von Thiosulfat in alkal. Lsg. sicher nachweisen. Im gleichen Falle konnte auch wahrscheinlicht gemacht werden, daß Ozon nicht etwa primär unter Abgabe von 2 Atomen Sauerstoff an den oxydablen Stoff 1 Atom Sauerstoff gasförmig entwickelt. Als wahrscheinlichste Erklärung blieb daher die Annahme übrig, daß sich auch bei diesen Rkk. primär ein sehr unbeständiges Ozonid bildet, welches unter den hier gewählten Bedingungen Sauerstoff abspaltet und sich dann in beständigere Schwefel-Sauerstoffverbb. umlagert.

In der Regel reagiert also Ozon mit den niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels in der Weise, daß es als Ganzes aufgenommen wird. Hingegen oxydiert es die niedrigeren Oxydationsstufen der Metalle in allen bisher untersuchten Fällen stets so, daß nur 1 Atom Sauerstoff oxydierend wirkt und 1 Mol. Sauerstoff gasförmig entweicht. (Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 217—46. 10/2. 1914. [11/8. 1913.] Naturw.-math. Abt. Chem. Univ.-Lab. Freiburg i/Br.) BLOCH.

Masataka Ogawa und **Shinichi Aoyama**, *Über die Produkte der Reaktion von Schwefeldioxyd mit Ammoniak.* Durch Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Ammoniak entstehen zwei verschiedene Substanzen. Eine ist amidoschweflige S. NH_2SO_2H, und die andere deren Ammoniumsalz, $NH_2SO_2NH_4$. Die erstere ist hellgelb, das letztere weiß. Eine orange oder rotgefärbte Substanz wird nur als Resultat der Zers. des Ammoniumamidosulfits oder der amidoschwefligen Säure gebildet. Die Vff. können mit EPHRAIM u. PIOTROWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**. 379; C. **1911**. I. 963) darin nicht übereinstimmen, daß die gefärbte Substanz kein Zersetzungsprod. ist. Selbst bei der Temp. von fl. sd. NH_3 ist die Reaktionswärme genügend groß, um Zers. zu verursachen, wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen sind, den Strom der reagierenden Gase zu regulieren und die Wärme abzuleiten. Die von DIVERS u. OGAWA (Proceedings Chem. Soc. **16**. 39; Journ. Chem. Soc. London **77**. 327; C. **1900**. I. 651. 1010) angegebene Verbindung $N_4H_{12}O_{10}S_5$ existiert nicht; diese war wohl unreines Ammoniumtrithionat. (The Science Reports of the Tôhoku Imperial University Sendai, Japan **2**. 121—29. Dezember 1913. Sendai, Japan.) BLOCH.

Jaroslav Milbauer, *Beitrag zur Kenntnis der Zersetzung von Chlorwasser am Lichte.* Vf. hat die Wrkg. einer ganzen Reihe anorganischer Salze u. SS. auf die Zers. von Chlorwasser im Licht gemäß der Gleichung $2Cl + H_2O = 2HCl + O$

untersucht und gefunden, daß die meisten eine Verzögerung der Rk. verursachen, daß sich aber keine als besonderer positiver Katalysator erweist. Selbst Verbb., welche am Lichte zerfallen, wie AgCl, AgF beschleunigen keineswegs die Rk. Cl—H_2O. Chlor und Brom üben gegenseitig eine positive katalytische Wrkg. aus. Jod erweist sich sowohl gegen Chlorwasser wie gegen Bromwasser als ein verzögerndes Agens. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 564—66. 24/2. 1914. [7/12. 1913.] Prag. Lab. d. anorg. Technologie a. d. Böhm. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

Th. Liebisch und **E. Korreng**, *Krystallisationsvorgänge in binären Systemen aus Chloriden von einwertigen und zweiwertigen Metallen.* Früher (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1909**. 867) wurde angekündigt, daß die Krystallisationsvorgänge bei der Abkühlung von Schmelzen in zur Ermittelung der Natur und der Existenzgebiete ihrer krystallisierten Phasen besonders geeigneten Stoffsystemen untersucht werden sollten. Bisher wurden die Chloride von Li, Na, K, Rb, Cu, Ag, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Sn und Pb untersucht, und zwar durch BOTTA (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1911**. 138; C. **1911**. I. 1191), BRAND (N. Jahrb. f. Mineral. BEIL.-Bd. **32**. 627), GEMSKY (S. 519), RACK (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1913**. 373; C. **1913**. II. 420), KORRENG (S. 610), VORTISCH (N. Jahrb. f. Mineral. BEIL.-Bd. **38**.), K. TREIS (N. Jahrb. f. Mineral. BEIL.-Bd. **37**.), SCHÄFER (S. 741) u. SCHAEFER, SCHOLICH, VORTISCH, sowie RACK in noch nicht veröffentlichten Arbeiten. Die vorliegende Publikation gibt meist in Form von Diagrammen und Tabellen einen zusammenfassenden Bericht über die Ergebnisse aller dieser Arbeiten, der an dieser Stelle in noch weiter gekürzter Form nicht wiedergegeben werden kann. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1914**. 192—212. [12/2.*] Berlin.) ETZOLD.

Marcel Oswald, *Untersuchungen über die Nitrite.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 381; **155**. 1504; C. **1911**. I. 971; **1913**. I. 597.) Zur Darst. des Silbernitrits fällt man eine wss. Lsg. von $AgNO_3$ im geringen Überschuß mit einer Lsg. von technischem, chloridfreiem $NaNO_2$; blaßgelber, mikrokrystallinischer Nd., in trocknem Zustande luftbeständig, schwärzt sich in Berührung mit organischen Substanzen, vor allem in feuchtem Zustande. Löst man den Nd. bei Lichtabschluß in h. W., filtriert h. durch Glaswolle u. läßt sehr langsam erkalten, so krystallisiert das Silbernitrit in grünlichgelben, langen, rhombischen Nadeln. — Das Silbernitrat beginnt sich bei 320° zu zers.; bei 400° ist die Zers. eine lebhafte. Anfänglich wird im Sinne der Gleichung: $2AgNO_3 = 2AgNO_2 + O_2$ Nitrit gebildet, welches sich sodann im Nitrat löst. Dieses Gemisch zers. sich nunmehr in komplizierter Weise; die nicht kondensierbaren Gase bestehen aus O u. N, und der Rückstand enthält sehr wenig Nitrit neben viel krystallinischem, metallischem Ag. — Aus den Verss. zur Darst. reiner Alkali- u. Erdalkalinitrite — Erhitzen der reinen Nitrate, Reduktion der Nitrate auf trocknem und nassem Wege, Einw. von N_2O_3 auf die wasserfreien Oxyde und Carbonate, Erhitzen von Kaliumkobalti- u. Kaliumnickelnitrit — geht folgendes hervor. Das einzige praktische Verf. zur Darst. reiner Nitrite besteht in der fraktionierten Krystallisation von technischem Natriumnitrit; durch doppelte Umsetzung gelangt man sodann nacheinander zum Silbernitrit und weiterhin zum Kaliumnitrit, Lithiumnitrit und den Erdalkalinitriten. Die übrigen Verff. auf nassem Wege sind entweder zu mühsam oder liefern zu geringe Ausbeuten. Für die Verff. auf trocknem Wege ist ein Nichterreichen des F. der Nitrite, welcher im allgemeinen der Punkt der beginnenden Zers. ist, Bedingung. Die letzteren Verff. verlangen ferner, daß unter den Reaktionsprodd. kein NO_2 auftritt, welches die Nitrite bei gewöhnlicher Temp. bereits angreift.

Reines, wasserfreies *Kaliumnitrit* ist nicht hygroskopisch, im Gegensatz zu dem unreinen Salz. Das pulverisierte *Natriumnitrit* ist, vor allem in feuchtem

Zustande, schwach gelblich gefärbt. Das *Lithiumnitrit* und seine Hydrate sind farblos. Das Hydrat, $LiNO_2 \cdot H_2O$, krystallisiert in durchscheinenden, sehr zerfließlichen, nicht biegsamen Nadeln. Die wasserfreien Erdalkalinitrite sind weiß; die Hydrate mit 1 Mol. Krystallwasser bilden sternförmig gruppierte Nadeln, die in trocknem Zustande weiß, in feuchtem Zustande gelblich erscheinen. Das Hydrat, $Ca(NO_2)_2 \cdot 4H_2O$, bildet farblose Prismen. — D.° des $AgNO_2$ 4,542, des $Ba(NO_2)_2$ 3,52, des $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$ 3,109, des $Sr(NO_2)_2 \cdot H_2O$ 2,408, des $Ca(NO_2)_2 \cdot 4H_2O$ 1,674, des $LiNO_2 \cdot H_2O$ 1,615. F. des $Ba(NO_2)_2$ 217° unter beginnender Zers. — Das $NaNO_2$ und $Ba(NO_2)_2$ bilden ein eutektisches Gemisch vom F. 136°. — Die Nitrite sind in geschmolzenem Zustande schön gelb gefärbt.

$Kp._{758,5}$ der gesättigten *KNO_2-Lsg.* 132°. 100 Tle. W. lösen bei 0° 281, bei 10° 291, bei 20° 302, bei 30° 313, bei 40° 325, bei 50° 337,5, bei 60° 351, bei 70° 365, bei 80° 380, bei 90° 396, bei 100° 413, bei 110° 432, bei 120° 451, bei 130° 473 Tle. KNO_2. $D.^{17,5}$ der 10%ig. Lsg. 1,049, der 20%ig. Lsg. 1,126, der 30%ig. Lsg. 1,208, der 40%ig. Lsg. 1,295, der 50%ig. Lsg. 1,377, der 60%ig. Lsg. 1,491, der 70%ig. Lsg. 1,599, der 74,5%ig. Lsg. 1,644. — $Kp._{761,5}$ der gesättigten $NaNO_2$-Lsg. 128°. 100 Tle. W. lösen bei 0° 73, bei 10° 78, bei 20° 84, bei 30° 91,5, bei 40° 98,5, bei 50° 107, bei 60° 116, bei 70° 125,5, bei 80° 136, bei 90° 147, bei 100° 160,5, bei 110° 178, bei 120° 198,5 Tle. $NaNO_2$. — 100 Tle. W. lösen bei 0° 125, bei 10° 156, bei 20° 189, bei 30° 242, bei 40° 316, bei 50° 459 Tle. $LiNO_2 \cdot H_2O$. Die bei 19° gesättigte Lsg. enthält 48,9% $LiNO_2$ und besitzt die $D.^{19}$ 1,3186. — 100 Tle. W. lösen bei 0° 63,5, bei 10° 69,5, bei 20° 79,5, bei 30° 93, bei 40° 113, bei 50° 136, bei 60° 170, bei 70° 202, bei 80° 254, bei 90° 331, bei 100° 461, bei 110° 765 Tle. $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$. Der F. des Hydrats im zugeschmolzenen Rohr liegt bei 184°. Die bei 17° gesättigte Lsg. enthält 40% $Ba(NO_2)_2$ und besitzt die $D.^{17}$ 1,4897. — 100 Tle. W. lösen bei 0° 58,9, bei 10° 67,6, bei 20° 75,5, bei 30° 84, bei 40° 94, bei 50° 105, bei 60° 116, bei 70° 130, bei 80° 145, bei 90° 162, bei 100° 182 Tle. $Sr(NO_2)_2 \cdot H_2O$. $Kp._{753}$ der gesättigten Lsg. 112,5°. Die bei 19° gesättigte Lsg. enthält 39,3% $Sr(NO_2)_2$ und besitzt die $D.^{19}$ 1,4461. F. des Hydrats im zugeschmolzenen Rohr 243°. — Die bei 16° gesättigte Lsg. enthält 42,3% $Ca(NO_2)_2$ und besitzt die $D.^{16}$ 1,4205. — Im Anschluß hieran beschreibt Vf. Übersättigungserscheinungen der wss. Lsgg. der genannten Nitrite. — Die Hydrate $Ba(NO_2)_2 \cdot H_2O$ und $Sr(NO_2)_2 \cdot H_2O$ sind isomorph.

Es wurde ferner die Löslichkeit der verschiedenen Nitrite in den Lsgg. anderer Salze, wie sie sich bei der fraktionierten Krystallisation des technischen $NaNO_2$ und bei der Darst. der reinen Nitrite durch doppelte Umsetzung mit $AgNO_2$ ergaben, ermittelt. Es wurde hierbei eine systematische Unters. der Gleichgewichte zwischen W., $NaNO_2$ und $NaNO_3$, sowie zwischen $AgNO_2$, Alkali- oder Erdalkalinitrit und W. angestellt. Erwähnt sei folgendes. Die Löslichkeit des $NaNO_2$ in W. wird durch Na_2SO_4 stark herabgesetzt; 100 Tle. W. lösen bei 16° 11,8 Tle. Na_2SO_4 u. 53,9 Tle. $NaNO_2$. $AgNO_2$ bildet mit KNO_2, $NaNO_2$ u. $Ba(NO_2)_2$ Doppelsalze. $K_2Ag_2(NO_2)_4 \cdot H_2O$, D.° 2,868, verliert im Vakuum über P_2O_5 sein Krystallwasser, zers. sich bei 100°. Das $AgNO_2$ löst sich in den Alkali- u. Erdalkalinitriten mit goldgelber Farbe. Während reines W. bei 13,5° 0,29% $AgNO_2$ löst, nimmt eine gesättigte KNO_2-Lsg. 26% $AgNO_2$ auf. $Na_2Ag_2(NO_2)_4 \cdot H_2O$, D.° 3,442, gleicht im übrigen dem vorhergehenden Doppelsalz. $BaAg_2(NO_2)_4 \cdot H_2O$ ist weniger beständig, als die vorhergehenden Doppelsalze.

Wird krystallisiertes $AgNO_2$ im trocknen Vakuum innerhalb $1^1/_2$ Stdn. von 100 auf 210° erhitzt, so zerfällt es glatt in Ag u. NO_2; der Rückstand enthält nur unbestimmbare Spuren von Nitrat. Wie DIVERS beobachtet hat, wird Ag durch N_2O_4 bereits bei gewöhnlicher Temp. im Sinne der Gleichung:

$$Ag + N_2O_4 = AgNO_3 + NO$$

in Nitrat verwandelt; diese Rk. vollzieht sich auch zwischen 100 und 150° unter einem Druck von weniger als 2 mm. Auch die von DIVERS in Abrede gestellte Rk.: $AgNO_2 + NO_2 = AgNO_3 + NO$ tritt ein, indessen unter sonst gleichen Bedingungen um so langsamer, je trockner die Prodd., und je größer die $AgNO_2$-Krystalle sind. Zu Beginn der Zers. des $AgNO_2$ durch Erhitzen überziehen sich die Krystalle mit einer durch die erwähnten Nebenrkk. gebildeten Schicht von $AgNO_3$, die bei steigender Temp. schm. u. eine gelbe, gesättigte Lsg. von Nitrit in Nitrat liefert. Im vorher evakuierten Rohr wird das gebildete NO_2 völlig wieder absorbiert, und zwar vom Ag rascher, als vom $AgNO_2$. Wird die Zers. des $AgNO_2$ in einem indifferenten Gas (CO_2) ausgeführt, so nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit in dem Maße ab, wie der Druck steigt. Bei der Zers. des $AgNO_2$ im Rohr in einer O-Atmosphäre unter Druck nimmt der Gehalt des Reaktionsprod. an $AgNO_3$ mit steigendem Druck zu, derjenige an Ag und $AgNO_2$ ab. Bei genügend hohem O-Druck wird gegen 200° fast das gesamte $AgNO_2$ umgewandelt; der Gehalt an gebildetem Ag schwankt relativ wenig mit dem O-Druck. Dieses Resultat wird in erster Linie durch eine Verstärkung der Rk.: $AgNO_2 + NO_2 = AgNO_3 + NO$ als Folge der Umwandlung des NO in NO_2 bedingt. — Bei der Zers. des $AgNO_2$ im Rohr in einer H-Atmosphäre kann die B. von $AgNO_3$ nicht völlig verhindert werden. — Beim Erhitzen eines Gemisches von $AgNO_2$ u. $AgNO_3$ treten zunächst die oben erwähnten 3 Zersetzungsrkk. des $AgNO_2$ auf. Oberhalb 320° zers. sich dann auch das $AgNO_3$ in $AgNO_2$ und O. Im Vakuum tritt sodann oberhalb 420° (unter Druck bereits bei niedrigerer Temp.) auch etwas N infolge einer spontanen Zers. des NO: $2NO = NO_2 + N$, auf.

Die Zers. der Alkali- und Erdalkalinitrite durch Hitze verläuft in Übereinstimmung mit den Angaben von O. RAY u. GANGULI (Journ. Chem. Soc. London 87. 177; C. 1906. I. 327) im Sinne der Gleichungen:

$$3KNO_2 = K_2O + KNO_3 + 2NO; \qquad 5KNO_2 = K_2O + 3KNO_3 + 2N.$$

Die Menge an freiem N ist um so größer, je tiefer die Zersetzungstemp. gewählt wird, ohne jedoch 33,3% zu überschreiten. — Die Zers. der verschiedenen Nitrite beginnt bei folgenden Tempp.: $NaNO_2$: 320°, KNO_2: 350°, $LiNO_2$: 185°, $Ba(NO_2)_2$: 235°, $Sr(NO_2)_2$: 240°, $Ca(NO_2)_2$: 220°. — Der thermochemische Verlauf der obigen Zersetzungsrkk. läßt sich in folgender Weise zum Ausdruck bringen. Für die übrigen Salze fehlen bis jetzt die notwendigen thermischen Daten:

$$3Ba(NO_2)_2 = 2BaO + Ba(NO_3)_2 + 4NO \quad . \; . \; . \; . \; . \quad -131{,}2 \text{ Cal.}$$
$$5Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 3Ba(NO_3)_2 + 4N \quad . \; . \; . \; . \; . \quad +50{,}4 \text{ „}$$

Die Einw. des NO_2 auf die Alkali- und Erdalkalinitrite verläuft im Sinne der Gleichungen:

$$NaNO_2 + NO_2 = NO + NaNO_3; \qquad 2NaNO_2 + NO_2 = N + 2NaNO_3.$$

Die sich hierbei abspielenden thermischen Erscheinungen sind die folgenden:

$$Ba(NO_2)_2 + 2NO_2 = Ba(NO_3)_2 + 2NO \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad +19{,}6 \text{ Cal.}$$
$$Ba(NO_2)_2 + NO_2 = Ba(NO_3)_2 + N \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad +55{,}2 \text{ „}$$

Wahrscheinlich beginnt die Zers. der Nitrite durch Hitze mit einer Dissoziation: $2KNO_2 = K_2O + N_2O_3$ und einem Zerfall des N_2O_3 in NO und NO_2.

Die Monohydrate des Ba-, Sr- und Ca-Nitrits sind in der Kälte luftbeständig, die beiden Hydrate $Li_2(NO_2)_2 \cdot H_2O$ u. $LiNO_2 \cdot H_2O$ dagegen sehr zerfließlich. Das Hydrat $Ca(NO_2)_2 \cdot 4H_2O$ verwittert, bezw. ist beständig an der Luft. Über P_2O_5 werden diese Hydrate im Vakuum wasserfrei; unter einem Druck von einigen cm Hg gehen die Hydrate $LiNO_2 \cdot H_2O$ und $Ca(NO_2)_2 \cdot 4H_2O$ in Ggw. von P_2O_5 in die

niedrigeren Hydrate $Li_2(NO_2)_2 \cdot H_2O$ u. $Ca(NO_2)_2 \cdot H_2O$ über. Die wasserfreien Nitrite ziehen aus der Luft das abgegebene Krystallwasser langsam wieder an. — Die wss. Lsgg. von KNO_2 u. $NaNO_2$ sind bis 130° beständig, diejenigen der Erdalkalinitrite u. des Lithiumnitrits trüben sich dagegen bei längerem Kochen in geringem Maße und nehmen dabei schwach alkal. Rk. an.

Die festen Alkali- und Erdalkalinitrite sind gegen O unter Druck beständig, solange die Temp. den Punkt ihrer beginnenden Zers. nicht erreicht. Auch die wss. Lsgg. sind bei neutraler Rk. gegen O beständig, dagegen werden die schwach schwefelsauren Lsgg. durch O (Luft) langsam im Sinne der Gleichungen:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O; \quad 2NO + 2O + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

oxydiert. Die Oxydation ist um so rascher, je höher der Säuregehalt der Lsg. ist, jedoch wächst im allgemeinen unter den gleichen Bedingungen auch der Verlust an flüchtigen N-Verbb. Eine technische Verwertung dieses Oxydationsverf. ist wegen der Langsamkeit der Rk. u. des mit ihr verbundenen N-Verlustes kaum zu erwarten, mindestens müßten geschlossene Apparate verwendet werden, in denen das Mischen der Fl. mit Luft automatisch erfolgt. (Ann. Chim. et Phys. [9] 1. 32—112. Januar.) DÜSTERBEHN.

A. K. Ångström, *Die selektive Reflexion von Nitriden in Lösung.* Es wurde die Reflexion aus gesättigten Lösungen von *Natrium-*, *Kalium- und Ammoniumnitrid* in dem Intervall 1—10 μ bestimmt. Es ergab sich, daß alle diese Lsgg. bei ungefähr 4,9 μ selektive Reflexionseigenschaften zeigen. Aus den Reflexionskurven kann geschlossen werden, daß die erwähnten Nitride eine starke Absorptionsbande zwischen % 4,6 und 4,8 μ besitzen, die als charakteristisch für die N_3-Gruppe betrachtet werden kann. Daß die gesättigten Lsgg. von *Calcium-* u. *Bariumnitrid*, die ebenfalls untersucht wurden, die selektiven Eigenschaften bei 4,9 μ nicht zeigten, kann der geringen Konzentration der untersuchten Lsgg. zugeschrieben werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 86. 525—28. 24/2. 1914. [5/12. 1913.] Department of Physics. CORNELL Univ.) MEYER.

V. Kohlschütter und **A. Frumkin**, *Zur Kenntnis der Formen des Phosphors. I. Über die Umwandlung von Phosphordampf in der Glimmentladung.* Frühere Unterss. haben gezeigt, daß feste Stoffe in sehr verschiedenen Formen entstehen können, ohne daß deutliche Isomerie nachweisbar ist (z. B. Ztschr. f. Elektrochem. 19. 181. C. 1913. I. 1266). Diese Verss. wurden auf die Umwandlung von Phosphordampf in roten Phosphor durch die Glimmentladung ausgedehnt, und es konnte festgestellt werden, daß man durch Veränderung des Zerteilungsgrades verschiedenartige, vollkommen homogen aussehende Produkte von rotem P erhält. Der sich bei Abwesenheit von fremden Gasen an den Wänden der Entladungsröhre abscheidende P stellt einen gleichmäßigen Überzug dar, der aber zweifellos disperser Natur ist. He und A von 0,5 mm Druck rufen eine Auflockerung hervor, und zwar A stärker als He; gleichzeitig tritt Absorption des indifferenten Gases ein. Bei Ggw. von H_2 und N_2 bilden sich Verbindungen, die von den Ablagerungen aufgenommen werden, ohne daß die scheinbare Homogenität des entstehenden Produktes aufgehoben wird. Beim Erhitzen gehen alle diese recht verschieden gefärbten Überzüge in den gewöhnlichen roten P über u. die Unterschiede verschwinden. Die zuerst entstehenden dispersen Abscheidungen bestehen wahrscheinlich, ebenso wie der aus überhitztem Dampf gebildete P aus HITTORFschem P; der gewöhnliche rote P ist ebenfalls als dispers, und zwar als Sinterungsprodukt aufzufassen. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 110—23. 15/2. [20/1.] Bern. Anorgan. Chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

Ludwig Föppl, *Der Fundamentalbereich des Diamantgitters.* Vf. sucht die Polyeder auf, welche angesichts des nunmehr bekannten Krystallgitters des Diamants (W. N. Bragg u. W. L. Bragg, Proc. Royal Soc. London. Serie A. **89**. 277; C. **1913**. II. 1844) den Raum stetig erfüllen, wenn jedes von ihnen in seinem Zentrum ein C-Atom enthält. Es ist der Schnitt eines Tetraeders mit einem Rhombendodekaeder. (Physikal. Ztschr. **15**. 191—93. 15/2. [Jan.] Göttingen. Byk.

Eduard Jordis, *Über die Möglichkeit von Persilicaten.* (Vgl. Komarowsky, S. 948.) Die Beobachtung des Vfs. scheinen auf die Existenz einer *Perkieselsäure* hinzudeuten; sie bestätigen die Angaben Komarowskys, daß Wasserstoffsuperoxyd von Kieselsäuregel, wie -sol reichlich aufgenommen und auch beim Trocknen zurückgehalten wird. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff in verschiedenen Präparaten schwankt mit der Konzentration des zur Darst. verwendeten Wasserstoffsuperoxyds. — Bei der Elektrolyse von Alkalisilicatlsgg. wird anodisch Sauerstoff verbraucht. Die Erscheinung wird auch bei Schwefelsäurehydrosolen der Kieselsäure beobachtet bei Verdünnungen, in denen die B. von Persulfat ausgeschlossen sein sollte. Das ist eine Stütze für die Annahme von *Persilicaten.* Als solche kann ferner folgende Beobachtung dienen: Läßt man Wasserglas oder Alkalisilicatlsgg. genügender Konzentration einige Monate lose verschlossen oder offen an der Luft stehen u. gibt dann Salzsäure hinzu, so entweicht neben CO_2 ganz deutlich Chlorgas. — Die Existenz von Persilicaten erscheint nach dem periodischen System wohl möglich und wahrscheinlich. Die Fähigkeit zur B. von Persalzen dürfte dem ersten Elemente der Untergruppe der IV. Gruppe (Si) noch zukommen, aber doch nur in schwächerem Grade wie dem C, Ti etc. (Chem.-Ztg. **38**. 221—22. 14/2.) Bloch.

Wilhelm Rathert, *Über die Passivität der Metalle.* Es wird nachgewiesen, daß das Passivierungspotential nicht mit dem Aktivierungspotential zusammenfällt, wie es die Oxydtheorie der Passivität verlangt. Auch bildet der Umschlagspunkt Flades (vgl. Habilitationsschrift, Marburg 1910; Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 335; C. **1912**. I. 1973) keine Grenze zwischen dem aktiven und passivem Zustand, wie Flade angenommen hat. Ob ein Metall aktiv oder passiv ist oberhalb, bezw. unterhalb des Umschlagspunktes hängt nur von der Vorgeschichte ab. Das Passivierungspotential des Eisens ist im Gegensatz zum Aktivierungspotential in hohem Maße von der Konzentration der Elektrolyten abhängig. Das Eintreten beider Potentiale bei anodischer Polarisation ist aber abhängig von der Stromdichte und damit von der Sauerstoffkonzentration an der Elektrode. Die Verschiedenartigkeit der Potentiale findet eine Erklärung in der Wasserstofftheorie, nach der das passive Verhalten der Metalle das normale ist, während die Aktivität durch den Katalysator, in Metall gelösten Wasserstoff, bedingt ist. Der Übergang aus dem einen in den anderen Zustand erfolgt bei *Eisen* und *Chrom* mit scharf begrenzten Aktivierungs- u. Passivierungspotentialen, während er beim *Nickel* allmählich ohne scharfe Grenzen erfolgt.

In Wasserstoff geschmiergeltes Chrom ist in Übereinstimmung mit der H-Theorie entgegen der Oxydtheorie nicht aktiv; desgleichen Nickel. Durch H-Beladung auf elektrolytischem Wege wird passives Chrom aktiv, Nickel erniedrigt sein Potential ganz bedeutend. In passivierenden Lsgg. wird es dadurch ebenfalls aktiv. Molekularer Wasserstoff beeinflussen das Potential einer passiven Chromelektrode kaum. Passives Eisen, welches nicht in Lsg. geht, wird durch Diffusion von H-Ionen aktiv und geht nur nach dem Faradayschen Gesetz in Lsg. Dasselbe wird auch für Chrom bewiesen und damit der Beweis für die Richtigkeit der Wasserstofftheorie erbracht. Alle Einzelheiten der Arbeit siehe im Original. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 567—623. 24/2. 1914. [9/11. 1913.] Münster i. W. Physikal. Inst.) Leimbach.

E. Rengade, *Spezifische Wärmen und Schmelzwärmen der Alkalimetalle.* Ausführliche Wiedergabe der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1897; C. **1913**. II. 573) im Auszuge gegebenen Abhandlung. Die hier wiedergegebenen Daten weichen von den früheren etwas ab:

		Na	K	Rb	Cs
Atomgewicht		23,0	39,1	85,45	132,8
Wahre spezifische Wärme bei t^0	fest. .	0,2813 + 0,000466·t	0,1729 + 0,000 292·t	0,0802 + 0,000 301·t	0,0502 + 0,000 274·t
	flüssig.	0,2813 + 0,000 466·t	0,1420 + 0,000 668·t	0,0921 — 0,000 026·t	0,0604 — 0,000 034·t
Schmelztemp. t^0		97,90°	63,50°	39,0°	28,45°
Spezif. Wärme bei der Schmelztemp.	fest. .	0,3266	0,1914	0,0919	0,0600
	flüssig.	0,334	0,1844	0,0911	0,0595
Schmelzwärme		27,23	14,63	6,15	3,76
Atomwärme bei 0° . . .		6,47	6,76	6,86	6,93
Atomare Schmelzwärme L		626	572	525	500
L/t +273°		1,69	1,70	1,68	1,66
Temp.-Koeffizient der spezif. Wärme	fest. .	+0,001 66	+0,001 69	+0,003 75	+0,0052
	flüssig.	+0,001 66	+0,004 7	—0,002 8	—0,0056

Die Versuche wurden in dem Eiscalorimeter von BUNSEN ausgeführt, wobei genügend große Mengen in Anwendung gebracht wurden. Die angewendeten Metalle wurden durch Einw. von Calcium auf die betreffenden sorgfältig gereinigten Chloride dargestellt und im Vakuum umsublimiert und fraktioniert. Dann wurden sie in Glasgefäße von ca. 20 ccm eingeschmolzen, auf bestimmte höhere Tempp. erhitzt u. in das Calorimeter eingeführt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 130 bis 147. 20/2. 1914. [11/12. 1913.] Inst. für angew. Chem. Lab. de 1. année.) MEYER.

Frederick Simeon, *Über die Viscosität von Chlorcalciumlösungen.* Zur Unters. wurde nach dem Vorgange von THORPE u. RODGER eine horizontale Capillare von 30 cm Länge und 0,4 mm Durchmesser benutzt. Die nach der POISEUILLEschen Formel berechneten Viscositätskoeffizienten werden mit denen des reinen W. verglichen. In den folgenden Tabellen bedeutet C die Konzentration in g $CaCl_2$ pro l Lsg., und η die Viscosität in c.g.s.-Einheiten:

15°			20°		
D.	C	η	D.	C	η
1	0	0,011 336	1	0	0,009 974
1,097	123,5	0,015 28	1,157	204,2	0,017 04
1,163	213,5	0,019 80	1,239	321,3	0,025 42
1,199	263,5	0,023 24	1,301	415,9	0,038 17
1,236	318	0,027 95	1,341	473,4	0,049 46
1,271	371	0,034 68	1,358	504,2	0,061 43
1,308	427,8	0,046 04	2,382	542,5	0,076 03
1,336	470	0,058 61	1,404	575	0,097 33
1,258	504,2	0,070 89			
1,380	538,2	0,087 56			
1,401	572,2	0,109 45			
1,411	580	0,117 09			

Einzelne Werte werden auch bei 16,77° bestimmt und mit den von TUCKER erhaltenen verglichen (Proc. of the Physical Soc. **25**. 111), wobei kleine Ab-

weichungen zu erkennen sind. Es wurde deshalb noch die D. von $CaCl_2$-Lsgg. bei 16° bestimmt:

D.	C	D.	C	D.	C
1,1558	204,16	1,3054	422,73	1,3805	538,17
1,2413	325,30	1,3584	504,21	1,4014	572,22

(Philos. Magazine [6] **27.** 95—100. Januar.) MEYER.

E. H. Riesenfeld und **W. Mau**, *Höhere Oxydationsprodukte des Chroms.* 6. Mitteilung. *Darstellung der blauen Überchromsäure.* (Vgl. unter anderen Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 2826; C. **1908.** II. 1155.) Suspendiert man das rote Kaliumperchromat, K_3CrO_8, oder das wasserfreie, rote Natriumperchromat, Na_3CrO_8, in wasserfreiem Ä. und leitet unter Kühlung trocknes HCl- oder HF-Gas ein (bezw. gibt wasserfreie H_2SO_4, H_3PO_4 oder Essigsäure hinzu), so erfolgt keinerlei Rk. Beim Erwärmen erfolgt Zersetzung zu Chromisalzen, ohne daß vorher Blaufärbung auftritt. Gibt man jedoch wenig W. hinzu, so beobachtet man Blaufärbung; zur Entstehung der blauen Überchromsäure ist also eine gewisse Menge W. notwendig. Vff. haben eine Reihe von SS. auf ihre Fähigkeit, die Überchromsäure in Freiheit zu setzen, untersucht. Starke Blaufärbung lieferten: HNO_3, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, Äthylmalonsäure, HF, Trauben- und Citronensäure; schwache: Mandel-, Bernstein-, Benzoe- und Essigsäure; keine: Zimtsäure, Hydrozimtsäure, CO_2 und H_3BO_3. Die Fähigkeit hängt also bei äquivalenten Mengen nur von der Stärke der S. ab; im Überschuß angewendet, geben auch die sonst schwach färbenden SS. eine starke Färbung. Nur die schwächsten SS. sind auch bei großem Überschuß unwirksam. Überchromsäure besitzt demnach etwa die Stärke der Essigsäure.

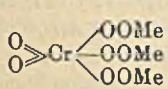
Wird behufs Darst. der Überchromsäure Ag- oder Ba-Perchromat mit HCl, bezw. H_2SO_4 bei ca. —80° versetzt, so findet zunächst keine Rk. statt; erst bei —40 bis —20° tritt Blaufärbung auf; unmittelbar darauf erfolgte stets explosionsartige Zers. — Die *Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Chromylchlorid:*

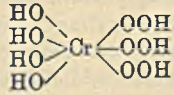
$$2CrO_2Cl_2 + 7H_2O_2 = 2H_3CrO_8 + 2H_2O + 4HCl$$

verläuft wesentlich langsamer, doch gelang es nicht, die Perchromsäure vollständig vom anhaftenden W. zu befreien; es bildet sich hier die den roten Perchromaten entsprechende S. — Als geeignet zur Reindarst. von Überchromsäure erwies sich die Umsetzung von H_2O_2 mit Chromsäureanhydrid:

$$2CrO_3 + 7H_2O_2 = 2H_3CrO_8 + 4H_2O;$$

man arbeitet in Methyläther von —30°. Bei dieser Temp. bildet Überchromsäure eine tief dunkelblaue Krystallmasse, die sich schon wenige Grade oberhalb dieser Temp. zers. Ihr kommt die Formel $H_3CrO_8 \cdot 2H_2O$ zu, wobei das W. als zur Konstitution gehörig zu betrachten ist, da die blaue Färbung nur auftritt, wenn Perchromate, freie Säure und W. zugegen sind. Man wird daher die Perchromate als Anhydrosalze der blauen Überchromsäure bezeichnen müssen. Da man den roten Perchromaten die Konstitutionsformel I. zuschreibt,

I. 

II. 

wird die Konstitution der blauen Überchromsäure am besten durch die Formel II. ausgedrückt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 548—53. 21/2. [9/2.] Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab. Abt. d. naturw.-math. Fakultät.) JOST.

Paul Rohland, *Die Adsorption von kolloidem Eisenhydroxyd.* Die Angabe von NILS CARLI (Ztschr. f. physik. Ch. **85.** 263; C. **1913.** II. 2097), daß *Kaolin* keine

nennenswerte Einw. auf kolloides Eisenhydroxyd ausübt, trifft nicht allgemein zu. Die unplastischen Kaoline enthalten zuerst fast gar keine Kolloidstoffe und besitzen daher auch nur geringe Adsorptionsfähigkeit. Erst nach längerer Berührung mit der Feuchtigkeit der Luft bilden sie Kolloide, nämlich die Hydroxyde des Siliciums und des Aluminiums und kolloide organische Substanzen. Erst dann besitzen diese Kaoline die Fähigkeit der Adsorption gegenüber kompliziert zusammengesetzten Farbstoffen u. Kolloiden. Die Eigenschaft des Kaolins, Kolloide wie Öle und Glycerin zu adsorbieren, wird von UNNA in der Dermatologie verwendet. Die Struktur des Kaolins hängt auch von seiner Entstehungsweise ab. So adsorbierte ein Kaolin, der unter Mitwirkung von Humusstoffen gebildet war und infolgedessen eine größere Menge Kolloidstoffe u. große Adsorptionsfähigkeit besaß, kolloides Eisenhydroxyd fast vollständig.

Die Angabe von FREUNDLICH, daß „bei der Koagulation das eine Ion des fällenden Elektrolyten in die Flocken mitgerissen wird, und zwar bei einem negativen Suspensionskolloid das Kation, bei einem positiven das Anion", stimmt beim Kaolin, der ein ausgeprägtes negatives Suspensionskolloid ist, nicht, da hier bei Einwirkung von Hydroxylionen und bei seiner Ausflockung das Anion und nicht das Kation mitgerissen wird. (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 633—34. 24/2. 1914. [28/12. 1913.] Stuttgart.) MEYER.

S. Wologdine und B. Penkiewitsch, *Über die Bildungswärme von Mangansulfid.* Zwei Verff. wurden angewendet. Das erste bestand darin, das Sulfid in der mit Sauerstoff gefüllten calorimetrischen Bombe mit einer bestimmten Menge Holzkohle zu oxydieren; unter diesen Umständen geht das Mangan in Mn_3O_4 und der Schwefel in ein Gemisch von Schwefelsäure und schwefliger S. über. Die nach diesem Verf. erhaltenen Resultate sind wenig übereinstimmend. — Das zweite Verf. gründete sich auf die Beobachtung der entwickelten Wärme bei der direkten Vereinigung von feingepulvertem und in Pastillenform gepreßtem Mn + S in der MAHLERschen Bombe in Stickstoffatmosphäre. Die Pastille, welche sich in einem Kaolinschiffchen befand, wurde durch eine bestimmte Menge eines Gemenges von Aluminium und Kaliumchlorat mittels eines Fadens aus Schießbaumwolle zur Entzündung gebracht. Zur Best. der Menge MnS und Al_2S_3 nebeneinander wurde der Inhalt der Bombe zuerst mit W., dann mit HCl behandelt und der jeweils entwickelte H_2S mittels Bromwasser oxydiert und als $BaSO_4$ bestimmt. Für die Bildungswärme des Al_2S_3 wurden die Werte von SABATIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **90**. 819) eingesetzt. — Die erhaltenen Zahlen sind ziemlich übereinstimmend und höher als der Wert von THOMSEN (44,390 für das Hydrat). Die Bildungswärme pro Gramm Mangansulfid aus metallischem Mangan und oktaedrischem Schwefel beträgt danach wahrscheinlich 723 cal. ± 10 oder 62,901 cal. pro Molekül. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 498—99. [16/2.*].) BLOCH.

H. Richardson, *Analyse der γ-Strahlen aus Uranprodukten.* (Vgl. RUTHERFORD, RICHARDSON, Philos. Magazine [6] **25**. 722; C. **1913**. II. 342.) Vf. zeigt experimentell, daß *Uran X* (= Uran X_1 + Uran X_2 im Gleichgewicht) drei Typen von γ-Strahlen emittiert, deren Absorptionskoeffizienten μ beziehungsweise 24, 0,70 und 0,140 cm^{-1} betragen. Wahrscheinlichlich werden die ersten beiden γ-Strahlen vom Uran X_1 emittiert, während der dritte durchdringende Typus dem Uran X_2 zukommt. Es wurde schon früher darauf hingewiesen (vgl. RUTHERFORD, RICHARDSON, S. 457), daß diejenigen Strahlungen, welche der L-Serie von BARKLA entsprechen, in allen Reihen radioaktiver Substanzen bei sämtlichen Radioelementen mit Ausnahme der D-Prodd. vorkommen. Die Strahlung des Uran X_1 mit dem Absorptionskoeffizienten μ = 24 gehört ebenfalls zur L-Serie. Dies deutet darauf

hin, daß das *Aktinium* das ungefähre At.-Gew. 230 besitzt, u. daß es wahrscheinlich ein Zweigprod. der Uranreihe ist, die sich beim Uran X_1 verzweigt. (Philos. Magazine [6] **27**. 252—56. Febr. 1914. [Dez. 1913.] Manchester. Univ.) BUGGE.

W. N. Fenninger, *Bemerkung über den Halleffekt in flüssigem und festem Quecksilber.* Frühere Angaben über einen beobachteten Halleffekt in fl. Elektrolyten stehen mit anderen experimentellen Angaben und mit theoretischen Unterss. von DONNAN im Widerspruch. Es wurde daher der Halleffekt in fl. Quecksilber von neuem in einem verbesserten Apparate untersucht. Die Stärke des angewendeten magnetischen Feldes lag zwischen 10000 und 22400 Gauß, während der Primärstrom 0,14—3,07 Amp. stark war. Aus den Beobachtungen geht hervor, daß der etwa entstandene Halleffekt einen Koeffizienten besitzt, der kleiner als 0,000 02 elektromagnetische Einheiten ist. In erstarrtem Quecksilber ist der Koeffizient nicht größer als 0,000011 elektromagnetische Einheiten. (Philos. Magazine [6] **27**. 109—12. Jan. 1914. [1/6. 1913.] Physik. Lab. Ohio State University.) MEYER.

Felix Fritz, *Zur Geschichte der Entdeckung der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze.* In dem Buche des JOANNE-BAPTISTA DU HAMEL, Regiae Scientarum Academiae Historia, befindet sich die Mitteilung, daß W. HOMBERG schon im Jahre 1694 die Veränderung des *Silbernitrats* im Lichte beobachtet hat. (Chem.-Ztg. **38**. 246 bis 247. 19/2. Triest.) JUNG.

P. Sachs u. **L. Vanino**, *Über Silberfluorid und Silbersubfluorid.* 2. Mitteilung. (1. Mitt., vgl. Ztschr. f. anal. Ch. **50**. 623; C. **1911**. II. 1014.) Im Gegensatz zu WÖHLER (Ztschr. f. anorg. Ch. **78**. 239; C. **1913**. I. 14) gelangten die Vff. durch erneute Unterss. zu dem Resultat, daß der aus *Fluorsilber* u. *Silber* sich bildende, messinggelbe glänzende Körper keine einheitliche Substanz darstellt. Bei der Bildungstemp. 50—90° tritt Zers. ein, es wurden die Zersetzungsprodd. *Fluorwasserstoff* qualitativ und *Silberoxyd* quantitativ nachgewiesen. Lösungsmittel, in denen sich Fluorsilber löst, können auch aus dem vermeintlichen *Subfluorid* dieses wieder entfernen, quantitativ geschieht dies durch W., schwerer gelingt es mit A. Die Gelbfärbung rührt offenbar her von einer feinen Verteilung des Silberoxyds im adsorbierten Fluorsilber, das metallische Aussehen von den infolge eines elektrolytischen Prozesses ausgeschiedenen Silberkrystallen. Somit stellt das vermeintliche Silbersubfluorid ein Gemenge von Silber, Fluorsilber u. Silberoxyd vor.

Verss. mit Fluorsilber haben ergeben, daß man reines, wasserfreies, farbloses Fluorsilber aus den wasserhaltigen Verbb. nicht darstellen kann. Neben den bekannten Hydraten wurde ein *Hydrat* $AgF \cdot 4H_2O$ isoliert. Es entsteht, wenn Silbernitrat durch Natriumbicarbonat in Silbercarbonat übergeführt und dieses in reine konz. Flußsäure eingetragen wird. Die Lsg. wird eingedampft, die zurückbleibende braune M. mit wenig W. behandelt, dann allmählich in W. gel. Aus der Lsg. scheiden sich lange nadelförmige Krystalle aus, die bei 0° beständig sind, bei höherer Temp. im Krystallwasser zerfließen. Stellt man das geschmolzene Salz in einen evakuierten Exsiccator, so scheiden sich große sechsseitige Krystalltäfelchen von dem *Dihydrat* $AgF \cdot 2H_2O$ ab, das sich beim Trocknen außerordentlich leicht zersetzt. (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 154—60. 16/1.) JUNG.

Paul Pascal und **A. Jouniaux**, *Dichte einiger Metalle in flüssigem Zustande.* Die unter Benutzung eines Quarzkolbens von ca. 4 cm Durchmesser ausgeführten Bestst. der D. der geschmolzenen Metalle führten zu Werten, die bis auf eine Einheit in der zweiten Dezimale richtig sein dürften. Die spezifischen MM. der fl. Metalle bei ihren FF. sind die folgenden. *Zinn:* 6.98 (232°), *Blei:* 10,875 (327°),

Zink: 6,92 (418°), *Antimon:* 6,55 (631°), *Aluminium:* 2,41 (658°), *Kupfer:* 8,40 (1083°). Mitgeteilt werden ferner die Formeln, welche das spezifische Volumen der fl. Metalle bei der Temp. *t* liefern u. zur Berechnung der thermischen Ausdehnung der fl. Metalle dienen können. — Gefunden wurden folgende D.D.:

	F.	400°	600°	800°	1000°	1200°
Sn . . .	6,98	6,86	6,77	6,69	6,56	—
Pb . . .	10,875	10,85	10,71	10,49	10,15	—
Zn . . .	6,92	—	6,81	6,57	—	—
Sb . . .	6,55	—	—	6,48	6,36	—
Al . . .	2,41	—	—	2,36	2,29	—
Cu . . .	8,40	—	—	—	—	8,32.

Bemerkenswert ist, daß die Kurve der spezifischen Volumina des Sn bei 620° einen deutlichen Knick zeigt, welcher von der sehr raschen Zunahme der Ausdehnung bei hohen Tempp. herrührt. — Ferner fällt auf, daß zwischen den Ausdehnungskurven eines u. desselben Metalls in fl. und festem Zustande eine gewisse Analogie der Form besteht. Man kann sogar sagen, daß ein Metall, welches sich unter einem Zustande leicht ausdehnt, dies auch unter dem anderen Zustande tut. — Die mit der Zustandsänderung eintretende Volumänderung scheint ziemlich gering zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 414—16. [9/2.*].) DUSTERBEHN.

Ernst Cohen u. **W. D. Helderman**, *Die Metastabilität der Metalle, welche auf galvanischem Weg entstanden sind.* Vorläufige Unterss. haben ergeben, daß bei — 20° aus der Lsg. eines *Zinnsalzes* die weiße Modifikation Sn elektrolytisch abgeschieden wird. Dasselbe ergab sich auch bei + 15°, wobei es aber noch offen bleiben mußte, ob gleichzeitig auch graues Sn entsteht. Unterss. darüber sind begonnen. (Chemisch Weekblad **11**. 83—84. 17/1. 1914. [Dez. 1913.] Utrecht. VAN'T HOFFs Lab.) LEIMBACH.

R. G. van Name und **D. U. Hill**, *Über den Einfluß von Alkohol und Rohrzucker auf die Lösungsgeschwindigkeit von Cadmium in Jodlösungen.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 279—91. 10/2. 1914. [9/10. 1913]. — C. **1914**. I. 20.) BLOCH.

Irving Langmuir, *Chemische Reaktionen bei sehr niedrigen Drucken. II. Die chemische Aufzehrung von Stickstoff in einer Wolframlampe.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 261—78. 10/2. 1914. [9/10. 1913]. — C. **1913**. II. 1456.) BLOCH.

Otto Ruff und **Rudolf Wunsch**, *Arbeiten im Gebiet hoher Temperaturen. III. Wolfram und Kohlenstoff.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. **25**. 1889; Ztschr. f. anorg. Ch. **82**. 373; C. **1912**. II. 2036; **1913**. II. 1202.) Die Unterss. hatten nachstehende Ergebnisse: Zur Festlegung von Normaltempp. in Öfen mit reduzierender Atmosphäre eignen sich Wolfram-Kohlenstoff-Legierungen nicht. Ihre Schmelztempp. sind von der Geschwindigkeit des Erhitzens und von der Beschaffenheit der Ofenatmosphäre zu stark abhängig. — Die Legierungen nehmen während des Erhitzens, noch in fester Form, C aus der Ofenatmosphäre auf — und zwar um so mehr, je weniger sie davon zuvor enthielten, je größer die Kohlenstoffkonzentration der Ofenatmosphäre ist, und je langsamer erhitzt wird. Sie umkleiden sich mit einer C-reicheren Hülle, welche immer schwerer schm., als einzelne tieferliegende Schichten. Das Schmelzen beginnt deshalb in deren Innerem und führt hier zu einem mehr oder minder vollständigen Ausgleich des C-Gehaltes, ehe das „sichtbare Schmelzen" der Hülle einsetzt. Die Anreicherung der festen Legierungen an C während des Erhitzens vermag selbst in schwachkohlender Atmosphäre den-

jenigen Betrag zu überschreiten, welchen geschm., an C gesättigtes W in Lsg. halten vermag (etwa 3,8%), und erreicht in stärker kohlender Atmosphäre, z. B. in Leuchtgas, unter B. von Monowolframcarbid u. Abscheidung von Graphit Beträge bis zu 7,68%. — Die Geschwindigkeit des Erhitzens ist deshalb für die Temp. des sichtbaren Schmelzens der Legierung in zweifacher Richtung maßgebend; sie beeinflußt die Höhe des C-Gehaltes in deren Mantel und die Vollständigkeit eines Ausgleiches dieses Gehaltes während des Schmelzens in deren Innerem.

