Chemisches Zentralblatt.

1914 Band I. Nr. 26. 30. Juni.

Apparate.

J. Feinmann, *Kombiniertes Wägegläschen.* Der App. (Fig. 54) stellt ein mit Einfülltrichter kombiniertes Wägegläschen dar. Es ist bei *aa'* und *bb'* eingeschliffen. Die Substanz befindet sich in *cc'*. *I* ist ein Stopfen, *II* Trichter, *III* Deckel. Der Vertrieb geschieht durch die Fabrik chem. Apparate LUDWIG MOHREN, Aachen, Weststraße. (Chem.-Ztg. **38**. 560. 30/4.) JUNG.

Gefäß *zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in Seifen und Seifenpulvern.* Durch die abgebildete Flasche (Fig. 55) sollen Analysenfehler durch Verluste bei der Best. von *aktivem O in Seifen* u. *Seifenpulvern* nach FUHRMANN (Seifensieder-Ztg. **36**. 177; C. **1909**. I. 876) vermieden werden. Beim Schütteln verschließt man das Röhrchen des Stöpsels mit dem Finger, beim Freigeben gleicht sich der Druck durch das Röhrchen aus. Die Flasche wird von der Firma OTTO EYDAM in Aussig hergestellt. (Chem.-Ztg. **38**. 391. 24/3.) JUNG.

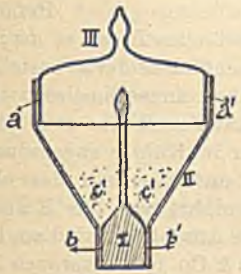


Fig. 54.

Fig. 55.

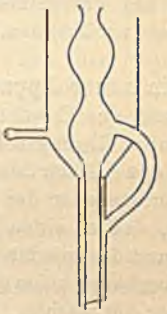


Fig. 56.

Franz Michel, *Ein neuer Rückfluß- und Destillationskühler.* Die Wirkungsweise des Kühlers geht aus Fig. 56 hervor. Das untere äußere Rohr ist ca. 12 mm weit. Zu beziehen von HODES & GÖBEL, Ilmenau. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **17**. 87. 15/4. Luxemburg.) HÖHN.

J. Teichmüller, *Die Entwicklung der elektrischen Glühlampe bis zur Halbwattlampe.* Kurze Entwicklungsgeschichte der elektrischen Glühlampe. (Journ. f. Gasbeleuchtung **57**. 409—16. 2/5.) BLOCH.

Reinhold Rieke, *Segerkegel und Pyrometer.* Bemerkungen zu der Abhandlung von REINDEL (vgl. S. 1901) mit Angaben über Korrektionsfaktoren für die k. Lötstellen beim Gebrauch von Pyrometern zur Messung der Tempp. u. Vergleich der

so gefundenen mit den nach dem F. von Segerkegeln beobachteten. (Sprechsaal **47**. 322—23. 7/5.) BLOCH.

O. Brunck, *Über die Verwendung von Tantalelektroden.* (Vgl. Chem.-Ztg. **36**. 1233; C. **1912**. II. 1797.) Erwiderung auf verschiedene Einwände, die gegen die Verwendung von Kathoden aus Tantal als Ersatz für Platinkathoden erhoben worden sind. (Chem.-Ztg. **38**. 565—66. 2/5.) JUNG.

Georg Wempe, *Gasanalytischer Apparat, bestehend aus Meßbürette mit angesetztem Hahn, an den Capillaren mit Absorptionsgefäßen angeschmolzen sind.* Der App. zum schnellen Analysieren von Gruben- und Industriegasen besteht aus einer Meßbürette mit Hahn, an dessen Mantel Capillaren angeschmolzen sind, die es ermöglichen, die Meßbürette mit der Gassammelröhre und den Absorptionsgefäßen zu verbinden. Den Vertrieb des App. hat die Firma Dr. HODES u. GOEBEL, Ilmenau, Thür., übernommen. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 271—72. 12/5. [4/4].) JUNG.

Friedrich Lux, *Die registrierende Gaswage von Simmance und Abady.* Vorführung dieser Wage, welche das spezifische Gewicht von Gasen fortlaufend aufzeichnet. Vgl. auch Lehr- u. Versuchsgasanstalt (S. 1722). (Journ. f. Gasbeleuchtung **57**. 416—19. 2/5. [7/2.*] Ludwigshafen a. Rhein-Cöln.) BLOCH.

W. Allner, *Eine Sicherungs- und Alarmvorrichtung für das Junkers'sche Registriercalorimeter.* Die schon früher beschriebene (Journ. f. Gasbeleuchtung **56**. 438—41; C. **1913**. II. 329) Sicherungsvorrichtung wurde dahin verbessert, daß an Stelle der empfindlichen Kontaktthermometer zwei getrennte Quecksilberkontakte, die direkt durch den Gas- sowie den Wasserzuflußstrom betätigt werden, den Strom bei unregelmäßigem Gange des Calorimeters schließen. Näheres ist im Original nachzulesen. (Journ. f. Gasbeleuchtung **57**. 392—93. 25/4. Dessau.) PFLÜCKE.