Das erste aus W u. C entstehende Carbid, dessen Auftreten die Eigenschaften kohlenstoffhaltigen Wolframs bestimmt, ist das *Triwolframcarbid*, W_3C (2,12% C). Es ist metallographisch eindeutig nachgewiesen worden, nachdem dessen Existenz durch die Unters. der im Lichtbogen erschmolzenen W-C-Schmelzen auf Grund einer rechnerischen Diskussion der Analysenzahlen wahrscheinlich gemacht worden war. Es schm. oberhalb 2700°, und zwar, wie aus dem Fehlen von Eutektica in den Schliffen der reinen Verb. hervorgeht, ohne sich in irgend erheblichem Betrage zu zers. Die Löslichkeit des Triwolframcarbids in festem Wolfram ist schon bei einem Gehalt von 0,12% C überschritten. — Die zulässige Grenze des Kohlenstoffgehaltes von reinem Wolfram, welches auf *Glühfäden* verarbeitet werden soll, liegt also jedenfalls unter diesem Betrage. — Der Einfluß des Triwolframcarbids auf die Schmelzbarkeit des Wolframs läßt sich eher abschätzen, als genau berechnen, wie schon VON WARTENBERG gezeigt hat; er berechnete eine ungefähre Schmelzpunktserniedrigung von 35° für je 0,1% C in W, und diese Zahl wird durch den Umstand, daß er mit der Ggw. des Diwolframcarbids statt mit derjenigen des Triwolframcarbids gerechnet hat, nur ganz unwesentlich geändert.

Die Existenz eines *Diwolframcarbids*, W_2C (3,16% C), war mit Sicherheit nicht nachzuweisen. Die metallographische Unters. wies zwar auf die Ggw. noch eines dritten Gefügebestandteiles zwischen dem Tri- und Monowolframcarbid hin, ergab aber für die Existenz gerade des Diwolframcarbids nur eine Wahrscheinlichkeit. MOISSAN hat das Diwolframcarbid in Legierungen angenommen, welche keinesfalls einheitlich waren, sondern Gemische mehrerer Carbide darstellten u. in Wirklichkeit auch mehr C enthalten haben dürften, als er gefunden hat.

Ein weit wichtigerer Bestandteil in den W-C-Legierungen als das Diwolframcarbid ist das *Monowolframcarbid*, WC (6,12% C). Es ist schon in Legierungen mit 2,5% C gefunden worden, wenig hinter dem ersten nach dem Triwolframcarbid auftretenden Eutektikum. Es scheint aber, daß es aus Schmelzen mit so geringem C-Gehalt — wohl infolge einer besonders geringen Löslichkeit u. großen Krystallisationsgeschwindigkeit — metastabil ausgeschieden wird; denn bei erneutem Erhitzen oder langsamerer Abkühlung vermindert sich dessen Menge; unter Umständen beobachtet man dabei selbst das Wachstum eines dritten Gefügebestandteiles (W_2C) auf seine Kosten. — Das Monowolframcarbid schm. nicht unzers., zerfällt hierbei vielmehr teilweise, unter Ausscheidung von Graphit und B. von wahrscheinlich Triwolfram- und Diwolframcarbid derart, daß die Gleichgewichtskonzentration seiner Lsg. gegen 2685° nahe an 3,8% C liegt. Bei einer Erhöhung der Temp. nimmt die Schmelze wieder C auf, bis bei der Temp. des elektrischen Lichtbogens ein Betrag von nahezu 6,12% erreicht ist, d. h. ein solcher, wie er der Schmelze eines nahezu reinen Monowolframcarbids entsprechen würde. Da der Gehalt der Legierungen an Monowolframcarbid bei größerer Geschwindigkeit der Abkühlung größer ist, als bei kleinerer, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die B. dieses Carbids die Ursache für die Zunahme der Löslichkeit des Kohlenstoffs ist. Dasselbe scheint also im Schmelzfluß mit steigender Temp. zunächst wieder beständiger zu werden. Erhitzt man solche Schmelzen aber längere Zeit im elektrischen Lichtbogen, steigert deren Temp. also noch weiter, so nimmt ihr C-Gehalt wieder ab. — In fester Form hält sich das Monowolframcarbid bis nahe an die

Temp. seines sichtbaren Schmelzens hin unzers. Die Folge hiervon ist, daß sich das Wolfram in fester Form in Leuchtgas wesentlich höher, anscheinend bis zum Monowolframcarbid, aufzukohlen vermag, als nachher in geschm., u. daß die Temp. des sichtbaren Schmelzens von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig wird.

Eutektika wurden 3 beobachtet: Das erste mit etwa 1,4%, aus W u. Triwolframcarbid bestehend und gegen 2690° schm.; ein zweites, wahrscheinlich metastabil ternäres, mit etwa 2,4% C aus Tri-, Mono- und einem dritten Wolframcarbid (W_2C?) gebildet und gegen 2660° schm., und endlich ein drittes mit etwa 3,5% C aus Mono- und wohl Diwolframcarbid bestehend und bei etwa 2580° schm.

Das Wolfram-Kohlenstoff-System zeigt mancherlei Parallelen zu den Systemen des Kohlenstoffs mit Eisen, Nickel und Mangan. Man findet bei diesen Systemen durchweg Carbide der Form M_3C, u. diese sind, wo sie neben anderen C-reicheren Formen auftreten, die bei niederer Temp. stabileren Formen. — Wie im Eisen- u. Nickelsystem die Trimetallocarbide, so erscheint im Wolframsystem das Monowolframcarbid, wenigstens bei seiner Schmelztemp., metastabil. Die Aufnahmefähigkeit für C wächst mit steigender Temp. in allen Fällen nicht unbegrenzt, sondern sie führt beim Wolfram, wie beim Eisen und Nickel bis zu einem Maximum, dessen Zus. durch ein einfaches stöchiometrisches Zahlenverhältnis ausgezeichnet ist. Jenseits dieses Maximums wird die Löslichkeit des Kohlenstoffs wieder kleiner. (Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 292—328. 10/2. 1914. [11/12. 1913.] Anorg. u. elektrochem. Lab. Techn. Hochschule Danzig-Langfuhr.) BLOCH.

A. Gutbier, F. Krauß und **L. von Müller**, *Studien über Platin.* Vff. haben im Anschluß an frühere Arbeiten über die Hexabromoplatineate organischer Ammoniumverbb. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 3228; C. **1911**. I. 57 etc.) in vorliegender Arbeit die Alkalihexabromoplatineate näher untersucht. — Die Darst. der Verbb. erfolgte so, daß man die Lsg. des reinen Alkalibromids zu der des Wasserstoffplatinebromids hinzufügte und die Ndd. aus verd. HBr umkrystallisierte. Die Bromosalze sind so leicht zu reinigen und krystallisieren alle in Form regulärer Oktaeder. Ihre Löslichkeit in W. und verd. HBr sinkt mit steigendem Mol.-Gew. Die Lsgg. sind prächtig rot und werden beim Verdünnen mit W. rein gelb; sie werden durch Hydrazinhydrat unter Abscheidung von metallischem Pt und Entw. von N leicht zers.

Experimenteller Teil. Zur Darst. des *Wasserstoffplatinebromids* wurde chemisch reines Pt in das Chlorid übergeführt, dieses mit höchst konz. HBr auf dem Wasserbade wiederholt abgeraucht u. dann noch 3—4-mal mit Br enthaltender HBr in der gleichen Weise behandelt, mit mäßig verd. HBr aufgenommen und filtriert. Die so entstehende dunkelcarmesinrote Lsg. enthält reines Wasserstoffplatinebromid. — *Ammoniumhexabromoplatineat*, $(NH_4)_2PtBr_6$, tief dunkelbraun. — *Kaliumhexabromoplatineat*, K_2PtBr_6, dunkelbraun, hält Spuren von W. recht hartnäckig zurück. — *Rubidiumhexabromoplatineat*, Rb_2PtBr_6, rotgelb, recht wl. in verd. HBr, hält auch Spuren von W. hartnäckig zurück. — *Caesiumhexabromoplatineat*, Cs_2PtBr_6, rotgelb, swl. in verd. HBr. (Sitzungsber. der physikal.-medizin. Sozietät in Erlangen **45**. 25—30. Stuttgart. Lab. f. Elektrochem. u. techn. Chem. d. Techn. Hochschule. Sep. v. Vf.) BUSCH.

A. Gutbier und **J. Huber**, *Studien über Gold.* Da die Bromosalze des Pt durch verhältnismäßig große Schwerlöslichkeit einerseits und durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit andererseits ausgezeichnet sind (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **88**. 409; C. **1913**. II. 1952 und vorsteh. Arbeit), dürfte es in manchen Fällen angebracht sein, zur Charakterisierung und Identifizierung von organischen Ammoniumverbb. an Stelle der bisher zu diesen Zwecken immer bereiteten Chlorosalze

die entsprechenden Bromoverbb. zu benutzen. In vorliegender Arbeit haben Vff. deshalb die *Bromosalze des Goldes* eingehend untersucht. Dabei hat sich jedoch ergeben, daß die Reindarst. der Tetrabromoauriate mit bedeutend größeren Schwierigkeiten verknüpft ist als die der entsprechenden Chlorosalze. An einen Ersatz der Tetrachloroauriate durch die betreffenden Bromoverbb. behufs Charakterisierung u. Identifizierung von Ammoniumverbb. ist daher nicht zu denken. Die FF. der Verbb. ließen sich infolge der unregelmäßig vor sich gehenden Zers. nicht genau festlegen. Auch bei den von J. Huber ausgeführten krystallographischen Unterss. war mit großen Schwierigkeiten zu kämpfen, da es meist nicht gelang, zur Unters. brauchbare Krystalle zu züchten. Die Tetrabromoauriate der organischen Ammoniumverbb. neigen leicht zur Zers., indem sie im gel. Zustande, namentlich beim Erwärmen und in Ggw. von A., metallisches Au abscheiden. Die Derivate der aliphatischen Ammoniumverbb. vertragen, besonders bei Steigerung der CH_3-Gruppen, fast durchgängig Umkrystallisieren unter Erwärmen, die aromatischen Derivate dagegen erwiesen sich als außerordentlich empfindlich. Die meisten Prodd. konnten, wenn sie analysenrein vorlagen, wochenlang an der Luft aufbewahrt werden, ohne die geringsten Zersetzungserscheinungen zu zeigen. Sie sind ll. in k. W. zu braunroten Fll., die in größerer Verdünnung gelb werden und beim Kochen beständig sind. Ihre Lsg. in HBr ist braunrot, in HCl gelbstichig rotbraun, in A. braunrot. Beim trockenen Erhitzen hinterlassen Ammoniumtetrabromoauriat und die Derivate der organischen Ammoniumverbb. einen Rückstand von metallischem Au.

Experimenteller Teil. *Wasserstoffauribromid*, B. aus 10 g braunem Goldchlorid (KAHLBAUM) in ca. 100 ccm konz. HBr (D. 1,78; KAHLBAUM) und Konzentrieren bei Siedetemp. auf ca. 50 ccm. — *Ammoniumtetrabromoauriat*, NH_4AuBr_4, blauschwarze Krystalle, aus der Mutterlauge mit etwas HBr; matter Fettglanz; muscheliger Bruch; die Horizontalendigungen der Prismen sind größtenteils undeutliche Pyramidenflächen, teilweise in Kombination mit dem basischen Pinakoid. — *Kaliumtetrabromoauriat*, $KAuBr_4 \cdot 2H_2O$, dunkelrote, prismatische Krystalle mit vierseitiger Umgrenzung. — *Rubidiumtetrabromoauriat*, $RbAuBr_4$, weinrotes Pulver, u. Mk. leistenförmige, scharfkantige Krystalle, fällt so beim Vermischen der Komponenten aus; tief zinnoberrote, stark metallisch glänzende Prismen von vier- oder sechsseitiger Umgrenzung; aus der Mutterlauge; typisch monoklin; ferner dickere Täfelchen von fast rechtwinkligem Umriß (die Krystalle sind, wie auch zahlreiche der folgenden, im Original abgebildet); muscheliger Bruch, fettartiger Glanz. — *Caesiumtetrabromoauriat*, $CsAuBr_4$, tiefschwarze, undurchsichtige, metallisch glänzende Kryställchen von größtenteils prismatischem Habitus, sechsseitiger Umgrenzung u. scheinbar pyramidaler Endigung.

Methylammoniumtetrabromoauriat, $[CH_3 \cdot NH_3]AuBr_4$, schwarze, ins Rotviolette spielende Krystalle, aus A., anscheinend rechtwinklig umgrenzte Blättchen, läßt das Licht mit rotbrauner Farbe durch; wahrscheinlich tetragonal, event. regulär. — *Dimethylammoniumtetrabromoauriat*, $[(CH_3)_2 \cdot NH_2]AuBr_4$, pechschwarze Krystalle, aus A., im Glanz und muscheligen Bruch dem Anthrazit sehr ähnlich, prismatisch, die Enden bilden gewöhnlich steile Pyramiden; nur in ganz dünnen Schichten für rubinrotes Licht durchscheinend; sehr wahrscheinlich rhombisch. — *Trimethylammoniumtetrabromoauriat*, $[(CH_3)_3 \cdot NH]AuBr_4$, grauschwarze, schwach glänzende Krystalle, aus A.; stengliche Gebilde, u. Mk.; aus der Mutterlauge tiefschwarze, metallisch glänzende, rhombisch begrenzte Tafeln, teils Individuen in Sargform; sehr wahrscheinlich rhombisch. — *Tetramethylammoniumtetrabromoauriat*, $[(CH_3)_4 \cdot N]AuBr_4$, cochenillerote, schwach glänzende, u. Mk. vierseitig begrenzte Prismen, aus A. — *Äthylammoniumtetrabromoauriat*, $[C_2H_5 \cdot NH_3]AuBr_4$, pechschwarze Blättchen mit sechsseitiger, kurz sargförmiger Umrandung oder vierseitige Prismen; muscheliger Bruch mit Fettglanz; sehr wahrscheinlich rhombisch. — *Diäthylammonium-*

tetrabromoauriat, $[(C_2H_5)_2 \cdot NH_3]AuBr_4$, blutrote Prismen, aus A.; rhombisch. — *Triäthylammoniumtetrabromoauriat*, $[(C_2H_5)_3 \cdot NH]AuBr_4$, dunkel sepiafarbene Prismen und tiefrotbraune, fast schwarze, diamantglänzende Krystalle, aus A.; vierseitig begrenzte, nahezu quadratische Säulen; wahrscheinlich rhombisch. — *Tetraäthylammoniumtetrabromoauriat*, $[(C_2H_5)_4 \cdot N]AuBr_4$, rotbraune, undurchsichtige Kryställchen, aus A. und verd. HBr, wl. — *n-Propylammoniumtetrabromoauriat*, $[C_3H_7 \cdot NH_3]AuBr_4$, fast schwarze Nädelchen, u. Mk. Prismen und scheinbar rechtwinklig begrenzte Täfelchen. — *i-Propylammoniumtetrabromoauriat*, $[C_3H_7 \cdot NH_3]AuBr_4$, rotbraune, glasglänzende Kryställchen, aus A. und HBr, Prismen von unregelmäßiger Begrenzung mit spätigem, stark glänzendem Bruch und polygonale, meist sechsseitige Blättchen von rhombischem Charakter. — *Dipropylammoniumtetrabromoauriat*, $[(C_3H_7)_2 \cdot NH_2]AuBr_4$, tief dunkelrotbraune, fast schwarze Prismen; rhombisch. — *Tripropylammoniumtetrabromoauriat*, $[(C_3H_7)_3 \cdot NH]AuBr_4$, blutrote, stark glasglänzende, quadratische bis rechteckige Blättchen; rhombisch. — *n-Butylammoniumtetrabromoauriat*, $[C_4H_9 \cdot NH_3]AuBr_4$, in der Aufsicht schwarzbraune, in der Durchsicht tief rubinrote, prismatische Krystalle von lebhaftem Glasglanz, aus A. + verd. HBr; vier-, bisweilen auch sechsseitige Säulen, splitteriger Bruch. — *i-Butylammoniumtetrabromoauriat*, $[C_4H_9 \cdot NH_3]AuBr_4$, tief dunkelbraune, fast schwarze Leisten mit splitterigen Abbruchflächen, aus A. — *Di-i-butylammoniumtetrabromoauriat*, $[(C_4H_9)_2 \cdot NH_2]AuBr_4$, zinnoberrote, etwas ins Bläuliche spielende Blättchen, sehr kleine, vier- oder sechsseitig umrandete Täfelchen. — *Tri-i-butylammoniumtetrabromoauriat*, $[(C_4H_9)_3 \cdot NH]AuBr_4$, leuchtend ziegelrotes Krystallmehl, glasglänzende Krystalle. — *Allylammoniumtetrabromoauriat*, $[C_3H_5 \cdot NH_3]AuBr_4$, schokoladebraune, grobkörnige Aggregate, u. Mk.; zers. sich beim Umkrystallisieren aus A. u. verd. HBr. — *i-Amylammoniumtetrabromoauriat*, $[C_5H_{11} \cdot NH_3]AuBr_4$, dunkelrotbraune, stark glänzende Blättchen, vielseitig umrandete, nahezu quadratische Täfelchen, u. Mk., aus A. und verd. HBr; rhombisch. — *Di-i-amylammoniumtetrabromoauriat*, $[(C_5H_{11})_2 \cdot NH_2]AuBr_4$, zinnoberrote Nädelchen, aus HBr ohne A., vier- oder sechsseitig begrenzte Prismen; im durchfallenden Lichte hellrot; anscheinend rhombisch. — *Tri-i-amylammoniumtetrabromoauriat*, $[(C_5H_{11})_3 \cdot NH]AuBr_4$, rotbraune MM. mit ziegelrotem Strich, aus HBr ohne A.; bei 400-facher Vergrößerung Prismen und vierseitig umrandete Blättchen; schwacher Glasglanz, blätteriger Bruch. — *Guanidiniumtetrabromoauriat*, $[NH : C \cdot NH_2 \cdot NH_3]AuBr_4$, rostbrauner Krystallfilz von äußerst zerbrechlichen Prismen, aus A. und verd. HBr. — *Amidoguanidiniumtetrabromoauriat*, $[NH : C \cdot NH \cdot NH_2 \cdot NH_3]AuBr_4$, in der Aufsicht violettstichig schwarzbraune, im durchfallenden Licht tief rubinrote, stängliche Gebilde; rhombisch umgrenzte Blättchen und wahrscheinlich rhombische Prismen; läßt sich nicht umkrystallisieren. — *Triphenylguanidiniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_5 \cdot N : C \cdot (NH \cdot C_6H_5)_2 \cdot H]AuBr_4$, leuchtendrote Nädelchen, bei 600-facher Vergrößerung dickprismatische Krystalle.

Aniliniumtetrabromoauriat, $[C_6H_5 \cdot NH_3]AuBr_4$, tiefbraune, fast schwarze, vierseitige, im Querschnitt scheinbar rechtwinklige Prismen, aus beiderseits alkoh. Lsgg. der Komponenten; läßt sich nicht umkrystallisieren. — *Monomethylaniliniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot CH_3]AuBr_4$, sehr kleine, schwarze Nädelchen, läßt sich nicht umkrystallisieren. — *Nitrosomonomethylaniliniumtetrabromoauriat*, $[NO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CH_3]AuBr_4$, tiefschwarze, pechartig glänzende, prismatische Krystalle mit spitz pyramidaler Endigung — *Dimethylaniliniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_5 \cdot NH(CH_3)_2]AuBr_4$, dunkelrotbraune Nädelchen. — *Monoäthylaniliniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot C_2H_5]AuBr_4$, dunkelbraunrote Nädelchen; zers. sich an der Luft; sehr schwer krystallisiert zu erhalten. — *Diäthylaniliniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_5 \cdot NH \cdot (C_2H_5)_2]AuBr_4$, rotkupferfarbige Blättchen. — *i-Amylaniliniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot C_5H_{11}]AuBr_4$, braunrote, blätterige Krystalle, fettähnlicher Glanz, muscheliger Bruch. —

Benzylaniliniumtetrabromoauriat, $[C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5]AuBr_4$, ockerfarbige, leistenförmige Krystalle, u. Mk. — *Benzalaniliniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_5 \cdot NH : CH \cdot C_6H_5]AuBr_4$, kupferfarbige, metallisch schillernde Blättchen, u. Mk. feinschuppige, glimmerähnliche Aggregate; scheinbar rhombisch begrenzt; dünne Lagen erscheinen im durchfallenden Lichte bernsteingelb, dickere rotbraun. — *o-Chloraniliniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_3]AuBr_4$, B. unter Ausschluß von A.; u. Mk. spindelähnliche Formen mit fast diamantglänzenden Flächen und muscheligem Bruch. — *m-Chloraniliniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_3]AuBr_4$, nur aus alkoh. Lsgg. rein darstellbar; tiefschwarze, baumrindenartige, prismatische Krystalle; läßt sich nicht umkrystallisieren, zers. sich an der Luft. — *p-Chloraniliniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot Cl \cdot NH_3]AuBr_4$, dunkelrotbraune Krystalle von prismatischem Habitus; muscheliger Bruch, schwach bronzefarbiger Schimmer auf den glatten Flächen. — *Dichloranilinium-1,2,4-tetrabromoauriat*, $[C_6H_3 \cdot Cl_2 \cdot NH_3]AuBr_4$, schwarze, meist zu Drusen vereinigte Kryställchen. — *o-Bromaniliniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_3]AuBr_4$, kupferbraune, wenig regelmäßig begrenzte Blättchen und gut ausgebildete leistenförmige Krystalle, u. Mk., mit fettglänzendem, feinschuppigem Bruch. — *m-Bromaniliniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_3]AuBr_4$, rotbraune, schuppige, aus wenig regelmäßigen Blättchen aufgebaute Aggregate, aus A. und HBr, u. Mk. — *p-Bromaniliniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot Br \cdot NH_3]AuBr_4$, blutrote, u. Mk. feinschuppige Aggregate von rhombisch umgrenzten Blättchen; wohl sicher rhombisch. — *m-Nitraniliniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_3]AuBr_4$, B. in Ggw. von viel A.; metallisch glänzende, schwarze, etwas ins Bräunliche spielende Aggregate von an den Kanten abgestumpften Prismen mit schaligem, fettglänzendem Bruch; vielleicht monoklin. — *p-Nitraniliniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot NH_3]AuBr_4$, tief rubinrote, fast schwarze, leistenförmige Krystalle mit einseitiger Begrenzung und schiefer Horizontalendigung; aus der Mutterlauge cochenillerote Blättchen mit rhombischer Umgrenzung und Täfelchen mit sechsseitigem Umriß. — *Dinitranilinium-1,2,4-tetrabromoauriat*, $[C_6H_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot NH_3]AuBr_4$, röteähnliche, grobkörnige Aggregate.

p-Diaminodiphenylammoniumtetrabromoauriat, $[(C_6H_4 \cdot NH_2)_2 \cdot NH_3](AuBr_4)_3$, dunkelrotbrauner Filz von ungeformten Blättchen und Spießen; zers. sich beim Umkrystallisieren. — *o-Toluidiniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_3]AuBr_4$, schokoladebraune MM., vierseitige, bernsteingelbe Prismen, u. Mk., oder schwarze, lebhaft glänzende Krystalle von spindelförmiger Gestalt, viereckigem Querschnitt und sehr scharf ausgebildeten Kanten, verharzt beim Umkrystallisieren. — *m-Toluidiniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_3]AuBr_4$, dunkelzinnoberrote, scheinbar rechtwinklige Blättchen; jedenfalls rhombisch. — *p-Toluidiniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_3]AuBr_4$, tiefschwarze Prismen mit sechsseitiger Umrandung, scharfen Kanten u. Ecken. — *Dimethyl-o-toluidiniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N \cdot (CH_3)_2 \cdot H]AuBr_4$, cochenillerotes, moosartig verzweigtes Aggregat von Krystallen, u. Mk. — *Dimethyl-p-toluidiniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N(CH_3)_2H]AuBr_4$, cochenillerote, matte Aggregate von Nädelchen, u. Mk., aus A. — *Xylidinium-1,2,4-tetrabromoauriat*, $[C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH_3]AuBr_4$, dunkelrotbrauner, krystallinischer Nd. — *Xylidinium-1,3,4-tetrabromoauriat*, $[C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH_3]AuBr_4$, dunkelbraune, prismatische Krystalle, aus A.; sehr wahrscheinlich monoklin. — *Xylidinium-1,4,5-tetrabromoauriat*, $[C_6H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH_3]AuBr_4$, braunrote, regelmäßig ausgebildete Platten von rhombischem Querschnitt oder von sechsseitigen Prismen mit pyramidaler oder zahnstocherartiger Endigung, aus A. — *Pseudocumidiniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_2 \cdot (CH_3)_3 \cdot NH_3]AuBr_4$, rotbraunes Krystallpulver, kurze Spieße mit rauher Oberfläche und splitterigem Bruch, u. Mk.; im durchfallenden Lichte bernsteingelb, und Blättchen mit sechsseitiger Umrandung, monoklin (?). — *Benzylammoniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_3]AuBr_4$, rostbraune, in der Durchsicht dem Kolumbinrot des

Almandins sehr ähnliche Krystalle, aus A. + verd. HBr; bronzeähnlicher Glanz. — *Dibenzylammoniumtetrabromoauriat*, $[(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot NH_2]AuBr_4$, in der Aufsicht rotbraune, in der Durchsicht blutrote Blättchen von sechsseitigem Umriß; rhombisch. — *Sek. Benzylmethylammoniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3 \cdot H]AuBr_4$, carminrotes, etwas bläulich schimmerndes Pulver, bei 400-facher Vergrößerung getreidekornähnliche, kurzellipsoidische bis kugelige Krystalle; schwacher Glasglanz, im durchfallenden Licht orangerot. — *Benzyläthylammoniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot H]AuBr_4$, in der Aufsicht dunkelrotbraune Kryställchen, u. Mk. blutrote, fast diamantglänzende Prismen von lang sargförmiger Gestalt. — *Benzalmethylammoniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_5 \cdot CH : NH \cdot CH_3]AuBr_4$, dunkelrotbraunes, etwas bläulich schimmerndes Krystallmehl, bei 400-facher Vergrößerung zierlich moosartig verstricktes, stängliches Gebilde von kurzen, prismatischen Krystallen mit abgeschliffenen Kanten u. Ecken; aus der Mutterlauge: braunschwarze, leistenförmige Krystalle u. seltener sechsseitig umrandete Blättchen; anscheinend monoklin. — *Benzaläthylammoniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_5 \cdot CH : NH \cdot C_2H_5]AuBr_4$, rostbraune Kryställchen mit schwachem Bronzeschimmer. — *o-Anisidiniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \cdot NH_3]AuBr_4$, tief rotbraune Blättchen, Glasglanz, im durchfallenden Licht blutrot. — *p-Anisidiniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \cdot NH_3]AuBr_4$, schwarze, sehr spröde M., u. Mk. wenig einheitliche, grobstrahlige Aggregate, vereinzelt Blättchen von scheinbar rhombischer Umgrenzung. — *Dianisidiniumtetrabromoauriat*, $[(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2 \cdot NH_2]AuBr_4$, tief dunkelbraune, moosartig verzweigte Aggregate, aus A. — *o-Phenetidiniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot NH_3]AuBr_4$, tief dunkelrote Blättchen. — *p-Phenetidiniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot NH_3]AuBr_4$, verfilzte, schwarze Nädelchen.

Pyridiniumtetrabromoauriat, $[C_5H_5 \cdot NH]AuBr_4$, in der Aufsicht dunkelbraunrote Blättchen, u. Mk. zum Teil vierseitig begrenzte, das Licht mit bernsteingelber Farbe durchlassende Täfelchen, zum Teil Krystallskelette mit zackiger, rhombenähnlicher Außenbegrenzung. — *α-Picoliniumtetrabromoauriat*, $[C_5H_4 \cdot CH_3 \cdot NH]AuBr_4$, getreidekornartige, netzähnlich miteinander verbundene Krystalle von blutroter Farbe, aus A. + HBr; aus der Mutterlauge: schwarze, unregelmäßig geformte MM. mit stark splitterigem Bruch. — *β-Picoliniumtetrabromoauriat*, $[C_5H_4 \cdot CH_3 \cdot NH]AuBr_4$, blaurote, sammetartige Nädelchen, aus A., und tiefschwarze Krystallaggregate. — *Lutidiniumtetrabromoauriat*, $[C_5H_3 \cdot (CH_3)_2 \cdot NH_2]AuBr_4$, carminrote, uneinheitliche Krystalle, körnige Aggregate. — *Kollidiniumtetrabromoauriat*, $[C_5H_2 \cdot (CH_3)_3 \cdot NH]AuBr_4$, bläulichrote Kryställchen. — *Piperidiniumtetrabromoauriat*, $[C_5H_{10} \cdot NH_2]AuBr_4$, rotviolette Kryställchen, u. Mk. kurz prismatisch, fast würfelförmig. — *Chinoliniumtetrabromoauriat*, $[C_9H_7 \cdot NH]AuBr_4$, rostbraune Aggregate, u. Mk. Prismen. — *i-Chinoliniumtetrabromoauriat*, $[C_9H_7 \cdot NH]AuBr_4$, rostbraune Prismen. — *β-Naphthylammoniumtetrabromoauriat*, $[C_{10}H_7 \cdot NH_3]AuBr_4$, tief dunkelrotbraune, fast schwarze Blättchen, u. Mk. skelettartig ausgebildete Krystallkombinationen von spießförmigem Habitus; rhombisch. — *o-Phenylendiammoniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot (NH_3)_2](AuBr_4)_2$, zinnoberrote Kryställchen, u. Mk. schuppige Aggregate aus vielseitigen, anscheinend rechtwinkligen Blättchen. — *m-Phenylendiammoniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4(NH_3)_2](AuBr_4)_2$, cochenillerotes Krystallmehl. — *p-Phenylendiammoniumtetrabromoauriat*, $[C_6H_4 \cdot (NH_3)_2](AuBr_4)_2$, carminrotes, dicht verfilztes Aggregat von Krystallbändern, dazwischen tief rubinrote Krystalle von kugeliger bis ellipsoider Gestalt. — *Toluylendiammonium-1,2,4-tetrabromoauriat*, $[C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (NH_3)_2](AuBr_4)_2$, sammetartiger, rehbrauner Krystallfilz, bei starker Vergrößerung Prismen, im durchfallenden Licht tief rubinrot. — *Toluylendiammonium-1,3,4-tetrabromoauriat*, $[C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot (NH_3)_2](AuBr_4)_2$, schokoladebraune Krystallmassen mit bronzeartigem Glanze, bisweilen pechschwarze, prismatische Krystalle; an der Luft nicht sehr lange haltbar. (Ztschr. f. anorg. Ch. 85. 353—400. 10/2. 1914. [2/12.

1913.] Stuttgart. Lab. für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule.) BUSCH.

Richard Lorenz u. **D. Plumbridge**, *Nachtrag zu: Über die binären Systeme Zink-Zinn, Zink-Cadmium und das ternäre System Zink-Zinn-Cadmium.* (Vgl. S. 20.) Ergänzung zu der früher gegebenen Literaturaufstellung. (Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 435—36. 17/2. [5/1.] Inst. f. physik. Chem. des Physikal. Vereins Frankfurt a. M.) BLOCH.

Organische Chemie.

D. Chiaraviglio und **O. M. Corbino**, *Die Destillation des Nitroglycerins bei tiefer Temperatur.* Die Dest. des Nitroglycerins bietet Schwierigkeiten wegen seines geringen Dampfdruckes bei niedriger Temp. und seiner leichten Zersetzlichkeit bei höherer Temp. Vf. hat einen *Apparat* (Abbildung s. Original) konstruiert, welcher gestattet, diese Übelstände zu vermeiden. Das Nitroglycerin befindet sich in einem eprouvettenartigen Gefäß u. wird elektrisch auf etwa 25° erwärmt. Dieses Gefäß wird von einem Ballon umschlossen, der durch Eis auf etwa 0° abgekühlt wird und gleichzeitig als Kühler dient. Die verbindenden Schliffe sind mit Hg gedichtet. Evakuiert wird mit einer GAEDEschen Quecksilberpumpe bis auf unterhalb $^1/_{10000}$ mm Hg. Bei diesem Druck destillieren etwa 10 g in 44 Stdn. über.

Das Destillat war vollständig klar und farblos, unterschied sich aber sonst in nichts von dem ursprünglichen Prod. Verss., aus der Destillationsgeschwindigkeit den Dampfdruck des Nitroglycerins bei verschiedenen Tempp. zu ermitteln, ergaben für die Temp. 25° annähernd den Wert 1,2 zehntausendstel mm Hg. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [3] **23**. I. 37—40. 4/1. Rom. Lab. f. explosive Substanzen. Ministerium d. Inneren.) CZENSNY.

G. Bredig u. **S. R. Carter**, *Katalytische Synthese der Ameisensäure unter Druck.* Den Vff. ist der Nachweis gelungen, daß man das Gleichgewicht der Ameisensäurebildung aus H u. CO_2 durch genügende Herabsetzung des Partialdrucks der Ameisensäure zugunsten erheblicher Ameisensäureausbeuten verschieben kann. Durch Anwendung geeigneter Katalysatoren, sowie hoher Drucke des H und des CO_2 wird die Reaktionsgeschwindigkeit in befriedigender Weise gesteigert. Man erhält Formiate in guter Ausbeute, wenn man in Ggw. von W. und z. B. Palladiummohr H unter hohem Druck auf Dicarbonate oder ein Gemisch von H u. CO_2 auf Carbonate oder Salze anderer schwacher SS. einwirken läßt. Sodalsg. liefert weit geringere Ausbeuten von Formiat als eine äquivalente Kaliumdicarbonatlsg. Dies dürfte so zu deuten sein, daß die Geschwindigkeit und die freie Energie der Ameisensäurebildung nicht nur mit dem Partialdruck des H, sondern auch mit dem des CO_2 steigt u. fällt. Letzterer ist aber natürlich bei Sodalsg. ein unvergleichlich geringerer als bei Dicarbonatlsg. Auch $CaCO_3$ ließ sich, durch ein Gemisch von CO_2 u. H unter Druck in wss. Lsg. gebracht, glatt durch Palladiumkatalyse in Formiat verwandeln, ebenso ziemlich weitgehend wss. Boraxlsgg.

Die Verss. wurden in folgender Weise ausgeführt. Das Carbonat, bezw. Dicarbonat, sowie auch der Borax wurde mit Palladiummohr und W. in einer Atmosphäre von H oder H + CO_2 unter Druck gut durchgerührt. Als Reaktionsgefäß diente eine mit Rührwerk versehene, innen versilberte Bombe. Von Zeit zu Zeit wurde der Rührer angehalten und nach Absitzenlassen des Pd eine Probe der Fl. abgezapft. In dieser wurde in bekannter Weise mit $KMnO_4$ jodometrisch die gebildete Ameisensäure bestimmt, nachdem zunächst durch Aufkochen der gelöste H entfernt war. — Im Original sind die Ergebnisse der Verss. in einer Tabelle

zusammengestellt. Gearbeitet wurde mit ca. 10 g *Kaliumdicarbonat*, *Soda*, *Borax* und *Calciumcarbonat* (0,4 g) in 200 ccm W. und 1,5 g Palladiummohr bei 70, bezw. 95°; Zeitdauer ca. 7—26 Stdn. Ausbeute: $KHCO_3$ ohne Katalysator 0,6%; mit Katalysator 66—75%; $CaCO_3$ 100%; $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ 21,7%; Na_2CO_3 0,4%. Die Ameisensäurebildung in ersterem u. letzterem Falle ist also sehr gering. Dies beweist, daß die Methode in der Hauptsache eine katalytische ist, und daß es auf den Partialdruck des CO_2 ankommt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 541—45. 21/2. [28/1.] Karlsruhe i. B. Inst. f. physik. Ch. u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule.) JOST.

G. Bredig, *Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge.* Durch die im vorst. Ref. wiedergegebenen Beobachtungen dürfte der experimentelle Beweis für die vielleicht auch biologisch nicht unwichtige Tatsache erbracht sein, daß unter geeigneten Bedingungen eine direkte Reduktion des CO_2 auch freiwillig (ohne Mithilfe starker Reduktionsmittel u. hoher Kathodenpotentiale) sogar sehr weitgehend erfolgen kann. Mit Rücksicht auf die Veröffentlichungen WIELANDS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3327; C. **1913**. II. 2085) weist Vf. darauf hin, daß er sich gleichfalls allgemein mit dem Mechanismus der Oxydationsvorgänge in einer Reihe von Abhandlungen beschäftigt hat. Es wurde gefunden, daß auch die „anorganischen Fermente", ebenso wie das *Milchenzym* mit großer Leichtigkeit den Sauerstoff des *Methylenblaus* auf oxydierbare Stoffe, wie Formaldehyd, zu übertragen vermögen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 546—48. 21/2. [28/1.] Karlsruhe i. B. Inst. f. physik. Ch. u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule.) JOST.

Arthur Stähler, *Über die Addition von Kohlenoxyd an Alkohole. Umsetzungen unter höheren Drucken. II.* (I. Mitteilung vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2060; C. **1913**. II. 747.) Die Einw. von CO auf trockne Natriumalkoholate führte nicht zu dem gewünschten Erfolge; es wurde unter 150—300 Atm. bei ca. 180° gearbeitet. Eine glatte Synthese höherer Fettsäuren auf diesem Wege ist also nicht möglich. Abweichende Resultate früherer Forscher erklären sich wohl dadurch, daß bei diesen die Verss. mehrere Tage, ja Wochen dauerten, so daß bei den hohen Reaktionstempp. Zers. des Na-Alkoholats selbst unter B. der erhaltenen geringen Mengen von Na-Acetat u. -propionat erfolgen konnte. — Mit gleich negativem Erfolg wurde in derselben Weise Na-Methylat behandelt. Beim Arbeiten mit Na-Isobutylat und Isoamylat erhielt man neben reichlichen Mengen Ameisensäure in erster Linie die den beiden Alkoholen entsprechenden SS., Isobuttersäure und Isovaleriansäure, während die gesuchten nächst höheren SS. höchstens in Spuren vorhanden waren. — Na-Phenolat lieferte mit CO Phenol und Natriumformiat.

In einer zweiten Versuchsreihe untersuchte man die Einw. von CO auf Alkohole bei Ggw. von gelöstem Na-Alkoholat. Auch hier wurden nicht die Na-Salze höherer Fettsäuren erhalten, sondern es zeigte sich, daß sich CO an Alkohole katalytisch unter B. der entsprechenden Ester der Ameisensäure addieren läßt. Ein bei 150° ausgeführter Vers. ergab eine Ausbeute von ca. $2^1/_2$ Mol. *Ameisensäureester* aus 1 Mol. Na-Alkoholat u. überschüssigem A. Wesentlich gesteigert wurde diese Ausbeute, als man bei gewöhnlicher Temp. arbeitete. Hierbei wurden mit Hilfe von 0,4 Mol. Na-Alkoholat in A. nahezu 6 Mol. Ameisensäureester erhalten. Damit ist die Möglichkeit einer katalytischen Addition von CO an A. einwandfrei bewiesen. — *Isoamylalkohol* lieferte unter gleichen Bedingungen in nicht so guter Ausbeute *Ameisensäureisoamylester.* Die Addition von CO an Methylalkohol in Ggw. von Na-Methylat verlief wesentlich rascher als beim Äthylat, dennoch war die relative Ausbeute nicht größer, da das Methylat im Laufe des Versuchs sich schneller aufbrauchte. Bei keinem der Verss. wurde die B. von Orthoameisensäureestern beobachtet. Mit Metallen an Stelle von Na-Alkoholat ließ sich bisher kein

Erfolg erzielen. Aus *Acetophenon* erhielt man durch Einpressen von CO bei Ggw. von Na-Alkoholat in guter Ausbeute das Na-Salz der entsprechenden Formyl- bezw. Oxymethylenverb.:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + CO = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO \quad \text{oder} \quad C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH_2 \cdot OH.$$

Im Zusammenhang hiermit wurden noch einige andere Additionen von CO unters. Behandelt man z. B. wasserfreies, *fl.* NH_3 bei Ggw. von Natriumamid mit hochkomprimiertem *CO*, so bildet sich HCN, CO_2 und Ameisensäure, doch kein Formamid. — Bezüglich der Verss. im einzelnen sei auf das Orig. verwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 580—90. 21/2. [9/2.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) JOST.

H. Euler und **Henry Cassel**, *Über die Spaltung von Chloressigsäure.* Die Verseifung der Chloressigsäure durch W., die zuerst von VAN'T HOFF untersucht worden ist, erweist sich für ultraviolette Strahlen als lichtempfindlich. Um die Einw. des Lichtes für sich feststellen zu können, wurden zuerst die Dunkelverss. ergänzt. Die Zers. bei dem unwirksamen diffusen Tageslichte verläuft monomolekular. Die Geschwindigkeitskonstante ist von der Konzentration fast unabhängig und nimmt mit der Temp. zu. Bei 80° ist $K \cdot 10^6$ ungefähr 33. Die Lichtverss. wurden in einem flachen Quarzgefäße gemacht, dessen Vor- und Rückwand etwa 3,5 mm Abstand hatten. Die Bestrahlung erfolgte durch eine Heraeus-Quarz-Quecksilberlampe. Die Temp. wurde konstant auf 27,5° gehalten. Der Fortgang der Rk. wurde durch gravimetrische und titrimetrische Best. des bei der Verseifung abgespaltenen Chlorwasserstoffes gemessen. Es ergab sich, daß die Rk.-Geschwindigkeit durch die Belichtung um ungefähr das 50fache gesteigert wird. Die angewandte Belichtung entspricht einer Temp.-Erhöhung von etwa 60°.

Sowohl bei den Dunkel- wie bei den Lichtverss. ist die Menge der abgespaltenen Salzsäure der Zeit nicht streng proportional, sondern die Rk.-Konstante nimmt mit der Zeit etwas ab. Dies beruht wahrscheinlich auf dem auch bei den Dunkelverss. beobachteten hemmenden Einfluß der während der Rk. gebildeten Salzsäure. Während aber die Rk.-Konstanten bei den Dunkelverss. von der Konz. fast unabhängig sind, nehmen bei den Belichtungsverss. die Konstanten in sehr viel höherem Grade mit steigender Konzentration ab. Es werden also in Lsgg. verschiedener Konzentration in gleichen Zeiten nicht gleiche Anteile des Substrates umgesetzt, sondern mit steigender Konzentration immer geringere. Man kann dies so ausdrücken, daß die Rk. von niedrigerer Ordnung als der ersten ist. Diese Erscheinung ist für Lichtrkk. charakteristisch. Sie beruht darauf, daß die umgesetzte Menge der vom Substrat absorbierten Lichtmenge proportional ist.

Aus der *Bromessigsäure* wird das Brom leichter als das Chlor aus der $CH_2ClCOOH$ abgespalten. Gegen die ultravioletten Strahlen scheint aber die Bromessigsäure beständiger zu sein als die Chloressigsäure.

Die Wrkg. der ultravioletten Bestrahlung hängt von den Dimensionen der Lampe, von der Intensität des ausgesandten Lichtes, von den Dimensionen des Rk.-Gefäßes usw. ab. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **4.** Nr. 36. 1—10. 31/3. 1913. [27/11.* 1912.] Stockholm.) MEYER.

A. Haller und **Édouard Bauer**, *Synthesen mit Hilfe von Natriumamid.* III. Mitteilung. (Forts. von Ann. Chim. et Phys. [8] **29.** 313; C. **1913.** II. 665.) (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1909.** I. 912; II. 600; **1910.** I. 1698.) Nachzutragen ist folgendes. *Methyläthylpropylacetamid*, $C_8H_{17}ON$, Nadeln, F. 42—43°. — *o-Methobenzyldimethylacetamid* (*o-Tolyl-3-dimethyl-2,2-propanoylamid*), $C_{12}H_{18}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CONH_2$, aus o-Methobenzyldimethylacetophenon und Na-Amid in Benzollsg., Blättchen aus Ä. + PAe., F. 62—63°. —

o-Methobenzyldimethylessigsäure (*o-Tolyl-3-dimethyl-2,2-propansäure*), $C_{12}H_{16}O_2$, aus dem vorhergehenden Amid und $NaNO_2$ in Ggw. von konz. HCl, F. 48°, Kp.$_{16}$ 180 bis 181°. — *m-Methobenzyldimethylacetamid* (*m-Tolyl-3-dimethyl-2,2-propanoylamid*), Nadeln aus Ä. + PAe., F. 45—47°, l. in Ä., A., Bzl., unl. in PAe. — *m-Methobenzyldimethylessigsäure* (*m-Tolyl-3-dimethyl-2,2-propansäure*), Kp.$_{16}$ 178°, krystallisiert nicht. — *p-Methobenzyldimethylacetamid* (*p-Tolyl-3-dimethyl-2,2-propanoylamid*), Nadeln, F. 85—86°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in PAe. — *p-Methobenzyldimethylessigsäure* (*p-Tolyl-3-dimethyl-2,2-propansäure*), F. 53—54°, Kp.$_{16}$ 180°. — *p-Methoxybenzyldimethylacetamid* (*p-Methoxyphenyl-3-dimethyl-2,2-propanoylamid*), $C_{12}H_{17}O_2N$ = $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CONH_2$, aus p-Methoxybenzyldimethylacetophenon und Na-Amid in Benzollsg., Krystalle aus Ä., F. 72°, enthalten wahrscheinlich Krystallätheer, Krystalle aus PAe., F. 99—100°. — *p-Methoxybenzyldimethylessigsäure* (*p-Methoxyphenyl-3-dimethyl-2,2-propansäure*), $C_{12}H_{16}O_3$, Prismen aus Ä., F. 52—53°.

Das *Benzyldimethylpinakolin* (*Phenyl-1-tetramethyl-2,2,4,4-pentanon-3*) liefert bei der Spaltung mittels Na-Amid in Benzollsg. *Pivalinsäureamid* und *Isobutylbenzol*, $C_{10}H_{14}$, Kp. 163—165°. Das *Diäthylbenzylpinakolin* (*Dimethyl-2,2-äthyl-4-benzyl-4-hexanon-3*) bildet bei der gleichen Behandlung in Xylollsg. Pivalinsäureamid, *Benzyl-3-pentan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5)_2$, Kp.$_{15}$ 75—80°, und *Benzyldiäthylacetamid*, Kp. 200—210°. Die Spaltung ist im letzteren Falle also nach beiden Richtungen vor sich gegangen. — *Dibenzyltetramethylaceton* (*Diphenyl-1,5-tetramethyl-2,2,4,4-pentanon-3*) liefert bei der Spaltung durch Na-Amid in Xylollsg. *Dimethylbenzylacetamid*, $C_{11}H_{15}ON$, F. 61—62°, und Isobutylbenzol, Kp. 163—165°. — *Tetramethylisovaleron* (*Tetramethyldiisopropylaceton* oder *2,3,3,5,5,6-Hexamethylheptanon*) ist gegen Na-Amid in Ggw. von Bzl. oder Xylol beständig. (Ann. Chim. et Phys. [9] 1. 5—32. Januar.) DÜSTERBEHN.

N. Sulzberger, *Notiz über einige neue Ester der Ölsäure.* Ölsäure liefert mit etwas mehr als 1 Mol. PCl_5 bei gewöhnlicher Temp. oder mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad das *Chlorid*, $C_{18}H_{33}OCl$, Ausbeute 80% der Säure; farbloses Öl, Kp.$_{11}$ ca. 200° (unkorr.). Gibt beim Erwärmen mit Alkoholen oder Phenolen in geringem Überschuß die Ester der Ölsäure in fast quantitativer Ausbeute: *Menthylester*, $C_{28}H_{52}O_2$, Kp.$_4$ ca. 240° (unkorr.); *Phenylester*, $C_{24}H_{38}O_2$, Kp.$_7$ ca. 230° (unkorr.); *m-Kresylester*, $C_{25}H_{40}O_2$, Kp.$_5$ ca. 240° (unkorr.). Die 3 Ester sind farblose, verseifbare Öle, l. in Fettlösungsmitteln, entfärben Bromdampf. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 40. 20/1. 1914. [16/12. 1913.] Charlottenburg. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

E. Höst Madsen, *Reaktionen mit halogensubstituierten Säuren. Einwirkung von wässeriger Natriumhydroxydlösung auf Brommalonsäure und Alkylderivate derselben.* In Fortsetzung einer früheren Arbeit (Journ. Chem. Soc. London **103**. 965; C. **1913**. II. 1133) untersucht Vf. die Einw. von wss. NaOH-Lsg. auf das Na-Salz der Brommalonsäure und der bromsubstituierten Allylmalonsäure. Die Rkk. sind alle erster Ordnung, und die Reaktionsfähigkeit der vier unters. SS. nimmt ab in der Reihenfolge: *Isopropylbrommalonsäure, Äthylbrommalonsäure, Benzylbrommalonsäure, Monobrommalonsäure.* (Ztschr. f. physik. Ch. **86**. 538—44. 24/2. 1914. [4/12. 1913.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

Stanley Isaac Levy, *Die Einwirkung von Aminosäureestern auf Dicarboxyglutaconsäureäthylester.* (Vgl. RUHEMANN, HEMMY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 2022; C. **97**. II. 861.) *Glycylmethylenmalonsäureäthylester*, $C_{12}H_{19}O_6N$ = $CO_2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$, aus 7,1 g Natriumdicarboxyglutaconsäureäthylester und 3 g Glycinäthylesterhydrochlorid in sd. A., farblose Prismen aus verd. A., F. 97—98°,

ll. in A., Ä. — *Amid*, $C_{10}H_{16}O_5N_2 = NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$, aus dem Ester in konz. wss. NH_3, Nadeln aus W., F. 180—181° (Zers.) nach dem Erweichen bei 178°, ll. in sd. W.; in konz. H_2SO_4 unzers. l. — *Alanylmethylenmalonsäureäthylester*, $C_{13}H_{21}O_6N = CO_2C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$, aus 7 g Natriumdicarboxyglutaconsäureäthylester u. α-Alaninäthylesterhydrochlorid in sd. Alkohol, gelbliche, zähe Fl., $Kp._{10}$ 206—207°, wird durch H_2SO_4, HCl hydrolysiert; läßt sich nicht reduzieren; liefert mit Anilin bei 150° *Anilinomethylenmalonanilidsäureäthylester*, $C_{18}H_{18}O_3N_2$, Nadeln aus verd. A., F. 118—119°, der auch aus den Homologen entsteht. — *Dimethylglycylmethylenmalonsäureäthylester*, $C_{14}H_{23}O_6N = CO_2C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$, aus Natriumdicarboxyglutaconsäureäthylester und α-Aminoisobuttersäureäthylesterhydrochlorid in sd. Alkohol, Öl, $Kp._{18}$ 220—222° (geringe Zers.). — *Äthylglycylmethylenmalonsäureäthylester*, $C_{14}H_{23}O_6N$, ebenso aus α-Aminobuttersäureester, gelbliches Öl, $Kp._{12}$ 214—215°. — *Leucylmethylenmalonsäureäthylester*, $C_{16}H_{27}O_6N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot NH \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$, ebenso aus Leucinäthylester, gelbes Öl, $Kp._{12}$ 233—234° (geringe Zers.). (Journ. Chem. Soc. London **105**. 27—31. Januar. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Robert Gilmour, *Ein Beitrag zum Studium der Konstitution der Methylpentosen.* Teil I. *Synthese einer d,l-Methyltetrose und eines d,l-Methyltetrits.* Zur Vorbereitung der Aufklärung der Konfigurationen der Methylpentosen durch Synthese aus aktiven Methyltetrosen wurde eine d,l-Methyltetrose durch Reduktion des *Dioxyvalerolactons* (THIELE, LIEBIGS Ann. **319**. 194; C. **1902**. I. 105) mit Na-Amalgam in Ggw. von verd. H_2SO_4 dargestellt, wobei neben der Methyltetrose erhebliche Mengen des entsprechenden Tetrits entstehen. Nach der Neutralisation dampft man ein, zieht mit h. A. aus, hydrolysiert mit wss. HCl, neutralisiert mit $BaCO_3$ und engt ein. Der bleibende Sirup liefert mit Phenylhydrazin u. verd. Essigsäure *Methyltetrosazon*, $C_{17}H_{20}O_2N_4$, gelbe, mkr. Nadeln aus A. u. Ä. u. PAe., F. 140—142°, wl. in W., Ä., ll. in A., mit Phenylbenzylhydrazin in A. *Methyltetrosephenylbenzylhydrazon*, $C_{18}H_{22}O_3N_2$, farblose Nadeln aus W., F. 99—100°, ll. in Bzl., A., Ä., wl. in k. W.; letzteres gibt bei 2-stünd. Erhitzen mit 40%ig. Formaldehyd *d,l-Methyltetrose*, $C_5H_{10}O_4$, Sirup, ll. in W., A., reduziert FEHLINGsche Lsg. stark. — Der Rückstand von der Darst. des Hydrazons ist ein gelber, nicht reduzierender Sirup, ll. in W., A., unl. in Ä., Essigester; bei Einw. von Benzoylchlorid u. 2-n. Na_2CO_3 erhält man daraus *Tetrabenzoylmethyltetrit*, $C_{33}H_{22}O_8$, Nadeln aus A., F. 136—137°, ll. in Ä., zl. in sd. A., unl. in W. — Die Oxydation des Methyltetrits mit H_2O_2 in Ggw. von $FeSO_4$ ergibt nur wenig Methyltetrose. — *α,β-Dimethoxyvalerolacton*, $C_7H_{12}O_4$, aus 2 g Dioxyvalerolacton, 8,6 g CH_3J und 7 g Ag_2O bei 5-stünd. Erhitzen, Prismen aus Aceton + Ä., F. 59—60°, läßt sich mit Na-Amalgam nicht reduzieren; man erhält nur das *Na-Salz der γ-Oxy-α,β-dimethoxyvaleriansäure*, $Na \cdot C_7H_{13}O_5$, l. in A. — Das *Brucinsalz der Methyltetronsäure*, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_5H_{10}O_5$, Nadeln, F. 180—181°, sll. in W., wl. in A., $[\alpha]_D^{20} = -29{,}6°$, läßt sich nicht spalten, da es ein partiell racemisches Salz bildet. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 73—81. Januar. St. Andrews. United College of St. Salvator and St. Leonard. Chem. Research Lab. Belfast. Queen's Univ. The Sir DONALD CURRIE Labb.) FRANZ.

Ernst Mohr, *Die carbaminsauren Salze als Zwischenprodukte beim Hofmannschen Abbau der Säureamide.* Zu der früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] **73**. 228; C. **1906**. I. 1153) veröffentlichten Arbeit macht Vf. einige Angaben über ältere Ergebnisse, die er damals übersehen hatte. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 208. 23/1.) POSNER.

Noel Guilbert Stevenson Coppin und Arthur Walsh Titherley, *Die Kondensation von Chloralhydrat und Carbamid. β-Trichlor-α-oxyäthylcarbamid,*

$C_3H_5O_2N_3Cl_3$ = $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ (von JACOBSEN, LIEBIGS Ann. **157**. 246, als $CCl_3 \cdot CHO, CO(NH_2)_2$ beschrieben), aus 12 g Harnstoff in 10 ccm W. und 16,5 g Chlorhydrat in 10 ccm W. in 3 Tagen bei gewöhnlicher Temp., Pyramiden aus Methylalkohol + Bzl., F. 150°, bei 15° in 25 Tln. W. l., sll. in Methylalkohol, Ä., Aceton, wl. in Ä., fast unl. in Chlf., Bzl.; ll. in h. W., unter teilweisem Zerfall in Chloral und Harnstoff, woraus das wl. Di-(β-trichlor-α-oxyäthyl)-carbamid (s. u.) entsteht; ll. in wss. NaOH; beim Erwärmen der alkal. Lsg. entsteht $CHCl_3$. — *Di-(β-trichlor-α-oxyäthyl)-carbamid*, $C_5H_6O_3N_2Cl_6$ = $CO[NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3]_2$ [von JACOBSEN als $2CCl_3 \cdot CHO, CO(NH_2)$ beschrieben], aus 6 g Harnstoff in 5 ccm W., 33 g Chloralhydrat in 10 ccm W. und 20 ccm konz. HCl in 3 Tagen, Schuppen aus verd. A., F. 196°, unl. in W., Chlf., Bzl., wl. in Ä., l. in A., Aceton, ll. in wss. NaOH; HCl beschleunigt die B. — *Trichloräthylidencarbamid*, $C_3H_3ON_2Cl_3$ = $CCl_3 \cdot CH : N \cdot CO \cdot NH_2$, aus 10 g β-Trichlor-α-oxyäthylcarbamid in 100 ccm n. NaOH und 5 g Acetanhydrid bei 0° in 10 Min., Nadeln aus A. + Bzl., F. 234°, ll. in A., Aceton, wl. in Ä., unl. in Chlf., Bzl., W. — *Trichloräthylidendicarbamid*, $C_4H_7O_2N_4Cl_3$ = $CCl_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$, aus 12 g Harnstoff und 20,8 g β-Trichlor-α-oxyäthylcarbamid bei 6-stünd. Erhitzen mit 12 g Acetanhydrid, Nadeln aus konz. H_2SO_4 und W., wl. in Eg., unl. in anderen Fll. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 32—36. Januar. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) FRANZ.

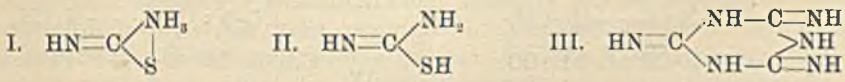
U. Pratolongo, *Das Cyanamid als kryoskopisches Lösungsmittel.* Zur *Darst.* des benötigten *Cyanamids* wurde aus dem wss. Extrakt des Handelsprod. nach der Methode von ULPIANI das Ca-Salz der Cyanaminocarbonsäure abgeschieden und dieses mit verd. H_2SO_4 zers. Der so erhaltenen konz. wss. Lsg. des Cyanamids wurde die Verb. mit Ä. entzogen, das nach dem Verdampfen des Ä. hinterbleibende Cyanamid war genügend rein. Die Methode ist einfacher als die bisher gebräuchlichen, liefert aber auch viel kleinere Ausbeuten. Die kryoskopische Konstante wurde einmal direkt, das andere Mal auf thermodynamischem Wege aus der Schmelzwärme bestimmt. Die latente Schmelzwärme des Cyanamids wurde nach der bekannten Methode zu 49,8 cal. mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,7$ gefunden. Als F. des Cyanamids wurde bei den folgenden kryoskopischen Messungen 42,9° ermittelt. Setzt man diese Werte in die bekannte VAN'T HOFFsche Gleichung $K = \frac{0,02\ T^2}{L}$ ($L = 49,8$; $T = 315$) ein, so erhält man $K = 39,8$. Die kryoskopische Best. der Konstante bot Schwierigkeiten, weil das Cyanamid stark hygroskopisch u. leicht zersetzlich ist. Als F. der reinen Substanz wurden in 3 Verss. die Werte 42,8, 42,8 und 42,9° ermittelt. Der Wert für K stimmt mit dem aus der Schmelzwärme nach VAN'T HOFF berechneten nicht überein. Für *Wasser* ergaben sich zwischen 26,8 u. 28,4 schwankende Werte, für *Äthylalkohol:* 26,5—28,1, *Formamid:* 30,5, *Harnstoff:* 29,2 u. *Dicyandiamid:* 32,4 (die letzten drei Werte sind Mittelwerte; die ausführlichen Tabellen s. Original). Demnach ist das Assoziationsvermögen des Cyanamids am größten gegenüber hydroxylhaltigen Verbb. (W. u. A.) und nimmt über Harnstoff, Formamid und Dicyandiamid allmählich ab. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **22**. II. 716—20. 21/12. 1913. Mailand. Landw.-chem. Lab. della R. Scuola superiore di Agricoltura.) CZENSNY.

U. Pratolongo, *Die binären Systeme Cyanamid-Wasser, Cyanamid-Harnstoff und Cyanamid-Dicyandiamid.* In Rücksicht auf das anormale assoziative Verhalten des Cyanamids gegenüber Wasser, Harnstoff und Dicyandiamid (vgl. vorst. Ref.) hat Vf. eine Unters. der Erstarrungskurven der in der Überschrift genannten binären Systeme unternommen. In den Systemen Cyanamid-Harnstoff u. Cyanamid-Dicyandiamid konnte wegen der Zersetzlichkeit des Cyanamids die thermische

Unters. nur unterhalb 90—100° angestellt werden. Aus den Diagrammen (s. Original) ergibt sich für jedes System ein einziges *Eutektikum*, das für *Cyanamid-Wasser* bei —16,6°, für *Cyanamid-Harnstoff* bei 17,4° und für *Cyanamid-Dicyandiamid* bei 35,6° liegt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23.** I. 46—52. 4/1. Mailand. Landw.-chem. Lab. della R. Scuola superiore di Agricoltura.) CZENSNY.

V. v. **Cordier**, *Über die Einwirkung von Bromlauge auf Harnstoff- und Guanidinderivate.* II. Mitteilung. (Forts. von Monatshefte f. Chemie **33.** 759; C. **1912.** II. 1106.) Nach der früher beschriebenen Methode wurde die Einw. von Alkalihypobromitlsgg. auf eine Reihe von Harnstoff- und Guanidinderivaten untersucht und die Menge des dabei abgespaltenen Stickstoffs bestimmt. — In der folgenden Zusammenstellung bedeutet die hinter den Namen der Verbb. stehende Ziffer die Zahl der pro Mol. abgespaltenen Stickstoffatome, ein Fragezeichen hinter der Zahl Inkonstanz der bei verschiedenen Verss. erhaltenen Werte. Durch saure Reste substituierte Harnstoffe und Guanidine: *Barbitursäure* 1; *Violursäure* 1; *Nitrosoguanidin* 1; *Nitrosomethylharnstoff* ? (Explosion); *Cyanacetylharnstoff* $1^1/_2$; *Methylacetylharnstoff* 0; *Oxyharnstoff* 1 ($^1/_2$?); *Guanidinsarkosinchlorhydrat* 2; *Kreatin* 2; *Sarkosin* 0. Derivate des Thioharnstoffs: *p-Phenetidinthioharnstoff* 0; *symm. Diäthyldiphenylthioharnstoff* 0; *symm. o-Ditolylthioharnstoff* 0; *symm. p-Ditolylthioharnstoff* 0; *o-Tolylthioharnstoff* 0; *p-Tolylthioharnstoff* 0; *Allylphenylthioharnstoff* 0; *p-Chlorphenylthioharnstoff* 0; *Guanylthioharnstoffoxalat* 1; *Selenharnstoff* $^1/_2$; *Methylenthioharnstoff* 1. Alkylsubstituierte Harnstoffe: *Methylharnstoffnitrat* 1; *Symm. Dimethylharnstoff* 1 ($^1/_2$?); *Äthylharnstoff* 2; *symm. Diäthylharnstoff* 1 (?); *tert. Amylharnstoff* 2; *Methylenharnstoff* 1 (?); *Äthylidenharnstoff* 0. Sonstige Harnstoff- und Guanidinderivate: *Harnstoffquecksilberoxyd* 2; *Guanylharnstoffnitrat* 2; *Piperylurethan* 0; *Phenyläthylharnstoffchlorid* 0; *Aminoguanidinbicarbonat* 2; *Melamin* 0 (?; entwickelt äußerst langsam N); *Chlorguanidin* 2; *Oxaldiureid* 2 ($C_2H_6O_4N_4$, F. 247°).

Bei Thioharnstoffderivaten sind demnach im wesentlichen 2 Fälle zu unterscheiden, entweder Abgabe von gar keinem oder einem Stickstoffatom. Das erstere Verhalten zeigen alle durch einwertige Radikale substituierten Thioharnstoffe, die bisher nach der symm. Formel konstituiert angenommen wurden. Die hemmende Wrkg. des Schwefels erstreckt sich dabei nur auf jenen Molekülkomplex, in dem er gebunden ist (s. Phenylguanylthioharnstoff). Austritt von einem Atom N, bisher nur beim Methylenthioharnstoff beobachtet, tritt ein, wenn in dem Thioharnstoff zweiwertige Reste als Substituenten enthalten sind. Möglicherweise ist von einer „hemmenden Wrkg. des Schwefels" überhaupt nicht die Rede, sondern es kommt vielleicht die symm. Form des Thioharnstoffs bei seinen Derivaten überhaupt nicht in Betracht, derart, daß die keinen N abgebenden Verbb. nach der ammoniumartigen Formel I. von WERNER, die 1 Atom N abspaltenden nach der Isoform des Thioharnstoffs (II.) von STORCH konstituiert sind. — Der Selenharnstoff verhält sich



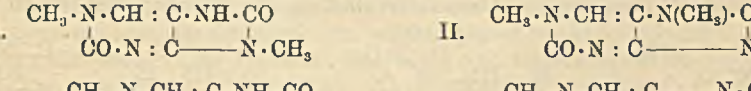
den Thioharnstoffderivaten der ersten Art ähnlich, indem er den Stickstoffaustritt nicht ganz verhindert, ihn aber auch nicht quantitativ vollständig zu messen erlaubt, so daß in ihm die Isoform sich mit der symm. Form in einem Gleichgewichtszustand befinden könnte. — Bei Alkylderivaten des Harnstoffs und Guanidins besteht keine Regelmäßigkeit in der Stickstoffabgabe. Diese Beeinflussung der Bromlaugenrk. durch die Alkylreste scheint sich auch bei solchen Derivaten bemerkbar zu machen, die nebenbei noch andere Gruppen als Substituenten ent-

halten (Methylacetyl-, Nitrosomethylharnstoff und Kreatin). Das gleiche ist wahrscheinlich bei Additionsverbb. der Fall, wo die addierte Komponente eine Alkylgruppe enthält, denn das Guanidinsarkosinchlorhydrat reagiert mit Hypobromit wie eine gewöhnliche Additionsverb.

Bei Halogenabkömmlingen (Brom- und Chlorguanidin) liefern die bisherigen Resultate noch keine allgemein gültigen Gesichtspunkte. — Die Nitrosogruppe (Nitrosoguanidin, Nitrosomethylharnstoff) scheint sich so zu verhalten wie die Nitrogruppe, d. h. Gasmessung nicht zu verhindern, dagegen selbst den N abzugeben, während der Isonitrosorest (Violursäure) keinen Einfluß auf die Stickstoffentw. ausüben dürfte. — Am Harnstoff additionell gebundene Metalloxyde (Harnstoffquecksilberoxyd) verhindern die Messung des N nicht. — Bei *Melamin* ergibt sich durch die Bromlaugenrk. von den 3 in Betracht kommenden die Formel III. als die wahrscheinlichere. — Alle übrigen untersuchten Körper verhalten sich gegen Bromlauge in Übereinstimmung mit den früher aufgestellten Gesichtspunkten. (Monatshefte f. Chemie **35**. 9—45. 16/1. 1914. [16/10.* 1913.] Graz. Chem. Lab. d. Handelsakademie.) HÖHN.

Heinrich Biltz und **Myron Heyn**, *Harnsäureglykol.* Vft. geben in vorliegender Arbeit verbesserte Methoden zur Herst. von *Harnsäureglykol* an (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1677; C. **1912**. II. 426). Harnsäureglykolhalbhydrat entsteht aus Lsgg. von 15 g Alloxantetrahydrat in 50 ccm W. von 70—80° und von 5,6 g Harnstoff in 10 ccm W. von 70—80°, Eindampfen bei 45° und Verreiben mit wenig k. W.; der F. ist früher unrichtig angegeben; färbt sich von 150° ab rötlich u. zers. sich bei 165—168° (kurzes Th.) unter Aufschäumen. Ebenso entsteht Harnsäureglykol aus 2 g Harnsäure und 5 ccm W. bei 0° mit 5 g Br; wahrscheinlich wird bei dieser Rk. die Harnsäure zuerst durch Br zu Alloxan oxydiert, das dann in einer zweiten Stufe der Umsetzung mit dem gleichzeitig entstandenen Harnstoff zu Harnsäureglykol zusammentritt; durch die Ggw. von Br wird diese Rk. außerordentlich beschleunigt. Am besten stellt man deshalb das Harnsäureglykol dar aus einer Lsg. von 45 g Alloxantetrahydrat in 90 ccm W. von 70—80° mit einer Lsg. von 18 g Harnstoff in 30 ccm W. und Zusatz von 1—2 ccm Br. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 459—61. 21/2. [2/2.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Carl O. Johns, *Untersuchungen über Purine. XIV. Über 2,8-Dioxy-1,7,9-trimethylpurin, ein Isomeres des Kaffeins, und 2,8-Dioxy-1,7-dimethylpurin, ein Isomeres des Theobromins.* (Forts. von S. 23.) Durch Auflösen von 2,8-Dioxy-1,9-dimethylpurin (I.) in NaOH und Schütteln der Lsg. mit Dimethylsulfat erhält man *2,8-Dioxy-1,7,9-trimethylpurin* (II.), Krystalle aus A., F. 240°, ll. in k. W., h. A., zl. in k. A., unl. in Bzl. — Durch Auflösen von 2,8-Dioxy-1-methylpurin (III.) in NaOH u. Schütteln mit Dimethylsulfat erhält man *2,8-Dioxy-1,7-dimethylpurin* (IV.), Kry-



stalle aus W., die bei ca. 320° verkohlen, ll. in h. W., wl. in A., unl. in Bzl. — Weitere Methylierung des 2,8-Dioxy-1,7-dimethylpurins ergibt 2,8-Dioxy-1,7,9-trimethypurin. (Journ. of Biol. Chem. **17**. 1—7. Febr. YALE Univ.) HENLE.

Julius Obermiller, *Über „Selbstorientierung" von Substituenten beim Eintritt in den Benzolring.* Die gesamten Erscheinungen der Orientierung scheinen stets

das Resultat des Zusammenwirkens von mehreren Einflüssen zu sein. Die im Kern schon vorhandenen, sog. orientierenden Substituenten sind wahrscheinlich in der Lage, gleichzeitig sowohl einen reaktionsbegünstigenden (durch Bindungslockerung etc.), wie auch einen hemmenden Einfluß (z. B. sterische Wrkg.) auszuüben. Beide Arten von Einflüssen treten am stärksten stets in den o- und auch in den p-Stellungen auf, was auf Diagonalbindungen im Ring deutet; das Dominieren des reaktionsbegünstigenden Einflusses führt so zu o- und p-Orientierung, dasjenige eines hemmenden Einflusses zu o- u. p-Reaktionserschwerung, d. h. m-Orientierung. Ein dritter orientierender Faktor ist aber noch eine mehr oder weniger große Neigung des eintretenden Substituenten zu einer spezifischen Selbstorientierung, wie hauptsächlich an dem Verhalten von Nitrobenzol, Benzolsulfosäure u. Benzoesäure, ferner von α-Nitronaphthalin und Naphthalin-α-sulfosäure bei Sulfurierung, bezw. Nitrierung gezeigt wird (vgl. S. 968). — Eine eintretende *Nitrogruppe* zeigt — vor allem einem sog. m-orientierenden Substituenten gegenüber — infolge ihrer Selbstorientierung das Bestreben, in möglichste Nähe des schon vorhandenen Substituenten zu treten, d. h. in seine o-Stellung, bezw. bei mehrkernigen Systemen in die damit verwandte peri-Stellung zu treten. Eine Sulfogruppe dagegen wird in derartig benachbarte Stellungen umgekehrt weniger leicht eintreten u. sie speziell einem m-orientierenden Substituenten gegenüber anscheinend überhaupt nicht besetzen. (Ztschr. f. angew. Ch. **27.** 37—39. 20/1. 1914. [29/11.* 1913.] Basel.)

HÖHN.

Fred Wallerant, *Über die krystallographischen Eigenschaften des Dichlorbenzols.* Die Krystalle des Dichlorbenzols sind nicht nur, wie JUNGFLEISCH angab, deswegen schwierig zu studieren, weil sie sich bereits durch den Druck der Finger deformieren, sondern auch deswegen, weil sie bei gewöhnlichem Druck trimorph sind u. alle drei Zustände bei gewöhnlicher Temp., ja sogar an einem u. demselben Krystall auftreten. Die reversiblen Umwandlungen treten bei 25 und 29° ein. Zweiachsig und monoklin, optische Achsenebene und Symmetrieebene fallen zusammen, die sehr starke Doppelbrechung nimmt bei gleichbleibender Temp. ab. Die interessanteste Modifikation ist über 29° stabil und weist bereits infolge von Berührung Verzwillingung nach 2 Ebenen auf, die krystallographischen Konstanten dürften kaum bestimmbar sein, man kann nur sagen, daß die Zwillingsebenen unter sich und mit der Symmetrieebene Winkel von etwa 120° bilden, und daß die Krystalle pseudoternär sind. Es scheint demnach, als ob eine 4. Modifikation existiere, die bei höherem Druck stabil ist und in der die Zwillingsebenen zu Symmetrieebenen geworden sind. Die Dichlorbenzolkrystalle weisen demnach mehrere interessante Eigentümlichkeiten auf, man kann einen Krystall in einen neuen symmetrisch zu einer der Zwillingsebenen umwandeln, u. dieser neue kann seinerseits verzwillingt sein. Dann sind die pseudoternären Krystalle viel weicher als die unter 25° stabilen. Man kann sie leicht biegen u. dabei innerlich so umwandeln, daß sie nicht zu einer Ebene, sondern zu der aus der Krümmung der Ebene resultierenden Oberfläche symmetrisch sind. Demnach ist ein gekrümmter Krystall eigentlich kein Krystall mehr, weil er seine Homogenität verloren hat und seine Elemente ihre Orientierung ständig ändern. Ähnliche Krystallgebäude kann man direkt erhalten, so bildet das Dimethylpyron zwischen zwei Glasplatten den Eisblumen am Fenster gleichende farnwedelähnliche Formen, so daß die Krystalle nicht Ebenen, sondern gebogenen Oberflächen symmetrisch angeordnet sind. Endlich bietet die Umwandlung eines bei 29° pseudoternären Krystalles ein gewisses Interesse dar. Ruft man an einem Punkte eines solchen vielfach verzwillingten u. selbst gebogenen Krystalles die Umwandlung hervor, so sieht man dieselbe fortschreiten und bis zur B. eines einheitlichen Krystalles führen. Es erfolgt also nicht eine direkte Umwandlung, bei der jede Lamelle einen Krystall liefern müßte,

sondern in der festen Substanz tritt mit derselben Leichtigkeit eine Krystallisation ein wie in einem fl. Mittel. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 385—86. [9/2.*].) ETZOLD.

Hermann Suida, *Autoxydationen. IV. Mitteilung über chemische Lichtwirkungen.* Mit aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen gemischtes *Xylol* enthält nach Belichtung in Ggw. von O viel größere Mengen aktiven Sauerstoffs wie gleichzeitig u. gleichlange belichtetes reines Xylol (vgl. Monatshefte f. Chemie **33**. 1255; C. **1913**. I. 1014). Eine Übertragung von O durch den Nitrokörper findet dabei nicht statt, sondern es handelt sich um eine optische Sensibilisierung im negativen Sinne, also um eine optische Schirmwirkung; die Autoxydation des Xylols wird im ganzen gehemmt u. derart gelenkt, daß die unbeständigen Zwischenstufen der Oxydation länger erhalten bleiben. — Weitere Verss. mit *Benzaldehyd*, dessen Lsgg. in niedrig sd. KW-stoffen sehr weit herab homogen bleiben, bezweckten, durch Anwendung tiefer Tempp. die primären Autoxydationsvorgänge im Licht zu isolieren, d. h. die Folgerkk. rein chemischer Natur möglichst auszuschalten. Tatsächlich gelingt es bei tiefen Tempp., die Lichtrk. vorwaltend zu machen, Benzaldehyd in eine peroxydartige Verb. überzuführen u. diese im Reaktionsgemisch anzureichern; die Dunkelrk. kommt völlig zum Stillstand. Eine Isolierung des Peroxyds aus dem Gemisch mit Benzaldehyd gelang nicht.

Versuche. Gemische von *p-Xylol* mit *o-*, *m-* u. *p-Nitrotoluol* wurden in Ggw. von O und H_2O ca. 6 Monate belichtet. In den Reaktionsgemischen fanden sich dann erhebliche Mengen von p-Toluylaldehyd neben p-Toluylsäure; bei o-Nitrotoluol überwiegt die Aldehydmenge jene der stickstofffreien SS. Autoxydation von Xylol für sich gibt nur Spuren von Aldehyden. — Von den 3 Nitroverbb. hatte sich nur o-Nitrotoluol unter B. stickstoffhaltiger Verbb. verändert. — *Terephthalaldehyd* gibt mit 1 Mol. Phenylhydrazin in A. u. verd. Essigsäure ein durch w. Ä. trennbares Gemisch des Bis- und Monophenylhydrazons. — *Bisphenylhydrazon*, $C_{20}H_{18}N_4$, citronengelbe Schüppchen (aus sd. Eg.), F. 276—278° unter Zers.; swl. in h. A., Chlf., Eg., unl. in Ä., ll. in Aceton. — *Monophenylhydrazon*, $C_{14}H_{12}ON_2$, orangegelbe Nädelchen (aus Ä.), F. 152—154°, ll. in w. Ä., A., Chlf., Aceton. — Bei Kühlung mit Eis ist die Größenordnung der Peroxydbildung aus *Benzaldehyd*, belichtet in PAe. mit Quecksilberlicht, nicht wesentlich von jener ohne Kühlung verschieden; dagegen scheidet sich bei —70 bis —80° neben Benzoesäure ein schneeartiger Nd. ab, der stechend riecht, aus KJ Jod frei macht und beim Entfernen aus der Lsg. rasch in Benzoesäure übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 467—72. 21/2. [24/1.] Wien. I. chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

L. Tschugajew und **P. Tesaru**, *Über Platinverbindungen der Isonitrile.* RAMBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2578; C. **1907**. II. 311) erhielt bei der Umsetzung von Platinchlorür mit Phenylcarbylamin eine violette, anscheinend amorphe und eine gelblichweiße, krystallinische Verb. Während für letztere die Formel $PtCl_2, 2C_6H_5 \cdot NC$ festgestellt wurde, nimmt RAMBERG an, daß in der rotvioletten Verb., die sich bei 110—115° oder beim Kochen mit Chlf. in die gelbe Verb. umlagert, ein Analogon der lichtroten, amorphen Verb. ENEBUSKES $[Pt(CH_3 \cdot S \cdot CH_3)_2Cl_2]_x$ vorliegen kann. TSCHUGAJEW u. seine Mitarbeiter (vgl. u. a. TSCHUGAJEW, SUBBOTIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1200; C. **1910**. I. 2009) haben nun festgestellt, daß dieses sogenannte γ-Salz von BLOMSTRAND und ENEBUSKE, sowie eine Reihe analoger, von den 1,2- und 1,3-Dithioäthern sich ableitender Verbb. dem grünen MAGNUSschen Salze entsprechen und die Konstitution $[Pt \cdot 4R_2S][PtX_4]$, bezw. $\{Pt \cdot 2[R \cdot S \cdot (CH_2)_n \cdot S \cdot R]\}[PtX_4]$ besitzen. Die Vff. wenden, um die Konstitution der rotvioletten Verb. von RAMBERG zu ermitteln, das bereits in früheren ähnlichen Fällen benutzte Verf. an und zeigen, daß der RAMBERGsche Körper bimolekular

ist und das Radikal $PtCl_4$ entsprechend der allgemeinen Formel $[Pt \cdot 4(R \cdot NC)]PtCl_4$ enthält. — Erwärmt man die alkoh. Suspension der rotvioletten RAMBERGschen Verb. mit dem Chlorid der I. REISETschen Base, so tritt Isonitrilgeruch auf, und das grüne MAGNUSsche Salz scheidet sich in theoretischer Menge ab. Obwohl sich das zweite Reaktionsprod. (die Verb. $[Pt \cdot 4(C_6H_5 \cdot NC)]Cl_2$, bezw. deren Zersetzungsprodd.) nicht isolieren ließen, so ist der RAMBERGschen Verb. zweifellos in Analogie mit den früher untersuchten Platosulfidverbb. die Formel $[Pt \cdot 4(C_6H_5 \cdot NC)]PtCl_4$ zuzuschreiben. Ein analoges Verhalten gegen die Salze der I. REISETschen Base zeigen die dem RAMBERGschen Körper entsprechenden Verbb. aliphatischer Isonitrile. — *Verbb. aus Methylcarbylamin.* Verb. $[Pt \cdot 4(CH_3 \cdot NC)]PtCl_4$. Aus Ammonium- oder Kaliumchloroplatinit in W. mittels Methylcarbylamin (2 Mol.). Fleischrote Tafeln, l. in W., kaum l. in A. Gibt mit dem Chlorid der I. REISETschen Base das grüne MAGNUSsche Salz. — *Verb.* $[Pt \cdot 2(CH_3 \cdot NC)]Cl_2$. Beim Erhitzen der roten Verb. auf 145—150° im Rohr oder beim Kochen der roten Verb. mit Chlf. Prismatische, farblose Krystalle aus Chlf., F. 233° (Zers.), wl. in W., l. in h. A. und Chlf.; verhält sich gegen REISETsches Salz und gegen Na-Pikrat indifferent. Gibt beim Schütteln mit W. und überschüssigem Methylcarbylamin eine Lsg., die die Rkk. des Ions $[Pt \cdot 4(CH_3 \cdot NC)]$ zeigt. — *Verb.* $[Pt \cdot 4(CH_3 \cdot NC)][O \cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. Aus der roten Verb. mittels Na-Pikrat. Krystalle. — *Verb. aus tert. Butylcarbylamin. Verb.* $[Pt \cdot 4(C_4H_9 \cdot NC)]PtCl_4$. Aus Ammoniumchloroplatinit und tert. Butylcarbylamin. Hochrote Nadeln, kaum l. in W.; gibt mit dem I. REISETschen Chlorid und W. das grüne MAGNUSsche Salz. Löst sich in Ggw. von überschüssigem Carbylamin in W. farblos auf; aus der erhaltenen Lsg. fällt Na-Pikrat die unbeständige Verb. $[Pt \cdot 4(C_4H_9 \cdot NC)][O \cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$ als gelben, krystallinischen Nd. Die monomere Modifikation $[Pt \cdot 2(C_4H_9 \cdot NC)]Cl_2$ konnte bisher nicht in einheitlichem Zustande erhalten werden. — Den bei der Einw. von aliphatischen oder aromatischen Carbylaminen auf l. Bromoplatinite (z. B. auf K_2PtBr_4) entstehenden Verbb. kommt die Konstitution $[Pt \cdot 4(R \cdot NC)]PtBr_4$ zu. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 568—73. 21/2. [2/2.].) SCHMIDT.

Hans Stobbe und **Robert Nowak**, *Benzolazomethan.* Bei der *Einw. von Formaldehyd auf Phenylhydrazin* erhielten BALY, TUCK (Journ. Chem. Soc. London **89**. 986) ein gelbes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, das allmählich zu weißen Krystallen erstarrte und als *Benzolazomethan* angesprochen wurde. Da die Absorptionskurve dieses Prod. stark von derjenigen des Benzolazoäthans abweicht (Figur im Original), haben Vff. die fragliche Rk. einer erneuten Unters. unterzogen. In der Tat zeigt reines Benzolazomethan, nach TAFEL gewonnen, genau das gleiche Absorptionsspektrum wie Benzolazoäthan, mit dem es auch sonst zum Verwechseln ähnlich ist. Das Benzolazomethan ist so enorm leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, daß es in wenigen Sekunden einen großen Raum mit den eigenartig riechenden Dämpfen erfüllt. Ein anfangs gelbes Präparat war nach $1^1/_2$ Jahren rotbraun geworden. — Angestellte Verss. lehrten, daß sich auch aus dem Reaktionsprod. von Formaldehyd und Phenylhydrazin, allerdings nur durch häufig wiederholte Wasserdampf- und Vakuumdest., reines Benzolazomethan in geringer Ausbeute (0,05%) isolieren läßt, das in Eigenschaften und Absorptionsspektrum mit dem auf anderem Wege bereiteten übereinstimmt. Das Präparat von BALY, TUCK kann nicht einheitlich gewesen sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 578—80. 21/2. [7/2.].) JOST.

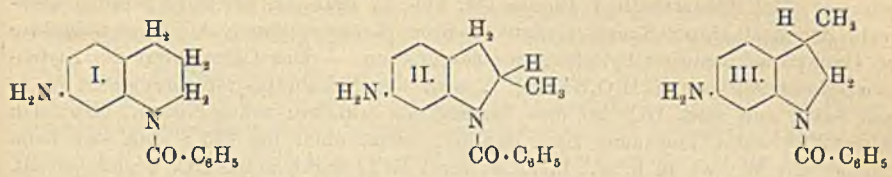
Robert Robison und **Frederic Stanley Kipping**, *Organische Derivate des Siliciums.* Teil XX. *Einige Kondensationsprodukte des Dibenzylsilicandiols.* (Teil XIX.: Journ. Chem. Soc. London **103**. 2156; C. **1913**. I. 702.) Die Unters. der Bedingungen, unter denen die Silicandiole Kondensationsprodd. liefern, ergab, daß

Dibenzylsilicandiol, $(C_7H_7)_2Si(OH)_2$, in der Regel ein Gemisch von *Anhydrobisdibenzylsilicandiol*, $O[Si(C_7H_7)_2 \cdot OH]_2$, u. *Trianhydrotrisdibenzylsilicandiol*, $(C_7H_7)_2Si < [O \cdot Si(C_7H_7)_2]_2 > O$, monokline (a : b : c = 2,797 : 1 : 1,643; β = 94° 38'; VERNON STOTT) Prismen aus Chlf. + PAe., liefert. Anhydrobisdibenzylsilicandiol scheint sich nicht weiter zu kondensieren, insbesondere konnte Dianhydrobisdibenzylsilicandiol, $(C_7H_7)_2Si < (O)_2 > Si(C_7H_7)_2$, nicht erhalten werden. Durch alkoh. HCl wird Anhydrobisdibenzylsilicandiol in Trianhydrotrisdibenzylsilicandiol umgewandelt, wobei eine wenigstens teilweise Hydrolyse eintreten muß. Die Aufspaltung des Trianhydrotrisdibenzylsilicandiols zum *Dianhydrotrisdibenzylsilicandiol*, $C_{42}H_{44}O_4Si_3 = (C_7H_7)_2Si[O \cdot Si(C_7H_7)_2 \cdot OH]_2$, Krystalle aus Ä. + PAe., F. 82°, ll. in Ä., A., wl. in PAe., unl. in W., verd., wss. KOH, erfolgt durch HCl oder KOH in Aceton; die Rk. ist umkehrbar; die Abspaltung von W. in der Hitze gibt kein günstiges Resultat. — Die Absorptionsspektra (I. M. HEILBRON) dieser Verbb. besitzen dasselbe breite Band, das 4—5 Bändern des Bzl. entspricht. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 40 bis 49. Januar. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

J. v. Braun, *Untersuchungen über Phenolbasen. II.* Die pharmakologische Unters. der mit Hordenin homologen Basen: $HO \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3)_2$, $HO \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot N(CH_3)_2$ und $HO \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_5 \cdot N(CH_3)_2$ hatte ergeben, daß sie statt der erwarteten Blutdrucksteigerung eine bedeutende Blutdrucksenkung bewirken (vgl. v. BRAUN, DEUTSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2504; C. **1912**. II. 1439). Diese Angabe bedarf einer Korrektur, da sich neuerdings gezeigt hat, daß die Basen eine blutdrucksteigernde Wrkg. ausüben, die quantitativ hinter der des Hordenins zurücksteht, daß sie aber niemals blutdrucksenkend wirken. Die pharmakologische Analogie zwischen Hordenin u. p-Oxyphenyläthylamin läßt auch bei methylärmeren homologen Phenolbasen eine Blutdrucksteigerung erwarten. Diese Annahme wird durch die Unters. des *δ-p-Oxyphenylbutylamins* bestätigt. Auch das *m-Oxytetrahydrochinolin* und das *m-Oxydihydromethylketol*, die als cyclische Analoga des Oxyphenylpropylamins aufgefaßt werden können, zeigen blutdrucksteigernde Eigenschaften; der Ringschluß macht sich hier nur in einer geringen Abschwächung der Wirkung bemerkbar. — Acylderivate der aliphatischen Alkamine besitzen anästhesierende Eigenschaften; diese finden sich auch bei entsprechenden Derivaten der Phenolbasen. Das *p-Aminobenzoylhordenin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_3 \cdot N(CH_3)_2$, besitzt eine ziemlich bedeutende anästhesierende Wrkg., aber auch eine entsprechend große Giftigkeit.

Benzoylphenylamylamin und Benzoylphenylhexylamin geben bei der Nitrierung Gemische von isomeren Mononitroverbb., die sich als nicht geeignet für die weitere Verarbeitung auf die entsprechenden Amino-, bezw. Oxyderivate erweisen. — *N-Benzoyl-δ-p-nitrophenylbutylamin*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Benzoylphenylbutylamin und HNO_3 (D. 1,475) bei —15°. Nadeln aus A., F. 128—129°; swl. in k. A.; gibt bei der Oxydation p-Nitrobenzoesäure. — *Benzoyl-δ-p-aminophenylbutylamin*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus der Nitroverb. in A. mittels Zinnsalz und konz. HCl. Nadeln aus verd. A., F. 106°; ll. in A., wl. in Ä., unl. in W. — $C_{17}H_{20}ON_2$, HCl. Nadeln, färbt sich oberhalb 220° dunkel, schm. bei 232°; wl. in k. W., swl. in k. A. — *$PtCl_4$-Salz.* Krystalle, F. 205°. — *Pikrat.* Gelbes Krystallpulver, F. 200°. — *Benzoylverb.*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F. 215°; wl. in A. — *Phenylthioharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F. 160°; wl. in A. — *Benzoyl-δ-p-oxyphenylbutylamin*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Durch Diazotieren des Benzoylaminophenylbutylamins in schwefelsaurer Lsg. und nachfolgendes Verkochen. Blättchen aus Ä. + PAe., F. 120—121°; sll. in A., weniger l. in Ä., swl. in PAe. — *Benzoylverb.*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F. 147—148°; wl. in A. — *δ-p-Oxyphenylbutylamin*,

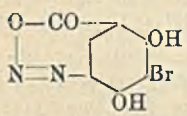
$HO \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$. Aus dem Benzoyloxyphenylbutylamin bei 6-stdg. Erhitzen mit 20%ig. HCl auf 140° oder bei 8-stdg. Erhitzen mit 20%ig. HCl auf 135°. Krystalle aus Ä. + Lg., F. 106—108°; wl. in Ä. und PAe., ll. in A. — HCl-Salz. F. 194—195°. — $C_{20}H_{32}O_2N_2Cl_6Pt$. F. 212° (Zers.); ll. in W.



m-Amino-N-benzoyltetrahydrochinolin (I.). Aus 1-Benzoyl-7-nitrotetrahydrochinolin (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3169; C. **1913**. II. 1990) mittels einer Lsg. von Zinnsalz in konz. HCl bei Zimmertemp. Blätter aus verd. A., F. 133°; ll. in h. A., wl. in Ä., unl. in W. und Lg. — HCl-Salz. F. 158—159°; sll. in A. — *Verb.* $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_9H_9N \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen aus A., F. 148°; ll. in A. — *Salicylaldehydverb.* Gelb, F. 119°. — *m-Oxy-N-benzoyltetrahydrochinolin*, $C_{16}H_{15}O_2N$. Krystalle aus Methylalkohol, F. 194°, wl. in Holzgeist. — *m-Oxytetrahydrochinolin*, $C_9H_{11}ON$. Aus der Benzoylverb. mittels rauchender HCl auf dem Wasserbade. Krystalle aus Ä., F. 94—95°; Kp.$_{16}$ 200—202°; ll. in A. und h. W. — $C_9H_{11}ON, HCl$. F. 159°; sll. in A. — $(C_9H_{11}ON)_2H_2PtCl_6$. Krystalle, F. 218°. — *Pikrat*. F. 174°; sll. in A. — *Dibenzoylverb.* $C_{23}H_{19}O_3N$. Aus der Monobenzoylverb. nach SCHOTTEN-BAUMANN. F. 146°. — *m-Aminodihydromethylketol*, $C_9H_{12}N_2$. Aus dem m-Nitro-N-benzoyldihydromethylketol oder dem m-Nitrodihydromethylketol mittels $SnCl_2$ und HCl auf dem Wasserbade. Rotbraunes Öl, Kp.$_{17}$ 182—184°. — $C_9H_{12}N_2, 2HCl$. F. 235—238°. — *Dipikrat*, $C_{21}H_{18}O_{14}N_8$. F. 127°; sll. in A. — *Monobenzoylverb.* (II.). Durch vorsichtige Reduktion des m-Nitro-N-benzoyldihydromethylketols. Blätter aus verd. A., F. 150°. — *HCl-Salz.* Krystalle, F. 237°; zl. in A. — *m-Oxy-N-benzoyldihydromethylketol*, $C_{16}H_{15}O_2N$. Krystalle aus A., F. 235°; swl. in k. A. — *m-Oxydihydromethylketol*, $C_9H_{11}ON$. Beim Erhitzen der Benzoylverb. mit 20%ig. HCl auf 140 bis 150°. Krystalle, F. 86—87°; Kp.$_{16}$ 186—188°. — *HCl-Salz.* F. 165°; ll. in A.; färbt sich an der Oberfläche violett. — *Pikrat*, $C_{15}H_{14}O_8N_4$. Gelbe Krystalle, F. 178°; ll. in A. — *m-Aminodihydroskatol*, $C_9H_{12}N_2$. Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverb. Dunkelrotes Öl, sd. im Vakuum unzers. — $C_9H_{12}N_2, 2HCl$. F. 265°; swl. in A. — *Dipikrat*, $C_{21}H_{18}O_{14}NO_6$. F. 146°; ll. in A. — *m-Amino-N-benzoyldihydroskatol* (III.). Bei vorsichtiger Reduktion des m-Nitro-N-benzoyldihydroskatols. Krystalle aus A., F. 167°; swl. in A. — *HCl-Salz.* Krystalle, F. 218°. — *Salicylaldehydverb.* Gelb, F. 151°. — Der mittels Kaliumcyanat gewonnene Harnstoff schm. bei 134° und ist in A. ll. — *m-Oxy-N-benzoyldihydroskatol*, $C_{16}H_{15}O_2N$. Aus der Aminobenzoylverb. durch Diazotieren und Verkochen der Diazolsg. in schlechter Ausbeute. F. 249°; wl. in A. Die Verseifung der Benzoylverb. zum Oxydihydroskatol bietet große Schwierigkeiten, so daß diese Verb. bisher nicht in analysenreinem Zustande gewonnen worden ist. — *p-Nitrobenzoylhordenin*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_2 \cdot N(CH_3)_2$. Aus Hordenin in verd. Alkalien mittels p-Nitrobenzoylchlorid unter Eiskühlung. Blättchen aus Ä. + PAe., F. 89—90°; swl. in PAe. — *HCl-Salz.* F. 228°; ll. in A. — *Pikrat.* F. 219°; swl. in A. — *Jodmethylat.* Schm. nicht bis 250°. — *p-Aminobenzoylhordenin*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_2 \cdot N(CH_3)_2$. Aus der Nitrobenzoylverb. in konz. HCl mittels $SnCl_2$ + konz. HCl. Fast farblose Blättchen aus A., F. 156—157°; wl. in k. A. — $C_{17}H_{20}O_2N_2 \cdot 2HCl$. Schm. nicht bis 240°; wl. in A. — *Monopikrat*, $C_{17}H_{20}O_2N_2 \cdot$

$C_6H_3O_7N_3$. F. 204—205°; wl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 492—505. 21/2. [6/2.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Franz v. Hemmelmayr, *Über einige neue Derivate von Di- und Trioxybenzoesäuren.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie **34**. 811; C. **1913**. II. 677.) Es werden Derivate der Aminobrom-β-resorcylsäure, 3-Brom-β-resorcylsäure, Aminogentisinsäure u. Oxyhydrochinondimethyläthersäure beschrieben. — Das Chlorhydrat der *Aminobrom-β-resorcylsäure*, $C_7H_6O_4NBr \cdot HCl$, wird aus Nitrobrom-β-resorcylsäure in A. mit $SnCl_2$ und verd. HCl auf dem Wasserbade erhalten; weiße Nadeln, färbt sich über 200° unter langsamer Zers. dunkler, schm. nicht bis 275°; zers. sich beim Stehen mit W., wl. in h. A., ll. in w. verd. HCl, durch konz. HCl wieder gefällt. Spaltet bei 1-stdg. Kochen mit W. CO_2 ab, entsprechend einer Zers. von 47,40% der S. — $C_7H_6O_4NBr \cdot HBr$, aus Nitrobrom-β-resorcylsäure mit Sn u. HBr; farblose Krystalle. — *Aminobrom-β-resorcylsäure*, $C_7H_6O_4NBr$, durch Erwärmen des Chlorhydrats mit W.; farblose Nädelchen (aus h. A.), färbt sich gegen 280° unter Zers., ohne zu schm., dunkel; swl. in k. W., A., Ä., Eg., zll. bei höherer Temp. — *Bromdiazo-β-resorcylsäure*, $C_7H_3O_4N_2Br$ (Formel nebenst.), aus dem Bromhydrat der Aminobrom-β-resorcylsäure mit verd. HBr u. KNO_2; dunkelorangegelbe, beim Erhitzen verpuffende Krystalle, wl. in k., zll. in h. W., Ä. u. Eg., zll. in k. A., wl. in h. Bzl. — Die Lsg. der Bromdiazo-β-resorcylsäure in KOH gibt mit alkal. Stannochloridlsg. *3-Brom-β-resorcylsäure*, $C_7H_5O_4Br$; braune Nadeln (aus h. W.), F. 202°; gibt in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ eine rotviolette Färbung. Bei 1-stdg. Kochen der S. mit W. zersetzten sich 45,18% unter Abspaltung von CO_2; die Zersetzlichkeit ist also nahezu die gleiche wie bei β-Resorcylsäure, so daß die Nachbarschaft der beiden Hydroxyle die stabilisierende Wrkg. des Br in m-Stellung zum Carboxyl nahezu aufhebt.

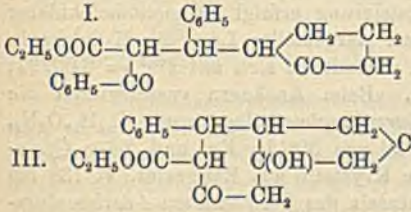


2-stdg. Erwärmen von Nitrogentisinsäure mit $SnCl_2$ u. sehr verd. HCl auf dem Wasserbade ergibt das Chlorhydrat der *Aminogentisinsäure*, $C_7H_7O_4N \cdot HCl$, farblose, zugespitzte Tafeln (aus h. W. mit HCl), zll. in h. W. unter Hydrolyse. Die freie S., $C_7H_7O_4N$, farblose Blättchen (aus h. W.), zers. sich bei 204° nach vorheriger Dunkelfärbung; wl. in h. A. u. Eg., l. in Sodalsg. unter rasch zunehmender Dunkelfärbung. — Aus Oxyhydrochinoncarbonsäure wurde mit 20%ig. KOH u. Dimethylsulfat keine Asaronsäure, sondern in der Hauptsache *Oxyhydrochinondimethyläthersäure*, $C_9H_{20}O_5$, erhalten; bräunliche Nadeln (aus h. W.), F. 202° unter starkem Schäumen, swl. in h. W., besser in A., noch besser in Eg.; gibt mit $FeCl_3$ eine blaue Färbung. — *Oxyhydrochinondimethyläthersäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_5$, aus der Äthersäure oder direkt aus Oxyhydrochinoncarbonsäure durch Erhitzen mit Natriummethylat und CH_3J in CH_3OH; farblose Nadeln (aus h. W.), F. 95°, wl. in k. W.; die Lsg. wird mit $FeCl_3$ blau. (Monatshefte f. Chemie **35**. 1—8. 16/1. 1914. [16/10.* 1913.] Graz. Chem. Lab. d. Oberrealschule.) HÖHN.