Ein neuer Apparat *zur Schwefelbestimmung in gerösteten Erzen u. dergl.* Abänderung des CORLEISschen Kolbens, welche im wesentlichen darin besteht, daß das Luftzuführungsrohr nicht mehr an dem Außenkolben angeschmolzen, sondern durch den Kühler hindurchgeführt ist. Zweckmäßig kann auch das zum Anschluß der Vorlage oder der Absorptionsflasche dienende Rohr im Kühler angeordnet sein, derart, daß es einen Teil des Kühlergefäßes hinein- und oberhalb des obersten Kolbenrandes wieder aus dem Kühlerbehälter herausgeführt ist. Der Kolben enthält überhaupt keine Anschmelzungen mehr. Sämtliche Anschlüsse sind am Kühlerbehälter vorgesehen. Der App. wird von CHRIST. KOB & CO. in Stützerbach i. Thür. hergestellt. (Chem.-Ztg. **38**. 598—99. 9/5.) BLOCH.

H. Kantorowicz, *Ölprüfungsapparat.* Der App. bezweckt die Prüfung von *Ölen* auf *Verdampfbarkeit* oder *Oxydierbarkeit* in konstantem Gasstrom bei konstanter Temp. Die Oxydierbarkeit wird durch die Verteerungs- oder Verharzungszahl oder durch die Asphaltzunahme gemessen. Der App. besteht aus einem mit Heizflüssigkeit beschickten Kessel, in dem sich ein mit Gaszu- und -ableitung, Wärmeschutz und Schraubendeckel versehener Innenraum befindet. In diesen wird das Ölschälchen eingesetzt. Der untere Teil der Gaszuleitung ist abnehmbar und kann mit dem anhaftenden Öl zurückgewogen werden. Der Heizraum ist mit Thermometer und Kühler versehen. Der App. ist zu beziehen durch Dr. ROB. MUENCKE, G. m. b. H., Berlin N 4, Chausseestr. 8. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 272. 12/5.) JUNG.

Allgemeine und physikalische Chemie.

L. Gurwitsch, *Über die physiko-chemische Attraktionskraft.* Die Erfahrungen welche zur Ausbildung der modernen Theorien der Adsorption und zur Aufstellung verschiedener Adsorptionsisothermen geführt haben, sind hauptsächlich an den Erscheinungen der umkehrbaren Adsorption gewonnen worden. Die *nichtumkehrbare Adsorption* ist bisher so gut wie nur in den Fällen der sogenannten waschechten Färbung beobachtet und durch verschiedene sekundäre Vorgänge erklärt worden. Dem Vf. ist es gelungen, einen Fall der Adsorption kennen zu lernen, wo der adsorbierte Stoff nicht kolloidal, seine Zustandsänderung somit ausgeschlossen ist, wo auch nachweislich von keiner echtchemischen Bindung die Rede sein kann, u. die Adsorption sich demnach als nicht umkehrbar erweist. Es ist dies die *Adsorption der Naphthensäuren* durch *Floridin* (Fullererde). Es erweist sich, daß diese Erde bei Zimmertemp. über 6% Naphthensäuren irreversibel adsorbiert, d. h. so fest in sich zurückhält, daß selbst durch wiederholte Extraktion mit Benzin nur unbedeutende Spuren von S. wieder in Lsg. gehen. Eine echt chemische Bindung der Naphthensäuren durch das Floridin in Form von Salzen ist hier ausgeschlossen, da die Gesamtmenge der adsorbierten SS. sich durch Äther in unverändertem Zustande aus der Erde extrahieren läßt. Eine ähnliche Erscheinung wurde auch bei der Verteilung der Naphthenss. zwischen Benzin u. konzentrierter H_2SO_4 beobachtet. Die Naphthenss. lassen sich sowohl mit Benzin wie auch mit H_2SO_4 in jedem Verhältnis mischen. Aus einer Lsg. der Naphthenss. in H_2SO_4 kann aber nur ein Teil davon durch Benzin extrahiert werden, während ein großer Teil durch die H_2SO_4 zurückgehalten wird. Auch hier kommt keine echte chemische Verb. zustande, da die SS. beim Verdünnen mit W. zum weitgrößten Teil in unverändertem Zustande wieder ausgeschieden werden. Da die Naphthenss., als Gemische verschiedener Stoffe, kein geeignetes Material für die quantitative Unters. der Adsorption darstellen, so wählte der Vf. die *Benzoe-* und *Valeriansäure* für die Adsorptionsversuche u. Valeriansäure für die *Verteilungsversuche zwischen Benzin und Schwefelsäure*, welche ein ähnliches Verhalten zeigen wie die Naphthensäuren. Die Adsorptionsverss. sind in Bzl. und Benzinlsg. mit Benzoesäure und in Benzinlsg. mit Valeriansäure ausgeführt.

Vf. weist auf einen häufig bei der Berechnung von Adsorptionsverss. vorkommenden Fehler, und zwar, daß wenn c die Konzentration (in %% der Lsg.) der ursprünglichen Lsg., c' die Konzentration der Lsg. nach der Adsorption ist, so beträgt die adsorbierte Menge, gerechnet auf 100 Tl. der ursprünglichen Lsg., $\frac{(c-c')100}{100-c}$ und nicht, wie gewöhnlich angenommen wird, $(c - c')$. Besonders kommt dieser Fehler zur Geltung in konzentrierten Lsgg. Eine Berechnung der Verss. von Schmidt (Ztschr. f. physik. Ch. **74**. 717; C. **1911**. I. 111) unter Berücksichtigung dieses Fehlers, ergaben, daß innerhalb der von Schmidt unters. Konzentrationen bei der *Adsorption von Essigsäure durch Kohle* kein Maximum der Adsorption auftritt.