H. D. Dakin und **H. W. Dudley**, *Die Spaltung inaktiver Uraminosäuren und Hydantoine in aktive Komponenten und deren Umwandlung in Aminosäuren. I. β-Phenyl-α-uraminopropionsäure, Benzylhydantoin und Phenylalanin.* Durch Vermischen der aus Phenylalanin und K-Cyanat zu gewinnenden *β-Phenyl-α-uraminopropionsäure*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, F. 188—190°, mit Strychnin und Umkrystallisieren des Strychninsalzes aus CH_3OH + Aceton gelingt es, die S. in zwei aktive Komponenten zu spalten. Das Strychninsalz der l-Säure ist swl., das der d-Säure ll. in Aceton. l-β-Phenyl-α-uraminopropionsäure krystallisiert aus W. in Prismen vom F. 195—196°, ist wl. in W. und hat $[\alpha]_D = -36,9°$ (1%ig. Lsg. in $^1/_1$-n. NH_3); ihr Strychninsalz, $C_{31}H_{34}O_5N_4$, Krystalle aus wss. CH_3OH, hat F. 225,5

bis 226° und $[\alpha]_D = -33°$ (in 2%ig. methylalkoh. Lsg.). — d-β-Phenyl-α-uraminopropionsäure krystallisiert aus sd. W. in Prismen vom F. 195—196° u. hat $[\alpha]_D = +36{,}3°$ (1%ig. Lsg. in 1/1-n. NH_3); die S. kann auch durch Erwärmen von l-Phenylalanin mit K-Cyanat in wss. Lsg. u. darauffolgendes Ansäuern mit HCl gewonnen werden. — Durch Erhitzen der aktiven Uraminosäuren mit HJ oder mit $Ba(OH)_2$ erhält man inaktives Phenylalanin. — Durch Erwärmen der l-Säure mit verd. HCl erhält man *d-Benzylhydantoin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot \overline{CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO}$, Prismen aus W., F. 181—183°, wl. in k. W.; $[\alpha]_D = +96{,}4°$ (in 50%ig. A., c = 0,503). d-β-Phenyl-α-uraminopropionsäure liefert beim Erhitzen mit verd. HCl *l-Benzylhydantoin*, Prismen aus W., F. 181—183°, $[\alpha]_D = -79{,}7°$. Beim Auflösen der aktiven Hydantoine in verd. NH_3 oder in verd. NaOH erfolgt Racemisation. (Journ. of Biol. Chem. **17**. 29—36. Febr. New York. HERTER Laboratory.) HENLE.

Hans Stobbe, *Semicyclische 1,5-Diketone und bicyclische Ketonalkohole.* (X. Abhandlung. Forts. von Journ. f. prakt. Ch. [2] **86**. 209; C. **1912**. II. 1347.) Ebenso, wie dies früher von α,β-ungesättigten Ketonen gezeigt worden ist, reagieren auch ungesättigte Ketonsäureester mit Ringketonen unter B. „semicyclischer 1,5-Diketone". So liefert Benzalbenzoylessigester mit Cyclopentanon den *α-Benzoyl-β-phenyl-β-cyclopentanonyläthan-α-carbonsäureester* (I.), dessen Diketonnatur durch die Existenz eines Disemicarbazons sichergestellt ist. Benzalacetessigester liefert mit Cyclopentanon ebenfalls ein Additionsprod., doch konnte für dieses zwischen den Formeln II. und III. noch nicht entschieden werden. Beim Schmelzen liefert es den entsprechenden Enolester, der sich in der Kälte wieder ketisiert. Mit 3-Methylcyclohexanon konnten keine entsprechenden Additionsprodd. erhalten werden.



XI. Reaktionsprodukte aus Benzalacetessigester und cyclischen Ketonen in Gegenwart von sekundären Basen oder Natriumäthylat. (Bearbeitet von **Alexander Schwyzer** und **George S. Cruikshanks**. *Benzalacetessigester* addiert Cyclopentanon, während er mit Methylcyclohexanon nur Benzaldiacetessigester liefert. — *α-Acetyl-β-phenyl-β-cyclopentanonyläthan-α-carbonsäureester* (*oder 8-Phenyl-4-oxyoctohydroinden-7-carbonsäurester*, $C_{18}H_{22}O_4$ (II. oder III.). Aus Benzalacetessigester u. Cyclopentanon bei Ggw. von Piperidin oder Piperidincarbonat. Krystalle aus A., F. 173—174°; swl. in k. Bzl., Ä., A. und Eg. Wird beim Schmelzen enolisiert. Die Schmelze verwandelt sich in der Kälte wieder in die Ketoform. — *Monosemicarbazon*, $C_{19}H_{25}O_4N_3$, F. 140—142°. — *Monodiphenylhydrazon*, $C_{30}H_{32}O_3N_2$. Krystalle aus A., F. 192° unter Zers. — *Monobenzylphenylhydrazon*, $C_{31}H_{34}O_3N_2$, Krystalle aus A., F. 146°.

XII. Reaktionsprodukte aus Benzalbenzoylessigester u. cyclischen Ketonen bei Gegenwart von sekundären Basen oder Natriumäthylat. (Bearbeitet von **George S. Cruikshanks**.) *Benzalbenzoylessigester*, $C_{18}H_{16}O_3$. Aus Benzaldehyd und Benzoylessigester bei Ggw. von Piperidin oder alkoh. NH_3. Krystalle aus Methylalkohol, F. 98—99°. Addiert bei Ggw. von Piperidin Cyclopentanon, während es mit Methylcyclohexanon nur Benzaldibenzoylessigester liefert. — *α-Benzoyl-β-phenyl-β-cyclopentanonyläthan-α-carbonsäureester* (I.). Sirupöse M., die nicht

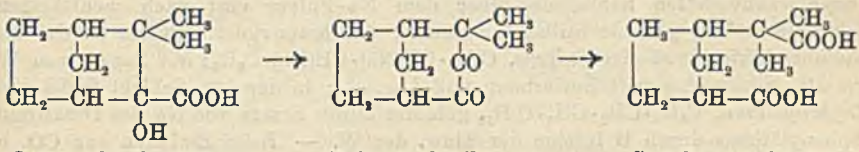
rein erhalten wurde. — *Disemicarbazon*, $C_{26}H_{30}O_4N_6$. Krystalle aus A., F. 200° unter Zers. Bei Ggw. von Natriumäthylat addiert Benzalbenzoylessigester kein Cyclopentadien, sondern wird nur verseift. — *Benzalbenzoylessigsäure*, $C_{16}H_{12}O_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot COOH$. Das Na-Salz entsteht aus dem Ester mit Natriumäthylat. Die freie S. bildet perlmutterglänzende Blättchen aus verd. A., F. 155 bis 156°. Zerfällt beim Kochen mit W. — *Benzaldibenzoylessigester*, $C_{29}H_{28}O_6$ (IV.). Aus Benzalbenzoylessigester und A. bei Ggw. von Piperidin. Krystalle aus A., F. 129—130°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 184—98. 23/1. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

William Hobson Mills und **Alice Mary Bain**, *Die Konfiguration des doppelt gebundenen Stickstoffatoms. Optisch-aktive Salze des Semicarbazons und Benzoylphenylhydrazons der Cyclohexanon-4-carbonsäure.* Ebenso wie das Oxim (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1866; C. **1910**. II. 1705) können auch Semicarbazon und Benzoylphenylhydrazon der Cyclohexanon-4-carbonsäure in je einer opt.-akt. Form erhalten werden, die nur in Salzform existieren. Die Isolierung der Antipoden ist wegen der schnell verlaufenden Racemisierung nicht möglich. Da eine Isomerisierung unter B. eines asymm. C wenig wahrscheinlich ist, so folgt auch aus den neuen Resultaten, daß die drei Valenzen des N nicht in einer Ebene liegen. — *Cyclohexanon-4-carbonsäurebenzoylphenylhydrazon*, $C_{20}H_{20}O_3N_2$, aus molekularen Mengen asymm. Benzoylphenylhydrazon, Cyclohexanon-4-carbonsäure und Eg. in wenig A., Krystalle aus Bzl., F. 169—171°. — *Chininsalz des d-Cyclohexanon-4-carbonsäurebenzoylphenylhydrazons*, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot C_{20}H_{20}O_3N_2$, Nadeln mit $1H_2O$ aus verd. Methylalkohol, F. 139—141°. Zers. man 1 g Chininsalz mit wss. NH_3, so daß eine Lsg. des NH_4-Salzes in 12,1 ccm Lsg. in $^1/_{10}$-n. wss. NH_4OH entsteht, so erhält man $\alpha_D^{19,9} = +2,71°$; die Racemisierung erfolgt in monomolekularer Rk. mit $k^{19,9}$ = ca. 0,017. Eine entsprechend dargestellte Lsg. des K-Salzes in 12 ccm $^1/_{20}$-n. KOH hat $\alpha_D^{19,7} = +5,93°$ und racemisiert sich mit $k^{19,7} = 0,00737$; k sinkt, da Benzoesäure abgespalten wird. Beim Ansäuern verschwindet die Drehung sofort. — *Cyclohexanon-4-carbonsäurephenylmethylhydrazon*, $C_{14}H_{18}O_2N_2$, aus 2,3 g asymm. Phenylmethylhydrazon in 20 ccm 50%ig. Eg. und 2,6 g Cyclohexanon-4-carbonsäure in 60 ccm W., farblose Krystalle aus Essigester, F. 138 bis 139° (Zers.). — Krystallisiert man das Morphinsalz des *Cyclohexanon-4-carbonsäuresemicarbazons* aus verd. Methylalkohol und zers. 1 g mit NH_4OH, so daß 13,7 ccm Lsg. des NH_4-Salzes in $^1/_{10}$-n. $NH_4 \cdot OH$ entsteht, so findet man $\alpha_D^{2,3} = +1,15°$; die Racemisierung verläuft mit $k^{2,3} = 0,008$. Bei höheren [OH'] sinkt k; der Temperaturkoeffizient beträgt für 1,1—8,1° 3,49; beim Ansäuern verschwindet die Aktivität sofort. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 64—72. Januar. Cambridge. Univ Chem. Lab. London. Holloway. Northern Polytechnic Inst.) FRANZ.

G. Vavon, *Reaktionsgeschwindigkeit bei den katalytischen Reduktionen in Gegenwart von Platinschwarz.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **152**. 1675; C. **1911**. II. 364.) Die katalytische Hydrierung des *Limonens*, $C_{10}H_{16}$, in Ggw. von Platinschwarz verläuft in 2 Phasen. Zuerst entsteht Carvomenthen, $C_{10}H_{18}$, und sodann Menthan, $C_{10}H_{20}$. Wenn man sehr wirksames Platinschwarz in genügender Menge anwendet, so bleibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Phasen nahezu gleich. Verringert man dagegen die Menge an Platinschwarz, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit im Laufe der Hydrierung beträchtlich ab und aus der Best. der Reaktionsgeschwindigkeit (l. c.) ergibt sich ohne weiteres das Vorhandensein der beiden Phasen. Die Geschwindigkeit der Rk. ist im letzteren Falle zu Beginn der Hydrierung, d. h. in der ersten Phase, eine weit größere, als gegen das Ende der Hydrierung, d. i. in der zweiten Phase der Rk. — Im Laufe der verschiedenen

Hydrierungen nimmt die Wirksamkeit des Katalysators allmählich ab. Ebenso verringert sich die Aktivität des Pt, wenn es zuvor erhitzt wird, und zwar proportional der Höhe der Temp. u. der Zeitdauer des Erhitzens. Am besten erhitzt man zur Erzielung eines weniger aktiven Katalysators das Platinschwarz auf Tempp. zwischen 300 u. 500°; oberhalb 500° verwandelt sich das Platinschwarz in unwirksames Platinmohr. Man kann auf diese Weise einen Katalysator gewinnen, welcher unfähig ist, die schwieriger verlaufende zweite Phase durchzuführen, während ihm die erste, leichtere Phase noch gelingt. — Die gleichen Erscheinungen wurden bei der Hydrierung des Carvons und Benzalacetons beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 409—12. [9/2.*].) DÜSTERBEHN.

S. V. Hintikka, *Überführung von Oxycamphenilansäure (Camphenylsäure) in Camphencamphersäure.* Vf. erhielt bei der trockenen Destillation des Bleisalzes der *Oxycamphenilansäure* ein gelbes Diketon, $C_{10}H_{14}O_2$. *Carbocamphenilonon.* Aus Lg. harte, citronengelbe Prismen vom F. 58—59°. — *Dioxim*, $C_{10}H_{16}O_2N_2$, F. 178 bis 180°. — Bei der Oxydation des Diketons mit 3%ig. H_2O_2-Lsg. in essigsaurer Lsg. auf dem Wasserbade resultiert *Camphencamphersäure*, $C_{10}H_{16}O_4$ vom F. 136°. — *Diamid*, F. 224—225°. Ist die WALLACHsche Erklärung (LIEBIGS Ann. **300**. 300; **315**. 275; C. **98**. I. 575; **1901**. I. 1004) vom Übergang der α-Fenchocarbonsäure in das Carbofenchonon richtig, so kommen für die genannten Rkk. folgende Formeln in Betracht:



Oxycamphenilansäure. Carbocamphenilonon. Camphencamphersäure.

Der Camphencamphersäure käme also die von ASCHAN (LIEBIGS Ann. **375**. 349; C. **1910**. II. 1535) vermutete Konstitution zu. Um den Übergang der Oxycamphenilansäure in Camphencamphersäure völlig aufzuklären, wird Vf. eine geeignete bicyclisch-alicyclische α-Oxysäure denselben Rkk. unterworfen. Die Unters. über das Diketon wird fortgesetzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 512—14. 21/2. [4/1.] Finnland. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) STEINHORST.

C. Harries, *Bemerkungen zu der Arbeit von G. Steimmig: Beiträge zur Kenntnis des synthetischen Kautschuks aus Isopren.* (Vgl. S. 978.) Der Vf. tut dar, daß der künstliche Kautschuk, welchen er im Jahre 1909 im Herbst von den Elberfelder Farbenfabriken erhielt, nicht die von STEIMMIG beobachtete Zus. besaß, sondern ein ziemlich reines polymeres 1,5-Dimethylcyclooctadien gewesen ist (vgl. LIEBIGS Ann. **383**. 202; C. **1911**. II. 1110). Es ist besonders auf die Reinheit des zu polymerisierenden Isoprens zu achten, welches von außergewöhnlicher Umwandlungsfähigkeit ist, wie an verschiedenen Beobachtungen, teils bereits bekannten, teils noch neuen, gezeigt wird. Man darf daher keine zu weitgehenden Verallgemeinerungen ziehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 573—77. 21/2. [10/2.] Chem. Lab. Univ. Kiel.) BLOCH.

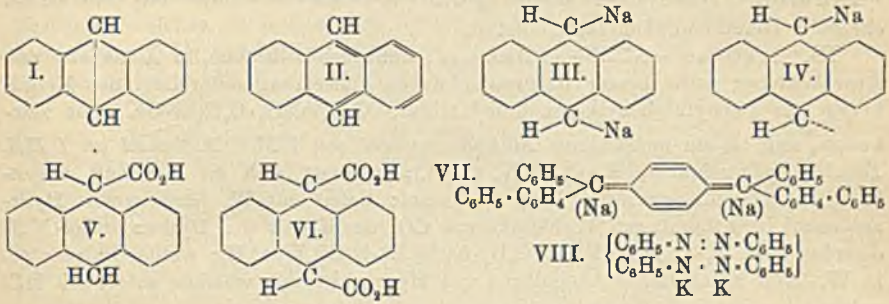
W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael und A. Thal, *Über Metalladditionen an mehrfache Bindungen.* Wie bei der Carbonylgruppe (vgl. SCHLENK u. THAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2844; C. **1913**. II. 1757), gelingt es, unter entsprechenden Arbeitsbedingungen und bei Wahl der geeigneten Repräsentanten, auch in den ver-

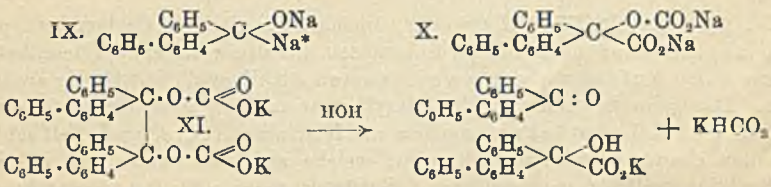
schiedenen anderen Systemen mehrfacher Bindungen in den verschiedensten Fällen mittels Alkalimetalles eine Absättigung des ungesättigten Zustandes herbeizuführen. Die Ausführung der Metalladditionen gestaltet sich im wesentlichen, wie bei der Darst. der Metallketyle angegeben; nur wird Natriumpulver, durch Zerschütteln von Na unter sd. h. Xylol dargestellt, angewendet, als Lösungsmittel Ä., in welchem sich die Additionen bei weitem am raschesten vollziehen. — Die Geschwindigkeiten, mit welchen die einzelnen Metalladditionen sich vollziehen, sind außerordentlich verschieden; die Umsetzungen zeigen das Bild induzierter Reaktionen; sobald an einer Stelle des Reaktionsgemisches B. des Metalladditionsprod. begonnen hat, schreitet die Rk. meistens rasch vorwärts. — Ganz allgemein sind die mehrfachen Bindungen dann besonders additionsfähig gegen Alkalimetall, wenn sie mit Arylgruppen verknüpft sind; daher wurden in erster Linie Arylverbb. untersucht. — Die Isolierung der Reaktionsprodukte in analysenreinem Zustande geschah nur bei den in Lsg. befindlichen Metallverbb.; bei den in Ä. nicht l. Verbb. läßt sich in allen Fällen die Zus. der Additionsverbb. leicht und einwandfrei durch einfache Umsetzungen ermitteln.

Mit den Systemen $>C{=}C<$, $>C{=}N-$, $N{=}N-$ und $>C{=}O$ konnten bisher Metalladditionen ausgeführt werden. Auch dreifache Bindungen, nämlich die Systeme $-C{\equiv}C-$ und $-C{\equiv}N$, haben sich als reaktionsfähig erwiesen.

I. System $>C{=}C<$. *Stilben* (3 g), mit Na-Pulver (etwa 10 g) in 250 ccm absol. Ä. unter Luftabschluß trat zuerst Gelbfärbung, dann B. eines feinpulverigen, dunkelbraunvioletten Schlammes über dem Na-Pulver ein; nach mehrtägigem Schütteln ist das gesamte Stilben umgesetzt; das braunviolette Pulver ist das *Dinatriumadditionsprod. des Stilbens*, $C_6H_5 \cdot CH(Na) \cdot CH(Na) \cdot C_6H_5$; auf Zusatz von W. zur äth. Suspension tritt Entfärbung und Lsg. ein; in der äth. Schicht findet sich *Diphenyläthan*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, gebildet durch Ersatz von Na des Dinatriumdiphenyläthans durch H infolge der Einw. des W. — Beim Einleiten von CO_2 in die Reaktionsröhre scheidet sich das Na-Salz der symm. *Diphenylbernsteinsäure*, $NaO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot (C_6H_5)CH \cdot CO_2Na$, aus. — Das Dinatriumdiphenyläthan ist gegen Sauerstoff sehr empfindlich; im trockenen Zustande verglimmt es an der Luft unter Ausstoßen von Stilbendämpfen; unter Ä. oxydiert es sich mit Luft zu Stilben, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$; mit Jodmethyl liefert es Stilben und Äthan, mit Brombenzol Stilben und Biphenyl. — Styrol; rötlichgelbe Färbung der Fl., dann durch die katalytische Wrkg. des Na Übergang in glasiges Metastyrol, welches nicht mehr additionsfähig ist. — *Symm. Tetraphenyläthylen*; augenblicklich gelbstichig-dunkelrote Färbung; durch Zers. mit W. entsteht symm. Tetraphenyläthan, ein Beweis, daß sich *Dinatriumtetraphenyläthan*, $(C_6H_5)_2CNa \cdot CNa(C_6H_5)_2$, gebildet hatte, was bemerkenswert ist, da Tetraphenyläthylen gegenüber Halogen nur geringe Additionsfähigkeit zeigt. — *Asymm. Diphenyläthylen;* Rotfärbung, dann Ausscheidung eines ziegelroten Pulvers oder prismatischer Kryställchen mit grünem Oberflächenglanz. Die Rk. verläuft hier anders; das Prod. ist die *Dinatriumverb. des Tetraphenylbutans*, $(C_6H_5)_2C(Na) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot (Na)C(C_6H_5)_2$; von den beiden reaktionsfähigen C-Atomen des asymm. Diphenyläthylens ist das mit den Phenylgruppen verbundene gegenüber dem Na reaktionsfähiger; es addiert monoatomes Metall zunächst hier; bevor das zweite C-Atom der Doppelbindung die gleiche Addition eingeht, vereinigen sich zwei solcher primär entstehender Radikale $(C_6H_5)_2CNa \cdot CH_2 \cdot \cdot \cdot \cdot$ Durch Einw. von W. auf die Na-Verb. wird *1,1,4,4-Tetraphenylbutan*, $C_{28}H_{26}$, F. 122°, durch Einw. von CO_2 das weiße Na-Salz der *Tetraphenylbutandicarbonsäure*, $C_{30}H_{26}O_4 = (C_6H_5)_2C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$, gebildet; die Säure bildet Krystalle (aus wss. Aceton) vom F. 290°; sie ist wl. in A. u. Eg. — Im Dinatriumtetraphenylbutan befinden sich die beiden Metallatome nicht in benachbarter Stellung; die Rk. mit Methyljodid kann hier nicht unter Regenerierung der Doppel-

bindung zum ursprünglichen Äthylen zurückführen (vgl. die Rk. bei der Stilbenverb.); dementsprechend tritt hier tatsächlich Substitution des Metalls durch Alkyl ein, nämlich B. von *2,2,5,5-Tetraphenylhexan*, $C_{30}H_{30} = CH_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH_3$. — *Anthracen*; für die Konstitution des Anthracens kommen die beiden Strukturformeln I. und II. in Betracht. Nach Formel II. sind doppelte Bindungen vorhanden, welche mit einer Arylgruppe belastet sind; es ist zu erwarten, daß Anlagerung von Na eintritt. Ist der mittlere Ring dagegen valenzchemisch gesättigt (Formel I.), so darf eine Metalladdition keinesfalls eintreten. Das Anthracen addiert nun Na, sogar ungewöhnlich leicht, unter B. einer tiefgefärbten Na-Verb. der Formel III. Mit diesem Befund steht nur die *Konstitution* II. in Übereinstimmung. Beim Schütteln mit Na-Pulver tritt augenblicklich eine tiefblaue Färbung der Fl. auf, herrührend von der B. eines nicht isolierbaren Mononatriumadditionsprod. mit dreiwertigem C (Formel IV.); schließlich wird die Fl. im durchfallenden Licht violett; das *Dinatriumdihydroanthracen*, $Na_2 \cdot C_{14}H_{10}$ (III.),





ist ein tiefblaues Pulver (aus Ä. + Gasolin), verglimmt an der Luft u. geht mit W. in Dihydroanthracen (F. 108,5°), beim Einleiten von CO_2 gerade bis zum Verschwinden der Blaufärbung u. W. hauptsächlich in *Dihydroanthracenmonocarbonsäure*, $C_{15}H_{12}O_2$ (V., lanzettförmige Nadeln aus h. Eg.; F. 208—210°; ll. in A. und Methylalkohol), bei länger dauerndem Einleiten von CO_2 in *Dihydroanthracendicarbonsäure* über; $C_{16}H_{12}O_4$ (VI.); biegsame, dünne Nadeln (aus h. Eg.); F. 287—288°; mit Jodmethyl wird Äthan u. Anthracen gebildet. — *Diphenyldibiphenylchinodimethan* (VII.); die Lsg. färbt sich blau; die *Dinatriumadditionsverb.* bildet fuchsinglänzende Krystalle, welche mit CO_2 in die unl. *Diphenyldibiphenyl-p-xylylendicarbonsäure*, $C_{46}H_{34}O_4$, übergehen; l. in verd. Alkalien.

Neben der großen Luftempfindlichkeit ist die am meisten auffallende Eigenschaft der beschriebenen Körper, welche Na an C gebunden enthalten, die intensive Färbung. Es besteht aber kein Grund, deswegen die Additionsprodd. etwa chinoid zu formulieren. Vielmehr dürfte der labile Bindungszustand des Alkalimetalls an den mit Arylgruppen beschwerten C-Atomen eine vollkommen ausreichende Erklärung für die vorhandenen Färbungen sein. Bei fast allen beschriebenen Metallverbb. wurden charakteristische Absorptionsspektra beobachtet.

II. Systeme $>C{=}N-$. Auch hier trat in allen Fällen prompte Natriumaddition ein; die Reaktionsprodd. sind fast immer in Ä. einigermaßen löslich. —

Benzophenon-[phenylimid]; Dunkelbraunfärbung, welche bald in gelbstichiges Rot übergeht; auf Zusatz von Gasolin fällt *Dinatriumanilinodiphenylmethan*, $Na_2 \cdot C_{19}H_{15}N = (C_6H_5)_2CNa \cdot NNa \cdot C_6H_5$, aus; dunkelrotes Pulver; zers. sich an der Luft augenblicklich; mit W. bildet sich Anilinodiphenylmethan, mit CO_2 das *Dinatriumsalz*, $Na_2 \cdot C_{21}H_{15}O_4N = (C_6H_5)_2C(CO_2Na) \cdot N(CO_2Na) \cdot C_6H_5$, weißes Pulver, welches mit verd. H_2SO_4 Diphenylanilinoessigsäure liefert. — *Benzalanilin*; verhält sich entsprechend dem asymm. Diphenyläthylen; addiert pro Molekül nur 1 Atom Na, u. die zwei so entstehenden Radikale vereinigen sich zum *Dinatriumdianilinodiphenyläthan*, $Na_2 \cdot C_{26}H_{22}N_2 = [C_6H_5N(Na) \cdot CH \cdot C_6H_5]_2$; fast reinweißes Pulver (aus Ä. + Gasolin); färbt sich an der Luft rot und zers. sich dann unter teilweiser Verkohlung und unter Entw. von nach erhitztem Stilben riechenden Dämpfen; liefert mit verd. H_2SO_4 *Dianilinodiphenyläthan*, $C_{26}H_{24}N_2$ (prismatische, schräg abgeschnittene Platten (aus A.); F. 138—139°), mit CO_2 das *Dinatriumsalz* $Na_2 \cdot C_{28}H_{22}O_4N_2 = [C_6H_5N(CO_2Na) \cdot CH \cdot C_6H_5]_2$; weißes Pulver, welches mit verd. H_2SO_4 ebenfalls Dianilinodiphenyläthan liefert.

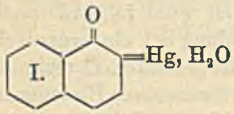
III. Systeme —N=N—. *Azobenzol*; dunkelviolettbraune, in Ä. nahezu unl. Ausscheidung; wird besser dargestellt durch Umsetzung einer Lsg. des Metallketyls aus Phenylbiphenylketon und Kalium, $(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot C_6H_4)C \cdot OK$, mit Azobenzol, und ist ein molekulares *Additionsprodukt von 1 Mol. Azobenzol an 1 Mol. Dikaliumhydrazobenzol*, $K_2 \cdot C_{24}H_{20}N_4$ (VIII.); oxydiert sich an der Luft augenblicklich unter Regenerierung von Azobenzol; liefert mit W. Azobenzol u. Hydrazobenzol in molekularem Verhältnis, mit CO_2 das K-Salz der *Hydrazobenzol-N,N-dicarbonsäure*, $K_2 \cdot C_{14}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO_2K) \cdot N(CO_2K) \cdot C_6H_5$; weißes Pulver; zll. in W. unter allmählicher Abspaltung von Hydrazobenzol, welches sofort mit HCl entsteht.

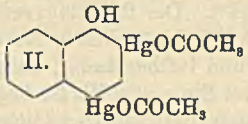
IV. Systeme >C=O. Es wurde versucht, ob sich die Carbonylgruppen in den Diarylketonen nicht nur zu Substanzen mit dreiwertigem C (Metallketylen), sondern durch Aufnahme von zwei Atomen Alkalimetall vollständig absättigen lassen. Das gelingt, wenn man die Diarylketone nicht, wie bisher geschehen, mit Natrium- oder Kaliumstücken, sondern mit Natriumpulver längere Zeit schüttelt. Dank den charakteristischen Färbungen, welche auftreten, kann man die Stufen der Reaktionsverläufe gut verfolgen. Schüttelt man z. B. 2 g *Benzophenon* in 200 ccm Ä. mit 10 g Na-Pulver, so erscheint zunächst die bekannte tiefblaue Färbung von Benzophenonnatrium, $(C_6H_5)_2C{<}ONa$. Nach mehreren Stunden tritt aber an Stelle der reinblauen Färbung eine violettrote, pulverförmige Ausscheidung von Dinatriumadditionsprod. des Benzophenons, dem *Dinatriumbenzhydrol*, $(C_6H_5)_2C(Na)(ONa)$. — Bei *Phenylbiphenylketon* u. Dibiphenylketon erscheint zuerst die blaugrüne, bezw. gelbstichiggrüne Färbung der Metallketyllsg., bei längerem Schütteln weichen diese aber den tiefblauen Färbungen der sich bildenden Dinatriumverbb., z. B. des *Dinatriumphenylbiphenylcarbinols*, $Na_2 \cdot C_{19}H_{14}O$, dunkelschwarzblaues Pulver. Die verschieden große Affinität der Diarylketone gegenüber dem ersten u. dem zweiten Na-Atom zeigt sich in den Rkk. dieser Dinatriumverbb. Schüttelt man die blaue Lsg. der Dinatriumverb. des Phenylbiphenylketons mit Luft, so tritt vor der Entfärbung als Zwischenphase stets die Grünfärbung des Metallketyls auf, ein Zeichen, daß das Na* (vgl. IX.) dem Sauerstoff gegenüber reaktionsfähiger ist als das andere, an den Sauerstoff gebundene. Auch die Einw. von Jod führt über das Metallketyl zum Keton. (Eine derartige *B. von Metallketyl* bedeutet eine prinzipiell neue *Bildungsweise von dreiwertigem Kohlenstoff*, da sie im Gegensatz zu den bisherigen als Reduktionen aufzufassenden, durch Oxydation zum ungesättigten Zustand führt.) — Mit Wasser u. CO_2 reagieren die Dinatriumverbb. der Diarylketone ganz ebenso wie die oben beschriebenen metallorganischen

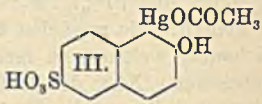
Verbb. Sie liefern mit W. die entsprechenden Wasserstoffverbb., also Diarylhydrole, z. B. Phenylbiphenylcarbinol. — Das entsprechende Metallketyl liefert dagegen, wie früher gezeigt wurde, Phenylbiphenylcarbinol und Phenylbiphenylketon. Bei der Einw. von CO_2 gibt das Dinatriumphenylbiphenylcarbinol (IX.) ein weißes Salz (X.). In W. löst sich dieses Salz ohne Rückstand auf; dabei tritt aber ein sehr rascher Zerfall ein in $NaHCO_3$ u. *phenylbiphenyloxyessigsaures Natrium*, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)(C_6H_5)C(OH)(CO_2Na)$. — Die Einw. von CO_2 wurde mit der Lsg. von Phenylbiphenylketonkalium quantitativ verfolgt u. folgendes festgestellt: Die blaugrüne Lsg. des Metallketyls wird beim Einleiten von CO_2 in kurzer Zeit entfärbt, u. es bildet sich ein pulveriger, weißer Nd., welcher sich mit wenig k. W. fast vollständig in Lsg. bringen läßt; nach einigem Stehen oder sofort beim Erwärmen scheidet die Lsg. Phenylbiphenylketon aus; die Fl. reagiert dann alkal. u. gibt auf Zusatz von verd. HCl unter CO_2-Entw. eine Ausscheidung von *Phenylbiphenyloxyessigsäure* ($C_{20}H_{16}O_3$; Krystalle aus 70%ig. A.; F. 164°). Der Reaktionsverlauf ist wohl folgendermaßen zu deuten: Die zunächst durch CO_2 entstehende Ausscheidung ist ein organisches Carbonat, welches, da farblos und luftbeständig, keinen dreiwertigen C mehr enthalten kann (XI.); der Zerfall bei Einw. von W. ist begleitet von einer Umlagerung. — Analog liegen die Verhältnisse bei den *N-Additionsverbb. des Dibiphenylketons.* Das grüne Metallketyl liefert gleiche molekulare Mengen von Dibiphenyloxyessigsäure und Dibiphenylketon, das blaue Dinatriumdibiphenylcarbinol ausschließlich *Dibiphenyloxyessigsäure* (F. 178—181°). Ebenso entsteht aus dem violetten Dinatriumbenzhydrol nur *Benzilsäure.* — Wie die Benzilsäure, so zeigen die beiden neuen Analoga dieser Verb. beim Übergießen mit konz. H_2SO_4 das Phänomen der Halochromie. Und zwar liegt hier ein ungewöhnlich schönes Beispiel vor für die allgemeine Regel, daß gefärbte Verbb. bei der Beschwerung des Moleküls durch Phenylgruppen ihre Farbe vertiefen. Die Benzilsäure gibt mit konz. H_2SO_4 eine rote, die Phenylbiphenyloxyessigsäure eine blaue und die Dibiphenyloxyessigsäure eine grüne Lsg. von hoher Farbintensität. — Die Färbungen der Dinatriumadditionsprodd. der Diarylketone bedeuten gegenüber den Färbungen der entsprechenden Metallketyle eine Farbaufhellung, ein Beweis für die stark chromophore Wrkg. des dreiwertigen Kohlenstoffs in den Metallketylen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 473—90. 21/2. [12/1. 2/2.*] I. Chem. Inst. Univ. Jena.) BLOCH.

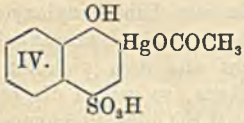
Richard Brieger und **Werner Schulemann**, *Über die Mercurierung einiger Naphthalinderivate. Ein Beitrag zur Lehre von der Teilbarkeit der Valenz.* Es hat sich gezeigt, daß man die Quecksilberverbb. nicht nach ihrer Beständigkeit gegen Natronlauge, Schwefelammonium oder saure, bezw. alkal. Zinnchlorürlsg. in verschiedene Klassen einteilen darf. Wie schon andere Forscher und auch die Vff. gefunden haben, muß man eine wechselnde Haftfestigkeit des Quecksilbers am Kohlenstoff annehmen, auch wenn es sich um Verbb. handelt, die einer Klasse angehören. So reagiert *β-Naphtholmonosulfosäurequecksilberacetat* nicht mit Schwefelammonium. Wenn man aber das Acetat in die entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbb. überführt, erhält man Gemische, die sich gegen Schwefelammonium ganz verschieden verhalten. Die Chlorverb. reagiert kaum, die Bromverb. schwach, die Jodverb. stark gegen Schwefelammonium. Diese Tatsachen erklären die Vff. durch die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz. Die sehr ausführlichen Darlegungen müssen im Original eingesehen werden. Es ergibt sich, daß die Haftfestigkeit des Quecksilbers am Kohlenstoff in aromatischen Quecksilberverbb. abhängt: 1. von der Konstitution des aromatischen Radikals, 2. von der Natur des elektronegativen Restes, der am Quecksilber steht. Die Gesetzmäßigkeiten, welche dem Einfluß des aromatischen Radikals auf die Haftfestigkeit des Quecksilbers am Kohlenstoff zugrunde liegen, lassen sich durch Anwendung der Lehre von der Teilbarkeit der

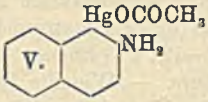
Valenz ableiten. Über den Einfluß des elektronegativen Restes am Quecksilber auf die Haftfestigkeit des letzteren am Kohlenstoff ergibt sich das folgende. Salze, deren Anionen nicht befähigt sind, mit Quecksilber Komplexsalze zu bilden, lösen die Quecksilberkohlenstoffbindung weder in aliphatischen, noch in aromatischen Mercuriverbb. Sind die Anionen imstande, mit Quecksilber Komplexsalze zu bilden, so wirken sie in entsprechender Weise abspaltend auf das Quecksilber aus seiner Kohlenstoffbindung in aliphatischen und aromatischen Verbb. Mit steigender Tendenz zur Komplexbildung, wie aus der Einw. der Salze auf Quecksilberoxyd ermittelt werden kann, steigt auch in gleicher Weise die Fähigkeit der Salze, aus aromatischen Mercuriverbb. Quecksilber abzuspalten. Ammoniumsalze sind befähigt, mit Quecksilberoxyd unter Komplexbildung zu reagieren. In vorliegender Arbeit wurde konstatiert, daß Ammoniumsalze mit aromatischen Mercuriverbb. sich zu Mercuriammoniumverbb. vereinigen.

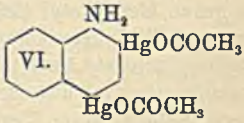


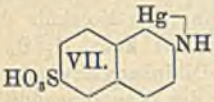


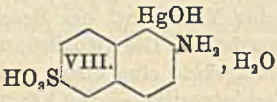


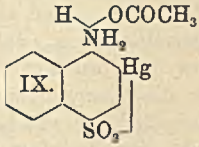


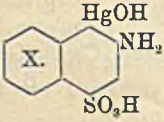


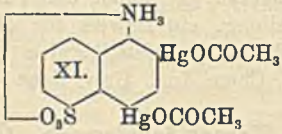


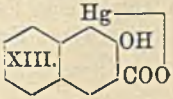


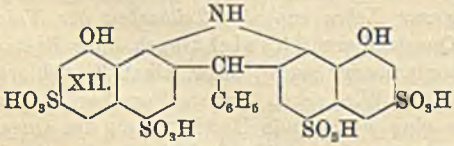


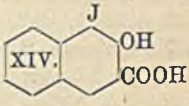












Experimenteller Teil. *β-Naphtholquecksilberacetat.* Weiße Krystalle. Wird von Schwefelammonium nicht geschwärzt. — *Quecksilberverb. des α-Naphthols* (I.?). Aus α-Naphthol und Quecksilberacetat. Weiße Krystalle, die beim Waschen mit W. gelb werden. Reagiert mit Schwefelammonium oder Jodkalium erst nach einigen Minuten. In der Kälte beständig gegen Chlornatrium. — *α-Naphtholdiquecksilberacetat* (II.). Farblose Nadeln, die beim Waschen mit W. gelb werden. Beständig gegen Schwefelammonium. — *β-Naphtholmonosulfosäurequecksilberacetat* (III.). Das Na-Salz entsteht aus dem Salz der SCHÄFFERschen S. u. Quecksilberacetat. Weiße Krystalle. Sehr beständig gegen Schwefelammonium. — *1,4-Naphtholmonosulfosäurequecksilberacetat* (IV.). Das Na-Salz entsteht analog aus dem Salz der 1,4-Naphtholmonosulfosäure. Gelblichbraune Nadelbüschel. Sehr beständig gegen Schwefelammonium. Aus *1,5-Naphtholsulfosäure* konnte keine Quecksilberverb. er-

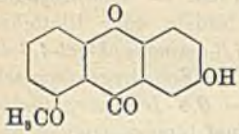
halten werden. — *β-Naphthylaminquecksilberacetat* (V.). Farblose Krystalle; l. in schwach alkal. W., unl. in Natronlauge, wird davon intensiv gelb gefärbt. Reagiert stark mit Schwefelammonium. — *α-Naphthylamindiquecksilberacetat* (VI.). Weißer, krystallinischer Nd. Sehr beständig gegen Schwefelammonium u. Halogensalze. — *Quecksilberverb. der β-Naphthylamin-6-sulfosäure* (VII.). Das Na-Salz entsteht aus dem Salz der Naphthylaminsulfosäure, Quecksilberacetat und Natronlauge. Gelbes Pulver. Liefert mit überschüssiger Natronlauge das Na-Salz einer *Quecksilberhydroxydverb. der β-Naphthylamin-6-sulfosäure* (VIII.). Farblose Krystalle; ll. in h. W. Reagiert nicht mit Schwefelammonium. Aus *Mono-* und *Dimethylaminonaphthalin-6-sulfosäure* konnten keine Quecksilberverbb. erhalten werden. — *Quecksilberessigsäureverb. der Naphthionsäure* (IX.). Aus Naphthionsäure, Quecksilberacetat und Eg. Farblose Krystalle. Reagiert mit Schwefelammonium zuerst nur ganz schwach. Liefert mit Natronlauge das Na-Salz einer *Quecksilberhydroxydverb. der Naphthionsäure* (X.). Farblose Krystalle, die beim Trocknen gelb werden. — *Diquecksilberacetatverb. der 1,5-Naphthylaminsulfosäure* (XI.). Kanariengelber Nd. Krystalle aus Eg. Reagiert nicht mit Schwefelammonium. Aus der 1,8-Aminonaphthol-4,6-disulfosäure (K-Säure), sowie aus ihrer Dibenzoyl-, N-Monobenzoyl- u. Benzalverb. konnten einheitliche Quecksilberverbb. nicht erhalten werden. — *Dibenzoyl-1,8-aminonaphthol-4,6-disulfosäure.* Dinatriumsalz. Farblose Nadeln oder Blättchen aus W. Liefert mit alkoh. Natronlauge *N-Monobenzoyl-1,8-aminonaphthol-4,6-disulfosäure.* Dinatriumsalz. Weißes Krystallpulver aus verd. A. Sehr hygroskopisch. $FeCl_3$ gibt smaragdgrüne Färbung, die mit HCl gelb wird. — *8,8'-Dioxynaphthalin-1,2,1',2'-phenylacridin-4,6,4',6'-tetrasulfosäure* (XII.). Das Trinatriummonoammoniumsalz entsteht aus dem sauren Na-Salz der 1,8-Aminonaphthol-4,6-disulfosäure mit Benzaldehyd. — Trinatriummonoammoniumsalz, $C_{27}H_{19}O_{14}N_2S_4Na_3$. Orangefarbige Nadeln aus verd. A.; ll. in A. Die Lsg. wird durch Alkali tiefrot. Aus *1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure*, *1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure* und *Carbonyl-2,5-aminonaphtholsulfosäure* konnten Quecksilberderivate konstanter Zus. nicht erhalten werden. — *Quecksilberverb. der β-Oxynaphthoesäure* (XIII.). Aus β-Oxynaphthoesäure und Quecksilberacetat oder Mercurioxyd. Gelbweißes, feines Pulver; unl. in W. und A., l. in Alkali. Reagiert in der Kälte nicht mit Schwefelammonium. Kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure unter Verdrängung des Quecksilber. Liefert mit Jodjodkaliumlsg. *α-Jod-β-oxynaphthoesäure* (XIV.). Gelbe Nadeln aus verd. A. Reagiert mit diazotierter Sulfanilsäure unter Verdrängung des Jods. Aus *β-Oxynaphthoe-4,7-disulfosäure* konnte keine konstant zusammengesetzte Quecksilberverb. erhalten werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 97—183. 23/1. Breslau. Pharmazeut. Inst. der Univ.) POSNER.

Em. Bourquelot und **M. Bridel**, *Enzymatische Gleichgewichte. — II. Verteilung und Verdrängung in einer alkoholischen, Glucose und zwei glucosidbildende Enzyme enthaltenden Flüssigkeit.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. S. 1085.) Nachzutragen ist folgendes. Die l. c. beschriebenen Verss. wurden auch auf Lsgg. ausgedehnt, die pro 100 ccm 1,9680, bezw. 0,9733 g Glucose und 30 g Glykol enthielten. Die Resultate waren die gleichen. In Ggw. von α-Glucosidase wurde das Gleichgewicht erreicht, wenn von den 1,9680 g nur noch 0,9844, in Ggw. von Emulsin, wenn von den 0,9733 g nur noch 0,6772 g freie Glucose vorhanden waren. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 155—58. 16/2. 230—36. 1/3.) DÜSTERBEHN.

J. v. Braun, *Über das Quecksilbercyclopentamethylen.* (*Bemerkung zu der Abhandlung der Herren Siegfried Hilpert und Gerhard Grüttner.*) In dem von HILPERT, GRÜTTNER (S. 752) beschriebenen *Quecksilbercyclopentamethylen* vom F. 120° dürfte nicht die monomolekulare Form vorliegen. Aus den Eigenschaften einer Reihe

analog gebauter Körper ist zu schließen, daß wahres Quecksilberpentamethylen keinen festen und undestillierbaren Körper bilden wird, sondern eine im Vakuum, wahrscheinlich auch bei Atmosphärendruck unzers. sd. Fl., die wohl mit Quecksilberäthyl die größte Ähnlichkeit zeigen wird. In der Pentamethylenreihe dürfte die Isolierung des monomeren Gliedes kaum gelingen, wohl aber vielleicht in der nächst niederen Reihe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 490—92. 21/2. [28/1.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

J. Herzig und R. Stanger, *Zur Kenntnis der Euxanthinsäure.* Daß die o-ständige Hydroxylgruppe des Quercetins sich bei der Verätherung nicht beteiligt, geht daraus hervor, daß durch Zers. des Methylierungsprod. das 1,3,3',4'-Tetramethoxyflavonol entsteht (vgl. HERZIG, SCHÖNBACH, Monatshefte f. Chemie **33**. 673; C. **1912**. II. 831); analog erhält man bei der Zers. der methylierten Euxanthinsäure das weiße *1-Methyloeuxanthon* (Formel nebenstehend), für dessen Darst. dieser Weg bis jetzt der bequemste ist. — Arbeitet man bei der Methylierung der Euxanthinsäure mit Diazomethan unter möglichstem Ausschluß von CH_3OH, so resultierte eine amorphe Verb. von der Zus. eines *Tetramethyläthers eines Anhydrids*, $C_{19}H_{16}O_{10}$ der Euxanthinsäure, $C_{19}H_{18}O_{11}$, während in Ggw. von CH_3OH eine krystallisierende, weiße Verb. von der Zus. eines *Trimethyläthers der Euxanthinsäure* entsteht. Beide Methylierungsprodukte sind auch aus Euxanthinsäuremethylester und Diazomethan darstellbar und liefern bei der Spaltung 1-Methyloeuxanthon. Die als *Trimethyloanhydroeuxanthinsäuremethylester* anzusprechende amorphe Verb. ist unl. in W. und auch gegen sd. W. ziemlich stabil; der krystallisierte Körper verliert beim Lösen in W. oder Schm. CH_3OH unter B. eines amorphen *Dimethyloanhydroderivats*, das mit CH_3OH wieder das krystallisierte Ausgangsmaterial, mit C_2H_5OH eine krystallinische *Äthyloverb.* liefert; letztere ist jedoch nicht analog der Methyloverb. zusammengesetzt, sondern liefert bei der Methoxylbest. 2,5 Mol. AgJ. Der einzige mit den Resultaten der Elementaranalyse und Methoxylbest. übereinstimmende Ausdruck ist $C_{19}H_{14}O_8(OCH_3)_2 \cdot {}^1/_2 H_2O \cdot {}^1/_2 C_2H_5OH$, bezw. $[C_{19}H_{14}O_8 \cdot (OCH_3)_2]_2 \cdot H_2O \cdot C_2H_5OH$; die Methyloverb. wäre dann $[C_{19}H_{14}O_8(OCH_3)_2]_2 \cdot 2CH_3OH$, und die *Euxanthinsäure* selbst $(C_{19}H_{16}O_{10})_2 \cdot 2H_2O$. — Die beiden amorphen, methylierten Anhydroderivate [die direkt aus der Euxanthinsäure entstehende Tetramethylverb. $C_{19}H_{12}O_6(OCH_3)_4$ und die durch Zers. der krystallisierten Alkylderivate entstehende $C_{19}H_{14}O_8(OCH_3)_2$] liefern mit J in KJ ähnliche Färbungen wie die sogenannte gelatinöse Euxanthinsäure, die durch Schm. entstehende amorphe Anhydroeuxanthinsäure und deren krystallisierte Ester, während die obigen krystallisierten Verbb. mit CH_3OH u. C_2H_5OH diese Rk. nicht geben. — Das nach GRAEBE erhältliche Salz $K \cdot C_{19}H_{17}O_{11}$ gibt mit CH_3J im Rohr unter Anhydrisierung den *Ester* $C_{19}H_{15}O_{10}(CH_3)$. — In bezug auf Darst. des methylierten Zuckers ergab die Hydrolyse der methylierten Euxanthinsäuren kein befriedigendes Resultat, weshalb dierekte Verss. mit den Kohlenhydraten selbst angestellt wurden. *Saccharose* reagiert so gut wie nicht mit Diazomethan, bleibt allerdings selbst bei Zusatz bedeutender Mengen CH_3OH ungelöst. *Glucucon* liefert mit Diazomethan ein sirupöses Prod., das als Ganzwert 2 Methoxylgruppen im Mol. zu enthalten scheint.