Die Adsorptionsverss. des Vfs. mit den genannten SS. und Floridin ergaben, daß alle gefundenen Werte für die Adsorption größer ausfallen, als nach der einfachen Exponentialformel $y = a x^n$ berechneten, und daß diese Abweichungen mit der Verdünnung stark ansteigen. Es ergaben sich aber sehr befriedigende Werte, wenn die Konstanten nach der Exponentialformel berechnet werden, der noch eine gewisse Konstante zuaddiert ist: $y = A + Kx^n$. Für die ausgeführten Verteilungsverss. der Valeriansäure zwischen Benzin und H_2SO_4 gilt nicht der *Verteilungs-*

satz von Nernst, wohl aber lassen sich die Verss. berechnen, falls man auch hier in die Formel eine additive Konstante umsetzt d. h. $y = A + F(x)$ annimmt.

Die einfachste Deutung des physikalischen Sinnes der additiven Konstanten ist in der besonderen Attraktionskraft zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, sowie zwischen Adsorbens und adsorbiertem Stoff zu suchen. Auf die theoretischen Ableitungen des Vf. u. die Einteilung der Attraktionskräfte in physikalische, chemische (Affinität) u. physiko-chemische, muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 323—32. 21/4. [3/4.] St. Peterburg. Lab. der Naphthaproduktionsges. Gebr. NOBEL.) FISCHER.

J. E. Mills, *Molekularattraktion. X. Eine Antwort auf Kritiken.* Von A. P. MATHEWS (Journ. of Physical Chem. **17**. 520; C. **1913**. II. 838) war die MILLSsche Gleichung: $\frac{L - E}{d^{1/3} - D^{1/3}}$ = konst. kritisch besprochen worden. Vf. wendet sich gegen die dort gemachten Einwände und führt aus, daß die Abnahme des eigentlich konstanten Wertes dieses Ausdruckes in der Nähe des kritischen Punktes nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen ist, sondern auf die Tatsache, daß die benutzte BIOTsche Formel nicht imstande ist, und es auch nicht sein kann, die Beobachtungen genau wiederzugeben. Es wird ferner auf die Tatsache Gewicht gelegt, daß die MILLSsche Gleichung und seine Ansichten sich nicht mit der VAN DER WAALSschen Gleichung vertragen können, wenn die MILLSsche Beziehung richtig ist, während andererseits die VAN DER WAALSsche Gleichung in ihrer gegenwärtigen Gestalt die Tatsachen nicht genau wiedergiebt. Die MILLSsche Gleichung ist keine empirische Formel, sondern ist theoretisch abgeleitet worden. Es wird weiter gezeigt, daß die Annahme, daß die Moleküle sich nicht proportional dem Prod. ihrer MM. anziehen, auf Grund der wichtigen Tatsache eingeführt wurde, daß das Gravitationsgesetz der Anziehung, auf die molekulare Attraktion angewendet, zu einer richtigen Gleichung führt, wenn man die untersuchte M. als konstant betrachtet, was man mit Recht tun darf; daß sich aber eine falsche Gleichung ergibt, wenn man eine Änderung der M. für möglich hält, wozu man ebenfalls berechtigt ist. Ferner wird ausgeführt, daß sowohl das Gravitationsgesetz, als auch das MILLSsche Gesetz der Molekularattraktion sowohl die Konstanthaltung der Energie in einem stabilen System von sich bewegenden Partikelchen, als auch die Abgabe von Energie fordert, wenn sich das stabile System bildet. Schließlich wird es noch wahrscheinlich gemacht, daß es nicht notwendig ist, bei der Interpretation der Fundamentalgleichung: $\frac{L - E}{d^{1/3} - D^{1/3}}$ = konst. Molekularvolumina oder Änderungen der Molekularvolumina zu berücksichtigen. (Journ. of Physical Chem. **18**. 101—17. Febr. 1914. [Okt. 1913.] Univ. von Süd-Carolina, Columbia, S. C.) MEYER.

Gervaise Le Bas, *Die Theorie der Molekularvolumina. II. Konstitutive Einflüsse auf die Molekularvolumina.* (Vgl. S. 1325.) Es wird zuerst der Einfluß der *Homologie und der Symmetrie der Radikale* untersucht. Das Molekularvolumen der *Ameisensäureester* wird nach der Gleichung:

$$V_m = (6n + 5)\,[3{,}645 + (6n - 30) \cdot 0{,}0037]$$

berechnet, wo n die Anzahl der C-Atome ist. Dabei ist die Annahme gemacht, daß das Volumen eines C-Atoms gleich dem von 4 H-Atomen ist, ferner ist O = 2H und O′ = 3H. 3,645 ist das Minimumvolumen des H-Atoms und 0,0037 das Inkrement für ein H-Äquivalent, also für die Gruppe CH_2 gleich 6·0,0037 =

0,0222. Für die drei einfachsten Ester gilt diese Formel aber nicht, vom *Butylformiat* an aber recht genau. Bezeichnet man mit W die Anzahl der im Molekül vorhandenen Valenzen, so bedeutet V/W das Volumen eines H-Atoms. Dieser Wert sinkt von 3,688 beim *Methylformiat* herab bis auf 3,645 beim *Butylformiat*, um dann wieder anzusteigen. Eine ähnliche Kurve für V/W erhält man auch für die *Paraffine*, bei denen zuerst ein starker Abfall bis zum *Pentan* und dann ein langsamer Anstieg stattfindet. Es wird dann weiter die Änderung von V/W bei den *Methyl-* und *Äthylestern der Fettsäurereihe* untersucht. Die Methylester zeigen ein Minimum für diesen Wert bei dem Methylpropionat, die Äthylester ebenfalls bei der Propionsäureverb. Bei isomeren Estern ist das Molekularvolumen um so größer, je symmetrischer der Ester gebaut ist. Der Kp. ist hingegen um so niedriger. Bei den *Methyläthern* und bei den *Äthyläthern* nimmt das Verhältnis V/W zuerst ebenfalls ab, um dann wieder anzusteigen. Indessen liegen die Werte für die symmetrischen und die unsymmetrischen Äther auf zwei verschiedenen Kurven. Deshalb wird an den Molekularvolumina der unsymmetrischen Äther eine Korrektion angebracht und die Gleichung benutzt:

$$V = (6n + 5)\left[3{,}664 + 0{,}0101\left(\frac{n}{2} - 2\right)\left(\frac{n}{2} - 1\right) - 0{,}003n\right].$$

Die so berechneten Werte stimmen mit den gefundenen gut überein. (Philos. Magazine [6] **27**. 740—51. April.) MEYER.

S. A. Shorter, *Über eine Einteilung der schäumenden Lösungen.* Damit Lsgg. imstande sind, einen dauerhaften Schaum zu bilden, muß ihre *Oberflächenspannung* gewisser lokaler Änderungen fähig sein. Diese Änderungen der Oberflächenspannungen finden in einer dünnen Oberflächenschicht statt, deren Zus. von der der inneren Fl. etwas abweicht. Die Dauerhaftigkeit dieser dünnen Schicht kann auf zwei Ursachen zurückzuführen sein: nämlich auf die Stärke der lokalen Änderung der Oberflächenspannung ohne Auftreten einer besonderen Oberflächenviscosität, oder auf die ungewöhnlich große Viscosität der Oberflächenschichten. Der erste Fall liegt bei *Mischungen von Essigsäure und Wasser* u. bei *Seifenlsgg.* vor, der zweite bei wässerigen Lsgg. von *Albumin*, *Saponin und Pepton.* Es ergeben sich so drei verschiedene Klassen von schäumenden Lsgg., die folgende Charakteristica besitzen: 1. Die Oberflächenkonzentration ist thermodynamisch reversibel, u. es fehlt die Oberflächenviscosität; 2. die Oberflächenkonzentration ist thermodynamisch irreversibel, und es fehlt die Oberflächenviscosität; 3. die Oberflächenkonzentration ist thermodynamisch irreversibel, u. die Oberflächenschichten sind besonders zähe. (Philos. Magazine [6] **27**. 718—20. April [18/9.] 1913. Univ. Leeds.) MEYER.

O. Lehmann, *Plötzliche Gestaltsänderung flüssiger Krystalle infolge Änderung der molekularen Richtkraft aus Anlaß polymorpher Umwandlung.* (Ann. der Physik [4] **44**. 112—26. — C. **1914**. I. 1394.) BYK.

Wilder D. Bancroft, *Osmotischer Druck und feuchte Luft.* Wenn man von den Wrkgg. der Schwere absieht, so darf sich der osmotische Druck einer Zelle nicht ändern, wenn man sie aus dem umgebenden W. in eine Atmosphäre von gesättigtem W.-Dampf gleichen Druckes bringt. Zur Erläuterung wird ein Fall aus dem Jahre 1851 (FERGUSON, Journ. Chem. Soc. London **6**. 122) angeführt. Einige Fässer mit Melasse lagen in einem Keller mit feuchter Luft. Die Feuchtigkeit drang durch die für W. durchlässigen Holzwände der Fässer, vermehrte das Ge-

wicht des Inhaltes und brachte durch den gesteigerten inneren Druck verschiedene Fässer zum Platzen. (Journ. of Physical Chem. **18**. 67—69. Januar. CORNELL Univ.) MEYER.

Eugene C. Bingham, *Die Viscosität binärer Mischungen.* (Journ. Chem. Soc. London **103**. 959; C. **1913**. II. 924.) Vom Vf. war früher der Satz aufgestellt worden, daß die *Fluidität eines binären Fl.-Gemisches* sich additiv aus den Fluiditäten der Bestandteile ergibt. Im Gegensatz dazu hat J. KENDALL (Meddelanden K. Vetenskapsakademien Nobelinstitut **2**, Nr. 25; C. **1913**. I. 1851) behauptet, daß die charakteristische Eigenschaft einer Lsg. nicht die Viscosität oder Fluidität, sondern der Logarithmus dieser Eigenschaften wäre. Gegen diese Auffassung wird eingehend polemisiert und der Satz von der Additivität der Fluiditäten aufrecht erhalten. (Journ of Physical Chem. **18**. 157—65. Februar 1914. [30/6. 1913.] RICHMOND College. RICHMOND. Va.) MEYER.