Experimenteller Teil. *Verb.* $C_{19}H_{15}O_8(OCH_3)_3$ entsteht aus Euxanthinsäure in CH_3OH mit äth. Diazomethan; Ausbeute 92% des Ausgangsmaterials. Weise Nadeln oder Plättchen (aus CH_3OH), F. 134—137° unter schwachem Schäumen zll. in k., sll. in h. W. Die Lsg. scheidet bei Zusatz von Neutralsalzen oder beim Eindampfen u. Trocknen die amorphe *Verb.* $C_{19}H_{14}O_8(OCH_3)_2$ aus, die mit CH_3OH obige Methyloverb., mit C_2H_5OH langsamer die *Verb.* $[C_{19}H_{14}O_8(OCH_3)_2]_2 \cdot H_2O \cdot C_2H_5OH$

liefert; F. 124—127°, entsteht auch direkt durch Umkrystallisieren der Methyloverb. aus A. unter B. eines amorphen Zwischenprod. und liefert beim Umkrystallisieren aus CH_3OH oder Schm. u. Lösen der Schm. in CH_3OH die krystallisierte Methyloverb. zurück. — *Verb.* $C_{19}H_{12}O_6(OCH_3)_4$, aus Euxanthinsäure und Diazomethan in methylalkoholfreiem Ä.; amorph, zeigt nach 2-stünd. Kochen mit W. nur wenig geringeren Methoxylgehalt. — *Euxanthinsäuremethylester*, aus der S. mit k. methylalkohol. HCl, F. 214—216°, gibt mit Diazomethan in Ggw. von CH_3OH glatt und fast quantitativ die krystallinische Verb. vom F. 134—137°, bei Abwesenheit von CH_3OH das amorphe Prod. $C_{19}H_{12}O_6(OCH_3)_4$. — Das Salz $K \cdot C_{19}H_{17}O_{11}$ ist gegen CH_3J in CH_3OH bei Wasserbadtemp. resistent; bei 140—150° entsteht hauptsächlich Euxanthon, bei 110—120° *Euxanthinsäuremethylester*, $C_{20}H_{18}O_{10}$, F. 215—216°, neben wenig Euxanthon. — Verb. $C_{19}H_{12}O_6(OCH_3)_4$ ist infolge ihrer geringen Löslichkeit durch verd. SS. kaum spaltbar; erst mit w. 10%ig. H_2SO_4 oder durch Lösen in konz. H_2SO_4 und Verdünnung mit Eis erhält man *1-Methylocuxanthon* $C_{14}H_{10}O_4$, F. 236—239° (aus CH_3OH oder Bzl.); auch aus dem kryst. Methyloderivat der Euxanthinsäure darstellbar. — Das Filtrat vom 1-Methyloeuxanthon hinterläßt nach vorsichtiger Entfernung der überschüssigen H_2SO_4 mit Bleicarbonat oder Bariumhydroxyd beim Abdunsten im Vakuum eine sirupöse, methoxylhaltige Masse. (Monatshefte f. Chemie **35**. 47—61. 16/1. 1914. [30/10. 1913.] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Hermann Leuchs, *Einige Versuche mit Tetrahydrostrychnin. Über Strychnosalkaloide. XXI.* (XX. vgl. LEUCHS, RAUCH, S. 985.) Es wurde versucht, die Abbaurkk. auch mit solchen Substanzen vorzunehmen, in denen die Säureamidgruppe der Alkaloide charakteristisch verändert und zugleich gegen den Angriff der Reagenzien geschützt war. Als geeignet hierzu erwies sich das *Tetrahydrostrychnin*, welches aber in Form der Acetylverb. angewendet wurde, teils um die Löslichkeit in Aceton zu erhöhen, teils um die Anwesenheit zweier basischer N-Atome zu paralysieren, welche für das Oxydationsprod. amphoteren Charakter erwarten ließ, und endlich, um der möglichen Oxydation der $\cdot CH_2OH$-Gruppe zum Carboxyl vorzubeugen. — Die Acetylierung des reinen oder durch Strychnin verunreinigten Tetrahydrostrychnins mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat führte zum *N,O-Diacetyltetrahydrostrychnin*, $C_{25}H_{30}O_4N_2 = (C_{20}H_{22}ON)\langle^{CH_2 \cdot O_2CCH_3}_{N \cdot COCH_3}$; sll., vier- oder fünfseitige Tafeln (aus 50 Raumteilen h. Lg.); F. 142—143°; wl. in W. und h. PAe.; ll. in verd. HCl oder Essigsäure; die wss. Lsg. reagiert alkal.; gibt mit Schwefelsäure und Bichromat Violettfärbung. Die Diacetylverb. geht, gel. in Aceton, mit $KMnO_4$ bei 0° über in eine Anzahl saurer Prodd., aus denen bisher nur die *Diacetylhexahydrostrychninonsäure*, $C_{25}H_{30}O_8N_2$, isoliert werden konnte; Nadeln oder dünne Prismen (aus h. Essigester) mit 1 Mol. H_2O; sintert von 125° an und schm. unter Gasentw. gegen 140°; zwl. in h. W., ll. in Chlf., Aceton und Eg.; ist in getrocknetem Zustand hygroskopisch. — Das N,O-Diacetyltetrahydrostrychnin läßt sich durch Verseifung in alkoh. Lsg. mit $1^1/_2$ Mol. Alkali in die Monoacetylverb. überführen, welche zweifellos das *N-Monoacetyltetrahydrostrychnin*, $C_{23}H_{28}O_3N_2 = (C_{20}H_{22}ON)\langle^{CH_2OH}_{N \cdot COCH_3}$, ist; massiv prismatische Krystalle (aus Aceton) mit 1 Mol. H_2O; sintert um 160° oder wird auch unter Aufschäumen völlig fl., erstarrt wieder und schm. abermals bei 197—199°; sll. in Chlf., Eg. und A., zll. in h. Bzl. und Essigester, wl. in Ä. und h. W.; ll. in verd. HCl, unl. in Lauge; gibt mit Chrom- u. Schwefelsäure eine sehr vergängliche violette Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 536—40. 21/2. [5/2.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Donald D. van Slyke und **Frederick J. Birchard**, *Die Natur der freien Aminogruppen in Proteinen.* Verschiedene native Eiweißkörper, sowie Heteroalbumose und Protoalbumose wurden auf ihren Gehalt an freiem Amino-N untersucht. In Hämoglobin erwiesen sich 6%, in Casein 5,5%, in Hämocyanin 4,3%, in Gelatin 3,1%, in Edestin 1,8%, in Gliadin 1,1%, in Zein 0%, in Heteroalbumose 8,1%, in Protoalbumose 9,9% des Gesamt-N als freier Amino-N. In den genannten nativen Eiweißkörpern war die Menge des freien Amino-N stets gleich der Hälfte des Lysin-N. Die Verss. sprechen für die Annahme, daß eine der beiden NH_2-Gruppen des Lysins, und zwar die in ω-Stellung, frei im Proteinmolekül auftritt. (Journ. of Biol. Chem. **16**. 539—47. Januar. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Donald D. van Slyke, *Die Hexonbasen des Caseins.* Es wurden zwei Analysen des *Caseins* nach der KOSSELschen Methode u. eine nach der vom Vf. angegebenen N-Verteilungsmethode ausgeführt. Es ergab sich eine ziemlich befriedigende Übereinstimmung zwischen den nach den beiden Methoden erhaltenen Resultaten, und zwar wurden (auf den im Casein enthaltenen Gesamt-N berechnet) 4,2—6,2% Histidin-N, 7,4—7,8% Arginin-N, 8,7—10,3% Lysin-N gefunden. (Journ. of Biol. Chem. **16**. 531—38. Januar. New York. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Wolfgang Pauli, **Max Samec** u. **Erwin Strauß**, *Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide. XVII. Das optische Drehungsvermögen der Proteinsalze.* (Vgl. PAULI, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **12**. 222; C. **1913**. II. 968.) Die eingehende Unters. betrifft die Frage des *Zusammenhangs von optischer Drehung und dem physikalisch-chemischen Zustand der Proteine und ihrer Salze.* Die allgemeinen Ergebnisse werden folgendermaßen geschildert. Ein salzfreies natives Albumin erfährt durch Neutralsalzzusatz keine Änderung des Drehungsvermögens, ebensowenig durch ein steigend saures Acetatessigsäurepuffergemisch bis zum isoelektrischen Punkt. Daraus ist zu schließen, daß Veränderungen im Ionisationszustande, im Gegensatz zur Viscosität und Alkoholfällbarkeit, für das Drehungsvermögen unerheblich sind. — Durch Säurezusatz wird das Drehungsvermögen bis zu einem Maximum gesteigert, das bei Überschuß von S., solange Proteolyse ausgeschlossen ist, konstant bleibt. Dieses Maximum entspricht derjenigen Säurekonzentration bei der ein Viscositätsmaximum und ein Minimum der Alkoholfällbarkeit beobachtet wird. Hier liegt auch das Ionisationsmaximum des Säureeiweiß. Ionisation und Viscosität gehen aber bei weiterer Erhöhung der Säurekonzentration herab, die optische Drehung bleibt konstant. Es ist also lediglich die B. des Eiweißsalzes durch Bindung der S., nicht die Ionisation für die Drehung maßgebend. Die Drehungssteigerung durch S. ist qualitativ für alle SS. dieselbe, ist aber in quantitativer Hinsicht von der Natur der S. in ähnlich charakteristischer Weise abhängig wie die Viscosität des Eiweiß. So ist z. B. die starke Trichloressigsäure von viel geringerer Wrkg. auf die Drehung als die gleich starke HCl und wird von der Oxalsäure sogar übertroffen. Das Gleiche wurde früher für den Einfluß der SS. auf die Viscosität festgestellt.

Wie die SS. bewirken auch Laugen eine Drehungssteigerung, wobei sich, analog der Wrkg. auf die Viscosität, die Laugen in ihrer Wrkg. nach ihrer Stärke ordnen.

Neutralsalzzusatz zum Säureeiweiß bewirkt eine Depression der Drehung, ganz analog zu den Verhältnissen bei der Viscosität. In beiden Fällen ist das Anion maßgebend, während Alkalien und Erdalkalien mit dem gleichen Anion nahezu gleich wirksam sind. Die gleichen Gesetzmäßigkeiten wurden früher für die Beeinflussung der Koagulationstemp. u. der Alkoholfällbarkeit festgestellt. Dagegen wird die Drehung des Alkalieiweiß durch Neutralsalze der Alkalien gar nicht,

durch Salze der Erdalkalien unabhängig vom Anion im Sinne einer Depression beeinflußt, analog dem Verhalten der Koagulationstemp.

Coffein und Theophyllin, die nach PAULI und FALEK (Biochem. Ztschr. 47. 269; C. 1913. I. 435) mit dem Säureeiweiß eine komplexe Verb. liefern, deren höhere Viscosität durch die stärkere Hydratation der neuen Ionen bedingt ist, bewirken auch eine stärkere optische Drehung des Säureeiweiß. Auch diese Drehungssteigerung ist, im Gegensatz zur Viscosität, unabhängig von der Dissoziation des Salzes.

Einige amphotere Elektrolyte, wie Kakodylsäure, Amidobenzoesäure und Thioharnstoff, ergaben in niederen Konzentrationen geringe Depression, in höheren einen geringen Anstieg der Drehung. Auch hier zeigen sich Analogien zur Viscosität von Eiweiß-Ampholytgemischen.

Bei der Erörterung der Natur der Salzbildung des Eiweiß mit S. oder Alkali, die als maßgebend für die Drehungsänderung zu betrachten ist, kommen Vff. zu dem Schluß, daß die von T. B. ROBERTSON (Physikalische Chemie der Proteine, Dresden 1912) aufgestellten Formeln der Proteinsalze nicht zutreffend sein können. Die von diesem Autor postulierte Tautomerie in der Peptidbindung, die die Existenz einer doppelten Bindung zwischen C und N voraussetzt, wird indessen auch von den Vff. angenommen und für die Erklärung der Drehungssteigerung des Eiweiß bei Säurezusatz verwertet. Bemerkenswert erscheint schließlich die Beobachtung, daß die durch Säure oder Lauge bedingte Drehungssteigerung des Eiweiß durch Entfernung der Elektrolyte mittels Dialyse oder durch Neutralisation rückgängig gemacht werden kann. (Biochem. Ztschr. **59**. 470—95. 7/2. 1914. [20/11. 1913.] Wien. Physikal.-chem. Abt. d. Biolog. Vers.-Anstalt.) RIESSER.

Alessandro Bernardi, *Über das Pepton. I.* Durch Erwärmen einer Lsg. von *Wittepepton* mit $Cu(OH)_2$ erhielt Vf. eine in W. l., in A. unl. Cu-Verb., die durch mehrfaches Umfällen aus wss. Lsg. mit absol. A. gereinigt wurde. Die Substanz enthält 4,58% Cu und entspricht in ihrer Zus. der Formel $C_{51}H_{92}N_{14}O_2CuS$. Die Entfernung des Cu durch H_2S führt zu einer amorphen gelblichen Substanz, die in W. ll., in A. unl. ist. Die wss. Lsg. der Substanz gibt weder mit Ferrocyankalium und Essigsäure, noch mit konz. HNO_3 eine Trübung. Wahrscheinlich handelt es sich um ein reines, albumosenfreies Pepton. (Biochem. Ztschr. **60**. 56 bis 61. 14/2. [14/1.] Bologna. Inst. f. pharmazeut. u. toxikolog. Chem. der Univ.) RIESSER.

Albert Kann, *Über den Einfluß des Formaldehyds auf Schafwolle und Beiträge zur Konstitution der Schafwolle.* Durch Behandlung mit geringen Mengen Formaldehyd (bis zu 0,10 Gewichts-% käuflichen Formaldehyds herab) läßt sich Schafwolle unempfindlicher gegen Alkalien etc. machen, ohne daß ihre Färbeeigenschaften nachteitig beeinflußt wurden. — Auf mit salpetriger Säure behandelte Wolle wirkt Formaldehyd wie auf nicht vorbehandelte; ebenso zeigt mit Formaldehyd behandelte Wolle bei Einw. von HNO_2 die gewöhnliche Gelbfärbung. Vf. schließt daraus, daß die Einw. der HNO_2 eine nitrosierende, nicht diazotierende, und die des Formaldehyds eine Aldolkondensation ist; das Molekül der Wolle enthält demnach Imido- und Carboxylgruppen, nicht Amino- und Ketogruppen. — Acetaldehyd wirkt ähnlich, aber schwächer, Acrolein noch besser als Formaldehyd. Die höchste Alkalifestigkeit wird erreicht, wenn man sowohl schwach vorbehandelt, als auch dem alkal. Bad Formaldehyd zusetzt. (Färber-Ztg. **25**. 73—75. 15/2.) HÖHN.

Physiologische Chemie.

Francis E. Lloyd, *Die Beziehungen des Kautschuk- und Harzgehaltes der Wüstenkautschukpflanze „Guayule" zum Regenfall.* Vf. berichtet über Unterss., aus denen hervorgeht, daß eine relativ starke Regenmenge, ebenso wie künstliche Bewässerung, eine Verminderung des Kautschukgehaltes der Guayulepflanze (Parthenium argentatum Gray) herbeiführt. Die Menge des sezernierten Harzes scheint durch die Menge der Bodenfeuchtigkeit nicht beeinflußt zu werden. Ein Anhalt für einen ursächlichen Zusammenhang zwischen der Kautschuk- und der Harzsecretion konnte nicht gewonnen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33.** 107—9. 16/2.)
ALEXANDER.

W. A. Caspary, *Die zusammengesetzte Natur des Rohkautschuks.* In den letzten Jahren ist von verschiedenen Forschern auf die bereits von GLADSTONE u. HIBBERT (Journ. Chem. Soc. London **53.** 679) entdeckte Tatsache hingewiesen worden, daß sich Rohkautschuk in den verschiedenen Kautschuklösungsmitteln nicht vollkommen löst. Vff. fanden, daß Petroläther (Kp. 40—65°) das geeignetste Lösungsmittel ist, um den löslichen u. den unlöslichen Anteil der verschiedenen Rohkautschuksorten voneinander zu trennen. Die beiden Anteile, in die sich der Rohkautschuk durch Petroläther trennen läßt, beschreibt Vf. wie folgt: A. Löslicher Kautschuk. Ein elastisches Kolloid von verhältnismäßig geringer mechanischer Festigkeit und starker Tendenz, besonders beim Erhitzen, klebrig zu werden, gibt mit Kautschuklösungsmitteln durchscheinende Lsgg., ohne daß es vorher stark quillt. B. Unlöslicher oder pektinartiger (pectous) Kautschuk. Behält bei Berührung mit Lösungsmitteln seine Struktur u. quillt zu einem Gel auf, das, völlig aufgequollen, in Paraffin-KW-stoffen das geringste Volumen besitzt, ein weit größeres in Benzol u. dessen Homologen und das größte in Chlf., CCl_4 und CS_2. Beide Substanzen bestehen im wesentlichen aus demselben KW-stoff $(C_{10}H_{16})_n$, haben annähernd dasselbe spez. Gew. und besitzen die Eigenschaft, aneinander zu haften, der lösliche Anteil in stärkerem Maße, als der pektinartige. Durch fraktionierte Fällung mit Alkohol oder Aceton können sie nicht voneinander getrennt werden.

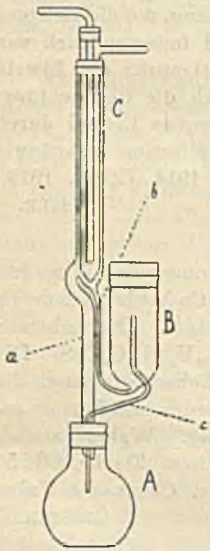


Fig. 22.

Zur Gewinnung der verschiedenartigen Anteile gibt Vf. zwei Methoden an. 1. Methode der kontinuierlichen Extraktion mit dem in Fig. 22 wiedergegebenen App. 1—2 g von reinem Plantagenkautschuk oder gewaschenem und getrocknetem Wildkautschuk werden in Würfel von nicht mehr als 2 mm Kantenlänge geschnitten und mit ca. 50 ccm PAe. aufquellen gelassen. Die aufgequollene M. wird vorsichtig in das Aufnahmegefäß *B* gebracht. Im Kolben *A* wird PAe. zum Sd. erhitzt, dessen Dämpfe durch *a* aufsteigend in *C* kondensiert werden und als Kondensat in *B* vom Boden aus ansteigen. Durch das Überlaufrohr *c* gelangt die Lsg. des löslichen Kautschukanteils nach *A* zurück, während die Stücke des pektinartigen Kautschuks in *B* verbleiben. Eine völlige Extraktion erfordert ca. 10 Stdn. Der Rückstand in *A*, nach dem Vertreiben des Lösungsmittels und dem Trocknen in einem inerten Gase gibt die Menge des löslichen Kautschuks. Der Inhalt von *B* wird in eine weithalsige Flasche übertragen u. gibt in gleicher

Weise die Menge des pektinartigen Kautschuks. Die 2. Methode beruht auf dem Messen eines bestimmten Volumens der Lsg. 1 g des zerkleinerten Kautschuks wird mit genau 50 ccm PAe. in einer gut verschlossenen Flasche über Nacht stehen gelassen. Dann wird der Inhalt der Flasche 1 Tag lang maceriert, indem von Zeit zu Zeit durch gelindes Schwenken der Flasche gerührt wird, ohne daß dadurch ein Verteilen der Stücke des pektinartigen Kautschuks herbeigeführt wird. 20 ccm der klaren, überstehenden Fl. werden dann in einer tarierten weithalsigen Flasche eingedampft, ohne Überhitzung getrocknet und gewogen. Das ermittelte Gewicht, mit 250 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt der Probe an löslichem Kautschuk. Bei der ersten Methode hat der pektinartige Anteil durch Erhitzen nicht gelitten, und es kann angenommen werden, daß sich sein ursprünglicher physikalischer Zustand nicht geändert hat, während der lösliche Anteil durch das lange Erhitzen mit dem PAe. zweifellos verändert worden ist. Bei der zweiten Methode dagegen ist auch der lösliche Anteil so wenig wie möglich verändert. Die letztere Methode ist anzuwenden, wenn die Viscosität und andere physikalische Eigenschaften bestimmt werden sollen. Bei beiden Methoden geht das Harz in den löslichen Anteil, während Protein, Asche und mechanische Verunreinigungen bei dem pektinartigen Anteil verbleiben. Der pektinartigen Anteil ist in PAe. praktisch unl., wird aber von Lösungsmitteln, wie Bzl. oder CCl_4, in ein Gel übergeführt, das allmählich in Lsg. geht. Die Widerstandsfähigkeit gegen diese Lösungsmittel ist beim Parakautschuk größer, als beim Plantagenkautschuk. Die in Lsg. gegangenen Anteile des pektinartigen Kautschuks zeigen im allgemeinen dieselben Eigenschaften wie der lösliche Kautschuk, sind aber in PAe. unl. Es scheint demnach zwei Arten von löslichem Kautschuk zu geben, von denen die eine in allen Kautschuklösungsmitteln l. ist, während die andere in Paraffin-KW-stoffen unl. ist.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einer Reihe von Verss. zusammengestellt. Der Harzgehalt (A) wurde in der üblichen Weise ermittelt. Zu den Viscositätsbestimmungen (D) wurden nur die löslichen Anteile benutzt. Die nach Methode 2 erhaltenen Petrolätherlsgg. wurden so weit verd., daß sie in 100 ccm 1 g des harzfreien Kautschuks enthielten. Die Viscosität wurde im OSTWALDschen Viscosimeter bei 20° bestimmt und die Ausflußzeiten durch die Ausflußzeiten des reinen Lösungsmittels dividiert. Das Aufsaugevermögen (E) wurde dadurch bestimmt, daß ca. 0,5 g des pektinartigen Anteils mit viel überschüssigem Ligroin (Kp. 100—120°) 24 Stdn. lang stehen gelassen wurden. Dann wurde zwischen Filtrierpapier schnell getrocknet, in ein Wägegläschen übertragen und gewogen. Die angegebenen Zahlen sind Vielfache des Volumens:

	A Harz %	B Löslicher Anteil %	C Pektinartiger Anteil %	D Viscosität	E Aufsaugevermögen
1. Feiner harter Para . . .	2,9	51,6	45,5	27,0	18,7
2. „ „ „ . . .	3,2	57,0	39,8	25,2	20,9
3. Acre Para	2,5	9,4	88,1	13,3	9,8
4. Manaos Scrappy	1,8	66,4	31,8	4,5	24,7
5. Para Negroheads . . .	1,6	74,5	23,9	4,8	21,2
6. Picos Maniçoba	4,1	62,1	33,9	16,1	9,1
7. Ceara Scrappy	3,5	67,7	28,8	7,7	7,4
8. Ceylon Biscuit	1,7	57,8	40,5	14,2	37,6
9. „ „	2,8	68,7	28,5	20,0	33,7
10. Malayan Crepe	2,8	86,0	11,2	11,3	30,6
11. „ „	2,6	72,7	24,7	16,2	30,3

Feiner Para enthält im allgemeinen nicht unter 35% pektinartiger Anteile, Acre sogar über 80%. Geringerwertiger Amazonas (Nr. 5 u. 6) enthält bedeutend weniger u. ist besonders durch die geringe Viscosität des löslichen Anteils charakterisiert. Besonders auffallend ist der große Unterschied im Gehalt des Parakautschuks (Nr. 1—3) u. des Plantagenkautschuks (Nr. 10 u. 11) an pektinartigen Anteilen. Es scheint, daß der sogenannte „Nerv" des Rohkautschuks abhängig ist vom Gehalte an pektinartigem Kautschuk, doch ist auch die Beschaffenheit des pektinartigen Anteils bei den verschiedenen Kautschuksorten verschieden. Er ist beim Parakautschuk eine weit festere Substanz, als beim Plantagenkautschuk. Der pektinartige Anteil des Parakautschuks verhält sich wie schwach vulkanisierter Kautschuk. Neben 0,66% N und 1,36% Asche enthält er 0,52% Schwefel, d. h. eine weit größere Menge, als erwartet werden sollte. Die Ursachen dieses hohen S-Gehaltes müssen durch weitere Unterss. ermittelt werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 32. 1041—43. 29/11. 1913. London. Univ. Coll., Chem. Lab.) ALEXANDER.

Josef von Degrazia, *Über die Chemie der Tabakharze.* HAID hat vor ca. 50 Jahren die *Tabakharze* eingehend untersucht, die Resultate der Arbeiten desselben sind nicht veröffentlicht und zum Teil verloren gegangen. Als Ausgangsmaterial war *Kentuckytabak* verwendet worden, aus dem durch A.-Extraktion erhaltenen Harz wurden die *Harzsäuren* mit CaO ausgefällt. Durch Wasserdampfdest. wurde das äth. Öl gewonnen, während im Destillationskolben ein „Kentuckyn" genanntes indifferentes Harz der Zus. $C_{12}H_{20}O_2$ zurückblieb. Aus dem Gemenge der Ca-Salze der Harzsäuren isolierte HAID drei SS.: *Kentuckylinsäure*, $C_{23}H_{40}O_5$, halbfest, Fettglanz, geruchlos, l. in A. u. Ä., *Kentuckynolsäure*, $C_{22}H_{34}O_6$, grünlichbraun, weich, von honigartigem Geruch, l. in A. und Ä., und *Kentuckynsäure*, $C_{22}H_{40}O_7$, braun, sehr spröde, geruchlos, l. in A., unl. in Ä. Die Trennungsmethoden von HAID sind nicht bekannt. Vf. hat zur Unters. das aus Abfällen einiger türkischer Rauchtabaksorten bestehende „Türkisch Gebitz" verwendet. Um Gerbstoffe und Alkaloidsalze möglichst zu entfernen, wird zunächst erschöpfend mit lauwarmem W. extrahiert, hierauf wird das getrocknete Material mehrfach mit A. auf dem Wasserbade extrahiert. Nach längerem Abkühlen wird von ausgeschiedenem Pflanzenwachs abfiltriert und der A. abdestilliert. Aus dem verbleibenden Harzkuchen werden durch Waschen mit h. W. die Fettsäuren entfernt. Die Ausbeute an durch Lösen in A. und Ausfällen mit W. erhaltenem Reinharz betrug ca. 250 g aus 7 kg Tabak. Die Aufarbeitung der Harze geschieht auf folgende Weise: Die dunkelgrau gefärbte Harzmasse wird mehrfach mit der fünffachen Menge Ä. erwärmt. Der in Ä. unl. Anteil ist nach I. aufgearbeitet. Die vom Ä. zum Teil befreite Harzmasse wird im Scheidetrichter mit 5%ig. KOH erschöpfend durchgeschüttelt. Die alkal. Lsg. wird zur Entfernung indifferenter Harzteilchen mit Ä. extrahiert. Die in Ä. l. Anteile werden durch Wasserdampfdest. in Ggw. von Alkali von Nicotin und äth. Öl befreit. Die im Kolben zurückbleibende Harzmasse stellt das *Resenharz* des Tabaks (V.) dar. Die verseifbaren Anteile werden durch Zusatz von festem Ätzkali ausgeschieden und nach dem Ansäuern in Ä. aufgenommen. Da bei der Behandlung mit KOH auch die Verseifung eines Harzesters eintritt, dessen zugehöriger Alkohol weniger l. in Ä. ist als der ursprüngliche Ester, so erklärt sich die Ausscheidung einer flockigen M. am Boden. Durch mehrfaches Lösen u. Ausfällen des zuerst grünlichen Nd. wird derselbe in rein weißem Zustande erhalten (IV.). Die äth., die Harzsäuren enthaltende Lsg. wird mit verd. Lauge ausgezogen. Durch Ansäuern mit HCl erhält man ein Gemisch von SS., die mit Bleiacetat getrennt werden können. Die alkoh. Lsg. der Harzsäuren wird mit überschüssigem Bleiacetat versetzt, wodurch sich das Bleisalz der

β-Säure (II.) als tiefgrüner Nd. abschied. Die vom Bleisalze abfiltrierte alkoh. Lsg. enthält die γ-Säure (III.).

Über die Eigenschaften der erhaltenen reinen Prodd. macht Vf. folgende Angaben: I. *α-Tabakensäure.* Der braune Harzkuchen, der bei der Ä.-Extraktion zurückbleibt, wird längere Zeit in alkoh. Lsg. gekocht und der nach dem Abdampfen des A. verbleibende Rückstand in verd. Alkali gelöst. Durch Ansäuern in der Hitze wird die S. pulverig ausgeschieden. Nach mehrfachem Wiederholen der Ausfällung ist die S. rein, eine weitere Reinigung wird durch Lösen in A. und Ausfällen mit Ä. erreicht. Die bei 100° im Vakuum getrocknete S. stellt eine spröde, dunkelbraune, geruchlose, amorphe M. dar. Diese S. dürfte mit der Kentuckynsäure HAIDs (s. o.) identisch sein. In ganz trockenem Zustande in A. wl. L. in Methylalkohol, Amylalkohol, Chlf., Bzl., Nitrobenzol, Aceton, Xylol, Glycerin und Terpentinöl, swl. in Essigäther und Amyläther, sowie unl. in PAe. und CS_2. — II. *β-Tabakensäure.* Die in Form des Bleisalzes (s. o.) erhaltene S. wird mit absol. A. gewaschen und mit H_2SO_4-haltigem A. digeriert. Die alkoh., von $PbSO_4$ durch Filtration getrennte S. wird mit W. ausgefällt. Wahrscheinlich durch Chlorophyll dunkelgrün gefärbte, spröde M., die über Salze nicht gereinigt werden konnte. L. in A., Chlf., Ä., Nitrobenzol, Amylalkohol, Essigäther, Aceton, unl. in CS_2, Bzl., Xylol und Lg. — III. *γ-Tabakensäure.* Bildet im Gegensatz zur β-Säure kein Pb-Salz. Aus der angesäuerten alkal. Lsg. als gelblich gefärbte, milchige Suspension erhalten, nach längerem Stehen werden braune Tröpfchen gebildet. Durch Aufnehmen in Ä. und Ausschüttlung mit KOH und öftere Wiederholung dieser Operation konnte die S. ziemlich rein als dickfl., braune, unangenehm riechende M. erhalten werden. L. in A., Ä., Nitrobenzol, Amylalkohol, Essigäther, Aceton, wl. in Methylalkohol, Bzl. und Xylol, unl. in CS_2 und Lg. — IV. Abgesehen von der oben angegebenen Darstellungsmethode kann der Harzalkohol des Tabaks, das *Tabakoresinol* (IV.), noch auf folgende Weise hergestellt werden. Das mittels Alkoholextraktion erhaltene Rohharz wird mit W. und gepulvertem Kalk einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und bis zur Trockne eingedampft. Durch diese Behandlung werden die freien und gebundenen SS. in ihr Kalksalz übergeführt, und der an eine der vorhandenen SS. gebundene Harzalkohol in Freiheit gesetzt. Die Harzmasse wird durch Ä.-Extraktion im Soxhlet von indifferenten Harzanteilen (Resen) befreit. Die verbleibenden Kalksalze werden mit absol. A. gekocht, beim Abkühlen scheidet sich aus der filtrierten Lsg. der Harzalkohol ab. Durch einmaliges Entfärben mit Tierkohle erhält man den Körper in Form weißer Flocken, die u. Mk. kleine, nadelförmige Gestalt zeigen. F. (unkorr.) 219°, *Acetyl*prod. F. 154°. Der A. ist in allen organischen Lösungsmitteln, besonders in der Kälte wl. Aus der Analyse ergibt sich die Zus. $(C_6H_{10}O)_x$; an welche der beiden SS. (β oder γ) der Harzalkohol gebunden ist, ist späteren Unterss. vorbehalten. — V. *Tabakoresen* wird selbst von schm. Alkali nicht angegriffen. In diesem Körper wird der wichtigste Vertreter der Tabakharze erblickt, indem er einerseits quantitativ bedeutend überwiegt, andererseits der Träger des Geruches der Tabakharze ist. In konz. Zustande eine rotbraun gefärbte, angenehm nach Honig riechende, dickfl. M. Die verd. Lsgg. sind prächtig goldgelb gefärbt. Bei 230° beginnt das Resen unter Zers. und Entw. unangenehm riechender Dämpfe zu sieden. Auch im Wasserstoffvakuum tritt Zers. bei der Dest. ein. $D.^{18,7}$ 0,941, n_D^{17} = 1,5169. Mit fast allen organischen Lösungsmitteln mischbar. In PAe. mit Trübung l. Die Analyse ergab die Zus. $(C_{19}H_{32}O)_x$. Mol.-Gew. gefunden 571, berechnet 552, also hat das Resen die Zus. $(C_{19}H_{32}O)_2$. — VI. Insgesamt wurde $^1/_2$ g äth. Öl von ungemein wohlriechendem Geruch isoliert. n_D = 1,4882. (Fachliche Mitteilungen der österreich. Tabakregie **1913**. 109—17. Wien. 13/2.; Sep. v. Vf.) STEINHORST.

L. Michaelis und **P. Rona**, *Die Wirkungsbedingungen der Maltase aus Bierhefe.* III. *Über die Natur der verschiedenartigen Hemmungen der Fermentwirkungen.* (Vgl. S. 156.) Die hemmende Wrkg. vieler Stoffe auf die Wirksamkeit der Fermente kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Einige Stoffe verkleinern die Geschwindigkeitskonstante der fermentativen Spaltung, andere hingegen legen infolge chemischer Affinität zum Ferment einen Teil des Fermentes in Beschlag. Vff. geben die mathematischen Entwicklungen, die die Kriterien für diese beiden Arten der Hemmung darstellen. Die Anwendung derselben führt zu dem Ergebnis, daß die Hemmung der Spaltung des α-Methylglucosids durch Hefeextrakt bei NaCl, $NaNO_3$, Glycerin durch Verkleinerung der Zerfallsgeschwindigkeitskonstante, bei Glucose und LiCl durch Affinität zum Ferment stattfindet. — Zu erwähnen ist, daß Fructose und β-Methylglucosid den Prozeß überhaupt nicht hemmen, also auch keine Affinität zu dem α-Methylglucosid spaltenden Ferment haben. Bemerkenswert ist ferner, daß die Affinität der Glucose zu diesem Ferment 5mal größer ist als die des α-Methylglucosids selbst. (Biochem. Ztschr. **60**. 62 bis 78. 14/2. [12/1.] Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenh. am Urban.) RONA.

L. Michaelis und **H. Pechstein**, *Über die verschiedenartige Natur der Hemmungen der Invertasewirkung.* Die zwei verschiedenen Mechanismen, durch die ein fremder Stoff die Wrkg. eines Ferments auf sein spaltbares Substrat hemmen kann (vgl. vorstehendes Ref.), finden sich bei der Invertase wieder. Fructose hemmt die Invertasewrkg. infolge chemischer Affinität zur Invertase. Glycerin u. α-Methylglucosid haben keine Affinität zur Invertase, sondern sie setzen die Zerfallsgeschwindigkeit der Saccharoseinvertaseverb. herab. Maltose, Lactose, β-Methylglucosid haben ebenfalls keine Affinität zur Invertase; aber sie haben auch auf die Zerfallsgeschwindigkeit der Saccharose-Invertaseverb. keinen sicher erkennbaren Einfluß. Auch dieser Einfluß kann also von sterischen Konfigurationen abhängig sein. (Unterschied von α- und β-Methylglucosid.) Ein wohl allgemeines Resultat ist: ein hydrolysierbarer Zucker (Disaccharid, Glucosid), der von Invertase nicht gespalten wird, hat auch keine chemische Affinität zur Invertase. Die Bindung der Invertase an einen hydrolysierbaren Zucker ist daher als die notwendige, gleichzeitig aber auch hinreichende Bedingung für die Hydrolyse dieses Zuckers zu betrachten; Bindung und Wrkg. sind vorläufig nicht zu trennen. Die Bindung der Invertase an einen nicht hydrolysierbaren Zucker (Fructose) kann nur auf indirektem Wege erkannt werden. (Biochem. Ztschr. **60**. 79—90. 14/2. [15/1.] Berlin. Biolog. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

L. Michaelis, *Zur Theorie der elektrolytischen Dissoziation der Fermente.* Stellt man die Wirksamkeit eines Ferments als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration dar, so erhält man die Form einer Dissoziationskurve, wie dies wiederholt experimentell bewiesen wurde. Der Parameter dieser Kurve q wurde früher vom Vf. als elektrolytische Dissoziationskonstante des Ferments k gedeutet. Diese Auffassung muß dahin berichtigt werden, daß $q = \frac{k}{1 + a \cdot S}$ ist, wo S die Konzentration des spaltbaren Substrats, a die Affinitätskonstante des spaltbaren Substrats zu den wirksamen Fermentmolekülen (je nachdem: unelektrische Moleküle, Anionen oder Kationen des Fermentes) bedeutet. (Biochem. Ztschr. **60**. 91 bis 96. 14/2. [25/1.].) RONA.

Hans Molisch, *Das Radium, ein Mittel zum Treiben der Pflanzen.* Nicht zu lang ausgedehnte *Bestrahlungen mit festen Radiumpräparaten und mit Emanation* bewirkten bei Knospen verschiedener Pflanzen ein früheres Aufbrechen. (Die Naturwissenschaften **2**. 104—6. 30/1. Wien.) FÖRSTER.

J. du P. Oosthuizen und **O. M. Shedd**, *Die Wirkung von Enzymen und anderen Substanzen auf das Wachstum des Tabaks.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **35.** 1289; C. **1913.** II. 1413.) Junge Tabakpflänzchen wurden der Einw. verdünnter Lsgg. von Pepton, Diastase, Glucose, Trypsin, Pankreatin, Papain, Casein u. Emulsin ausgesetzt, u. es wurde das Wachstum dieser Pflanzen verglichen mit dem anderer, unter gewöhnlichen Bedingungen gezogener Pflanzen. Fast in allen Fällen wurde das Wachstum durch die Enzymlsgg. günstig beeinflußt; am wirksamsten zeigten sich Pepsin, Casein und Emulsin. Ähnliche Wrkg. zeigten KCN, HCN, Fe-Peptonat + Mn-Peptonat, Fe-Lactat + Mn-Lactat. Ein Gemisch von Casein, Trypsin und Pepsin übte keine wachstumsbegünstigende Wirkung aus. (Journ. of Biol. Chem. **16.** 439—53. Januar. Lexington, Kentucky. Agricultural Experiment Station.) HENLE.

R. Lépine, *Über virtuellen Zucker und Blutglykolyse.* Bemerkungen zu der kürzlich (Journ. of Biol. Chem. **15.** 497; C. **1913.** II. 1810) veröffentlichten Arbeit von MACLEOD. (Journ. of Biol. Chem. **16.** 559—61. Januar. Lyon.) HENLE.

Hans Freund, *Studien über die Eiweißkörper des Blutes.* Es sollte die *biologsiche Wrkg.* des *Hämoglobins* und seiner Komponente des *Globins* untersucht werden. Die Darst. des Hämoglobins geschah in der Hauptsache nach SCHULZ Ztschr. f. physiol. Ch. **24.** 449; C. **98.** I. 895), indem man 10 Liter Pferdeblut durch Zusatz von 200 g NH_4-Oxalat ungerinnbar machte, dann während zweier Tage auf Eis stellte u. den abgeschiedenen Blutkörperchenbrei mit dem doppelten Raumteile W. verdünnte. Die Blutmischung versetzte man dann unter Eiskühlung mit Ä. (70 ccm auf 1 Liter) und allmählich mit gekühlter, gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. (700 ccm auf 1 Liter) unter Umrühren, trennte von dem Nd. von Fibrinogen und Globulin, filtrierte die klare, granatrote Fl. und ließ bei Zimmertemp. stehen. Nach 3 Tagen saugte man die Krystalle des Hämoglobins ab u. reinigte sie durch Lösen in möglichst wenig W. und Ausfällen mit der $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. (80 ccm auf 100 ccm). Die lufttrocknen Krystalle zerrieb man, löste in möglichst wenig W. [Zusatz von wenig $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. erleichtert die Lsg.] und entfernte durch Dialyse alle Salze. In gleicher Weise wurde auch Hämoglobin aus Hundeblut hergestellt.

Zur Darst. des Globins versetzte man eine 2—3%ig. Lsg. salzfreien Hämoglobins mit stark verd. HCl, bis ein anfänglich entstandener, flockiger, brauner Nd. wieder in Lsg. ging. Die Lsg. schüttelte man nach Zusatz von etwa $^1/_5$ Raumteil A. und $^1/_2$ Raumteil Ä. $1^1/_2$ Stde. und trennte nach Zusatz von etwas A. die äth. Schicht von der wss.-alkoh. Vor dem Ausschütteln wurde aufs neue HCl zugegeben. Die wss.-alkoh. Lsg. filtrierte man und fällte mit stark verd. NH_3 das Globin (ein geringer Überschuß an NH_3 löst das Globin wieder), das man zur Reinigung in schwach essigsaurem W. löste und wieder fällte, mit A. und Ä. wusch und im Exsiccator trocknete.

Durch geeignet ausgeführte Tierverss. konnte man feststellen, daß das Hämoglobin in verhältnismäßig großen Dosen (0,1 g intravenös, 0,4 g subcutan) außer leichter Beeinflussung der Temp. keinerlei Wrkg. hat. Pferdeglobin erwies sich als erheblich giftiger; die tödliche Dosis liegt für Meerschweinchen zwischen 0,03 und 0,06 g; ebenso verhielt sich Hundeglobin. Sonach ist das Hämoglobin verhältnismäßig ungiftig, während sein Eiweißpaarling sich im Gegensatze zu den einfachen Proteinen (Casein usw.) als giftig erwies. Diese toxischen Eigenschaften beruhen zweifellos auf der Zus. des Globins, in dem besonders der hohe Gehalt an *Histidin* (11,0%) ein Rolle spielt. Der entgiftende Paarling für das Hämoglobin ist das Hämochromogen. Diese Tatsachen scheinen eine Erklärung für das Auf-

treten von Giften bei der Hämolyse roter Blutkörperchen zu geben und auch für andere krankhafte Vorgänge Bedeutung zu besitzen (vgl. S. 490). (Ztschr. f. öffentl. Ch. **20**. 61—65. 28/2. [20/1.] Dresden.) RÜHLE.

Erich Nassau, *Das Blutbild beim Hunde mit Eckscher Fistel.* Die an ECKschen Hunden ausgeführten Unterss. des Blutbildes ergaben, daß die Fleischintoxikation und die *Anaphylaxie* keine verwandten Erscheinungen darstellen. Es gelang an diesen Tieren nicht, durch wiederholte parenterale Einverleibung von Eiereiweiß im Blutbilde die klassischen Veränderungen des anaphylaktischen Shoks nachzuweisen. Weitere Befunde über Zahl und Resistenz der Erythrocyten von Eckhunden vgl. im Original. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **75**. 123—42. 14/1. Heidelberg. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

S. Saneyoshi, *Vergleichende Untersuchungen über den Eisengehalt von Leukocyten und Lymphocyten.* Der Eisengehalt von Lymphocyten (Lymphdrüsenzellen und Thymusdrüsenzellen vom Kalb) unterscheidet sich nicht wesentlich von dem der Leukocyten, die aus blutfreiem Eiter von Kaninchen und Hunden gewonnen waren. Für Leukocyten wurden 0,1086 u. 0,1215‰, für Lymphocyten 0,1271 u. 0,1310‰ Fe gefunden. Der Fe-Gehalt dieser Zellen dürfte daher für die Unterschiede im Oxydasengehalt der beiden Zellarten nicht maßgebend sein. (Biochem. Ztschr. **59**. 339—46. 7/2. 1914. [26/12. 1913.] Freiburg. Medizin. Poliklinik.) RIESSER.

A. Javal, *Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit von Körperflüssigkeiten.* Die normale Leitfähigkeit des Blutserums beträgt bei 25° ca. $120 \cdot 10^{-4}$. Die Ascites- und die Pleuraflüssigkeit gibt Zahlen von gleicher Größe, während die cephalorachidische Fl. stets eine größere Leitfähigkeit besitzt. Zwischen der *Leitfähigkeit und dem Natriumchloridgehalte* dieser Fll. scheint ein gewisser Parallelismus zu bestehen, denn es wurden folgende parallelgehenden Schwankungen zwischen Leitfähigkeit und Chloridgehalt festgestellt:

für *Sera*	Leitfähigkeit:	$110 \cdot 10^{-4}$—$143 \cdot 10^{-4}$	NaCl: 4,68—6,79 g i. L.
für *Pleuraflüssigkeiten*	„	$118 \cdot 10^{-4}$—$138 \cdot 10^{-4}$	„ 5,03—6,72 „ „ „
für die *cephalorachidische Fl.* . . .	„	$140 \cdot 10^{-4}$—$156 \cdot 10^{-4}$	„ 6,66—7,37 „ „ „

Demnach sind selbst bei pathologischen Zuständen die Änderungen des Elektrolyten, welche nicht auf Chloride zurückzuführen sind, nur unbeträchtlich.

Zwischen den Körperflüssigkeiten und einer Kochsalzlsg. gleichen Gehaltes besteht in bezug auf die Leitfähigkeit eine Differenz von $12 \cdot 10^{-4}$, ein Wert, der 0,75 g NaCl entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 428—30. [9/2.*].) MEYER.

Ot. Faustka, *Ein experimenteller Beitrag zur Lehre von der individuellen Konstanz der Harnsäure beim Menschen.* Auf Grund der Verss. von MARES, BURIAN und SCHUR, von SMETANKE, ferner auf Grund eigener Verss., nach welchen an demselben Subjekt im nüchternen Zustande unter gleichen Verhältnissen nach einem Intervall von 25 Jahren genau derselbe Harnsäurewert zu konstatieren war, sowie auch auf Grund von Verss. an einer anderen Versuchsperson, bei der im nüchternen Zustande unter einmaliger purinfreier Nahrungsaufnahme und sonst gleichen Bedingungen nach $3^1/_2$ Jahren dieselben Harnsäurewerte erhalten wurden, betrachtet Vf. die Menge der durch einen erwachsenen menschlichen Organismus in bestimmten Zeitperioden unter sonst gleichen Verhältnissen ausgeschiedene Harnsäure für eine physiologische Konstante desselben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **155**. 523—46. 10/2. Prag. Physiol. Inst. der böhm. Univ.) RONA.

Ernst Fricke, *Über das Vorkommen von Urogon im Menschen- und Tierharn.* Vf. kommt auf Grund seiner Unterss. zu folgenden Ergebnissen. Das Urogon kommt im *Harn* sämtlicher Haustiere u. des Menschen vor. Die Menge desselben hängt von der Ernährung ab; am meisten kommt es vor im Harn der Herbivoren, weniger im Harn der Omnivoren, am wenigsten in dem der Carnivoren. Die im menschlichen Harn gebildete Urogonmenge ist größer bei vegetabilischer als bei gewöhnlicher Kost. — Die Angaben anderer Forscher über die Eigenschaften des Urogons konnte Vf. bestätigen. Bezüglich der chemischen und physikalischen Eigenschaften des Urogons konnten jedoch keine neuen Gesichtspunkte gewonnen werden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **156**. 225—52. 17/2. Hannover. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochsch.) RONA.

Walter Thörner, *Über den Sauerstoffbedarf des markhaltigen Nerven.* Der ruhende markhaltige Nerv erfährt unter der Einw. reinen Sauerstoffs gegenüber der atmosphärischen Luft eine Erhöhung seines Erregbarkeitsgrades. Die Temperatur übt auf dieses Verhalten keinen nennenswerten Einfluß aus. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **156**. 253—64. 17/2. Bonn. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

D. Lénard, *Beitrag zur Kenntnis des Pepsins. Trypsin*, das durch Zusatz von S. unwirksam gemacht wurde, kann durch nachträgliches Neutralisieren und Alkalisieren nicht reaktiviert werden. Beim *Pepsin* hingegen ist es möglich, das durch Alkali inaktivierte Ferment durch Säurezusatz wenigstens teilweise wieder wirksam zu machen. Am besten gelingt das beim Hundepepsin; beim Pepsin vom Menschen wie vom Schwein gelang die Regenerierung nur selten. Stets wurde beobachtet, daß, wenn die Pepsinwrkg. wieder auftrat, auch die Labwrkg. nachweisbar war. Die optimale HCl-Konzentration ist nicht für alle Pepsinarten die gleiche, sondern jedes Pepsin hat sein besonderes Optimum. Für menschliches Pepsin wurde es, mit der Edestinprobe bestimmt, bei einer Acidität von 45—50, für Schweinepepsin bei etwa 30, für Hundepepsin bei ca. 35 gefunden. (Biochem. Ztschr. **60**. 43—55. 14/2. [14/1.] Berlin. Experiment.-biolog. Abt. des Kgl. Pathol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

L. Rosenthaler, *Zur Kenntnis emulsinartiger Fermente.* Vf. korr. einen Irrtum von BAYLISS (Journ. of Physiol **46**. 236; C. **1913**. II. 974), der das σ-Emulsin des Vfs. als hydrolysierendes Ferment betrachtet. Das Ferment hat nur synthetisierende Eigenschaft und ist vom Vf. deshalb auch als *d*-Oxynitrilese bezeichnet worden. (Biochem. Ztschr. **59**. 498. 7/2. [5/1.].) RIESSER.

Heinrich Gerhartz, *Über die zum Aufbau der Eizelle notwendige Energie (Transformationsenergie).* Unter Hinweis auf die zahlreichen experimentellen Einzelheiten des umfangreichen Originals seien hier nur folgende Ergebnisse erwähnt. Der zur Gleicherhaltung des Körpergewichtes beim Huhn erforderliche Nettocalorienbedarf wurde pro kg Körpergewicht und Tag gefunden in der Ruhezeit zu 85,10, in der Mauserperiode zu 98,06, in der Brutperiode zu 53,37, in der Legeperiode zu 146,65. Es sind demnach 42,70 Cal. für die besonderen Arbeitsleistungen des eierlegenden Huhnes erforderlich. — Die Respirationsverss. (bezüglich der Daten vgl. Original) ergaben, daß beim Huhn nach der Nahrungsaufnahme im Prinzip dieselben Stoffwechselvorgänge ablaufen wie bei den Säugetieren. Die Verdauungsarbeit im Sinne von ZUNTZ hat einen sehr wesentlichen Anteil am Energieumsatz. Die Größe der *Transformationsarbeit* liegt innerhalb der Grenzen 2,1 und 3,3 Calorien. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **156**. 1—224. 17/2. Berlin. Tierphysiol. Inst. d. Landw. Hochschule.) RONA.

A. Sulima, *Beiträge zur Kenntnis des Harnsäurestoffwechsels niederer Tiere.* Vf. stellte Unterss. über den Harnsäurestoffwechsel der marinen *Evertebraten* und *Teleostier* an. Es ergab sich, daß in der Mitteldarmdrüse von *Aplysia* (und wohl der Schnecken überhaupt) eine Synthese von Harnsäure aus Eiweißspaltprodd. vor sich geht, ganz ähnlich, wie dies für die Leber der Vögel und Reptilien bekannt ist. Die in der Drüse gebildete Harnsäure stellt das Endprod. des N-Stoffwechsels dar; die urikolytische Wirksamkeit der Mitteldarmdrüse ist nur mäßig ausgebildet. Im *Oktopus*körper scheint eine Harnsäurebildung nicht stattzufinden. Die Mitteldarmdrüse von *Maja* enthält eine sehr bedeutende Menge Harnsäure, deren Bildungsmodus noch nicht sicher festgestellt werden konnte. In der Leber der Teleostier findet sich ein sehr kräftiges urikolytisches Enzym, dagegen keine Xanthinoxydase; auch die Muskeln lassen diese Oxydase vermissen. — *Anemonia sulcata* u. *Cynthia microcosmos* enthalten in ihrem Körper erhebliche Harnsäuremengen. Dagegen konnten die Angaben über das Vorkommen der Harnsäure im Sipunculuskörper nicht bestätigt werden. (Ztschr. f. Biologie **63**. 223—44. 6/2. 1914. [17/11. 1913.] Neapel. Physiol. Lab. d. Zoolog. Station.) RONA.

Alfred Leimdörfer, *Über den Einfluß der intravenösen Infusion von sauren, alkalischen und Neutralsalzlösungen auf den respiratorischen Stoffwechsel.* Die Resultate der Unterss. sind vom Vf. folgendermaßen zusammengefaßt. Umittelbar nach intravenöser Infusion von sauren Lsgg. sinkt der Grundumsatz unter den Normalwert. Dasselbe bewirkt Zufuhr alkalischer Lsgg. in einer gewissen Konzentration, und auch reichliche NaCl-Infusion bewirkt ein sofortiges Abfallen der Oxydationsvorgänge. Es hat den Anschein, als ob in allen 3 Fällen eine Salzwrkg. der beobachteten Änderung des Gaswechsels zugrunde liegt. (Biochem. Ztschr. **59**. 451—69. 7/2. [25/7. 1913.] Wien. I. med. Univ.-Klinik.) RIESSER.

F. Schwyzer, *Einfluß chronischer Fluorzufuhr auf den Chlor- und Calciumstoffwechsel.* Vf. hebt folgende Resultate seiner Unters. hervor. Chronische Zufuhr kleiner NaF-Dosen, 1—2 mg per kg Körpergewicht, ruft bei Kaninchen ein Krankheitsbild hervor mit Erscheinungen von erhöhter Blutgerinnbarkeit, Neigung zu Venenthrombosen und Knochenschmerzen infolge Reizung des Knochenmarks. Die chemische Unters. weist Cl- und Ca-Verlust der Knochen nach, wahrscheinlich infolge gesteigerter Resorptionstätigkeit der Knochenzellen. Der Cl-Verlust ist wohl auch durch die Affinitätsdifferenz zwischen Cl und F bedingt. Das Cl wird hauptsächlich durch die Nieren ausgeschieden, das Ca durch Harn und Faeces. Der Cl-Gehalt des Harns geht dabei schließlich, infolge der Chlorverarmung des Organismus, bis auf äußerst geringe Mengen zurück. In diesem Fall findet sich ein merklicher Teil des Cl im Blute als $CaCl_2$, wodurch die Gerinnbarkeit des Blutes erhöht wird. Die Knochen verarmen nicht nur an l. Ca-Salzen und an Cl, sondern auch an Fett; die Fettzellen des Knochenmarks werden durch lymphoide Elemente verdrängt.

Die Giftigkeit der F-Salze selbst in kleineren Dosen als 1 mg pro kg und 24 Stdn. macht ihre Fernhaltung von menschlicher Nahrung wie vom Viehfutter dringend erforderlich. (Biochem. Ztschr. **60**. 32—42. 14/2. [14/1.].) RIESSER.

Carl Oppenheimer, *Der Zuckerumsatz in der lebenden Zelle.* Historischer Überblick über die Forschungen über den Zuckerumsatz in der lebenden Zelle u. Zusammenfassung bes. der neueren Forschungsergebnisse. (Die Naturwissenschaften **2**. 49—52. 16/1. 78—82. 28/1. Berlin-Grunewald.) FÖRSTER.

Andrew Hunter und **Maurice H. Givens**, *Der endogene und exogene Purinstoffwechsel beim Affen.* Teil II. (Forts. von Journ. of Biol. Chem. **13**. 371; C.

1913. I. 826.) Ein weiblicher Cercopithecus callitrichus erhielt subcutan nucleinsaures Na, Guanin, Adenin, Xanthin, Hypoxanthin und Harnsäure. Der Harn des Tieres wurde auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Allantoin, Harnsäure u. Purinbasen untersucht. Bezüglich der Ergebnisse muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Biol. Chem. **17**. 37—53. Februar. Ithaca, New York. CORNELL University Medical College.) HENLE.

Andrew Hunter und **Maurice H. Givens**, *Die Stickstoffausscheidung des Affen.* Ein einige Zeit hindurch auf konstante Diät gesetzter weiblicher Cercopithecus callitrichus schied pro kg Körpergewicht im Durchschnitt innerhalb von 24 Stdn. 0,378 g Gesamt-N, 0,327 g Harnstoff-N, 0,005 g NH_3-N, 0,014 g Kreatinin-N, 0,003 g Allantoin-N, 0,0003 g Harnsäure-N, 0,001 g Purinbasen-N, 0,005 g Hippursäure-N im Harn aus. (Journ. of Biol. Chem. **17**. 55—59. Februar. Ithaca, New York. CORNELL University Medical College.) HENLE.

Andrew Hunter und **Reuben L. Hill**, *Über die verhältnismäßig hohe Empfindlichkeit des Schafes gegenüber subcutaner Verabfolgung von Glucose.* Wurde gesunden Schafen subcutan Glucose injiziert, so erfolgte stets Zuckerausscheidung im Harn; bereits auf die Dosis von 0,5 g pro kg Körpergewicht reagierte das betreffende Tier mit Glykosurie. (Journ. of Biol. Chem. **17**. 61—63. Februar. Ithaca, New York. CORNELL University Medical College.) HENLE.

A. I. Ringer und **E. M. Frankel**, *Die Chemie der Zuckerbildung im Organismus. VI. Die Einwirkung von Acetaldehyd und Propionaldehyd auf Zuckerbildung und Acidosis im diabetischen Organismus.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. **15**. 145; C. **1913**. II. 795.) Wurde phlorrhizinisierten Hunden subcutan Acet- oder Propionaldehyd verabreicht, so erschienen große Mengen Extraglucose im Harn, wogegen die N-Ausscheidung stark herabgesetzt wurde. Die Ausscheidung von Aceton, Acetessigsäure u. β-Oxybuttersäure ging unter dem Einfluß- der Aldehyddarreichung beträchtlich zurück. (Journ. of Biol. Chem. **16**. 563—79. Januar. Philadelphia. Physiol.-chem. Abt. d. Univ.) HENLE.

Renpei Sassa, *Zur Frage der Glykokollsynthese im Organismus.* Weder durch Injektion am lebenden Tier, noch durch Organbreiverss. ließ sich ein Anhaltspunkt für die Annahme gewinnen, daß der Organismus befähigt sei, aus *Gloxylsäure* und NH_3 *Glykoll aufzubauen.* (Biochem. Ztschr. **59**. 353—61. 7/2. [26/12. 1913.] Wien. Physiol. Inst. d. Univ. Lab. v. Prof. FÜRTH.) RIESSER.

Renpei Sassa, *Über den Oxybuttersäuregehalt der Organe normaler und diabetischer Individuen.* Die Ergebnisse werden vom Vf. folgendermaßen geschildert. Zur *Ermittlung des Oxybuttersäuregehalts von Organen* erscheint sowohl das SHAFFERsche Verf. brauchbar in der Modifikation von MONDSCHEIN (Biochem. Zeitschr. **42**. 91; C. **1912**. II. 1155.), das auf der oxydativen Acetonabspaltung mittels $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 beruht, als auch die Methode der Crotonsäureabspaltung durch H_2SO_4 und Ermittlung der Crotonsäure durch Bromaddition. Letzteres Verf. bedarf einer Modifikation zur Entfernung etwa entstehender ungesättigter Fettsäuren, was durch Überführung in die Ba-Salze ermöglicht wird. Beide Methoden geben gute und übereinstimmende Resultate. Mit ihrer Hilfe wird gezeigt, daß Blut und Organe der Säugetiere im normalen Zustande stets eine geringe Menge *β-Oxybuttersäure* enthalten. Die Verteilung der S. im Organismus ist eine ziemlich gleichmäßige. Der *Gehalt der Organe an β-Oxybuttersäure* beträgt in der Regel 0,01—0,02%. Die bei hungernden Hunden durch regelmäßige Phlorrhizindarreichung ausgelöste Ace-

tonkörperausscheidung ist bzgl. ihrer Intensität von individuellen Momenten, insbesondere vom Fettgehalt der Tiere, abhängig und erreicht in der Regel am zweiten oder dritten Phlorrhizintage ihren Höhepunkt. Die Organe der auf der Höhe der Acidosis getöteten mit Phlorrhizin behandelten Hunde enthielten oft 2—3 mal mehr β-Oxybuttersäure als in der Norm. Doch ist die Menge der im Körper angehäuften S. im Vergleich zu der im Harn ausgeschiedenen gering. In den Organen von an Coma diabecticum gestorbenen Menschen finden sich dagegen viel größere Mengen β-Oxybuttersäure, mitunter bis zum 8 fachen der normalen Menge; relativ am meisten enthält die Leber. (Biochem. Ztschr. **59**. 362—77. 7/2. [26/12. 1913.] Wien. Physiolog. Inst. d. Univ. Lab. v. Prof. FÜRTH.) RIESSER.

O. Kammann, *Anaphylaxie und Heilsera.* Das Albumin und das Globulin des Pferdeserums bewirken dieselben anaphylaktischen Erscheinungen wie das Vollserum. Auch kann man bei der Vorbehandlung und Nachbehandlung die eine Fraktion durch die andere ersetzen, ohne daß der Eintritt der Anaphylaxie dadurch gehemmt würde. Die Anaphylaxie durch Entfernung einer der Eiweißfraktionen hintanzuhalten, ist also nicht möglich. (Biochem. Ztschr. **59**. 347—52. 7/2. [26/12. 1913.] Hamburg. Staatl. hygien. Inst.) RIESSER.

Gottlieb Salus, *Biologische Versuche mit Organplasma.* Das durch NaCl-Extraktion nach POHL gewonnene Plasma der Säugetierorgane ist nicht nur chemisch, sondern auch biologisch vom Serumeiweiß völlig verschieden. Bei Meerschweinchen läßt sich mit den Plasmen anaphylaktische Sensibilisierung erzielen. Die hierbei wirksamen Antikörper sind weder art-, noch organspezifisch, und die Organplasmen verschiedener Säugetierarten können bei Vor- und Nachbehandlung zum Zweck der anaphylaktischen Sensibilisierung miteinander vertauscht werden. Die Plasmen von Hühner- und von Froschmuskeln erwiesen sich aber als nicht gleichwertig den Organplasmen der Säugetiere. Verss. mit dem Eiweiß aus Nephritikerharn bestätigen die biologische Verwandtschaft des Harneiweißes mit dem Serumeiweiß und widerlegen die Annahme einer Verwandtschaft mit dem l. Eiweiß der Nieren. (Biochem. Ztschr. **60**. 1—24. 14/2. [6/1.] Prag. Hygien. Inst. d. deutschen Univ.). RIESSER.

Th. Bokorny, *Lanthan in physiologisch-chemischer Hinsicht. Lanthan* zeigt in pflanzenphysiologischer Beziehung keinerlei Ähnlichkeit mit dem Calcium, sondern wirkt direkt giftig. Durch 5%ige Lanthannitratlösung wird die Gärkraft von Hefe binnen 4 Tagen vernichtet, durch gleichkonz. Calciumnitratlösung nicht. Auf grüne Pflanzen (Spirogyren) wirkt La in noch geringerer Konzentration schädlich. Bei *Calciummangel* zeigen Spirogyren eine immer deutlicher werdende Massenabnahme der Chlorophyllapparate, bei *Calcium-* und *Magnesiummangel* Schrumpfung des Kerns und der Chlorophyllapparate; auch Abwesenheit von *Magnesium* allein scheint die Kernausbildung deutlich zu beeinträchtigen. (Chem.-Ztg. **38**. 153—54. 3/2.) HÖHN.

G. Patein, *Experimentelle Studie über die Wirkung der Salzsäure und der Alkalichloride auf das Kalomel in vitro und im Verdauungskanal.* Zur Aufklärung der Purgativwrkg. des Kalomels studiert Vf. mit Hinblick auf die Verss. von ZILGIEN (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1863; C. **1913**. I. 799) die Wrkg. von NH_3 und NH_4Cl, bezw. NH_4-Lactat, sowie die Wrkg. von NaOH, Na_2CO_3 und NaCl auf *Kalomel*, indem das nach ca. 24-stdg. Digestion erhaltene Reaktionsprod. in einen in W., bezw. verd. HCl l. Teil und in einen unl. Teil zerlegt und in jeder Fraktion eine Hg-Best. ausgeführt wurde. Zur Hg-Best. des unveränderten Kalomels wurde das Filter samt Rückstand mit 10 ccm eines Gemisches von HCl + HNO_3 (1 : 1) + 15—20 ccm W. erwärmt, filtriert, mit $(NH_4)_2S$ + NH_3 gefällt und als

HgS gewogen. Die Hg-Best. im solubilisierten HgCl erfolgte entweder direkt mit $(NH_4)_2S$ oder nach Zerstörung der organischen Substanz mit HCl + $KClO_3$. Die durch einige Experimente an Tieren und Menschen ergänzten Verss. führten zu folgenden Feststellungen. HCl allein greift Kalomel nicht an, in Ggw. von O bilden sich Spuren von l. Hg-Salz, ebenso bei Anwesenheit von Alkalichloriden. Kalomel wird praktisch nicht verändert durch Alkalichloride und Alkalilactate, welche als solche zugefügt werden oder sich in saurem Milieu durch Zusatz von Alkali bilden. Wird der Alkalizusatz bis zur Alkalinität der Lsg. fortgesetzt, so verändert sich das Kalomel unter B. von Prodd., die teils in W., teils in verd. HCl l. sind.

Bei Ggw. eines großen NH_3-Überschusses scheint NH_4Cl die Quantität des umgesetzten Kalomels zu vermehren, auch die Ggw. von Milchsäure äußert dann einen erheblichen Einfluß. NaCl schützt das Kalomel gegen die zersetzende Wrkg. des Na_2CO_3; ist der NaCl-Gehalt gering, so erfolgt Zers. Tiere, welchen ein Gemisch von Kalomel und NaCl verfüttert wurde, purgierten normal ohne Vergiftungssymptome. Daraus, sowie auch aus den Verss. in vitro erfolgt, daß die Annahme einer Umwandlung des Kalomels bei Ggw. von NaCl in $HgCl_2$ ungerechtfertigt ist. Die Purgativwrkg. des HgCl läßt sich nicht auf eine teilweise Umsetzung im Magen zurückführen, indem sich durch Einführung von HgCl in Geloduratkapseln der purgative Effekt in normaler Weise hervorrufen ließ. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 49—56. 16/1. 109—14. 1/2.) GUGGENHEIM.

J. R. Greer, E. J. Witzemann und **R. T. Woodyatt**, *Studien über die Theorie des Diabetes. II. Glycid und Acetol im normalen und phlorrhizinisierten Tier.* (Forts. von WOODYATT, Journ. of Biol. Chem. **14**. 441; C. **1913**. II. 609.) Wurde Kaninchen oder Meerschweinchen subcutan Glycid, $CH_2OH \cdot \overline{CH \cdot O \cdot CH_2}$, verabfolgt, so traten alsbald toxische Symptome auf; Dosen von 1 g pro kg Körpergewicht erwiesen sich als tödlich. Acetol, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$, erwies sich für Meerschweinchen, Kaninchen und Hunde als verhältnismäßig ungiftig; immerhin verursachte es Albuminurie und Hämoglobinurie. Phlorrhizinisierte Hunde schieden auf Verabfolgung von Acetol keine Extraglucose im Harn aus. (Journ. of Biol. Chem. **16**. 455—64. Januar. Chicago. Rush Medical College.) HENLE.

Otto Warburg, *Über Verbrennung der Oxalsäure an Blutkohle und die Hemmung dieser Reaktion durch indifferente Narkotica.* Nicht die Lipoidlöslichkeit, sondern die Capillaraktivität ist diejenige Eigenschaft, die die oxydationshemmende Wrkg. der Narkotica bedingt. Die Verbrennungen in sauerstoffatmenden Zellen sind Oxydationskatalysen an Oberflächen und werden durch indifferente Narkotica gehemmt, weil sich diese Stoffe an den Oberflächen anreichern und hier das Adsorptionsmilieu verändern. Diese Annahme des Vfs. wird auch durch den folgenden Befund gestützt. Oxalsäure verbrennt an der Oberfläche von Blutkohle bei 38° zu CO_2 und W.; die Geschwindigkeit dieser Rk. wird nun in ähnlicher Weise durch indifferente Narkotica verlangsamt wie die Oxydationsgeschwindigkeit in Zellen. Es zeigt sich, daß Methylurethan schwächer wirkt als Äthylurethan, dieses schwächer als Propylurethan, dieses schwächer als Phenylurethan. Man erhält also dieselbe Reihenfolge der Wirkungsstärken, wie sie für die Oxydationshemmungen in lebenden Zellen gefunden wurden. Was den Mechanismus der Kohlekatalyse betrifft, so ist zu beachten, daß Blutkohle eine Kombination von Kohlenstoff mit Mineralbestandteilen (Eisen!) ist. Bezüglich der Hemmungswrkg. ist Vf. der Ansicht, daß hier auch Veränderungen des Milieus an der Kohleoberfläche, die nicht auf Adsorptionsverdrängung beruhen, eine wesentliche Rolle spielen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **155**. 547—60. 10/2. Mediz. Klinik. Heidelberg.) RONA.

Walther Straub, *Nachträgliche Berichtigung zu meiner Arbeit: „Quantitativ Untersuchungen über den Chemismus der Strophantinwirkung“.* (Biochem. Ztschr **28.** 392; C. **1910.** II. 1830.) Vf. hatte die Toxizität von *Gratusstrophantin* cryst zu 1 : 25000 ermittelt, während HEFFTER und SACHS später (Biochem. Ztschr **40.** 118; C. **1912.** II. 130) 1 : 400000 fanden. Der Widerspruch klärt sicl einerseits dadurch, daß Vf. nicht das krystallisierte, sondern das amorphe Präpara benutzt hatte. Für dieses finden HEFFTER und SACHS die Toxizität zu 1 : 200000 Da diese Autoren bei 14—15°, Vf. dagegen bei 25—28° arbeitete, so erklärt sich auch der noch übrig bleibende scheinbare Unterschied der Angaben aus dem be kannten Einfluß der Temp. auf die Toxizität. (Biochem. Ztschr. **59.** 496—97. 7/2 [4/1.].) RIESSER.

A. Gürber und E. Frey, *Die Wirkung von Uzara auf den Blutdruck.* Intravenöse Zufuhr von Uzaron, des gereinigten Extrakts der Uzarawurzel (vgl. HIRZ, S. 480), erzeugt am Kaninchen eine beträchtliche Blutdrucksteigerung, peripherer Natur, welche auch nach Abtrennung oder Zerstörung des Rückenmarks zustande kommt. Gleichzeitig erfolgt Verlangsamung u. Vergrößerung der Pulse, zum Teil durch reflektorische Vagusreizung bedingt. Die Vaguspulse verschwinden meist nach Vagotomie. Bisweilen zeigt sich außer dem unmittelbaren Erfolg noch nachträglich Herzstillstand u. Drucksenkung. In einigen Fällen, besonders nach Vagusreizung, erfolgt auch nach Vagotomie eine Herzwirkung. Uzaron wirkt antagonistisch gegen Atropin, auch die Curarelähmung wird durch Uzara nach einiger Zeit wieder aufgehoben. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **75.** 75—98. 14/1. Marburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Felix Rosenthal, *Über die Störungen des Kohlenhydratstoffwechsels bei der erperimentellen Diphtherievergiftung.* Es sollte die Frage studiert werden, ob die Übereinstimmung des klinischen Bildes der Diphtherievergiftung und der akuten Nebennniereninsuffizienz auch in gleichförmigen Störungen des Kohlenhydratstoffwechsels zum Ausdruck kommt. In Verss. an Kaninchen zeigte sich in der Tat die Hypoglucämie als ein charakteristisches Symptom der experimentellen Diphtherievergiftung. Sobald die ersten Vergiftungssymptome sich klinisch bemerkbar machen, die Temp. sinkt u. die myasthenischen Erscheinungen zunehmen, zeigt der Zuckergehalt des Blutes konstant unternormale Werte. Gleichzeitig erweist sich bei den diphtherievergifteten Tieren die Leber als glykogenfrei, bezw. hochgradig glykogenarm, während normale Tiere über erhebliche Glykogendepots in der Leber verfügen. Als Erklärung für diesen Glykogenschwund u. die dabei bestehende Hypoglucämie wird angenommen, daß das Glykogen in der Leber selbst verschwindet, bezw. in einem anomalen intrahepatischen Stoffwechsel aufgebraucht wird. Glucosefütterungsversuche demonstrieren, daß mit dem Fortschreiten der Diphtherievergiftung eine Störung der Glykogenfixation als Zeichen der zunehmenden Paralyse der Leberfunktionen immer ausgeprägter in Erscheinung tritt. Als letztes Stadium der Diphtherietoxinvergiftung zeigt sich ein völliges Versagen der Leber, Aufhören der Kohlenhydratsynthesen mit rapidem Blutzuckersturz. Als Stütze für die Erklärung der schweren Vergiftungssymptome werden die regelmäßig nachweisbaren tiefgehenden Veränderungen in den Nebennieren herbeigezogen. Es wird geschlossen, daß die Störungen des Kohlenhydratstoffwechsels in der Leber nicht primär auf Störungen der Leberfunktionen zurückgehen, sondern daß die Leber nur der Schauplatz einer Störung des Zuckerstoffwechsels ist, deren Zentrum in den Nebennieren zu suchen ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **75.** 99—122. 14/1. Breslau. Med. Klinik d. Univ.) GUGGENHEIM.

Hans Euler und **Harald Cramér**, *Über die Anpassung von Mikroorganismen an Gifte.* Es soll die B. von Schutzstoffen bei der Anpassung der Hefezellen an NaF nachgewiesen und auch zeitlich verfolgt werden. Dabei wurde beobachtet, daß der Extrakt von mit NaF vorbehandelten Hefen Schutzstoffe enthält, die schon in sehr geringer Menge die Gär- u. Inversionsfähigkeit frischer Hefe hemmen. Diese Hemmung ist umso stärker, je länger die Vorbehandlung gedauert hat. (Biochem. Ztschr. **60**. 25—31. 14/2. [13/1.] Stockholm. Biochem. Lab. der Hochschule.) RIESSER.

Edwin P. Lehman, *Über die Geschwindigkeit der Resorption von Cholesterin aus dem Verdauungstraktus von Kaninchen.* Wurden Kaninchen geringe Mengen Cholesterin per os verabfolgt, so ließ sich in der Regel nach einigen Stunden eine Zunahme des Cholesteringehaltes des Blutes feststellen. (Journ. of Biol. Chem. **16**. 495—503. Januar. Freiburg i. B. Mediz. Univ.-Poliklinik.) HENLE.

W. R. Bloor, *Über Fettresorption. III. Veränderungen im Fett während der Resorption.* (Forts. von Journ. of Biol. Chem. **15**. 105; C. **1913**. II. 795.) Wurde Olivenöl, mit KW-stoffen vermischt, an Hunde verfüttert und das Chylusfett der Tiere auf Fettsäuren verarbeitet, so zeigte sich, daß letztere einen höheren F. und eine niedrigere Jodzahl hatten als die Fettsäuren des verfütterten Olivenöls. Im Anschluß an diese Beobachtung wurden Stearinsäure-, Palmitinsäure- und Laurinsäureäthylester an Hunde verfüttert, u. es wurden die aus dem Chylusfett isolierten Fettsäuren auf F. u. Jodzahl untersucht. Stets zeigte sich der Gehalt des Chylus an „Ölsäure" höher als er hätte sein müssen, wenn das verfütterte Fett als solches in den Chylus übergegangen wäre. Die Verss. führen zu der Annahme, daß der Darm die Zus. der Fette während der Resorption wesentlich zu verändern imstande ist. Anscheinend besteht die Tendenz zur Erzeugung eines gleichförmigen Chylusfetts, nämlich des charakteristischen Körperfetts des betreffenden Tieres. (Journ. of Biol. Chem. **16**. 517—29. Januar. St. Louis, Missouri. Washington University.) HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Viktor Grafe, *Gärungsprobleme.* Übersicht über die durch die neueren Forschungsergebnisse erwachsenen Probleme. (Die Naturwissenschaften **1**. 1298 bis 1302. 26/12. 1913. Wien.) FÖRSTER.

C. B. Cochran und **J. H. Perkins**, *Einfluß geringer Mengen von Äthylalkohol auf die Gärung von Rohrzuckersirup.* Gärungsverss. unter Zusatz von wechselnden Mengen A. ergaben, daß Mengen von unter 1% A. die Gärung begünstigen, 1,25% A. sind so gut wie ohne Einfluß, dagegen bewirken Mengen über 1,25% eine Verlangsamung der Gärung, direkt proportional dem Gehalte an A. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 141. Febr. 1914. [17/10. 1913.] Pennsylvania. Dairy and Food Dept. und CHARLES E. HIRES CO.) GRIMME.

Takaoki Sasaki, *Über die biochemische Umwandlung primärer Eiweißspaltprodukte durch Bakterien.* I. Mitteilung. *Das Verhalten von Tyrosin gegen Bact. coli commune. — Eine einfache biochemische Darstellungsmethode von p-Oxyphenyläthylamin.* Beim Wachsen auf einer *Tyrosin*haltigen Nährlsg. bildet Bact. coli commune erhebliche Mengen von *p-Oxyphenyläthylamin.* Aus 10 g Tyrosin wurden 5,96 g des Amins, das sind 78,7% der Theorie, erhalten. Das Verf. eignet sich daher sehr gut zur Darst. der Base. Als Nebenprodukt scheinen Spuren aroma-

tischer Oxysäuren gebildet zu werden. (Biochem. Ztschr. **59**. 429—35. 7/2. [9/1.] Kyoto. Lab. d. med. Univ.-Klinik.) RIESSER.

Toku Iwao, *Beiträge zur Kenntnis der intestinalen Autointoxikation.* I. Mitteilung. *Über den Einfluß von p-Oxyphenyläthylamin auf das Meerschweinchenblut.* Die subcutane Injektion von *p-Oxyphenyläthylamin* führt bei Meerschweinchen zu einer Veränderung der morphologischen Blutbeschaffenheit, die mit dem Bilde der perniziösen Anämie auffallend übereinstimmt. Die Zahl der eosinophilen Leukocyten nimmt ab, die der Lymphocyten zu; unter den roten Blutkörperchen erscheinen die charakteristischen Formen beschleunigter Neubildung (Poikilocyten, Normoblasten etc.), die Zahl der Erythrocyten nimmt ab und ebenso der gesamte Hämoglobingehalt des Blutes.

Da, wie in der vorstehend referierten Mitteilung von SASAKI gezeigt, p-Oxyphenyläthylamin im Darm in großen Mengen aus Tyrosin gebildet werden kann, sind die geschilderten Wrkgg. der Base für die Erklärung der Genese der perniziösen Anämie von Bedeutung. (Biochem. Ztschr. **59**. 436—43. 7/2. [9/1.] Kyoto. Med. Univ.-Klinik. Prof. SASAKI.) RIESSER.

Hans Horsters, *Über die Einwirkung von Milchschimmel auf Phenylaminoessigsäure.* Bei der Einw. von Oidium lactis auf 5 g *Phenylaminoessigsäure* in einer dextrosehaltigen Nährlsg. entstanden 0,1286 g fast reine *l-Mandelsäure* ($[\alpha]_D^{20}$ = —149,71°), 0,5 g Benzoesäure, etwas Benzylalkohol (wohl aus Benzaldehyd) und Spuren von Ameisensäure. *Phenylglyoxylsäure* ließ sich zwar durch spezifische Rkk. nachweisen, aber nicht isolieren. Im Gegensatz zur Vergärung der Aminosäuren durch Hefe ist also bei der Einw. von Oidium lactis die α-Ketonsäure kein reguläres Zwischenprod. (Biochem. Ztschr. **59**. 444—50. 7/2. [1/1.] Bonn. Chem. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

S. Condelli, *Durch Mikroorganismen angreifbare organische Antiseptica.* I. Mitteilung. Eine *Mandelsäure* enthaltende Nährlsg. wurde mit Penicillium glaucum besät. Trotzdem sich der Pilz gut entwickelt hatte, war keine Spaltung der Mandelsäure festzustellen. Parallel laufende Verss. mit Aspergillus niger ergaben geringe Spaltung. Bei den nächsten Versuchsreihen war die Mandelsäure durch *Na-Benzoat*, *Phenylessigsäure*, resp. *Amygdalin* ersetzt. Nach Impfung mit Aspergillus niger ergab sich bei der benzoathaltigen Fl. schon nach einigen Tagen ein kräftiges Pilzwachstum, zeitlich folgte darauf die Fl. mit Amygdalin, zuletzt die mit Phenylessigsäure. Nachprüfungen ergaben, daß von der Benzoesäure 5,62‰, von Phenylessigsäure 6,26‰, von Mandelsäure 7‰, von Amygdalin 23,53‰ zersetzt waren. Die Verss. werden fortgesetzt. (Staz. sperim. agrar. ital. **47**. 85—94. [Dezember 1913.] Livorno.) GRIMME.

Henri Pecker, *Vergiftung durch Chininkügelchen.* Vf. berichtet über einen tödlich verlaufenen Vergiftungsfall, der sich bei einem 7jähr. Knaben nach dem Genusse von 45 der verzuckerten Chinintabletten (je 0,20 g neutrales Chininchlorhydrat enthaltend) ereignete. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 162—63. 16/2. BÔNE.) DÜSTERBEHN.

L. Maurantonio, *Über die Zusammensetzung des Handelsmehles aus der Gegend von Bari. Einwirkung der Düngung auf dieselbe.* In der Provinz Bari findet man in kleineren Orten noch sehr oft äußerst primitive Mühlen, während in den Städten

Mühlen modernster Konstruktion vorhanden sind. Hieraus erklären sich auch die beträchtlichen Schwankungen in der Zus. der Handelsmehle, ebenso besagen die benutzten Sortenbezeichnungen oft ganz verschiedenes. Nach näher beschriebenen Verff. wurden nachstehende Grenz- und Mittelwerte festgestellt:

	W. %	Asche natürell %	Asche in der Trockensubstanz %	N %	Kleber feucht %	Kleber trocken %	Fett %	Stärke %	Lösl. Kohlenhydrate %	Rohfaser %	Freie Säure %
Maximum	14,82	2,12	2,45	2,45	47,40	15,80	2,24	74,02	2,79	1,25	0,061
Minimum	10,52	0,47	0,53	1,33	28,05	9,35	0,53	64,52	0,76	0,31	0,015
Mittel .	12,56	—	—	—	39,24	13,08	1,26	70,33	1,48	0,68	—

Im zweiten Teile seiner Arbeit berichtet Vf. über Düngungsverss. bei Weizen. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Staz. sperim. agrar. ital. 47. 5—23. [Oktober 1913.] Acquaviva delle Fonti. Technische Schule.) GRIMME.

Guido Vecchi, *Einige Reaktionen des Farbstoffes der Brombeere (Rubus discolor).* Im Anschluß an eine frühere Arbeit über die Färbung von Tomatenextrakt mit Brombeersaft (Staz. sperim. agrar. ital. 46. 563; C. 1913. II. 1608) berichtet Vf. über einige Farbrkk. des letzteren: Die Best. der Farbintensität ergab in der 2%ig. Lsg. ein kirschrote, violettstiche Färbung, die 1%ig. Lsg. ergab dasselbe, nur etwas schwächer, die 0,5%ig. Lsg. ist reinrot, die 0,25%ig. rosa, die 0,05%ig. in dünner Schicht farblos, in 25 cm dicker Schicht hellrosa. Mit einer Verdünnung von 50 ccm Saft u. 250 ccm W. (weinrot, gut durchsichtig) wurden nachstehende Verss. angestellt: Durch PAe. läßt sich kein Farbstoff ausschütteln, ebenso auch nicht mit Ä., weder in essigsaurer noch sodahaltiger Lsg. Amylalkohol nimmt eine tiefviolette Färbung an, die auf Zusatz von HCl in karmoisinrot umschlägt. Durch Mineralsäuren u. Essigsäure verliert der Farbstoff nur seine Violettstichigkeit, HNO_3 färbt goldgelb, KOH oder NaOH dunkelgrün, NH_3 oder Soda violett. H_2O_2 hat auf die salzsaure Lsg. keine Einw., in alkal. Lsg. bewirkt er eine Entfärbung über braun in gelb. Die essigsaure Lsg. wird durch Bisulfit entfärbt, überschüssige Soda ruft die ursprüngliche weinrote Farbe wieder hervor. — Eine zweite Versuchsreihe beschäftigt sich mit der *B. von Farblacken aus dem Brombeerfarbstoff:* Bleiessig gibt einen graublauen Nd., $AgNO_3$ ist in Ggw. von Essigsäure ohne Einw., auf Sodazusatz fällt ein schokoladenbrauner Nd. aus. Das Filtrat wird beim Ansäuern gelb. $BaCl_2$ fällt in Ggw. von Soda einen aschgrauen, flockigen Nd., l. in überschüssiger Essigsäure mit weinroter Farbe, Cu-Acetat gibt eine blauschwarze, sodabeständige Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure rot wird. Alaun und überschüssiger Soda fällen einen violettgrauen Nd., das schwarzviolette Filtrat wird mit Essigsäure leuchtend violett. $ZnCl_2$ färbt die Lsg. tiefviolett. Zusatz von Essigsäure läßt die Farbe in orangegelb umschlagen, überschüssige Soda fällt einen grauen Farblack, das Filtrat ist vollkommen farblos. Der Nd. ist mit roter Farbe in verd. HCl l., die Farbe läßt sich mit Amylalkohol ausschütteln. $ZnCl_2$ und wenig NaOH fällen einen grauvioletten Nd., der auf Zusatz von überschüssiger NaOH gelblichweiß wird. Die überstehende Fl. ist gelb. (Staz. sperim. agrar. ital. 47. 60—64.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

Erich Kuznitzky, *Mesothorium und seine Anwendung in der Medizin.* Beschreibung der Darst. des Mesothoriums der Verwendungsarten u. des Anwendungsgebietes in der Medizin. (Die Naturwissenschaften **2.** 14—19. 2/1. Breslau.) FÖRSTER.

J. de Rey-Pailhade, *Die Mineralwasser und die Katalyse. Rolle des Philothions in der Behandlung mit Wasser von Schwefelquellen* (vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31.** 987; **33.** 850; **C. 1904.** II. 1157; **1905.** II. 689.). Es wird zuerst auf die Wichtigkeit der Rolle der hydrogenisierenden Fermente oder *Philothione* (*Hydrogenasen oder Reduktasen*) hingewiesen und dann die spezifische *Wrkg. des Schwefels der Schwefelwässer auf den Philothionwasserstoff* besprochen. Von dem Eintritt des Schwefelwassers in den Magen an und unter der Wrkg. der S. des Magensaftes bildet sich Schwefelwasserstoff u. bisweilen tritt Abscheidung von freiem Schwefel ein. Der freie Schwefel erzeugt in Berührung mit Philothion der Darmepithelzellen wieder H_2S, welcher sich dem von der Zers. der Sulfide herrührenden H_2S beigesellt. Der Schwefelwasserstoff geht rasch in den Zirkulationsstrom über. In diesem sauerstoffreichen Milieu oxydiert er sich unter B. von W. u. freiem Schwefel, letzterer in feinster Verteilung oder in kolloider, vielleicht sogar atomarer Form. Der Schwefel wird durch das Blut in alle Organe getragen, tritt dann mit Philothionwasserstoff wieder unter B. von H_2S in Rk. Der dehydrogenisierte Philothionwasserstoff regeneriert sich durch Aufnahme von Wasserstoff aus den zugeführten Nahrungsmitteln. Diese Erscheinungen wiederholen sich fortwährend u. so wirkt der Philothionwasserstoff als hydrogenisierender Katalysator, indem er H_2S liefert, Schwefel dagegen als oxydierender Katalysator, indem er aus dem freien Sauerstoff und dem Wasserstoff der Nahrungsmittel schließlich W. bildet. Während der in den Nahrungsmitteln enthaltene Schwefel nicht mit dem Philothionwasserstoff reagiert und also einflußlos bleibt, wirkt demnach der als Schwefelwasser zugeführte vermehrend auf die Oxydation des Wasserstoffs der Nahrungsmittel. (Bull. gén. de Thérap. **1913.** Nr. 18. 8 SS. 15/11. 1913. Toulouse. Sep. vom Vf.) BLOCH.

Auguste Lumière und **Jean Chevrotier**, *Über die Isotonie in der Therapie.* Vff. empfehlen auch bei der percutanen Behandlung von Schleimhäuten isotonische Lsgg. zu verwenden. Sie bestimmten den Gefrierpunkt der gebräuchlichsten Medikamentlösungen (vgl. Original), woraus sich nach der Formel:

$$X = \frac{0{,}56 - \Delta_1}{\Delta_2}$$

(Δ_1 = Gefrierpunkt der hypotonischen Lsg., Δ_2 = Gefrierpunkt der 1%igen Lsg. eines zuzufügenden Salzes NaCl, $NaHCO_3$, $NaNO_3$) berechnen läßt, wieviel Gramm Neutralsalz (X) zu der hypotonischen Lsg. zuzufügen ist, um eine mit dem Serum (Gefrierpunkt —0,56) isotonische Salzlsg. zu erhalten. Da das Sekret der Tränendrüsen einen Gefrierpunkt von —0,80 besitzt, so ist in der Berechnungsformel dieser Wert einzusetzen. (Bull. d. Sciences Pharmacol **20.** 711—16. Dezember 1912.) GUGGENHEIM.

A. Bittorf, *Zur Frage der Pigmentbildung bei der Addisonschen Krankheit.* Aus anatomischen Befunden läßt sich schließen, daß die Pigmentbildung bei Morbus Addisonii im Epithel erfolgt, während die pigmenthaltigen Wanderzellen anscheinend nur dem Wegtransport u. vielleicht der teilweisen Reduktion des Farbstoffs dienen. Am Verhalten überlebender Haut gegen Lsgg. von *Tyrosin*, *Resorcin*,

Naphthol ließ sich demonstrieren, daß die Haut der Addisonkranken eine erheblich gesteigerte Neigung zur Pigmentbildung zeigt. Diese Steigerung beruht wohl auf einem vermehrten Gehalt der Epithelzellen an einer *Oxydase* (Tyrosinase), die aus einem, dem Adrenalin vermutlich nahestehenden aromatischen Körper ein Melanin bildet. Diese Erscheinung ist eine direkte Folge der Funktionsstörung, bezw. des Funktionsausfalles der Nebenniere. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **75**. 143—52. 14/1. Breslau. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Emil Medak, *Beitrag zur Chemie des Blutes bei anämischen Krankheitsbildern.* Vf. suchte durch Best. des Gehaltes des Blutes an Cholesterin u. Cholesterinestern, sowie durch Best. der Jodzahl vor und nach Entfernung der Cholesterinverbb. Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob ungesättigte SS. eine Rolle bei mit Anämie verbundenen Krankheiten spielen. Die jodbindenden Substanzen schienen in der Tat meist vermehrt zu sein. Nach Splenektomie sind die Werte für Gesamtfett u. Cholesterin erhöht. Bei mit Toluylendiamin vergifteten Hunden ist die Menge des Gesamtfettes in der Milz niedrig, die des Cholesterins prozentual erhöht, auch die Jodzahlen sind höher als bei normalen Tieren. Die Werte bei menschlichen Milzen nach Splenektomie in verschiedenen Krankheitsfällen sind sehr ungleichmäßig. Sie gestatten keine Schlüsse bezüglich der Frage, ob die Milz als Bereitungsstätte der hämolysierenden, jodbindenden Substanzen zu betrachten ist. (Biochem. Ztschr. **59**. 419—28. 7/2. [8/1.] Wien. I. med. Univ.-Klinik.) RIESSER.

C. B. Bennett, *Der Cholesteringehalt von Rattencarcinomen.* Carcinomatöse Ratten erhielten wiederholt subcutan Cholesterin; der Cholesteringehalt der Carcinome wurde bestimmt und verglichen mit dem Cholesteringehalt der Carcinome anderer, nicht mit Cholesterin behandelter Ratten. Ein Einfluß der Cholesterininjektionen auf den Cholesteringehalt der Carcinome ließ sich nicht feststellen. (Journ. of Biol. Chem. **17**. 13—14. Febr. University of California.) HENLE.

Isidor Greenwald, *Die Bildung von Glucose aus Propionsäure bei Diabetes mellitus.* (Vgl. RINGER, Journ. of Biol. Chem. **12**. 511; C. **1912**. II. 1678.) Vf. verabreichte an einen Diabetiker, der ein D : N-Verhältnis im Harn von 3,5 zeigte, wiederholt *Propionsäure* und beobachtete jedesmal die Ausscheidung von „Extrazucker". In einem Falle konnte auch eine Steigerung der *Aceton-* und *β-Oxybuttersäure*-Ausscheidung wahrgenommen werden. Bei einem Patienten mit niedrigerem D : N-Verhältnis konnte Extrazucker nach Propionsäure nicht festgestellt werden. (Journ of Biol. Ch. **16**. 375—77. Dezember 1913. [15/10.] Montefiore Home. New York.) FRANCK.

Pharmazeutische Chemie.

A. Vicario, *Neue Anwendung des Vaselinöles zum innerlichen Gebrauch.* Vf. bespricht die verschiedenen Handelssorten von Vaselinöl u. weist darauf hin, daß das zum innerlichen Gebrauch (gegen Verstopfung etc.) bestimmte Prod. rein sein muß. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 149—54. 16/2.) DÜSTERBEHN.

Douglas H. Cripps, *Eine bisher unbekannte Wirkung von Ipecacuanha.* Nach dem Zerkleinern von Ipecacuanha trat in mehreren Fällen Nasenbluten auf. In anderen Fällen zeigten sich nach etwa 4 Stdn. Augenbeschwerden u. nach weiteren 2 Stdn. heftige Entzündung. Später traten die Brechwrkg. u. die Wrkg. auf das Herz in Erscheinung. Es müssen also beim Arbeiten damit nicht nur Mund und Nase, sondern auch die Augen sorgfältig geschützt werden. (Pharmaceutical Journ. [4] **38**. 218. 14/2.) BLOCH.

W. v. Cancrin, *Über Istizin.* Das Istizin, von der Firma FRIEDR. BAYER & Co. in den Handel gebracht, ist ein synthetisch gewonnenes Anthrachinonpräparat, eine Substanz, die dem im Rhabarber, der Faulbaumrinde, Senna und Aloe wirksamen Emodin nahe verwandt ist. Das Istizin kommt in gelben Tabletten zu 0,3 g in den Handel u. zerfällt im Probierglase in neutraler, alkal. u. schwachsaurer Flüssigkeit innerhalb $^1/_2$ Stde. zu einem feinen Pulver. In saurer u. neutraler Flüssigkeit löst sich das Pulver auch nach 15 Stdn. sehr wenig unter leichter Gelbfärbung, in alkal. schneller und ergiebiger unter Rotfärbung der Fl.; daraus ist zu entnehmen, daß die Wrkg. des Istizins vorwiegend erst im Darme beginnt. Das Istizin hat sich als geschmackloses, l. dosierbares Abführmittel bewährt, welches Erfolg hat, gelegentlich auch dort, wo andere Mittel versagten. Es zeigt mitunter einen sich auf mehrere Tage erstreckenden Effekt u. ist frei von unangenehmen Nebenwrkgg. (Dtsch. med. Wchsehr. **40**. Nr. 5. Dresden. Inn. Abt. d. Krankenh. d. Diakonissenanst. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Tuszewski, *Über Elarson.* Im Elarson, welches von E. FISCHER hergestellt ist, ist das Arsen an einen Körper der Fettreihe gebunden. Es stellt das Strontiumsalz der Chlorarsenobehenolsäure dar. Vf. hat in dem Elarson ein äußerst gut verträgliches, bequem dosierbares Mittel kennen gelernt, mit dem er bei sekundären Anämien u. Chlorosen, bei letzteren in Kombination mit Eisen, gute Erfolge erreicht hat, und das er auch sonst als Tonicum gern verwendet. (Münch. med. Wchschr. **60**. Nr. 52. Berlin-Reinickendorf. Inn. Abt. d. Krankenh. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Görges, *Bemerkungen zum Aspirin-Löslich.* Das Aspirin-Calcium wird als „Aspirin-Löslich" in den Handel gebracht. Vf. empfiehlt das Mittel als Ersatz des Aspirins, weil es keine Säurerk. mehr besitzt und daher von magenempfindlichen Personen besser vertragen wird, als die stark saure Acetylsalicylsäure. Das Aspirin-Löslich ist so gut wie geschmacklos. Vf. gibt 5—10 g des Mittels auf 180 g destillierten Wassers und 10 g Himbeersaft, wovon dreistündlich oder viermal täglich ein Eßlöffel genommen wird. (Berl. klin. Wchschr. **51**. Nr. 2. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

J. Vogel, *Die Einwirkung von Schwefel auf die bakteriellen Leistungen des Bodens.* Die Schwefelzugabe zum Boden beeinflußt seine Tätigkeit günstig. Am günstigsten wirken 15 und 20 mg auf 500 g des Bodens. Traubenzuckerzugaben für sich allein bringen sichere N-Zunahmen hervor. Gleichzeitige Beigabe von Schwefel begünstigte deutlich die N-Bindung, u. zwar am stärksten dort, wo die größere Schwefelgabe mit dem höheren Traubenzuckerzusatz zusammentraf. Ein Kalkzusatz beförderte die N-Sammlung durch Traubenzucker in den schwefelfreien Erden anscheinend etwas. Ggw. von Schwefel schien keine besondere Wrkg. zu äußern. Schwefel in bestimmten, verhältnismäßig sehr geringen Mengen brachte in bestimmten Böden eine Steigerung der Mikroorganismentätigkeit hervor. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **40**. 60—83. 16/2. Bromberg. Abt. für Agrikulturchemie. Bakteriol. u. Saatzucht d. Kaiser Wilhelminst. f. Landwirtschaft.) PROSKAUER.

F. Löhnis u. H. H. Green, *Über die Entstehung und die Zersetzung von Humus, sowie über dessen Einwirkung auf die Stickstoffassimilation.* Stalldünger, Gründünger u. Zucker mit Sand im Verhältnis wie 1 : 10 gemischt, wurden für $^1/_2$ Monat hindurch bei Luftabschluß wie bei Luftzutritt der Humifizierung überlassen. Am raschesten ging der Stalldünger in Humus über, etwas langsamer der Gründünger,

noch langsamer das Stroh. Der Zucker lieferte gar keinen Humus, und der Torf erfuhr nur eine geringe Oxydation. Unter halbanaeroben Bedingungen schien die Humifikation am günstigsten zu verlaufen. Bei vollem Luftzutritt wurde ein ansehnlicher Teil des N aus Stalldünger u. Gründünger nitrifiziert, gleichzeitig entwich aus dem in Zers. begriffenen Gründünger viel freies NH_3. Die N-Bindung durch Azotobakter in Mannitlsg. wurde durch geringe, 0,2% betragende Humusbeigaben wesentlich gefördert. Diese Förderung der N-Bindung war allem Anscheine nach mehr auf eine Verbesserung des Nährsubstrats in chemischer Hinsicht zurückzuführen als auf eine verstärkte Adsorption von O und N. In dieser Richtung angestellte Verss. ließen keine bemerkenswerten Unterschiede erkennen. Die aus den humifizierten Materialien nach Behandlung mit Natronlauge u. Salzsäure hergestellten Präparate wurden auf ihre Nitrifikationsfähigkeit untersucht. Am meisten wurde hierbei Salpeter aus dem Gründüngerhumus gebildet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 1. Abt. **40.** 52—60. 16/2. Leipzig. Bakteriol. Lab. d. Landwirtschaft. Lab. d. Univ.) PROSKAUER.

H. Stoltzenberg, *Superphosphatschlempe, ein neues Düngemittel.* Verss. haben gezeigt, daß aus *Melasseschlempe* weder durch mechanische, noch chemische Bindung des W. ein Dünger erzeugt werden kann, der trocken bleibt. Von der Voraussetzung ausgehend, daß die Ursache zu diesem Verhalten in den in der Schlempe vorhandenen hygroskopischen Körpern, vornehmlich dem Betain, zu suchen sei, hat der Vf. der Dickschlempe Phosphorsäure zugesetzt, wodurch Betain in das nicht hygroskopische, saure, phosphorsaure Betain übergeführt wird, und erhielt ein Prod., das sich nach längerem Liegen an der Luft als knetbar, aber nicht mehr hygroskopisch erwies. Bessere Dienste als reine Phosphorsäure leisten saure phosphorsaure Salze, insbesondere *Superphosphat.* Eine mit Superphosphat erhaltene M. zerfällt bei kurzem Erwärmen in eine bröckelige M., die sich gut streuen und monatelang unverändert aufbewahren läßt. Durch Erhitzen von Schlempe mit Alkaloidfällungsmitteln, wie Pikrinsäure, und Gerbstoffen werden ebenfalls feste, nicht hygroskopische Massen erhalten. Eine durch Mischung von 3 Tln. Superphosphat mit $2^1/_2$ Tln. Dickschlempe hergestellte *Superphosphatschlempe* enthielt 2,25% N, 6,33% Kalium, 11,53% citratlösliche Phosphorsäure und 57,32% Glührückstand, der aus l. Calciumkaliumphosphat, Kalium- und Natriumsulfat und -chlorid, Gips und unaufgeschlossenem Phosphat des Superphosphats bestand. Der Dünger ist zu 50% wasserlöslich und enthält 30% unveränderte organische Substanz, keine freie Mineralsäure und ist mit Salpeter mischbar. (Chem.-Ztg. **38.** 81—82. 17/1. Breslau.) JUNG.