William Howieson Gibson, *Der Einfluß der Volumänderung auf die Fluidität von Mischungen mischbarer Flüssigkeiten.* Für die Fluidität von Gemischen chemisch indifferenter, nichtassoziierter, vollständig mischbarer Fll. hatte LEES (Philos. Magazine [6] **1**. 128—47) die Gleichung $F = V_1 F_1 + V_2 F_2$ aufgestellt, in der F die Fluiditäten des Gemisches und der Bestandteile, V_1 u. V_2 die Raumteile der beiden Bestandteile in 1 ccm des Gemisches bedeuten. Da die Zusammensetzung der Mischung meistens in Gewichtsprozenten angegeben ist, so erhält man nach geeigneter Umformung die Gleichung $100\, v\, F = m_1 v_1 F_1 + m_2 v_2 F_2$, wo m_1 und m_2 die Gewichtsprozente der Bestandteile in der Mischung, v_1 u. v_2 die spezifischen Volumina der Bestandteile in der Mischung, v das spezifische Volumen der Mischung und F, F_1 und F_2 die Fluiditäten der Mischung und der Bestandteile sind. Die spezifischen Volumina der Bestandteile in der Mischung, nicht im reinen Zustande, lassen sich mit Hilfe der BATSCHINSKIschen Formel $v - w = c\, F$ berechnen, wo v das spezifische Volumen der Flüssigkeit, w dasselbe bei der Fluidität Null, und c eine Konstante ist. Es wird nun die Annahme gemacht, daß beim Vermischen von zwei chemisch indifferenten, nichtassoziierten Flüssigkeiten sich die spezifischen Volumina so lange ändern, bis der freie Raum per Co-Volumeinheit für beide Arten von Molekülen in der Mischung derselbe ist. Für eine größere Anzahl von Molekülen muß dann sein $v_1/w_1 = v_2/w_2 = v_3/w_3 = \ldots$, wo v das spezifische Volumen des Bestandteils innerhalb der Mischung und w das Co-Volumen ist. Es wird gezeigt, daß diese Beziehung für *Benzol und Tetrachlorkohlenstoff* zwischen 10 und 70° zutrifft. Andererseits stimmen die nach der oben gegebenen Gleichung berechneten Fluiditäten mit den beobachteten recht gut überein. Beim *Methyljodid und Schwefelkohlenstoff* hingegen ist w_1/w_2 nicht gleich v_1/v_2, und die Mischung der beiden Bestandteile muß unter Volumänderung vor sich gehen. Unter diesen Umständen kann man die in der Mischung eingenommenen Volumina v_1 u. v_2 aus den beiden Beziehungen $v_1/w_1 = v_2/w_2$ u. $100\, v = m_1 v_1 + m_2 v_2$ berechnen. Durch Einsetzen in die BATSCHINSKIsche Gleichung lassen sich dann die Fluiditäten jeder Komponente erhalten, so daß man die Gleichung $100\, v\, F = m_1 v_1 F_1 + m_2 v_2 F_2$ prüfen kann. Eine Durchrechnung der Messungen von THORPE und RODGER an fünf Mischungen ergab genügende Übereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch. (Philos. Magazine [6] **27**. 662—68. April.) MEYER.

B. Iljin, *Die Höhenverteilung der Teilchen bei der Brownschen Bewegung.* Nach der Methode von PERRIN (Die BROWNsche Bewegung und die wahre Existenz der Moleküle. Dresden 1910) bestimmt Vf. die Verteilung der Teilchen in Emulsionen von Gummigutt und Emulsionen aus Ricinusöl, Gummiarabicum u. W. In der letzteren Emulsion wächst die Zahl der Teilchen mit der Höhe, entgegen

der Emulsion von PERRIN, da hier die Dichte der Körner kleiner als die des umgebenden Mittels ist. Aus den ausgeführten Messungen ergibt sich, daß die Verteilung der Körner der Emulsion mit der Höhe im Bereiche der Versuchsfehler dem theoretischen Gesetz von PERRIN folgt. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 366—68. 21/4. [17/2.] Moskau. Städt. Univ. LEBEDEWs Lab.) FISCHER.

F. R. Newman, *Versuche über Emulsionen.* Es sollte die Natur der Emulsionen und ihrer Phasen untersucht werden. Ferner sollten *Emulsionen aus Benzol* und ähnlichen Fll. *in W. und von W. in Bzl.* dargestellt und die Bedingungen ihrer Darstellung festgelegt werden. Die Emulsionierung wurde durch heftiges Schütteln der Bestandteile in Flaschen mittels einer Schüttelmaschine vorgenommen. Um zu erkennen, welches die innere Phase der Emulsion ist, wurde die *Tropfenmethode* angewendet. Man bringt einen Tropfen der Emulsion auf eine Glasplatte und daneben einen Tropfen des einen Bestandteiles, neben einen Tropfen einer Benzolwasseremulsion z. B. einen Tropfen W., und beobachtet nun das Vermischen der beiden Tropfen. Wandern die Emulsionströpfchen in das W. hinein, so liegt eine Emulsion von Bzl. in W. vor. Findet aber keine Vermischung der beiden Tropfen statt, so hat man es mit einer Emulsion von W. in Bzl. zu tun.