Angelo Manaresi und **Giovanni Bernardi**, *Untersuchungen über das Beschneiden und Entlauben von Mais.* Bei der Maiskultur benutzt man oft den Kunstgriff, zu gewissen Zeiten einen Teil der Blätter abzuschneiden. Man gewinnt hierdurch nicht nur die Blätter als Grünfutter, sondern erreicht auch eine schnellere Reifung des Kornes. Die Unterss. der Vff. wollen die Frage klären, ob diese Praxis angebracht ist, wenn ja, wann sie am besten stattzufinden hat. Berücksichtigt wurden in den einzelnen Versuchsreihen der absolute Kornertrag, das 100 Korn- und das Mol.-Gew., die Keimkraft und die D. des Kornes, sowie sein Gehalt an W., Asche, P_2O_5 und N. Aus den angeführten Tabellen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Je schneller die Reifung erfolgt, desto höher ist das 100 Korn- und Mol.-Gew., sowie die D., Keimkraft, Asche u. P_2O_5-Gehalt werden so gut wie nicht beeinflußt, der Gehalt an W. hält sich um 10% herum, dagegen steigt der N-Gehalt um so höher, je früher die Entlaubung vorgenommen wurde. (Staz. sperim. agrar. ital. **47.** 33—40. [Oktober 1913.] Bologna.) GRIMME.

Mineralogische und geologische Chemie.

G. **Tschernik**, *Chemische Untersuchung einiger Minerale aus dem ceylonschen Grant.* V. (vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg **1913**. 1029; C. **1914**. I. 492). Ein weiteres rundes Stück eines Minerals aus der Provinz Uva fiel durch seine bunte Farbe und krystallinische Struktur auf. Nach dem Zerschlagen erwies sich das Stück als aus krystallinischem Kalkstein, mit Einsprengungen eines Minerals von der Farbe des Graphites, bestehend. Diese Beimengung war dem *Perowskit* täuschend ähnlich, nur der Srich erwies sich als schwarz. Die hierauf ausgeführte Analyse dieses schwarzen Minerales ergab: CaO 21,69%; Ce_2O_3 8,80%; Fe_2O_3 4,76%; FeO 1,81%; MnO 0,17%; Nb_2O_5 22,32%; TiO_2 39,90%; SiO_2; Na_2O; MgO-Spuren. Aus der Analyse ergibt sich die Zus.: $(Ce,Y)_2O_3 + 14CaO + (Fe,Mn)O + 3Nb_2O_5 + 18TiO_2 +$ Spuren SiO_2; MgO und Na_2O_2. Das Mineral muß als *Varietät des Disanilites* angesehen werden. Ein genauer Gang der Analyse wird angegeben. — VI. In dem Grant aus Sabaragamuwa Province befanden sich leicht abgerundete Krystalle eines Minerals von grauschwarzer Farbe. Vf. beschreibt ausführlich den Gang der chemischen Analyse dieses Minerals, welche ergab: FeO 7,55%; CaO 10,51%; MgO 0,94%; ThO_2 7,43%; U_3O_8 0,08%; K_2O 0,12%; Na_2O 1,52%; Ce_2O_3 17,03%; Y_2O_3 0,22%; WO_3 Spur; SiO_2 0,16%; TiO_2 20,77%; ZrO_2 32,15%; Glühverlust 0,47%. Dem Mineral kann die Formel: $ThO_2(TiO_2)_2 + 2\{Ce_2O_2(TiO_2)_3 + 4(ZrO_2 \cdot CaO) + (FeO)_2TiO_2\} + Na_2O(ZrO_2)_2 +$ aq. gegeben werden. Das Mineral selbst kann als eine *Varietät des Zirkelites* angesehen werden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1914**. 41—50. 15/1. 1914. [13/11. 1913.] 103—14. 1/2. 1914. [27/11. 1913.] St. Petersburg. Chem. Lab. der Akad. der Wissenschaften.) FISCHER.

Yasutaro Yamashita und **Masaichi Majima**, *Über die Schmelzpunkte einiger japanischer Mineralien.* Die Best. der *Schmelzpunkte* erfolgte durch die Aufnahme der Erwärmungskurven; die Tempp. wurden teils mittels Thermoelement („T.E."), teils mit dem optischen Pyrometer („O.P.") gemessen. Folgende Resultate ergaben sich: *Anorthit* 1528° (O.P.), *Bronzit* 1459° (T.E.), *Andesin* 1333° (T.E.), *Oligoklas-Andesin* 1232°, 1257° (T.E.), *Augit* 1074° (T.E.), *Orthoklas-Albit* 1250°, 1228° (T.E.), *Granit* 1446°, 1478°, 1509° (O.P.). (The Science Reports of the Tôhoku Imperial University. Sendai, Japan **2**. 175—78.) BUGGE.

W. Wernadski, *Über den rubidiumführenden Mikroklin.* Vf. hat mit seinen Schülern auf die weite Verbreitung des Rb u. Cs in den kaliumreichen Aluminosilicaten hingewiesen (Trav. Musée géol. Acad. Sc. St. Pétersbourg **1908**. 81; Bull. Acad. Imp. Sc. St. Pétersbourg **1909**. 163. 821; **1910**. 1129; **1911**. 187. 561. 1007; C. **1909**. II. 1939. I. 1112. 630; **1910**. II. 1775; **1911**. I. 971. 1879. II. 1959). Zu derselben Zeit glaubte BARBIER konstatiert zu haben, daß die Orthoklase Rubidium enthielten, die Mikrokline aber frei davon wären (Bull. Soc. franç. Minéral. **31**. 160; C. **1908**. II. 346) und kritisierte die Resultate des Vfs. Dagegen fand GRAMONT in Mikroklinen von Madagaskar nicht nur Rb u. Cs, sondern auch Tl (Bull. Soc. franç. Minéral. **35**. 74). Vf. untersuchte nun die bekannten *Amazonensteine* vom Ilmengebirge, die nach dem spektroskopischen Befund reich an Rb zu sein schienen. Da die *Trennungsmethoden von Rb, Cs* u. *K* nicht scharf sind, wurde folgender Weg eingeschlagen. Die Alkalien wurden nach der Methode von L. SMITH gewogen und K, Rb u. Cs als Chloroplatinate gefällt. Hierauf wurden aus den Chloroplatinaten die Chlorüre wieder hergestellt. Nach der Silicomolybdatmethode war bekannt, daß mindestens 2,3% Rb_2O vorhanden sein mußten, infolgedessen wurde etwas mehr $PtCl_4$ angewendet, als für 2,3% Rb_2O erforderlich ge-

wesen wäre. Der Chloroplatinatniederschlag wurde dreimal in W. umkrystallisiert, um KCl vollständig zu entfernen. Die Wassermenge, sowie die Lsgg. von KCl u. Rb_2PtCl_6 wurden gewogen oder gemessen. Da man die Temp. u. die Löslichkeit von Rb_2PtCl_6 in W. kennt, kann man die Menge des letzteren feststellen, welche sich in dem W. löst. Die erhaltenen und bei 100° getrockneten Krystalle von Rb_2PtCl_6 wurden gewogen. Aus diesen Daten läßt sich die in den Rb_2PtCl_6-Krystallen u. in einer bekannten Wassermenge enthaltene Rb_2O-Menge berechnen. Die Krystalle von Rb_2PtCl_6 können in Pt und RbCl zerlegt werden, aus deren Gewicht sich eine Kontrollbest. für die direkt erhaltenen Resultate ergibt. Auf diesem Wege wurden in den Ilmenmikroklinen 3,12% Rb_2O ermittelt, so daß die Rb-Orthoklase isomorphe Mischungen von $Rb_2Al_2Si_6O_{16}$ und $K_2Al_2Si_6O_{16}$ sein dürften (*Rubidiummikroklin*). Augenscheinlich sind, wie Vf. ausführt, diese Rubidiummikrokline durchaus nicht selten, und spielt das Rb eine nicht unbedeutende Rolle am Aufbau der Erdkruste. (Bull. Soc. franç. Minéral. **36**. 258—65. Dez. 1913.) ETZOLD.

L. Duparc, Vera Schumow-Deleano u. R. Sabot, *Über das Schmelzprodukt von Dunit und die Dunitsynthese auf heißem Wege.* Arch. Sc. phys. et nat. Genève **31**. 211; C. **1911**. II. 983 hat DUPARC das Pt der Dunite als Differentiationsprod. aus Fe, Mg-Magmen hingestellt. Um diese Theorie zu prüfen, wurden Experimente zur Ermittlung der Schmelztemp. der Dunitkomponenten angestellt, die Schmelzkugeln untersucht und Verss. zur Dunitsynthese gemacht. Bei einem Dunitdünnschliff zeigte sich nach $3^1/_2$stündiger Erhitzung auf 1330°, daß der Olivin zu schmelzen begonnen hatte, Chromit aus Kleinasien war erst nach 30 Minuten langer Erhitzung auf 1655° geschmolzen, dabei hatte sich ein neues Chromeisen, sowie ein brauner Spinell gebildet. Dunit von Taguil lieferte gepulvert zwischen 1800 und 2000° ein vollkommen krystallines Prod., das sich vom Dunit durch blasige Struktur, die Olivine erfüllende Einschlüsse, Fehlen der Chromitoktaeder und gestreckte Form der Krystalle unterschied. Ein der Zus. des Dunits entsprechendes Gemisch von SiO_2, $FeCO_3$, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, Al_2O_3 u. Cr_2O_3 lieferte nach erfolgtem Schmelzen, Abkühlen und erneutem, längerem Erhitzen auf 1560° eine vollkommen krystallisierte M. aus hyalinem, idiomorphem Peridot u. Körnern, sowie Oktaedern eines opaken Eisenminerals. Diese M. ist dem natürlichen Dunit so ähnlich, daß auf dem eingeschlagenen Wege die Dunitsynthese zweifellos vollständig gelingen wird. (Bull. Soc. franç. Minéral. **36**. 265—72. Dezember. 1913.) ETZOLD.

B. Aarnio, *Zur Kenntnis einiger allophanoidartiger Tone.* Von einem siebenbürgischen *Seifenstein* (*Mathazit*), einem galizischen, Klüfte in Sandstein ausfüllenden Ton und einem weißen bis gelblichen Allophan aus alten Bergbauen von Canezza bei Pergine in Südtirol werden quantitative Analysen und Löslichkeitsverss. mitgeteilt, bez. deren auf das Original verwiesen werden muß. Mit dem 1. u. 2. Ton wurde ein Absorptionsversuch durchgeführt, indem je 5 g mit 250 ccm KNOPscher Lsg. (5 g NH_4Cl in 1 l H_2O] erst 3 Stunden und dann mit frischer Lsg. 24 Stunden geschüttelt wurden. Dabei wurden absorbiert von 1. 0,0441 g Cl und 0,07598 g NH_4, von 2. 0,0481 g Cl und 0,08772 g NH_4. Diese Mengen entsprechen bei 1. 0,18 Mol. Cl und 0,62 Mol. NH_4, bei 2. 0,18 Mol. Cl und 0,64 Mol. NH_4. Da die Basenmenge überwiegt, so kann man nach VAN BEMMELEN annehmen, daß ein Austausch gegen die vorhandenen Basen stattgefunden hat. Außer dem Austausch ist aber noch eine beträchtliche Absorption vermutlich von unzersetztem NH_4Cl erfolgt. Als Überschuß über die Salzabsorption ergibt sich 0,44 bez. 0,46 Mol. NH_4 oder 0,34 bez. 0,36 Mol. N oder 0,64 bez, 0,67 Mol. $(NH_4)O$. Es dürften also

$^2/_3$ der Gesamtmenge der Basen gegen Ammonium ausgetauscht worden sein. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1914**. 69—75. 1/2. Helsingfors.) ETZOLD.

H. Stremme, *Über die physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilicate.* Vf. wendet sich gegen GANS (S. 286) und zeigt, daß derselbe keineswegs die Existenz einer Bindung zwischen Tonerde und Kieselsäure weder in den „Aluminatsilicaten" noch in den von Vf. erhaltenen Fällungen der gemengten Gele erwiesen hat. Auch sei die von GANS gewählte Bezeichnung „zeolithische Silicate" für die „Aluminatsilikate" zu verwerfen. Wenn Vf. die Bezeichnung „*Allophantone*" für „Tone aus den Gruppen des Allophan, Halloysit u. Montmorillonit" gebraucht habe, so habe er damit einen eigentlichen Namen nicht schaffen wollen. Jetzt dürfe ein solcher angebracht sein, denn wenn bis jetzt die Existenz von Allophantonen im Boden nicht sicher erwiesen gewesen sei, so dürfte die Kette der Beweisstücke dadurch geschlossen sein, daß AARNIO (vgl. vorstehendes Referat) für zwei Allophantone die Absorption von unzersetztem Salz außer der Base gezeigt habe. Gleiches habe VAN BEMMELEN für den entsprechenden Teil der Ackererde nachgewiesen und für diesen habe WÜLFING (Jahresh. Ver. vaterl. Naturk. Württ. **58**. 35; C. **1901**. I. 418), sofern man nicht von der Existenz darin vorkommender Verbb. überzeugt sei, den Ausdruck „*Geolyte*" vorgeschlagen, welche Sammelbezeichnung nunmehr für die Allophantone anzuwenden sein dürfte. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1914**. 80—85. 1/2. Berlin.) ETZOLD.

F. Nikolajewski, *Ferriallophan aus der Umgegend von Moskau.* Vf. beschreibt den Ferriallophan aus der Umgegend von Moskau. (Vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg **1912**. 292; C. **1912**. II. 630) u. gibt die Resultate der ausgeführten Analysen an: SiO_2 18,15%; Al_2O_3 21,11%; Fe_2O_3 22,21%; MnO Spur; CaO 5,95%; MgO Spur; H_2O 27,68%; CO_2 4,67%. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1914**. 147—50. 1/2. [8/1.] Moskau.) FISCHER.

K. Jegorow, *Über die Auffindung radioaktiver Mineralien am Baikalsee.* Vf. berichtet über die Fundstätten uranenthaltender Minerale am Südufer des Baikalsees unweit der Station Sludianka. Entgegen den in Irkutsk verbreiteten Gerüchten von der Auffindung mächtiger *Uranpecherzlagerstätten* in jener Gegend konnte der Vf. zeigen, daß man es hier mit einem im Feldspat eingelagerten Mineral zu tun hat, welches beträchtliche Mengen Uran enthält, die Härte 6,5 aufweist, D. 4,5; Strich braun. Von diesem Mineral sind mehrere Pfund gefunden worden. In fünf anderen Mineralen, die jedoch nur in sehr geringer Menge vorkommen, ist der Urangehalt sehr klein. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1914**. 57—65. 15/1. 1914. [13/11. 1913.] St. Petersburg.) FISCHER.

Gerhard Nicolai, *Die norwegischen Eisenerze.* Unter Beifügung von Analysen der Nachbargesteine und der Erze, weiter von genetischen Betrachtungen u. Bauwürdigkeitsbeurteilungen werden die Lagerstätten nach folgender Einteilung beschrieben: 1. Sedimente in regionalmetamorphen Schiefern, a) Marmorglimmerschiefergruppe (Dunderlandsdalen, Bogen, Salangen, Sörreisa, Tromsösundet), b) Trondhjem-(Amphibolit-)schiefergruppe. — 2. Kontaktlagerstätten (Arendal). — 3. Magmatische Ausscheidungen (Arendal, Ekersund-Soggendal, Storgangen). — 4. Unbestimmter Entstehung (Sydvaranger). (Ztschr. f. prakt. Geologie **22**. 49—83. Februar.) ETZOLD.

Horace H. Poole, *Über die thermische Leitfähigkeit und die spezifische Wärme von Granit und Basalt bei hohen Temperaturen.* Die früher beschriebenen Verss.

(Philos. Magazine [6] **24**. 45—62; C. **12**. II. 1148.) über die *Wärmeleitf. von Gesteinen* bei hoher Temp. werden in verbesserter Form fortgesetzt, indem das Verhältnis von Länge zum Durchmesser bei den verwendeten Gesteinszylindern vergrößert wurde, um die möglichen Endenfehler auszuschalten. Die hierzu notwendige Apparatur wird eingehend beschrieben und benutzt wiederum elektrische Heizung. Für eine *Granitprobe*, die vorher auf 500° erhitzt worden war, ergab sich die thermische Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temp. zu $K = (4{,}68 - 0{,}001\,95 \cdot t) \cdot 10^{-3}$, während für die spezifische Wärme der Wert $S = 0{,}158 + 0{,}37 \cdot 10^{-3} \cdot t - 0{,}35 \cdot 10^{-6} \cdot t^2$ gefunden wurde. Die thermische Wärmeleitfähigkeit des *Basalts* hängt nur wenig von der Temp. ab. Zwischen 270° und 600° beträgt sie $4 \cdot 10^{-3}$. Die spezifische Wärme ist $S = 0{,}188 + 0{,}265 \cdot 10^{-3} \cdot t - 0{,}25 \cdot 10^{-6} \cdot t^2$. (Philos. Magazine [6] **27**. 58—83. Januar 1914. [6/10. 1913.] Phys. Lab. des Trinity College, Dublin.) MEYER.

Charles F. Mabery, *Mahonepetroleum. Seine Entstehung und die Entstehung von Petroleum im allgemeinen.* Nach einer geologischen Beschreibung der als Fundstätten in Betracht kommenden Plätze des Flußtales des Mahoning gibt Vf. die Resultate der Unters. des Rohpetroleums. Es ist fast schwarz gefärbt u. beinahe geruchlos, sehr dickflüssig und viscos, $D.^{20}$ 0,9036—0,9057, $n_D = 1{,}4878$. Der Schwefelgehalt ist sehr gering, unter 0,01%. N fehlt ganz. Die chemische Zus. ist sehr einheitlich, KW-stoffe der Reihen C_nH_{2n+2} u. C_nH_{2n} fehlen vollkommen, statt dessen findet man solche der Reihen C_nH_{2n-2} und C_nH_{2n-4}. Das Rohöl beginnt bei 230° zu destillieren, bei 250° sich zu zers. Durch fraktionierte Dest. ließen sich folgende KW-stoffe isolieren: $C_{10}H_{20}$, $C_{12}H_{22}$, $C_{13}H_{24}$, $C_{14}H_{26}$, $C_{15}H_{28}$, $C_{16}H_{28}$, $C_{17}H_{30}$ u. $C_{19}H_{34}$. Die höher sd. Fraktionen (über 214°) wurden noch nicht untersucht. In einem zweiten Teil seiner Arbeit verbreitet sich Vf. über die Theorien der Entstehung des Petroleums. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 101—7. Febr. 1914. [22/12. 1913.] Cleveland, Ohio. Case School f. angew. Wissenschaften.) GRIMME.

A. Heiduschka, *Wasser aus dem Toten Meere.* Eine kleine Probe W. aus dem Toten Meer zeigte $D.^{15}$ 1,159; die qualitative Unters. ergab im wesentlichen: Kation: Mg, Na, K, Ca und Al; Anion: Cl, SO_4, Br; der Abdampfrückstand betrug 210 g im l; $KMnO_4$ wurden 884 mg auf 1 l verbraucht. (Süddeutsche Apoth.-Ztg. **1914**. Nr. 11. Sep. vom Vf.) BLOCH.

Lukas Waagen, *Die Thermalquellen der Stadt Baden in Niederösterreich.* Nach einem 28 Nummern umfassenden Literaturverzeichnis wird das Auftreten, die geologischen Verhältnisse, die Geschichte, die Fassungsarbeiten und die chemische Zus. (12 Analysen) der ganzen Quellengruppe geschildert. (Ztschr. f. prakt. Geologie **22**. 84—97. Februar.) ETZOLD.

Shinzô Satô, *Über den Betrag der radioaktiven Produkte in der Atmosphäre.* Vf. bestimmte in üblicher Weise die *Aktivität*, die ein negativ geladener Cu-Draht nach 3-stdg. Exponierung in *Luft* (Tôhoku-Univ., Japan) annimmt. Ergebnis im Mittel (E.S.E.): *Radium C* $18{,}32 \times 10^{-4}$, Thorium B und C $1{,}90 \times 10^{-4}$. Für die Zahl der Atome von *Radium-* und *Thoriumemanation* pro ccm Luft wurden hieraus die Werte 1,5, bezw. 1×10^{-4} ($N/N' = 15000$) berechnet. (The Science Reports of the Tôhoku Imperial University. Sendai, Japan **2**. 171—74.) BUGGE.

Analytische Chemie.

Kerbosch, *Die Zerstörung der organischen Substanz durch Schwefelsäure und Salpetersäure.* Unter Bezugnahme auf die Publikation von G. MEILLÈRE (Journ. Pharm. et Chim. [7] **7**. 425; C. **1913**. II. 83) teilt Vf. mit, daß er bereits 1908 (Pharmaceutisch Weekblad **45**. 1210; C. **1908**. II. 1469) ein Verf. zur Zerstörung der organischen Substanz mittels H_2SO_4 u. HNO_3 im geschlossenen Gefäß (Retorte) beschrieben habe. Dieses Verf. wird vom Vf. nochmals bekannt gegeben. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 158—61. 16/2. Buitenzorg.) DÜSTERBEHN.

G. Meillère, *Bemerkung zur vorstehenden Mitteilung.* Vf. erklärt, daß die kürzlich von ihm wieder beschriebene Methode bereits 1903 in seiner Dissertation veröffentlicht worden ist. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 162. 16/2.) DÜSTERBEHN.

E. Czakó, *Bemerkungen über die Leuchtgasanalyse mit der Buntebürette, besonders über die Bestimmung der Kohlenoxyde.* Gegenüber Bedenken, welche CH. AB-DER-HALDEN (Journal des Usines à Gaz **1913**. 296) über die Richtigkeit von CO-Beststt. im Leuchtgas mittels der Buntebürette geäußert hat, stellt Vf. fest, daß die Genauigkeit dieser Beststt. den praktischen Anforderungen vollkommen genügt, sobald man sie richtig ausführt. Die nach der WINKLERschen Originalvorschrift hergestellte Cu_2Cl_2-Lsg. muß farblos sein, es müssen dreimal nacheinander nur je 5 ccm Lsg. in die Bürette eingeführt und 2 Min. mit dem Gas in Berührung gehalten werden, aber ohne sie mit dem Gas heftig durcheinander zu schütteln. Nach dem Ausspülen der Bürette mit verd. HCl und W. wird von unten etwas KOH eingeführt und von unten her auch der Druck ausgeglichen. Kommt es allerdings darauf an, neben CO auch H_2, CH_4 und N_2 detailliert zu bestimmen, so kann man eine Best. mittels langsamer Verbrennung der absorptiometrischen CO-Best. vorziehen. (Journ. f. Gasbeleuchtung **57**. 169—72. 21/2. Karlsruhe. Lehr- u. Versuchsgasanstalt an d. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

Unterscheidung *des natürlichen Kryoliths vom künstlichen und vom Kryolithersatz.* Mit k. destilliertem W. aufgeschlämmt, setzt sich *natürlicher Kryolith* klar ab, *Kryolithersatz* bleibt im W. suspendiert und bildet eine trübe Emulsion. Beim Kochen erleidet der künstliche Kryolith eine weitgehende Aufschließung, während dies beim natürlichen nicht der Fall ist. Die Lsg. des natürlichen Kryoliths bleibt, mit Phenolphthalein versetzt, farblos, die des künstlichen gibt intensive violettrote Färbung. Beim Abdampfen zur Trockne hinterläßt die Lsg. des Naturprod. keinen, die des Kunstprod. einen weißen Rückstand. Barytwasser gibt im Kryolithabguß keinen Nd., im Filtrat des Ersatzmittels einen weißen Nd. Ebenso reagiert $AgNO_3$. Essigsaures Blei gibt in beiden Lsgg. Ndd., der Nd. löst sich aber im Überschuß des Reagenses in der Lsg. des natürlichen Kryoliths wieder auf, in der anderen Lsg. aber nicht. Mit k. verd. HCl geschüttelt, verhalten sich die Substanzen wie gegen W. Die Filtrate geben mit Ammoniak beide Tonerdefällungen, indessen ist der Nd. im HCl-Auszug des natürlichen Kryoliths ganz gering gegenüber dem Nd. in dem HCl-Auszug des künstlichen. Die von COEN und BIAZZO (Berichte der Società chim. italiana, Februar 1911) angegebenen Unterschiede beim Erkalten im Probierröhrchen erwiesen sich als unsicher, dagegen wurden die Angaben über die mkr. Prüfung bestätigt. (Sprechsaal **47**. 133. 19/2.) JUNG.

Konrad Schenk, *Über die Bestimmung des Gesamtschwefels im Handelsbenzol.* Von den Verff. zur Best. des Gesamtschwefels im Benzol ist das von IRWIN (Journ.

Soc. Chem. Ind. **20**. 440; C. **1901**. II. 233) das beste und gebräuchlichste, bei welchem das Benzol, mit A. gemischt, in kleinen Lämpchen am Docht verbrannt wird; die Verbrennungsprodd. werden in Ammoniumcarbonatlsg. aufgefangen und der Schwefel nach Oxydation mit Brom als $BaSO_4$ gefällt. Da der A. aus dem Verbrennungsgemisch schneller herausbrennt u. da infolgedessen nach einiger Zeit stets Rußabscheidung eintritt, ist dieses Verf. mit einer prinzipiellen Fehlerquelle behaftet. — Das im Folgenden beschriebene Verf. gestattet, größere Benzolmengen innerhalb kurzer Zeit zu verbrennen, ohne daß Rußbildung eintritt. Es eignet sich daher vorzugsweise für raffinierte Handelsbenzole mit geringem Schwefelgehalt (für Explosionsmotore u. dgl.). — Der dazu benutzte App. (vgl. Fig. 23) wird lose mit Watte beschickt und genau tariert; nachdem sodann etwa 10 ccm des zu prüfenden Benzols hineingegeben sind, wird bei geschlossenen Hähnen die genaue Größe der Einwage festgestellt. Dann wird der Apparat in ein Wasserbad geklammert, dessen Temp. anfangs bei 30—35° liegt und das Benzol nun durch einen langsamen, gleichmäßigen Luftstrom, welcher durch konz. H_2SO_4 getrocknet ist, vergast und das Benzoldampf-Luftgemisch an dem zur Capillare ausgezogenen Schenkel mit durch die Luftzufuhr reguliertem kleinen Flämmchen (0,5—0,7 cm hoch) verbrannt. Die Temp. wird während der Analyse langsam bis auf etwa 75° gesteigert. Die Verbrennungsgase werden durch einen weiten Zylinder abgesaugt, die Schwefeloxyde durch geeignete Waschfll. aufgefangen, z. B. in Wasserstoffsuperoxyd, und die gebildete Schwefelsäure maßanalytisch oder gravimetrisch bestimmt. — Der App. ist von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N. 39, Scharnhorststr. 22, zu beziehen. (Chem.-Ztg. **38**. 83—84. 17/1.; Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 152. 10/3. [23/1.] Lab. von Dr. Asbrand u. Dr. Schenk, Hannover-Linden.) Bloch.

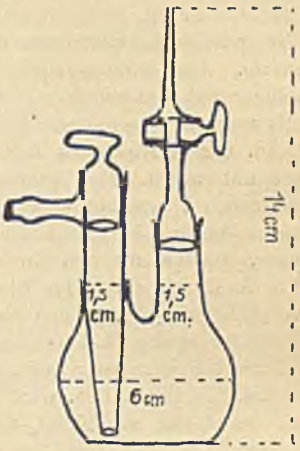


Fig. 23.

John R. Blockey und **P. V. Mehd**, *Die Bestimmung von Sulfiden in Äscherbrühen.* Mc Candlish u. Wilson (Journ. Amer. Leathers Chemists Assoc. **1913**; Collegium **1912**. 80; C. **1913**. I. 1892) schreiben den Vff. eine andere als die angegebene Lsg. (Journ. Soc. Chem. Ind. **31**. 369; Collegium **1912**. 300; C. **1912**. II. 454) mit Unrecht zu, wohl infolge einer Unklarheit in der Vorschrift der Vff. Die Verss. wurden mit $^1/_{10}$-n. Zinksulfatlsg. ausgeführt, welcher so viel Ammoniak zugesetzt worden war, daß sich der Nd. wieder gel. hatte, und dann noch 50 g NH_4Cl pro l. Einige der Resultate von Mc Candlish und Wilson wurden mit außerordentlich verd. Lsgg. erhalten. — Es werden dann die Rkk. besprochen, welche vom Standpunkt der Ionentheorie aus eintreten können, wenn man eine solche Lsg., wie die oben angegebene, zu sulfidhaltigen Äscherbrühen zusetzt, und es wird daraus abgeleitet, daß diese Lsg. tatsächlich zur Best. von Sulfiden in Äscherbrühen benutzt werden kann. (Collegium **1914**. 73—75. 7/2. [28/1.] Leathersellers Coll. London.) Bloch.

André Kling und **A. Lassieur**, *Physikalisch-chemische Bestimmung der Sulfate.* Die von Dutoit vorgeschlagene Best. der Alkalisulfate durch Messung der Leitfähigkeit vor und nach Barytzugabe wird, in Bestätigung der Angabe von Bruno

und TURQUAND D'AUZAY (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **13**. 24; C. **1913**. I. 660) durch die Ggw. organ. SS. beeinträchtigt; die Fehler können bis zu 10% betragen. Wurde auf Kaliumsulfat Bariumacetat einwirken gelassen in Konzentrationen, wie sie im allgemeinen im Wein vorhanden sind, so zeigt die physikalisch-chemische Best. immer Fehler, deren Größe mit der Konzentration des Sulfats, noch mehr mit der Konzentration des Reagenses steigt, mit der Erhöhung der Temp. sich vermindert. Der von DUTOIT bei Konzentrationen $< {}^1/_{100}$-n. empfohlene Zusatz von A. hat nur einen weiteren, mit der Menge des A. sich vermehrenden Fehler zur Folge. — Ist das Bariumreagens das Acetat, so beeinflußt die Ggw. fixer organ. SS. die Best. durchaus nicht; dagegen ruft die Ggw. von Mineralsäuren, selbst in geringen Quantitäten, bedeutende Änderungen hervor. — Mit anderen Alkalisulfaten erhält man analoge, aber in der Größe variierende Resultate. Am größten sind die Abweichungen bei Kalium- und Rubidium-, schwächer bei Ammonium-, verschwindend bei Lithium- u. Caesiumsulfat.

Es wurden verschiedene Alkalisulfate mit Bariumsalzen fraktioniert gefällt und die Ndd. des *ausfallenden Bariumsulfats* sowohl, als auch die Mutterlaugen genauest untersucht. Die Resultate sind die folgenden: Wenn eine Bariumlsg. in einen großen Überschuß einer Alkalisulfatlsg. gegossen wird, so werden Teile der letzteren durch die unvollständige Fällung des $BaSO_4$ mitgerissen, und zwar in Mengen, welche mit den Konzentrationen der Reagenzien, mit der Menge zugesetzten A. u. mit sinkender Temp. ansteigen. Die Größe der mitgerissenen Menge ist verschieden, je nachdem ob das Alkali des Sulfats zur Gruppe derjenigen gehört, welche wenig lösliche Alaune u. Chloroplatinate bilden oder nicht (K u. Rb). Das Mitreißen wird nur bei nascierendem $BaSO_4$ beobachtet, nicht bei bereits gefälltem. In alkal. Lsg. wird nicht K_2SO_4, sondern Alkali mitgerissen; bei der Einw. von Alkali auf K_2SO_4-haltiges $BaSO_4$ wird K_2SO_4 zum Teil durch Alkali verdrängt. Das Mitreißen ist eine Funktion der Geschwindigkeit der Zufügung des Reagenses.

Diese Befunde dürften (nach der Steigerung des mitgerissenen Alkalisulfats mit der Konzentration, mit dem Zusatz von A. etc.) nicht auf Adsorptionserscheinungen zurückzuführen sein, sondern eher auf B. einer Komplexverb. zwischen mehr oder weniger polymerisiertem $BaSO_4$ und dem Alkalisulfat, in welche das Alkalisulfat je nach dem Polymerisationsgrade des $BaSO_4$ in wechselnden Anteilen eintreten kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 487—89. [16/2.*].) BLOCH.

Julius Meyer, *Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Selens* (vgl. S. 185). Bei den bisher angegebenen gravimetrischen Methoden zur Bestimmung des Selens wird die selenhaltige Substanz in Salpetersäure aufgelöst und dann eingedampft, wodurch das Selen in selenige Säure übergeführt wird. Nach dem Verjagen der Salpetersäure durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure in Gegenwart von Kalium- oder Natriumchlorid wird die selenige Säure dann in der Siedehitze zu elementarem Selen reduziert und als solches gewogen.

Diese Methode ist aber fehlerhaft, da beim Eindampfen der selenigen Säure recht erhebliche Mengen SeO_2 verloren gehen, wie auch die Tensionsmessungen von JUL. MEYER und J. JANNEK (Ztschr. f. anorg. Ch. **83**. 51; C. **1913**. II. 1022.) an der selenigen Säure und am Selendioxyd beweisen. Eine Reihe von Versuchen zeigte, daß diese Selenverluste auch durch Zusatz von Salzsäure recht groß werden und auch durch den häufig empfohlenen Zusatz von Alkalichlorid nicht verhindert werden können. Die Anwesenheit freier Salpetersäure bei der Reduktion der selenigen Säure ist nur insofern schädlich, als sie einen Teil des Reduktionsmittels unbrauchbar macht, während eine auflösende Wrkg. auf das ausgeschiedene Selen bei genügender Verdünnung nicht zu befürchten ist. Die störende Anwesen-

heit der Salpetersäure läßt sich aber durch Zusatz einer genügenden Menge Ammoniak unschädlich machen. Die Gegenwart von Salzsäure und von Chloriden beschleunigt die Umwandlung des zuerst in der roten amorphen Modifikation ausgeschiedenen Selens in die gut filtrierbare schwarzgraue Form.

Zur Reduktion der selenigen Säure eignet sich am besten Hydrazinhydrat in 10%iger Lsg., die aber in einem besonderen Apparate zu der selenigen S. gegeben werden muß, um ein Verstäuben zu vermeiden. (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 145—54. 16/1. Breslau. Chem. Inst. der Univ.) MEYER.

H. Rogée, *Die Methoden der Chlorbestimmung im Harn.* Eine Nachprüfung der bekannten Methoden zur Best. des Chlors im Harn ergab, daß die Methode von VOLHARD die besten und zuverlässigsten Werte gibt, während die Methode MOHR nur bei eiweißfreien, neutralen Harnen anwendbar ist. Das Verf. von IVAR BANG, beruhend auf der Entfernung störender Purinkörper durch Behandeln mit Blutkohle und nachfolgende Best. des Cl nach MOHR lieferte einwandsfreie Werte. Dagegen ergab die Methode von WEISZ (Münch. med. Wchschr. **1913**. Nr. 51) mit dem Chlorometer genannten App. Fehler von 1,01—3,4% gegenüber VOLHARD, und zwar, wie Vf. annimmt, wegen der erforderlichen Titration auf Entfärbung. (Apoth.-Ztg. **29**. 150—51. 18/2. Mannheim. Städt. Krankenanstalten.) GRIMME.

Erdmann, *Zum Nachweis von Jod im Harn.* Der Vf. berichtet über seine Erfahrungen mit der Methode LOSSERS (Berl. klin. Wchschr. **1913**. Nr. 44), die wie folgt ausgeführt wird: Auf einem auf schwarzer Unterlage befindlichen Objektträger verreibt man einige Tropfen Harn mit etwas Hg_2Cl_2. Je nach der Menge des vorhandenen Jods tritt sofort oder später eine intensive Gelbfärbung infolge B. von Hg_2J_2 ein. Ammoniakal. Harn ist vorher mit Essigsäure anzusäuern. Bei einem Gehalt von 0,1% Jod tritt die Rk. sofort und sehr deutlich ein, bei 0,01% innerhalb ½ Min., bei 0,005% überhaupt nicht mehr, während der Nachweis mit Cl-Wasser und Chlf. noch gut gelingt. Bei der Eiweißprobe der Ph. H. IV. nach SPIEGER-JOLLES gibt ein Jodgehalt im Harn infolge B. von HgJ_2 leicht Veranlassung zu Trugschlüssen, jedoch löst sich der Nd. im Überschuß des Fällungsmittels wieder auf. — *Der Nachweis von Nitraten in Milch* nach BARTH mit Formalinschwefelsäure (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **26**. 339; C. **1913**. II. 1777) versagt bei Milch, die längere Zeit auf 60° oder darüber erwärmt war. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **52**. 93—94. 12/2. Basel. Physiolog.-chem. u. techn. Lab. von H. PFAU.) GRIMME.

Ugo Molinari, *Reaktion der Nitrate mit Ameisensäure und ihre Bestimmungsmethode.* Vf. hat die Methode QUARTAROLIS (Staz. sperim. agrar. ital. **44**. 157; C. **1911**. II. 49) einer exakten Nachprüfung unterzogen. Als Nitrate wurden benutzt KNO_3 und $Ba(NO_3)_2$, zur Zers. diente Ameisensäure verschiedener Konzentration. 100%ige S. reagiert mit KNO_3 sofort in der Kälte, bei $Ba(NO_3)_2$ ist die Einw. langsamer, bei Erwärmen auf 40° verläuft sie sehr stürmisch unter Entw. roter Dämpfe, so daß auch noch andere N-Verbb. entstehen müssen als nur N_2O. 80%ige S. reagiert sofort bei 46°, 66%ige etwas schwächer, 62%ige erst bei stärkerem Erhitzen. Am geeignetsten scheint 95%ige Ameisensäure zu sein. Es erwies sich als praktisch, die Zers. nicht unter Hg vorzunehmen, sondern die Rk. im SCHIFFschen Azotometer auszuführen. Es gelang in keinem Falle, den nach anderen Methoden gefundenen theoretischen Wert zu bekommen, die Resultate schwankten bei KNO_3 zwischen 91,33 und 94,55%, bei $Ba(NO_3)_2$ zwischen 89,97 und 92,72%. Zur Aufklärung dieser Unstimmigkeiten wurden genaue Analysen des bei der Zers.

gebildeten Gases ausgeführt. Es ergab sich, daß die Rk. keineswegs in der von QUARTAROLI angegebenen Richtung gemäß der Gleichung:

$$2KNO_3 + 6HCOOH = N_2O + 4CO_2 + 5H_2O + 2HCOOK$$

verläuft, sondern daß stets auch NO gebildet wird. Außerdem ergab sich, daß weder die Ausbeute an CO_2, noch an N_2O und an NO konstant ist, sondern bei ganz gleichen Versuchsbedingungen erheblichen Schwankungen unterworfen ist. Vf. zieht den Schluß, daß die Methode QUARTAROLIs nicht nur keine quantitativen Werte gibt, sondern direkt als unsicher anzusprechen ist. (Staz. sperim. agrar. ital. **47**. 24—32. [November 1913.] Parma. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) GRIMME.

S. B. Kuzirian, *Neue Form des gebräuchlichen Verfahrens zur Korrektion der Kieselsäure wegen eingeschlossener Salze.* Die Verunreinigungen einer chloridhaltigen *Kieselsäure* nach dem Glühen bestehen ausschließlich aus Oxyden; nach dem Abrauchen mit HF u. H_2SO_4 geben die Sulfate keine bestimmten Oxyde; die Alkalisulfate, sowie die Sulfate von Mg, Ca und Ba bleiben in weitem Umfang unverändert, die Alkalisulfate verflüchtigen sich merklich. Um diese Fehlerquelle bei der Best. der Kieselsäure aus der Differenz zu vermeiden, setzt man zu der geglühten, unreinen Kieselsäure einige Tropfen verd. H_2SO_4 zu, verdampft die S. u. glüht vor der Wägung auf einem Bunsenbrenner. Nach der üblichen Entfernung der Kieselsäure glüht man den Sulfatrückstand bei derselben Temp. und ebenso lange wie die Kieselsäure. Die Ergebnisse zahlreicher Verss. sind in Tabellen angeführt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **37**. 61—64. Jan. 1914 und Ztschr. f. anorg. Ch. **85**. 430—34. 17/2. 1914. [13/10. 1913.] The Kent Chem. Lab. of YALE Univ. New Haven. U. S. A.) JUNG.

O. Kallauner, *Zur Trennung von Calcium und Magnesium.* Im Vergleich mit anderen *Oxalatmethoden* kommt die von HALLA (S. 917) beschriebene Methode hinsichtlich der Genauigkeit u. Schnelligkeit dem neueren Verf. nicht gleich. (Chem.-Ztg. **38**. 249. 19/2. [28/1.] Brünn.) JUNG.

F. Halla, *Zur Trennung von Calcium und Magnesium.* Erwiderung auf die Bemerkungen von KALLAUNER (vgl. vorstehendes Ref.). (Chem.-Ztg. **38**. 249. 19/2. [11/2.] Wien.) JUNG.

V. Lindt, *Ein schnelles Verfahren zur quantitativen Nickelbestimmung auf colorimetrischem Wege. Nickel* ist auf colorimetrischem Wege mittels einer *Kaliumsulfocarbonatlsg.* quantitativ sicher bestimmbar. Versuchs- u. Vergleichslsgg. müssen das gleiche Volumen (20 ccm) haben und in gleichartigen Gefäßen miteinander verglichen werden. Die Konzentration des Nickels in 1 ccm hat sich am vorteilhaftesten in den Grenzen von 0,1020—0,0170 mg zu bewegen. Verschieden alte Lsgg. dürfen nicht miteinander verglichen werden. Kaliumsulfocarbonatlsgg. müssen alle Wochen frisch bereitet werden. Als Verdünnungsmittel ist schwach ammoniakalisches W. zu verwenden. Die Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe, ferner Mn, Co als Kobaltoverb. und tunlichst auch Zn dürfen nicht in der Ni-Lsg. vorhanden sein. (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 165—75. 16/1.) JUNG.

Edmund Knecht, *Titanbestimmung durch Titration.* (Das folgende Referat tritt an die Stelle des auf S. 188 gebrachten, infolge Unklarheiten im Original unrichtigen Referats. D. Red.) Die *Titanbest.* durch Titration mit *Methylenblau* (vgl. NEUMANN und MURPHY, Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 615; C. **1913**. II. 1941) ist bereits früher von HIBBERT (Journ. Chem. Soc. London **28**. 189; C. **1909**. I.

2018) beschrieben worden. Die Methylenblaumethode gibt sehr befriedigende Resultate. Der Vf. ist jedoch mit der Behauptung von NEUMANN u. MURPHY nicht einverstanden, wonach die Genauigkeit der Methode größer als die irgend einer anderen Titanbestimmungsmethode sein soll und die Methylenblaumethode die einzige Methode sein soll, welche gestattet, Titan direkt in Ggw. von Eisen, Kieselsäure, Tonerde usw. zu bestimmen. KNECHT und HIBBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1550; C. **1903**. II. 145) haben nachgewiesen, daß Ferrisalze durch Titanchlorür reduziert werden und haben darauf eine bekannte genaue Methode zur Best. von Ferrieisen gegründet, und schon damals darauf hingewiesen, daß die Rk. auch zur quantitativen Titanbest. verwendbar sei. Zur Titanbest. wird eine eingestellte Eisenoxydsalzlsg. (zweckmäßig Eisenalaunlsg.) verwendet. Anstatt mit Eisenalaunlsg. unter Zusatz von Rhodankalium kalt zu titrieren, kann auch die noch h. titanchlorürhaltige Lsg. unter Einleiten von CO_2 mit eingestellter Methylenblaulsg. titriert werden. Beide Methoden geben gleich genaue Resultate. Wolfram, Molybdän, Vanadin, Zinn und Chrom dürfen nicht zugegen sein. An Stelle von Rhodankalium kann bei der Eisenalauntitration auch ein Tropfen verd. Methylenblaulsg. als Indicator verwendet werden. (Ztschr. f. angew. Ch. **26**. 734—35. 5/12. [3/11.] 1913.) JUNG.

B. Neumann, *Titanbestimmung durch Titration.* Erwiderung auf die von KNECHT (vgl. vorstehendes Ref.) geltend gemachten Prioritätsansprüche. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 56. 27/1. 1914. [18/12. 1913.] Darmstadt.) JUNG.

Heinrich Salvaterra, *Über die maßanalytische Bestimmung von Nitro- und Nitrosokörpern mittels Titantrichlorid.* Um gewisse Schwierigkeiten bei der Titration mit *Titantrichlorid* nach der Methode von KNECHT (Journ. Soc. Dyers Colour. **1903**. 169; **1905**. 111 und 292) zu vermeiden, empfiehlt der Vf. folgendes abgeändertes Verf. Man versetzt die sd. Lsg. des zu untersuchenden Nitro- oder Nitrosokörpers unter CO_2-Atmosphäre mit einem gemessenen Überschuß von Titantrichlorid und läßt kurze Zeit einwirken. Dann läßt man eine gemessene Menge Methylenblaulsg., deren Wirkungswert gegen die Titanlsg. bekannt ist, zufließen und titriert in der Hitze mit Titantrichlorid zu Ende. Der Umschlag ist sehr scharf vom Grün in ein helles Gelbbraun oder Gelb. (Chem.-Ztg. **38**. 90—91. 20/1. Lab. der Lehrkanzel f. chem. Technol. organischer Stoffe K. K. Techn. Hochsch. Wien.) JUNG.

Gaston Du Bois, *Der Chemismus und die Eigenschaften der Glycerophosphate (Glycerinophosphate).* Eine umfassende Literaturzusammenstellung über die Herst. u. die Eigenschaften der beiden isomeren Glycerinphosphorsäuren u. ihrer Salze. Die Handelssalze bilden in der Regel Mischungen der beiden Isomeren. Es werden Angaben zur Best. ihrer Identität und Reinheit gegeben. Bei der Titration mit $^1/_2$-n. HCl entspricht 1 ccm 0,105 g Ca-Glycerophosphat·$1H_2O$, 0,1576 g Mononatriumglycerophosphat·$5^1/_2H_2O$ und 0,124 g K-Glycerophosphat. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 122—28. Februar 1914. [16/10. 1913.] St. Louis, Missouri. Lab. der Chem. Werke Monsanto.) GRIMME.

R. Dons, *Zur Beurteilung der Reduktase-(Gärreduktase)-Probe.* Die Reduktaseprobe ist als Keimzählungsmethode der Milch sehr ungenau u. aus diesem Grunde für die amtliche Milchkontrolle nicht verwendbar. Daher hat Vf. eine Nachprüfung unternommen, die ergab, daß besonders die bei 38° gut wachsenden Bakterien bei der Entfärbung der Milch tätig sind, während diejenigen, die bei 38° nur spärlich oder garnicht wachsen, nur wenn sie in sehr großer Menge gegenwärtig sind, das Methylenblau in der Milch reduzieren können. Das Reduktionsvermögen der bei

38° gut wachsenden Bakterien ist sehr verschieden und wechselt überdies je nachdem die Reduktion in roher oder pasteurisierter (sterilisierter) Milch erfolgt. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind es die Milchsäure bildenden Mikrokokken u. Streptokokken, welche den Verlauf der Reduktaseprobe entscheiden. Die Bakterien der Coli aerogenes-Gruppe reduzieren zwar in roher Milch ebenso schnell wie die echten Milchsäurebakterien, (in pasteurisierter [sterilisierter] Milch reduzieren sie sehr langsam), aus dem Verlauf der Reduktaseprobe läßt sich aber nichts über die Menge der Bakterien dieser Gruppe schließen. Die Unters. von gewöhnlicher, mit Schmutz versetzter Milch ergab, daß eine Zugabe von Menschen- oder Pferdemist, sogar in recht großen Mengen, die Reduktaseprobe nicht beeinflußte, wenn die Milch nach der Schmutzzugabe bei gewöhnlicher Temp. zwei Stunden gestanden hatte.

Milch, die längere Zeit bis auf 100° erwärmt wird oder kürzere Zeit auf 135°, ist imstande, Methylenblau zu reduzieren. Rohe Milch kann 10 Minuten lang bis auf 68—70° erwärmt werden, ohne daß sie in ihrem Verhalten gegenüber der Reduktaseprobe den Charakter der rohen Milch verliert. Daß die Vermehrungsfähigkeit der Bakterien in der Milch durch Zugabe von Methylenblau sogar in sehr schwachen Konzentrationen erheblich gehemmt wird, zeigten ebenfalls einige Verss. Aus der Unters. von gewöhnlicher Milch vor und nach der Vornahme der Reduktaseprobe scheint sich ebenfalls zu ergeben, daß die milchsäurebildenden Mikrokokken und Streptokokken die Bakterien sind, die den Verlauf der Reduktaseprobe entscheiden.

Die Gärprobe, deren Verwendung zugleich mit der Reduktaseprobe (die Gärreduktaseprobe) vorgeschlagen ist, ist nicht geprüft worden, weil es schon aus theoretischen Gründen nicht wahrscheinlich ist, daß die Probe hygienischen Wert hat. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **40.** 132—53. 16/2. 1914. [November 1913.] Kopenhagen. Sundhedskommissiones Lab.) PROSKAUER.

L. Grimbert und **M. Laudat**, *Bestimmung der Lipoide im Blutserum.* (Forts. von S. 1020.) Bei den normalen Individuen macht das freie Cholesterin etwa $^1/_5$—$^1/_4$ des Gesamtcholesterins aus. Bei den an BRIGHTscher Krankheit oder Fettleibigkeit Leidenden ändert sich dieses Verhältnis trotz der Zunahme des Gesamtcholesterins nicht merklich. Bei den an Gelbsucht (durch Verhaltung) Leidenden übersteigt das freie Cholesterin das gebundene unter gleichzeitiger, häufig beträchtlicher Zunahme der Gesamtlipoide. — Wenn es nicht erforderlich ist, das freie u. gebundene Cholesterin getrennt zu bestimmen, so kann man zur Best. des Gesamtcholesterins die Methode von KUMAGAWA (Biochem. Zentralblatt **8.** 212; C. **1908.** I. 1494) benutzen. Für klinische Zwecke eignet sich die colorimetrische Methode von GRIGAUT, welche auf der LIEBERMANNschen Rk. beruht. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **9.** 145—49. 16/2.) DÜSTERBEHN.

A. E. Perkins, *Ein Apparat und eine Methode zur Bestimmung der Härte von Butterfett.* Der App., welcher in der Hauptsache einen mit einem elektrischen Läutewerk in Verbindung stehenden Penetrometer bildet, wird an der Hand von 2 Bildern beschrieben. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. Die Bestimmungstemp. soll zwischen 0 und 15° liegen, doch soll bei vergleichenden Beststt. immer die gleiche Temp. gewählt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6.** 136—41. Februar 1914. [22/9. 1913].) GRIMME.