Emulsioniert man Bzl. und W. mittels *Natriumoleat*, so ist das W. stets die äußere Phase. Es war möglich, homogene Emulsionen bis zu 0,5 Vol.-Proz. Bzl. u. von 80—90% Bzl. zu erhalten. Die dazwischen liegenden Emulsionen zerfielen in eine obere salbenartige und in eine untere wässerige Schicht. Die Unmöglichkeit, eine kontinuierliche Reihe von Emulsionen mit kontinuierlich sich ändernden Eigenschaften zu erhalten, ist auf die experimentelle Schwierigkeit zurückzuführen, die Benzoltröpfchen so klein zu machen, daß ihre BROWNschen Bewegungen sie im W. verteilt erhalten. Größere Tröpfchen vereinigen sich. Unter Benutzung der Schüttelmaschine kann man aus 99 ccm Bzl., 1 ccm W. und 0,05 g Natriumoleat eine feste Salbe gewinnen, die sich auch nach 6 Wochen nicht merklich geändert hatte. Nimmt man statt des Natriumoleats ebensoviel harte Seife, so zerfällt die Salbe innerhalb einer Woche. Man kann keine Emulsionen von W. in Öl erhalten, wenn man Olivenöl u. W. mit Seife, Natriumoleat oder kaustischer Soda schüttelt. Die Beobachtungen von ROBERTSON sind unzutreffend. Aus 97% Olivenöl, 3 ccm W. und 0,15 g Natriumoleat läßt sich eine feste Salbe machen. Das beste Emulsionierungsmittel für W. in Bzl. ist *Magnesiumoleat.* Noch besser werden die Emulsionen, wenn zugleich eine kleine Menge Natriumoleat zugegen ist. Je nach dem Verhältnis von Mg- zu Na-Oleat kann man Emulsionen von W. in Bzl. oder von Bzl. in W. herstellen. Unter geeigneten Bedingungen kann man eine Emulsion von W. in Bzl. mit 96 Vol.-Proz. W. oder in *Schwefelkohlenstoff* mit 94 Vol.-Proz. W. darstellen. In *Mischfarben* ist W. die innere und Öl die äußere Phase. Beim Schütteln von Bleiweiß mit Leinöl und Wasser konnte eine Emulsion von W. in Öl erhalten werden, die 87,5 Vol.-Proz. W. und 12,5 Vol.-Proz. Öl enthielt. Beim Schütteln von Leinöl u. W. bildet sich dagegen eine Emulsion von Öl in W. Bei den Farben ist unzweifelhaft das Harz das emulsionierende Mittel, nicht aber das Farbpigment. Es hängt von der Natur des Emulsionierungsmittels ab, welche von zwei Fll. sich in der anderen emulsioniert. Ein hydrophiles Kolloid sucht W. zur äußeren Phase zu machen, ein hydrophobes hingegen zur innern. Das Kolloid muß ferner imstande sein, in der Phase ein verhältnismäßig fest zusammenhängendes Häutchen zu bilden. Zwischen der Beständigkeit und der Festigkeit einer Emulsion scheint kein Zusammenhang zu bestehen. Beim Gefrieren zerfällt eine Emulsion von Bzl., W. u. Natriumoleat u. emulsioniert nachher nicht wieder. (Journ. of Physical Ch. 18. 34—54. Januar 1914. [Juni 1912.] CORNELL Univ.) MEYER.

Ernest Anderson und **J. L. Holden**, *Bestimmung der Geschwindigkeit von Reaktionen in Lösungen aus der Änderung der Dichte.* Es wurde die schon wiederholt angewendete densimetrische Methode zur Bestimmung der *Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers* durch SS. benutzt. Die Inversionsversuche wurden bei 25° mit einer 20%ig. Rohrzuckerlsg. ausgeführt, wobei als katalysierende Substanz eine 1-n. Lsg. von *Oxal-*, *Schwefel-* u. *Salzsäure* diente. Es wurde die D. dieser Lsgg. vor und nach der Inversion und außerdem zu bestimmten Zeiten gemessen, woraus sich die zu diesen Zeiten umgesetzten Mengen Zucker ergeben. Dann wurden die Geschwindigkeitskonstanten nach der monomolekularen Gleichung berechnet. Zum Vergleich wurde die Geschwindigkeitskonstante auch auf optischem Wege durch Beobachtung des Drehungsvermögens der Zuckerlsg. bestimmt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle enthalten, in der unter I. die nach der densimetrischen, unter II. die nach der optischen Methode erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten stehen:

Oxalsäure		Schwefelsäure		Salzsäure	
I.	II.	I.	II.	I.	II.
0,000 740 3	0,000 852 5	0,002 270	0,002 435	0,005 106	0,004 944
0,000 837 0	0,000 935 6	0,002 458	0,002 529	0,004 992	0,005 059
0,000 766 8	0,000 906 1	0,002 467	0,002 759	0,005 153	0,005 176
0,000 790 5	0,000 889 4	0,002 599	0,002 104	0,005 338	0,005 183
0,000 818 3	0,000 890 8	0,002 387	0,002 638	0,005 087	0,005 086
—	0,000 901 2	0,002 411	0,002 452	0,005 018	0,005 126
—	0,000 892 3	0,002 362	0,002 588	—	—

(Journ. of Physical Chem. **18**. 152—56. Febr. Massachusetts Agricultural College.) MEYER.

C. N. Myers und **S. F. Acree**, *Eine Untersuchung der Wasserstoffelektrode, der Kalomelelektrode und des Kontaktpotentials. 4. Mitteilung über Untersuchungen der elektromotorischen Kraft.* (Vgl. Amer. Chem. Journ. **46**. 585. 621. 638; C. **1912**. I. 544.) Um die Wasserstoffelektrode zu einem genauen Instrument zur Best. der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration zu machen, u. um die Kalomelelektrode genauer zu eichen, wurden zahlreiche Messungen vorgenommen. Insbesondere wurden die Systeme gemessen: H_2 — Pt — 0,1-n. HCl, 0,1-n. KCl — HgCl — Hg, 0,1-n. HCl — HgCl — Hg, Hg — HgCl — 0,1-n. HCl — 0,1-n. KCl — HgCl — Hg, H_2 — Pt — 0,1-n. HCl — 0,1-n. HCl — HgCl — Hg, H_2 — Pt — 0,1-n. HCl — 0,1-n. KCl — HgCl — Hg, Hg — HgCl — 0,1-n. HCl — Sandfüllung — 0,1-n. KCl — HgCl — Hg, Hg — HgCl — 0,1-n. HCl — gesättigte KCl — 0,1-n. KCl — HgCl — Hg. Es zeigte sich in allen Fällen eine große Konstanz der Werte. (Amer. Chem. Journ. **50**. 396—411. Dez. [1/6.] 1913. JOHNS HOPKINS Univ.) LEIMBACH.

A. Doroschewski und **S. Dworshantschik**, *Über die Verteilung des Lösungsmittels zwischen den gelösten Stoffen. 2. Die elektrische Leitfähigkeit der Gemische von Salzen der Erdalkali- und Alkalimetalle.* (1. vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1174; C. **1913**. II. 2080.) Vff. berichten über weitere sehr genaue Messungen der *elektrischen Leitfähigkeiten* der wss. Lsgg. folgender *Salzgemische:* $m\,CaCl_2 + m_1\,BaCl_2$; $m\,Ba(NO_3)_2 + m_1\,BaCl_2$; $m\,MgCl_2 + m_1\,BaCl_2$; $m\,CaCl_2 + m_1\,NaCl$; $m\,BaCl_2 + m_1\,NaCl$; $m\,MgCl_2 + m_1\,NaCl$; $m\,MgCl_2 + m_1\,KCl$, sowie folgender ternärer Mischungen dieser Salze: 0,008812 $MgCl_2$ + 0,004403 KCl + 0,00403 NaCl, wo die Summe der Grammäquivalente Salz in 1 l s. Mischung $m + m_1 + m_2 =$ 0,017625; V (isohydrische Verdünnung) = 56,74, für diese ternäre Mischung wurde

die spezifische Leitfähigkeit 1815,5 gefunden, während sich nach den Regeln der Isohydrie 1810,6 berechnen läßt. Die Mischung 0,008812 $MgCl_2$ + 0,008812, NaCl + 0,00812 $BaCl_2$, für welche $m + m_1 + m_2 = 0{,}026436$, $V = 37{,}82$ ist, wurde die Leitfähigkeit zu 2576,6 berechnet, während die Messung 2574,8 ergab. Somit kann man sagen, daß Lsgg. der Alkalisalze und Erdalkalisalze als isohydrisch zu betrachten sind bei gleichäquivalenten Konzentrationen. Bei denjenigen Verdd., bei welchen die *Isohydrie* erfüllt ist, übt die verschiedene Löslichkeit der Salze, sowie der Umstand, daß sie mit verschiedenem W.-Gehalt krystallisieren, auf die Verteilung des W. zwischen den gelösten Salzen keinen Einfluß aus. Gleichfalls zeigt sich nicht die Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden.

Die Gesetze der Isohydrie lassen sich auch auf Salze mit verschiedenen Ionen anwenden u. die Leitfähigkeit im voraus berechnen, wie folgende Messungen zeigen:

Konzentration der Salze	$R \cdot 10^6$ Berechnet	Gef.	Abweichung in %
0,05 NaCl + 0,05 K_2SO_4	9310,0	9343,0	+0,4
0,05 NaCl + 0,05 KNO_3	9846,0	9892,0	+0,3
0,05 Na_2SO_4 + 0,05 KNO_3	9146,0	9101,0	—0,5
0,02232 $CaCl_2$ + 0,01 $Ba(NO_3)_2$	3069,0	3097,0	+1,0
0,01 $NaNO_3$ + 0,01 $BaCl_2$	1982,0	1963,1	—1,0
0,017625 $MgCl_2$ + 0,017625 $Ba(NO_3)_2$ . .	3191,0	3240,5	+1,0
0,05 Na_2CO_3 + 0,05 K_2SO_4	8539,0	8537,0	+1,71

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 371—79. 1/4. Moskau. Zentral-Lab. d. Finanzministeriums.) FISCHER.

O. Morgulewa, *Die Brechungskoeffizienten binärer Gemische von isofluiden Stoffen.* Die Verfasserin zeigt an einer Reihe von binären Flüssigkeitsgemischen, welche nach den Unterss. von BIRON Isofluidität aufweisen (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 1985; C. **1914**. I. 1050), daß für dieselben die *Brechungskoeffizienten* additiv aus den Brechungskoeffizienten der Komponenten berechnet werden können. Die Messungen sind bei 20° mit einer Genauigkeit von 0,0001 für die Spektrallinien C, D, F und G mit einem Refraktometer von PULFRICH ausgeführt. Für folgende Flüssigkeitspaare wurde der Brechungsindex bestimmt: 1. *Chlorbenzol + Brombenzol*, 2. *isovaleriansaures Äthyl + Isobutylacetat*, 3. *Propylacetat + propionsaures Äthyl*, 4. *buttersaures Äthyl + isobuttersaures Äthyl*, 5. *m-Xylol + o-Xylol*, 6. *p-Xylol + m-Xylol*, 7. *p-Xylol + o-Xylol*, 8. *Äthylbenzol + o-Xylol*, *Äthylbenzol + m-Xylol*, *Äthylbenzol + p-Xylol*. Die experimentell ermittelten Werte des Brechungsindexes sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit dem nach $n = n_1 x + n_2 (1 - x)$ berechneten (n-Brechungsindex des Gemisches, n_1 u. n_2 der Komponenten, x Molenbruch der Komponenten). Da der Brechungsindex auch für die verschiedenen Wellenlängen des Lichtes additiv zu berechnen ist, so kann man schließen, daß für isofluide Stoffe auch die Dispersion eine additive Eigenschaft ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 235—46. 1/4. 1914. [Dezember 1913.] St. Petersburg. Forstinstitut. Chem. Lab.) FISCHER.