P. Bohrisch und **F. Kürschner**, *Zur Untersuchung von Kakaobutter.* Aus den umfassenden, durch zahlreiche Tabellen belegten Unterss. der Vff. lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Best. des F. nach dem D. A.-B. V. liefert keine

richtigen Ergebnisse. Es ist erforderlich, das Kakaofett mindestens 3 Tage in den Röhrchen bei niederer Temp. liegen zu lassen. Die Ätherprobe des D. A.-B. gibt keinen scharfen Anhalt bei Verfälschungen mit Talg. Etwas schärfere Werte liefert die Alkohol-Ätherprobe nach FILSINGER. Die eindeutigsten Resultate gibt die Ätherprobe nach BJÖRKLUND, während die HAGERsche Anilinprobe direkt unbrauchbar ist. (Pharm. Zentralhalle **55**. 191—203. 26/2.) GRIMME.

Carleton Ellis, *Die analytischen Konstanten von gehärteten Ölen.* Eine zusammenfassende Übersicht der Literatur über Fetthärtung und den Einfluß der Härtung auf die Konstanten und sonstigen Eigenschaften der betreffenden Öle. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 117—22. Februar [5/1.] Montclair, N. J. 92 Grenwood Ave.) GRIMME.

Vladimir Njegovan, *Neues Verfahren zur Bestimmung des Extraktes im Weine.* Das neue Verf. zur Best. des *Extraktes im Weine* beruht darauf, daß *wasserfreies Natriumsulfat* 10 Mol. W. bindet, u. das entstandene Glaubersalz im Vakuum über H_2SO_4 in verhältnismäßig kurzer Zeit verwittert. In ein Wägegläschen werden rund 5 g wasserfreies Natriumsulfat gebracht u. genau gewogen. Dann pipettiert man sorgfältig 5 ccm Wein von 15° in das Wägegläschen u. stellt dieses offen in einen Vakuumexsiccator, in welchem sich für je 5 ccm Wein 15 ccm konz. technische H_2SO_4 (66° Bé.) befinden. Nach 1—2 Stdn. erstarrt die M. vollständig, man evakuiert auf 10—15 mm, läßt 12—14 Stdn. stehen u. lüftet dann vorsichtig, indem man trockene Luft einströmen läßt. Das Gläschen wird hierauf verschlossen und gewogen. Die Gewichtszunahme, mit 20 multipliziert, gibt den Extraktgehalt des Weines an. Da wasserfreies Natriumsulfat hartnäckig kleine Wassermengen zurückhält, muß man an der erhaltenen Zahl eine kleine Korrektur anbringen, die durch einen blinden Vers. mit W. ermittelt werden muß. In einer Tabelle sind Ergebnisse von vergleichenden Verss. mit verschiedenen Methoden, sowie über das Verhalten verschiedener Weinbestandteile im Vakuum zusammengestellt. Bei süßen Weinen, Bier, Milch etc. gibt die neue Methode nicht so präzise Werte. (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 160—65. 16/1. Kgl. kroat.-slav. Landes-Agrikulturchem. Inst. in Križevci, Kroatien.) JUNG.

Eug. Grandmougin, *Bemerkungen zur physikalischen Farbensynthese und Farbenanalyse.* Besprechung verschiedener Farbenskalen, -kreisel u. -analysatoren zur zahlenmäßigen Best. von Farbtönen und ihre Verwendbarkeit in Wissenschaft und Technik. (Chem.-Ztg. **38**. 41—42. 8/1. Mülhausen i. E.) HÖHN.

Paul Krais, *Über die industrielle Verwertbarkeit der bis heute vorhandenen Verfahren und Systeme der Messung und Benennung von Farbtönen.* Nach ausführlicher, kritischer Besprechung der zugänglichen Anschauungen, Theorien, Verff. und Apparate über Farbentonbenennung und -messung beschreibt Vf. eigene Versuche mit verschiedenen Lichtquellen, sowie Beobachtungen über spektraleinheitliche Farben und mit Farbenskalen und -kreisen etc. und schlägt schließlich vor, für die Praxis die BAUMANNsche Farbentonkarte und damit auch das BAUMANNsche Nomenklatursystem als Grundlage anzunehmen. Absolut matte Vorlagen (Pigmentaufstriche) gewähren die größte Sicherheit zum Treffen eines Farbtons mit verschiedenen Materialien. — Der Hauptgrund dafür, daß es bis jetzt keine allseitig befriedigende Farbentheorie gibt, liegt in einer ausgesprochenen Sonderstellung des Gelb und der ihm nach Rot und Grün hin benachbarten Farben. Die Erzielung eines befriedigenden Gelbfilters erwies sich als unmöglich, so daß mit den heutigen Mitteln kein System der Lichtfiltration genau arbeiten

kann, das die Komponente Gelb enthält. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 25—37. 20/1. 1914. [1/12. 1913.] Tübingen.) HÖHN.

John J. Bryant und **Percy E. Bond**, *Analytische Werte und Konstanten von synthetischen, in der Parfümerie verwandten Produkten.* Nach einer Besprechung der technischen Prüfungsmethoden, Prüfung der Gewichtsstärke etc., besprechen die Vff. die chemischen Untersuchungsmethoden. Für die fl. Verbb. kommen vor allem die Best. des Kp. bei normalen und veränderten (10 mm) Druck, der D_{15} u. der Löslichkeit in verd. A. sowohl der ursprünglichen Fl. wie der ersten 10% des fraktionierten Destillates, wie auch des Rückstands. Die Löslichkeit in verd. A. wird wie folgt bestimmt: 5 ccm werden in 10 ccm A. (D 0.799) gel. und mit W. bis zur beginnenden Trübung versetzt. Verbrauchte ccm W. $\times$ 100 = Löslichkeitszahl. In mehreren Tabellen sind die so erhaltenen Werte für zahlreiche synthetische *Riechstoffe*, die FF. der festen, die wichtigsten Farbrkk. sowie die Löslichkeitsverhältnisse in W., Mineralöl, Glycerin und A. verschiedener Konzentration zusammengestellt. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Pharmaceutical Journ. [4] **38**. 248—50. 21/2.) GRIMME.

E. Böoker, *Die Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehaltes konzentrierter Citronenöle.* Im Handel unterscheidet man drei Arten konz. *Citronenöle*: das von allen KW-stoffen (Terpenen und Sesquiterpenen) befreite, „terpen- und sesquiterpenfreie" Citronenöl, dann das meist 20—35% Sesquiterpene enthaltende „terpenfreie" Citronenöl, und ferner das sog. „konzentrierte" Öl, welches ca. 80% Terpene und Sesquiterpene enthält. Vf. hat ein Verf. ausgearbeitet, welches die Best. der in einem konz. Citronenöl enthaltenen KW-stoffe ermöglicht. 10—20 ccm Öl werden in einem Cassiakölbchen nach BURGESS mit frischer 40%ig. Natriumsulfitlsg. von Citral befreit. 5 ccm des citralfreien Öles werden in 500 ccm ca. 0 bis —2° kalten A. von 51 Volumprozenten gegeben und in einem Scheidetrichter gut durchgeschüttelt. Zur Klärung läßt man 8—10 Stdn. bei 0° stehen. Mit möglichst wenig 51%ig. A. spült man die ungelöst gebliebenen Anteile in einen Meßzylinder mit $^1/_{10}$ ccm-Einteilung. Versieht man den unteren Teil des Scheidetrichters mit $^1/_{10}$ ccm-Graduierung, so erspart man sich die Überspülung in den Meßzylinder. Vf. hat eine ganze Reihe synthetischer Gemische mit gut übeinstimmenden Resultaten nach diesem Verf. analysiert und die Methode alsdann auf Handelsprodd. angewandt.

Steht genügend Öl zur Unters. zur Verfügung, so wird der Gehalt an Terpenen durch fraktionierte Vakuumdestillation ermittelt. Das erhaltene terpenfreie Öl wird nach dem oben beschriebenen Verf. behandelt u. so der Gehalt an Sesquiterpenen ermittelt. Die Resultate des ersten und des zweiten Verf. stimmen ziemlich genau überein. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 199—207. 23/1. Leipzig. Lab. der Firma E. SACHSSE & Co.) STEINHORST.

D. Holde, *Zur Bestimmung von Asphaltstoffen in dunklen Erdölen.* Experimentell mitbearbeitet von **G. Meyerheim**. Die Fehler, welche den bisher allgemeiner eingeführten und erprobten *Asphaltfällungsmitteln*, *Alkoholäther* und *Benzin*, anläßlich der Empfehlung des *Essigäthers* als Asphaltfüllungreagens (vgl. KANTOROWICZ S. 501) nachgesagt werden, sind unzutreffend. Heißer Essigäther gestattet nur eine etwas bequemere Versuchsausführung als Alkoholäther u. in gewissen Fällen auch als Normalbenzin, weil es nur spröden Asphalt, nicht Ceresin fällt, es erlaubt aber nicht etwa eine theoretisch oder technisch richtigere Kennzeichnung des abgeschiedenen Asphalts als die bisherigen Fällungsflüssigkeiten. Die von Essigäther gefällten Asphaltmengen entsprechen auch in keiner Weise den mit den bisherigen Fällungsflüssigkeiten gewonnenen, von Ceresin befreiten Asphaltmengen, da der h.

Essigäther weichen und harten Asphalt wesentlich besser löst als Alkoholäther, auch stets wesentlich mehr harten Asphalt löst als PAe. u. in einer beträchtlichen Zahl von Fällen sogar keinen Asphalt oder nur Spuren Asphalt anzeigt, in denen dieser von Normalbenzin noch in beträchtlichen Mengen ausgeschieden wird. Soweit man also überhaupt bei bloßen Löslichkeitsbestst. möglichst weitgehende Abscheidungen des Asphalts aus den dunklen Ölen erzielen will, ist der Essigäther hiernach jedenfalls ein wenig geeignetes Reagens. (Chem.-Ztg. **38**. 241—44. 19/2. und 264—65. 24/2.) JUNG.

Louis Baumann, *Die Bestimmung von Kreatin im Muskel.* Man bringt 50 g zerkleinerte Muskelsubstanz in einen Rundkolben, kocht 3 Stdn. lang am Rückflußkühler mit 125 ccm $^5/_1$-n. H_2SO_4, filtriert in einen 250 ccm-Kolben, wäscht den Rückstand mit W. nach, füllt bis zur Marke auf, versetzt 20 ccm der Lsg. mit 18 ccm 10%ig. NaOH, dampft auf ca. 10 ccm ein, bringt die Fl. in einen 50 ccm-Kolben, versetzt mit 30 ccm gesättigter Pikrinsäurelsg., füllt bis zur Marke auf, filtriert, versetzt 25 ccm des Filtrats mit 6 ccm 10%ig. NaOH und bestimmt den Kreatiningehalt der Lsg. colorimetrisch nach FOLIN. (Journ. of Biol. Chem. **17**. 15—17. Febr. Iowa City. Med.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Victor C. Myers und **Morris S. Fine**, *Notiz über die Bestimmung des Kreatinins und Kreatins im Muskel.* Während bei der Best. des Gesamtkreatinins (Kreatins + Kreatinins) die Entfernung der Proteine durch Erhitzen bewirkt werden kann, ist es bei gesonderter Best. des Kreatins u. Kreatinins erforderlich, hohe Tempp. zu vermeiden. Ein geeignetes Mittel zur Beseitigung der Proteine ist in diesem Falle fein verteiltes $Al(OH)_3$. (Journ. of Biol. Chem. **17**. 65—69. Febr. New York Post-Graduate Medical School.) HENLE.

O. Krummacher, *Über den Nachweis der Salzsäure in der Medizin.* Vf. zeigt, daß das Phloroglucinvanillin wie jeder andere Indicator ein Reagens auf Wasserstoffionen ist. Seine Empfindlichkeitsgrenze entspricht einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ Grammionen Wasserstoff im Liter. (Ztschr. f. Biologie **63**. 275—304. 6/2. 1914. [29/11. 1913.] Münster i. W. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Viktor Abeles, *Bestimmung des Erweichungspunktes von Pech.* Der Vf. gibt eine Modifikation der von KLINGER (S. 920) besprochenen Methode an, bei der die Resultate gut übereinstimmen. Zur Verwendung gelangen *Röhrchen*, die auf 5 mm Entfernung von ihrem plangeschliffenen Ende mit einer Marke versehen sind. In das Röhrchen wird ein Pfropfen eingeführt, auf diesen 5 g Hg gebracht u. derart eingestellt, daß der oberste Rand des Meniscus mit der Marke zusammenfällt. Das bei 150° geschmolzene *Pech* wird über dem Hg eingefüllt, mit Eis gekühlt und der Pfropfen entfernt. (Chem.-Ztg. **38**. 249. 19/2. [15.1.] Tetschen a. E.) JUNG.

K. Bunte, *Kohlenuntersuchungen durch die Lehr- und Versuchsanstalt.* Angabe der Untersuchungsmethoden u. der Art der wirtschaftlichen Bewertung von Kohlen. (Journ. f. Gasbeleuchtung **57**. 50—51. 17/1.) FÖRSTER.

Technische Chemie.

Robert Funk, *Über die Enthärtung des Waschwassers für Standardwäscher.* Vf. behandelt das Waschwasser schon vor Eintritt in die Pakete des Standardwäschers mit Ammoniakwasser. Die dabei auftretenden Abscheidungen sammeln

sich am Boden des kleinen Reaktionsturmes an, in dem die Flüssigkeitsmischung langsam emporsteigt. Die letzten Suspensionen werden in zwei mit Besenreisern ausgelegten Rinnen festgehalten, über die die Fl. geleitet wird. (Journ. f. Gasbeleuchtung **57**. 178. 21/2. Charlottenburg.) LEIMBACH.

W. Bramkamp, *Beitrag zur Klärung der Explosionsursache im Luftverflüssigungsverfahren.* Es werden verschiedene Momente zur Sprache gebracht, welche geeignet erscheinen, zur Klärung der Frage über die Explosionsursachen in Luftverflüssigungsanlagen beizutragen. — Bei dem in kürzester Frist und mit größter Sorgfalt vorzunehmenden Auftauen verstopfter App. darf offenes Feuer u. glühendes Metall nicht verwendet werden. — Der poröse Isolierkork an App. verdichtet nach einiger Zeit so große Mengen Sauerstoff in seinen Poren, daß seine explosionsartige Verbrennung sehr wohl eine gewaltige Explosionswrkg. zur Folge haben kann. — Eine auch in Betracht gezogene, aber nach dem Vf. weniger wahrscheinliche Explosionsursache ist die Zers. von Acetylenkupfer, welches sich aus dem mit der Luft angesaugten Acetylen einer benachbarten Carbidfabrik und Kupferteilen der Apparatur in der letzteren gebildet haben konnte. — Eine weitere Ursache kann das in der Luft enthaltene *Argon* bilden. Dieses setzt sich an den auf sehr niedriger Temp. zu haltenden Teilen der Apparatur als eisähnliche M. ab, was eine Verstopfung des Rohrsystemes zur Folge haben kann. Der Vf. stellt die Hypothese auf, daß im Argoneis die einzelnen Atome des Argons sich zu Atomkomplexen vereinigt haben, welche beim Erhitzen explosionsartig zerfallen. — Eine weitere Ursache kann die B. von Ozon durch elektrische Erscheinungen aus dem Sauerstoff und dessen explosionsartiger Zerfall beim Sieden, sowie die B. explosiver ozonid- und peroxydartiger Verbb. aus Verunreinigungen (Schmierölen etc.) sein. (Chem. Ind. **37**. 81—84. 15/2.) BLOCH.

Lewis T. Wright, *Über den Sauerstoffgehalt der Gase vom Rösten der Pyrite.* Wird der Pyrit in seiner Gesamtheit nach der „normalen" Rk.:

$$2FeS_2 + 11O = Fe_2O_3 + 4SO_2$$

verbrannt, und enthalten 100 Vol. der den Sauerstoff liefernden Luft 20,90 Vol. O und 79,10 Vol. N, und würde der Sauerstoff vollständig zur Oxydation des Pyrits verwendet, dann sollte das den Ofen verlassende Gas die Zus. 16,1% SO_2 und 83,9% N haben. In der Tat bilden jedoch etwa 12% SO_2 das praktische Maximum. Die Analysen gaben folgende Werte: 6,6—8,6% SO_2, 8—5,5% O, 85,1 bis 86,1% N; ursprünglicher Gehalt der Luft an O 22,47—22,73%, „absorbierter" O 7,57—8,8%, $\frac{\text{O absorbiert}}{SO_2}$ 0,90—1,22. Die Gründe für den nicht vollständigen Verbrauch des Luftsauerstoffs werden besprochen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 111—12. 16/2. 173. 28/2. [5/1.] London.) BLOCH.

Otto N. Witt, *Fünfzig Jahre Wissenschaft und Technik in der Ton-, Zement- und Kalkindustrie*, Vortrag gehalten beim 50jährigen Jubiläum des Dtsch. Vereins für Ton-, Zement- u. Kalk-Industrie. (Chem.-Ztg. **38**. 261—64. 24/2. [9/2.*]; Sprechsaal **47**. 167—69. 5/3. 184—86. 12/3.) JUNG.

E. T. Montgomery, *Einige bleifreie Glasuren.* Vf. hat in einer Reihe von Verss. gefunden, daß bleifreie Glasuren zwar gewisse Vorteile bieten, einstweilen aber an die bleihaltigen Glasuren noch nicht heranzureichen scheinen. (Journ. Franklin Inst. **177**. 224—25. Februar.) LEIMBACH.

P. **Rohland**, *Die Ursachen der Plastizität, des Bindevermögens, der Schwindung und der Adsorptionsfähigkeit der Tone.* Die Ursachen der Plastizität der *Tone* u. des *Kaolins* sind ihre *kolloiden Substanzen.* Ebenso führt der Vf. *Bindungsvermögen, Schwindung* und *Adsorptionsfähigkeit* auf die Kolloidalität zurück u. beweist durch Beispiele, daß die eigentliche Tonsubstanz nicht die Ursache der Plastizität sein kann. (Sprechsaal **47**. 129—140. 19/2. Stuttgart.) JUNG.

K. **Ilkiewitsch**, *Über die Erhärtung der Puzzolane und Trasse.* Vf. bespricht die Vorgänge beim Erhärten der natürlichen *Puzzolane* und *Trasse* und kommt zu dem Schluß, daß die Beimischung von Kalk deswegen erforderlich ist, weil derselbe das falsche Gleichgewicht dieses natürlichen Mörtels stört und auf die Erhärtungsvorgänge katalytisch wirkt; der Kalk erhöht den Gehalt an Hydratationswasser und verändert das Verhältnis: $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$. Ist der Mörtel erhärtet, so kann der Kalk durch W. vollständig ausgewaschen werden, ohne die Festigkeit des Baues zu beeinflussen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1914**. 157—65. 1/2. 1914. [27/11. 1913.] Moskau. Univ. Hyg. Inst.) FISCHER.

P. **Kulisch**, *Der Stickstoffdünger in der Landwirtschaft mit besonderer Berücksichtigung der Konkurrenz der neueren Stickstoffdünger.* Es wird besprochen, welche Bedeutung die Stickstoffdüngung bei der intensiveren Gestaltung der Landwirtschaft und damit für die Volksernährung hat, andererseits, wie die verschiedenen Stickstoffdünger nebeneinander vom landwirtschaftlichen Standpunkt zu beurteilen sind. (Journ. f. Gasbeleuchtung **57**. 151—56. 14/2. 172—76. 21/2. 1914. [14/9.* 1913.] Colmar i/Els.) BLOCH.

L. **Hecht**, *Über Rosten und Rostschutzmittel.* Dem Fettgehalt von Leinölfirnis und den mit ihm vermengten Farbkörpern ist die Möglichkeit zuzusprechen, bis zu einem gewissen Grade ausschaltend auf die Entstehung von elektrischen Strömen zwischen dem gestrichenen Eisen und dem verstrichenen metallischen Farbkörper zu wirken. Daraus folgt, daß, je fettreicher die zur Verwendung kommende Anstrichfarbe ist, um so besser u. länger ein von NÜBLING (Journ. f. Gasbeleuchtung **55**. 430. 1007; C. **1912**. II. 293. 1950) geschilderter elektrolytischer Prozeß verhütet wird. In dem Grade, in welchem sich die ölig-fettigen Bestandteile des Anstriches mit der Zeit verzehren, setzt die Zerstörung des zum Rostschutze vorgesehenen Anstriches ein. Je fettreicher eine solche Anstrichfarbe ist, desto weniger leicht wird sie von den verschiedensten SS. angegriffen, welche bei der Gasbereitung in Erscheinung treten. — Schließlich geht der Vf. auf die Porosität vor und nach erfolgtem Anstrich ein. (Journ. f. Gasbeleuchtung **57**. 113—15. 31/1. Tempelhof-Berlin. Firma EDM. MÜLLER & MANN, Akt.-Ges.) BLOCH.

Bernhard Osann, *Die kritische Temperatur der Graphitausscheidung.* Beschreibung von Verss. über Entschwefelungsvorgänge bei weißem Thomasroheisen mit künstlicher Verschleppung der Erstarrung und Abkühlung, um die Graphitbildung zu begünstigen. Es wurde aus dem weißen Thomasroheisen ein feinkörnig graues, graphitreiches Gußeisen erhalten mit einem Graphitgehalt von 1,77—2,86%. Die Graphitausscheidung hängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit nur insofern ab, als es sich um Temperaturzonen in der Lage des unteren F. u. dicht darunter handelt. Außerhalb dieser kritischen Temperaturzone ist die Entstehung des Graphits unmöglich, auch wenn im weiteren Verlaufe jeder Unterkühlung vorgebeugt wird. (Stahl u. Eisen **34**. 183—84. 29/1. Eisenhüttenmänn. Inst. Bergakademie Clausthal.) BLOCH.

Léon Guillet, *Neue Untersuchungen über die Umwandlungspunkte und die Struktur der Nickel-Chromstahle.* Im Anschluß an seine früheren Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **156**. 1774; C. **1913**. II. 461.) beschäftigt sich der Vf. mit dem Einfluß eines wachsenden Gehaltes Chrom auf die Umwandlungspunkte von Legierungen, die einen konstanten Gehalt an Kohlenstoff und Nickel haben. Es ergibt sich, daß die Wrkg. des Cr auf die Umwandlungspunkte bei der Abkühlung dem Cr-Gehalte nicht proportional ist. Die untersuchten Nickel-Chromstahle lassen sich in drei Gruppen teilen: In der ersten Gruppe, die *Perlitstruktur* besitzt, liegen die beim Erwärmen und Abkühlen beobachteten Umwandlungspunkte dicht beisammen (100—125° Differenz), in der zweiten Gruppe wächst diese Differenz proportional dem Chromgehalte bis gegen 500°; diese zweite Gruppe ist durch *Martensitstruktur* ausgezeichnet; in der dritten Gruppe endlich, deren Stahle *Carbidgehalt* aufweisen, ist der Einfluß des Cr wenig merklich. (C. r. d. l'Acad. sciences **158**. 412—14. [9/2.*].) MEYER.

J. Loevy, *Die Edelmetallverluste beim Kupellationsprozeß.* Aus den Ergebnissen der vergleichenden Verss. geht hervor, daß die französischen Kupellen den deutschen Fabrikaten durchaus nicht überlegen sind, sondern höchstens als den deutschen gleichwertig bezeichnet werden können. (Chem.-Ztg. **38**. 82—83. 17/1. Chem.-metallurg. Lab. von Dr. LOEVY & Co. Berlin NW. 6.) JUNG.

Hanriot und **Lahure**, *Über die an- und absteigende Härtung.* (Vgl. S. 1124.) Es gibt zwei Wege, ein Metall auf eine bestimmte Härte (ermittelt mit Hilfe der Kugelmethode) zu bringen; man kann entweder von einem vollständig ausgeglühten Metall ausgehen und diesem durch aufeinanderfolgendes Walzen eine wachsende Härte erteilen (ansteigende Härtung), oder ein auf k. Wege völlig gehärtetes Metall auf steigende Temp. erhitzen und so seine Härte verringern (absteigende Härtung). Wählt man zwei nach beiden Methoden gehärtete Bleche (Ag und Messing) von dsrselben Härte (bestimmt durch die Kugelmethode) aus u. untersucht ihre Bruch- u. Zugfestigkeit, so ergibt sich folgendes: — 1. Es gibt keine mechanische Eigenschaft, deren Best. genügt, um alle anderen Eigenschaften zu kennen. — 2. Die durch teilweises Ausglühen gehärteten Bleche zeigen bedeutend regelmäßigere Veränderungen, als die nach dem anderen Verf. gehärteten. — 3. Bei gleicher Härte ist die Bruch- und Zugfestigkeit der der ansteigenden Härtung unterworfenen Bleche stets geringer, als diejenigen der durch absteigende Härtung gehärteten Bleche.

Eine weitere Verschiedenheit macht sich zwischen den beiden Reihen bemerkbar, wenn man die Härten der Bleche bestimmt, welche bis zum Zerreißen gezogen wurden. Hier sind es die teilweise ausgeglühten Bleche, welche leichter bei gleichem Kraftaufwand gehärtet werden, als die der ansteigenden Härtung unterworfenen Bleche. — Schließlich zeigen zwei nach den beiden eingangs erwähnten Methoden gehärtete Bleche von derselben Härte, wenn man sie eine verschiedene Zeitlang gleich hoch erhitzt, folgendes Verhalten. Das der absteigenden Härtung unterworfene Blech ändert seine Eigenschaften weit regelmäßiger als das andere. So genügte ein halbstündiges Erhitzen auf 243°, um die Härte eines Silberbleches, welches der absteigenden Härtung unterworfen war, von 62 auf 33 herabzumindern, während das nach dem anderen Verfahren gehärtete Blech hierzu $3^1/_2$ Stdn. brauchte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 404—6. [9/2.*].) DÜSTERBEHN.

Ferdinando La Marca, *Die Weinbereitung mit schwimmender und mit untergetauchter Tresterdecke.* Die Verss. des Vfs. ergaben, daß die Gärung am gleichmäßigsten mit schwimmender Tresterdecke verläuft, bei untergetauchter Decke

dagegen wird die Farbe des Weines tiefer. (Staz. sperim. agrar. ital. **47**. 65—84. Portici. Landwirtschaftl. Hochschule, Versuchsgäranstalt.) GRIMME.

Erich O. Sommerhoff, *Augenblicklicher Stand unserer Kenntnisse über die Theorie der Färbung.* Prioritätsanspruch gegen SISLEY (S. 503) bezüglich der Annahme, daß der *Färbevorgang* auf Molekularadditionen zwischen Farbstoff und Faser beruht.

In einer Nachschrift zeigt **P. Sisley**, daß obige Hypothese von ihm vor SOMMERHOFF vertreten worden ist. (Chem.-Ztg. **38**. 21. 3/1.; 181. 5/2. 1914. [8/11 und 22/11. 1913.] Turin und Lyon.) HÖHN.

A. Sanin, *Über die Zusammensetzung des Lackes, welcher auf dem baumwollenen Gewebe bei der Färbung mit basischen Farbstoffen gebildet wird.* In der Technik imprägniert man zwecks Lackbildung auf dem Gewebe das Gewebe zuerst mit *Tanninlsg.*, darauf mit überschüssiger *Brechweinsteinlsg.*, nachher wäscht man sorgfältig das Gewebe, um den in Rk. nicht eingetretenen Brechweinstein zu entfernen. Die Verss. des Vfs. zeigen, daß unter diesen Bedingungen (Abwesenheit eines Tanninüberschusses, Rk. in der Kälte, verd. Lsgg.) sich eine beständige chemische *Verb. der Zus.* $(C_{14}H_9O_9)_2SbOH$ bildet, welche als Abkömmling der antimonigen S. betrachtet werden kann. Bei der weiteren Bearbeitung des Gewebes mit basischen Farbstoffen tritt das auf dem Gewebe aufgetragene *antimongerbsaure Salz* mit dem Farbstoff in eine neue Verb. ein. Letztere dürfte so zustande kommen, daß die Farbstoffbase die Säureeigenschaften des Hydroxyls der antimonigen S. sättigt, d. h. daß sich eine Verb. der antimonigen S., in welcher zwei Hydroxyle durch die Tanninreste und eines durch die Farbstoffbase ersetzt wird, bildet. Hierbei muß die Mineralsäure des Farbstoffes frei werden, und in der Tat gelang es, in dem nach der Färbung zurückgebliebenen und ganz erschöpften Bade die Salzsäure zu entdecken; der Lack enthielt dagegen kein Chlor. — Das antimongerbsaure Salz tritt also in eine chemische Rk. mit dem Farbstoffe ein, u. diese Vereinigung geht in der beim Antimon stehenden OH-Gruppe vor. Auf die letzte Schlußfolgerung weist auch folgender Vers. hin: Wenn das mit Tannin imprägnierte Gewebe in eine sehr starke Mischlsg. des Brechweinsteins und des Kochsalzes eingetaucht wird, so wird das so vorbereitete Gewebe sehr wenig mit Farbstoffen gefärbt. Der Grund dieser Erscheinung ist der, daß sich bei der Tanninfixierung mit starker Brechweinstein- und Kochsalzlsg. nicht das Salz $(C_{14}H_9O_9)_2SbOH$, sondern ein Salz $C_{14}H_9(SbO)O_9$ bildet, was die Möglichkeit einer Rk. dieses Salzes mit dem Farbstoffe ausschließt. — Zum *Erhalten eines reinen Lackes* ist ein ganz reines antimongerbsaures Salz, d. h. ein Salz, welches kein Tannin oder keinen Brechweinstein in freiem Zustande enthält, notwendig.

Nach Festsetzung von Bedingungen für die Best. des Antimons u. Stickstoffs in den Lacken werden die Ergebnisse der Sb- und N-Best. von Lacken aus Chrysoidin [A], Fuchsin diam. kryst. [C], Krystallviolett [B], Brillantgrün [M], Rhodamin extra [B], Viktoriablau B [M] und Safranin T [B] mitgeteilt.

Im allgemeinen, ohne die Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen, bilden Tannin, Brechweinstein und der basische Farbstoff Adsorptionsverbb., nur in speziellen Fällen, wie eben bei der technischen Färbung der Baumwollfasern mit basischen Farbstoffen, können stöchiometrische Verbb. erhalten werden. (Kolloid-Zeitschrift **13**. 305—10. Dez. [Sept.] 1913. Kiew.) BLOCH.

N. L. Söhngen und **J. G. Fol**, *Die Zersetzung des Kautschuks durch Mikroben.* Auf lufttrocknem Kautschuk (von etwa 0,5% W.) können Mikroorganismen wegen Wassermangels sich nicht entwickeln. Bei reichlicher Ggw. von W. ist der Handels-

kautschuk ein Medium, in dem sich viel Bakterien und Schimmelpilzarten auf Kosten der darin vorhandenen Eiweiße, Zuckerarten und Harze entwickeln können; einige Arten bilden darin rote, gelbe, schwarze oder braune Flecken, ohne aber die mechanischen Eigenschaften des Kautschuks merkbar zu ändern. Zwei in der Gartenerde und dem Kanalwasser sehr allgemein vorkommende Actinomycesarten, Actinomyces elastica und fuscus genannt, deren Beschreibung vom Vf. angegeben ist, sind imstande, den Kautschukkohlenwasserstoff anzugreifen und zu assimilieren. Von den Mikroben wird ein Kautschuk angreifendes, in W. l. Enzym nicht ausgeschieden, daher ist es von größtem praktischen Interesse, die Hemmung von Mikroorganismen im Kautschuk gleich vorzubeugen dadurch, daß der Kautschuk auf der Plantage möglichst schnell und sorgfältig getrocknet wird. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **40**. 87—98. 16/2. 1914. [September 1913.] Delft. Inst. f. Mikrobiol. d. Techn. Hochschule u. Reichskautschukprüfungsamt.) PROSKAUER.

E. H. French und **James R. Withrow**, *Der gegenwärtige Stand der Holzterpentinindustrie.* Beschreibung der wichtigsten Verff. nebst Rentabilitätsberechnungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 148—52. Februar 1914. [10/12. 1913*]. Columbus. Ohio State Univ.) GRIMME.

Paul Jochum, *Beiträge zur Frage der Anreicherung des Methans in technischen Gasarten und über kohlenoxydfreies Leuchtgas.* Beweggründe zur Wiederaufnahme der Verss. zur Herst. eines kohlenoxydfreien Leuchtgases als eines Beitrages zur Frage der Anreicherung des Methans in technischen Gasgemischen (vgl. MAYER, HENSELING, ALTMAYER, JACOBY, Journ. f. Gasbeleuchtung **52**. 166. 194. 238. 282. 305. 326; C. **1909**. I. 1853) waren: Die bei Verwendung von Leuchtgas in erster Linie in Betracht kommenden Rkk. der Methan- und Äthansynthese nochmals genauer durchzuarbeiten und den Einfluß der Temp., Gasgeschwindigkeit, sowie der wechselnden Zus. der Anfangsgase zu verfolgen; es fanden hierzu vor allem Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische im Verhältnis der beiden Gase 1 : 1, 1 : 3 u. 1 : 5 Verwendung, wobei für die Gemische von 1 : 5 eine besondere Veranlassung durch das gleichzeitige Studium der dem Cedfordprozeß zugrunde liegenden Verhältnisse gegeben war. Die so gewonnenen Gesichtspunkte sollten auf ein aus den einzelnen wichtigsten Bestandteilen künstlich zusammengesetztes Gasgemisch („synthetisches Leuchtgas") angewendet werden. Weiter sollte die Herst. eines kohlenoxydfreien Leuchtgases versucht werden unter Erforschung und Behebung jener Schwierigkeiten, welche bisher bei Anwendung der SABATIER-SENDERENSschen Rk. auf Steinkohlengas sich gezeigt hatten.

Die Ergebnisse der Verss., deren Einzelheiten sich im Referat nicht kurz wiedergeben lassen, werden in folgender Weise zusammengefaßt: 1. Bei *Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen, welche der Sabatier-Senderensschen Reduktionskatalyse:* $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$, unterworfen wurden, liegt die Reaktionstemp. bei 270—280°; zur dauernden Aufrechterhaltung der Wirksamkeit des Katalysators ist ein Konzentrationsverhältnis der beiden Gase etwa wie 1 : 5 am geeignetsten. — 2. Die Unters. derselben Rk. mit *Äthylen-Wasserstoffgemischen* zeigte, daß das primär sich bildende Äthan: $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ unter Mitwirkung des Katalysators sehr rasch zerfällt und bei etwa 300° bereits sehr weitgehend in Methan, Wasserstoff u. Kohlenstoff zerlegt ist. — 3. Die Verwendung der *Sabatier-Senderensschen Reaktion auf Leuchtgas* zur Herst. eines kohlenoxydfreien Gases, unter gleichzeitiger Erzeugung eines methanreichen, heizkräftigen Reaktionsprod., kann mit Erfolg durchgeführt werden, sobald das Anfangsgas durch entsprechende Abkühlung und eine dadurch bewirkte Abscheidung von störenden Nebenbestandteilen zuverlässig gereinigt ist. Die Erfüllung dieser Forderung zur dauernden Aufrecht-

erhaltung der Wirksamkeit des Katalysators ist unerläßlich. Es wurde festgestellt, daß eine vollkommene Entschwefelung des Leuchtgases allein nicht genügt, daß es vielmehr in der Hauptsache auf die Entfernung aromatischer Kohlenwasserstoffdämpfe ankommt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 57. 73—80. 24/1. 103—11. 31/1. 124 bis 131. 7/2. 149—51. 14/2. Chem.-techn. Inst. Techn. Hochschule Karlsruhe-Ottweiler.) BLOCH.

Patente.

Kl. 8a. Nr. 271314 vom 31/1. 1912. [10/3. 1914].

J. P. Bemberg, Akt.-Ges., Barmen-Rittershausen, *Verfahren und Vorrichtung zum Entlaugen und Spülen insbesondere von mercerisierten Geweben durch Dampf unter Zurückgewinnung der Lauge.* Das Gewebe wird abwechselnd über Kühlwalzen und durch den Dampfraum geführt.

Kl. 12a. Nr. 271431 vom 4/7. 1913. [11/3. 1914].

Sigmund Neumann, Budapest, *Wasserbad*, dadurch gekennzeichnet, daß auf den Öffnungen hohle, oben und unten offene, zweckmäßig mit Flanschen versehene kelchförmige Körper auswechselbar angeordnet sind. Die Seitenwände des Aufsatzes können trichterförmig, gewellt oder stufenförmig usw. sein. Besteht er aus zwei Teilen, so wird er so hergestellt, daß die beiden Teile bei der Einschnürung ineinander geschoben werden können. Die beiden Teile eines solchen Körpers können jeder für sich für die Verengung der Wasserbadöffnung verwendet werden.

Kl. 12i. Nr. 271194 vom 17/5. 1911. [6/3. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 261633; C. **1913**. II. 323.)

Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung leicht löslicher, haltbarer Perboratpräparate*, dadurch gekennzeichnet, daß an Stelle neutraler Salze die entsprechenden sauren Salze in trockener oder gelöster Form mit den Perboraten gemischt werden, mit der Maßgabe, daß die Menge der zuzusetzenden sauren Salze so bemessen wird, daß die durch sie zugeführte Acidität die Menge nicht überschreitet, die zur Absättigung der Hälfte des in den Perboraten vorhandenen Alkalis, bezw. der Metallbase erforderlich ist. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Mischungen mit W. oder verd. A. anzufeuchten, gut durchzumischen und wieder bei gelinder Temp. zu trocknen. Hierbei findet kein Sauerstoffverlust statt.

Kl. 12i. Nr. 271516 vom 25/7. 1912. [11/3. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus Wassergas oder Gasgemischen ähnlicher Zusammensetzung durch Behandeln mit Wasserdampf in Gegenwart von Katalysatoren.* Zur möglichst vollständigen Entfernung des Kohlenoxyds ist man genötigt, die Operation ein- oder mehrfach zu wiederholen. Hierbei ist jedesmal für die Absorption eine Abkühlung der heißen Gase auf gewöhnliche Temp. erforderlich, so daß auch bei sorgfältiger Wärmeregeneration eine beträchtliche Wärmezufuhr erfolgen muß. Es hat sich gezeigt, daß sich das Verf. besonders ökonomisch gestaltet, wenn man unter höherem Druck arbeitet. Man benutzt beispielsweise einen Druck von 4 bis 40 Atm., doch kann man mit Vorteil auch noch höhere Drucke anwenden. Gegebenenfalls wiederholt man das Verf. nach Absorption der Kohlensäure, die man

zweckmäßig — schon um eine wiederholte Kompression zu vermeiden — ebenfalls unter Druck vornimmt, sei es mit W., sei es mit Hydraten der Alkalien oder Erdalkalien usw. oder deren Carbonaten, wie Pottasche usw. Man kann so verfahren, daß man die Hauptmenge des Kohlenoxyds aus den Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen unter gewöhnlichem Druck entfernt und hierauf den Rest unter erhöhtem Druck umsetzt. Insbesondere ist das Verf. zweckmäßig für die katalytische Herst. von *Ammoniak* unter Druck, indem man nach Absorption der Kohlensäure ohne Entspannung den unter Druck stehenden *Wasserstoff* unmittelbar oder nach weiterer Kompression und eventueller Reinigung verwenden kann.

Kl. 12i. Nr. 271517 vom 1/9. 1909. [13/3. 1914].

Karl Kaiser, Berlin-Wilmersdorf, *Verfahren zur Darstellung von Stickstoffsauerstoffverbindungen aus Ammoniak und Luft mittels einer Kontaktsubstanz* unter Zuführung von Wärme durch den Gasstrom selbst, dadurch gekennzeichnet, daß die Luft für sich so hoch vorgewärmt wird, daß nach dem Zumischen des Ammoniaks kurz vor dem Kontakt das Gasgemisch diesen mit einer Temp. von 300 bis 400° erreicht.

Kl. 12i. Nr. 271642 vom 18/4. 1913. [13/3. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. und Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Persulfaten aus Sulfaten oder Bisulfaten ohne Anwendung eines Diaphragmas*, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei Kathoden aus Zinn oder Aluminium benutzt.

Kl. 12k. Nr. 271421 vom 31/5. 1912. [11/3. 1914].

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Abteilung Cöln-Bayenthal, Cöln-Bayenthal, *Verfahren zur Herstellung von Chlorammonium aus den Gasen der trockenen Destillation von Kohle, Holz, Torf usw.*, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei hoher Temp. ausfallende Kondensationswasser mit Salzsäure und Alkali- oder Erdalkalichloriden zur Überführung der Ammoniumsalze in Chlorammonium behandelt und dieses dann durch Eindampfen bis zur Krystallisation oder Trockne oder durch Sublimierung gewinnt.

Kl. 12m. Nr. 271480 vom 9/5. 1912. [13/3. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 270655; C. **1914**. I. 928.)

Sirubinwerke, G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Schmirgel aus Bauxit, bei welchem der Bauxit in einem Ofen unter Zuschlag von Brennmaterial, Kochsalz und Salzsäure erhitzt wird.* Es hat sich herausgestellt, daß auch andere SS. als Salzsäure und ebenso saure Salze die plötzliche Temperatursteigerung bewirken, welche zur Gewinnung des Schmirgels aus den im Hauptpatent genannten Rohmaterialien führt. Diese SS. sind vornehmlich Flußsäure, Schwefelsäure und Borsäure; von Salzen kommt Natriumbisulfat in Betracht. Bei Anwendung von Flußsäure ergibt sich ein Schmirgel, der an Härte und Dichte dem bei Anwendung von Salzsäure entstandenen Schmirgel überlegen ist. Natriumbisulfat wird sich in den Fällen empfehlen, in welchen es darauf ankommt, daß keine schädlichen Abgase entstehen.

Kl. 12o. Nr. 271433 vom 29/9. 1912 [11/3. 1914].

Grigori Petrow, Kuskowo, Rußland, *Verfahren zur Gewinnung der Sulfosäuren aus Naphthadestillaten, Mineralölen, Paraffin und Ceresin*, dadurch gekennzeichnet, daß die sulfurierten Stoffe mit einer kleinen Menge W. gewaschen werden und die auf solche Weise erhaltenen Wasserextrakte der *Sulfosäuren* zur Ent-

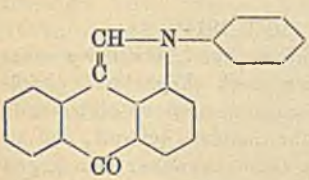
fernung der Öle und KW-stoffe mit Bzn., Schwefelkohlenstoff oder ähnlichen in W. unl., flüchtigen Lösungsmitteln extrahiert werden. Die erhaltenen Sulfosäuren haben die Fähigkeit, die Ester der organischen SS. in SS. u. Alkohole zu spalten. Die wss. Lsgg. der Sulfosäuren besitzen eine große Wasch- u. Emulsionsfähigkeit u. können deshalb in den verschiedenen Zweigen der Technik angewandt werden.

Kl. 12o. Nr. 271434 vom 8/12. 1912. [11/3. 1914].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung des Phenyl-α,β-dibrompropionsäureäthylesters in haltbarer Form.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß es leicht gelingt, den *Dibromhydrozimtsäureester* in haltbarer und reiner Form zu gewinnen, wenn man die Bromierung in einem indifferenten, möglichst wasserfreien Lösungsmittel vornimmt, in welchem das Endprod. — der Dibromester — unl. oder wl. ist, z. B. PAe., u. alsdann den ausgefallenen Ester durch Nachbehandeln mit W. haltbar macht. Durch die zweckentsprechende Wahl der Art u. der Menge des Lösungsmittels wird der Dibromester sogleich fast rein von unbromiertem oder einfach bromiertem Ester, Isomeren oder anderen Beimengungen erhalten, indem diese Prodd. in Lsg. bleiben. An Stelle des PAe. können andere indifferente Lösungsmittel, wie Lg., Tetrachlorkohlenstoff, gechlorte Äthane, treten. Vorteilhaft ist es bei der Fabrikation des Esters, Eisen oder seine Verbb., sowie ähnlich wirkende Metalle nach Möglichkeit auszuschließen, da diese Substanzen die Haltbarkeit des Esters beeinträchtigen.

Kl. 12p. Nr. 270789 vom 14/12. 1912. [11/3. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man 1-Anthrachinonylarylglycine mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Aus *1-Anthrachinonylphenylglycin*, $C_6H_4<(CO)_2>C_6H_3\cdot N(C_6H_5)CH_2\cdot COOH$, entsteht eine Verb. von nebenstehender Formel, F. 202—204°, unscharf, wl. in A., l. in Chlf. mit kräftig grüngelber Fluorescenz, l. in H_2SO_4 mit rötlicher, in Oleum mit braunroter, in Chlorsulfosäure mit braungelber Farbe. Das Kondensationsprod. aus 4-Amino-1-anthrachinonylphenylglycin ist l. in A. und Chlf. mit gelbgrüner Fluorescenz, in H_2SO_4 mit weinroter, in Oleum mit braunroter, in Chlorsulfosäure mit braunvioletter Farbe.



Kl. 18a. Nr. 271576 vom 7/6. 1911. [13/3. 1914].

Cöln-Müsener Bergwerks-Akt.-Verein, Creuzthal i. W., *Verfahren zum Austreiben von Arsen aus Eisen- und Manganerzen durch Rösten*, gekennzeichnet durch die vorherige Zugabe von Schwefelkies oder Schwefelkiesabbränden zum Röstgut.

Kl. 21b. Nr. 271316 vom 22/3. 1912. [9/3. 1914].

Fabrik Elektrischer Zünder, G. m. b. H., Cöln-Niehl., *Elektrisches Primärelement mit Brom als Depolarisator.* Das Brom wird in einem die positive Elektrode umgebenden Gefäß untergebracht, das gegen den im Elementengefäß befindlichen Elektrolyten abgedichtet ist. Die negative Elektrode ist im Inneren der als Diaphragma ausgebildeten positiven Elektrode enthalten.

Kl. 21g. Nr. 271306 vom 30/4. 1912. [10/3. 1914].

Robert Fürstenau, Berlin, *Verfahren zur Erzeugung von Röntgenstrahlen beliebig einstellbaren Härtegrades unabhängig vom Vakuum.* Die Regelung des

Härtegrades wird allein durch die ionisierende Wirkung eines von außen her auf elektrischem oder anderem Wege auf hohe Tempp. erhitzbaren Heizkörpers hervorgerufen.

Kl. 22a. Nr. 271271 vom 19/2. 1913. [6/3. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von die Arsenogruppe enthaltenden Azofarbstoffen.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man Azofarbstoffe, welche die Arsinsäure- oder Arsenoxydgruppe enthalten, mit unterphosphoriger S. zu den betreffenden Arsenoverbb. reduzieren kann, ohne daß die Azogruppe dabei verändert oder reduziert wird. Die erhältlichen *Arsenoazofarbstoffe* dienen therapeutischen Zwecken. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Reduktion der Farbstoffe aus *3,4-Diazoxydphenyl-1-arsinsäure* mit Phloroglucin, aus *m-Aminophenylarsinsäure* u. 2-Aminonaphthalin-3,6-disulfosäure und aus *Diazoatoxyl* und 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure.

Kl. 22e. Nr. 271519 vom 18/2. 1909. [13/3. 1914].
(Zus.-Pat. zu Nr. 207097; C. **1909**. I. 1211.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung indigoider Farbstoffe.* Es wurde gefunden, daß im Gegensatz zum α-Naphthol das *α-Anthrol* bei der Kondensation mit reaktionsfähigen Isatin-α-derivaten oder 2-Dihalogen-(3)-oxy-(1)-thionaphthenen alkaliechte Küpenfarbstoffe gibt, die zudem durch eine gute Verwandtschaft zur Faser ausgezeichnet sind. Verwendet man an Stelle des α-Anthrols das *1·8-Dioxyanthracen*, so kondensieren sich diese mit 2 Molekülen des Isatin- oder Oxythionaphthenderivates. Ausgeschlossen ist die Anwendung der halogenierten oder in Orthostellung zur Iminogruppe substituierten Isatin-α-derivate (vgl. Patt. 237199 u. 241825; C. **1911**. II. 499 u. **1912**. I. 181). Der Farbstoff aus α-Anthrol und *Isatin-α-anilid* bildet blaue, glänzende Krystalle; seine Hydrosulfitküpe liefert tiefblaue Färbungen, die durch schwaches Seifen etwas röter werden.

Kl. 26a. Nr. 271270 vom 11/5. 1913. [10/3. 1914].

Julius Pintsch, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines während der ganzen Dauer der Vergasungsperiode sich nach Möglichkeit gleichbleibenden Ölgases in Generatoren.* Der während der Vergasungsperiode eintretende Temperaturabfall macht sich bei gleichmäßiger Ölzufuhr dadurch geltend, daß zu Anfang unter Rußabscheidung ein wesentlich ärmeres Gas gegenüber dem gegen Ende der Periode sonst gewonnenen zu reichen Gase mit noch unzersetzten Öldämpfen erhalten wird. Führt man dem Generator aber anfangs reichlich Öl zu und mindert die Menge allmählich mit fortschreitender Abkühlung, so wird ein in jeder Zeiteinheit gleichmäßiges Gas erzeugt, und die anfängliche Rußabscheidung gemindert, während die unzersetzten Öldämpfe vollständig in Wegfall kommen. Durch diese Betriebsweise werden vom Wärmeinhalt des Öles statt des bisherigen Höchstbetrages von 60 vom Hundert 80 vom Hundert und darüber im Gas gewonnen. Zweckmäßig wird ein in der Ölzuführungsleitung befindliches Drosselorgan während der Vergasungsperiode allmählich und zwangläufig geschlossen.

Kl. 85b. Nr. 271243 vom 18/5. 1912. [6/3. 1914].

Hörenz & Imle, G. m. b. H., Dresden, *Verfahren zum Reinigen und Enthärten von Wasser mittels nicht erhitzter Luft.* Das behandelte Wasser wird um eine Schleuder geleitet, um die darin schwebenden Teile abzutrennen; dabei werden gleichzeitig die leichten Luftbläschen aus dem W. abgeschieden.

Schluß der Redaktion: den 9. März 1914.