I. Boguski, *Experimentum Crucis.* Die Unters. der Spektra, welche erhalten werden, wenn man mit gekürzten Prismen aus demselben Material arbeitet, wird für die Unters. der anormalen Dispersion angewandt u. ist zuerst von KUNDT ausgeführt worden. Wendet man statt des zweiten Prismas aus demselben Material ein solches aus einem anderen, oder wird statt des zweiten Prismas ein Beugungsgitter verwendet, so resultieren z. B. im *He-Spektrum* Erscheinungen, welche bis-

her nicht beschrieben worden sind, und welche sehr an die *anormale Dispersion* erinnern. In diesem Spektrum wird die Wellenlänge z. B. im Gebiet 668 $\mu\mu$ bis 502 $\mu\mu$ in der einen, im Gebiet von 502 $\mu\mu$ in der umgekehrten Reihenfolge kleiner. Auf die weiteren rein physikalischen Ableitungen des Vfs. kann nur hingewiesen werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 349—59. 1/4. Warschau. Polyt. Inst.) FISCHER.

P. Lemoult, *Über die Berechnung der Verbrennungswärmen der organischen Verbindungen.* (Forts. von Journ. de Chim. physique **2**. 201; C. **1904**. II. 812.) (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, Bull. Soc. Chim. Paris und Ann. Chim. et Phys. s. C. **1905**. I. 1585; **1907**. I. 75. 236. 337. 403. 1492; **1908**. I. 1776; II. 301. 588; **1909**. II. 272. 1738.) Nachzutragen ist folgendes. Mol. Verbrennungswärme des *Methylcyclohexans*: 1099 berechnet, 1099,8 gefunden. (Journ. de Chim. physique **11**. 805—26.) DÜSTERBEHN.

Anorganische Chemie.

George F. White und **Ralph H. Twining**, *Die Viscosität unterkühlten Wassers, in einem neuen Apparat gemessen.* Das benutzte Viscosimeter ist in Fig. 57 abgebildet. Es wurde bei Verss. über 0° gefüllt mit Fl. von *T* bis *J*, beobachtet wurde die Zeit, welche eine der Flüssigkeitssäule *A—T* entsprechende Wassermenge gebrauchte, um durch die Capillare zwischen *E* u. *J* gedrückt zu werden. Bei Tempp. unter 0° wurde der App. von *T* bis *H* gefüllt und die Zeit für die Flüssigkeitssäule *A—B* beobachtet. Die anderen Verjüngungen des Viscosimeters bei *C*, *E*, *I*, *G* u. *F* sind nur angebracht, um den App. möglichst symmetrisch zu gestalten. Es wurden bei den in Klammern danebengesetzten Tempp. nachstehende Viscositäten des W. gefunden: 0,01003 (20,00°), 0,01139 (15,00°), 0,01307 (10,00°), 0,01523 (5,00°), 0,01798 (0,00°), 0,01930 (—2,10°), 0,02121 (—4,70°), 0,02250 (—6,20°), 0,02341 (—7,23°), 0,02458 (—8,48°), 0,02549 (—9,30°). (Amer. Chem. Journ. **50**. 380—89. Dez. 1913. Worcester, Mass. CLARK College.) LEIMBACH.

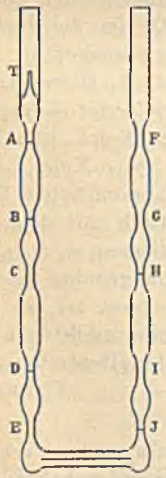


Fig. 57.

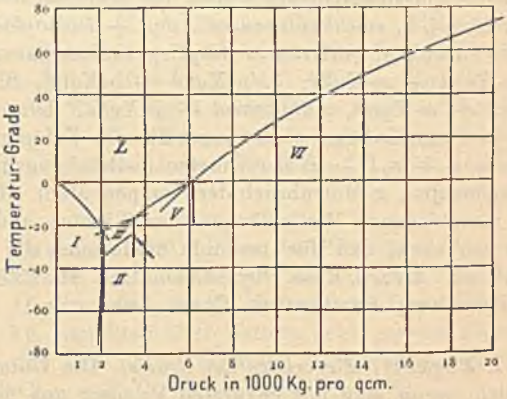


Fig. 58.

P. W. Bridgman, *Hohe Drucke und fünf Arten Eis.* (Vgl. auch S. 1148.) Bei den vorliegenden Verss. wurden Drucke bis zu 20000 Atmosphären angewendet.

Sie wurden ausgeübt von einem Stahlkolben, der hydraulisch in einen Stahlzylinder getrieben wurde. Außer den von TAMMANN entdeckten Eisarten (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **84**. 257 u. frühere Arbeiten) wurden jetzt bei so hohen Drucken noch 2 weitere Arten Eis gefunden, welche dichter als W. sind. Die Kurventafel in Fig. 58 zeigt die Beziehung der verschiedenen Eisarten und die Abgrenzung ihrer Gebiete. Eis *I* ist 10—13,5 % leichter als W., Eis *III* ist im Mittel 3 % dichter als W., Eis *II* ist ungefähr 22-mal dichter als Eis *I*, Eis *V* ist ca. 5,5 % dichter als Eis *III* u. ca. 6 % dichter als W., Eis *VI* ist 4 % dichter als Eis *V*. Sonstige Einzelheiten im Original. (Journ. Franklin Inst. **177**. 315—32. März 1914. [13/11.* 1913.] HARVARD Univ. JEFFERSON Physical Lab.) LEIMBACH.

Joachim Sperber, *Verdrängung von „Säuren" durch Wasserstoffsuperoxyd.* Fünfte Mitteilung. (Vgl. S. 738.) Es wurde nun die *Einw. von H_2O_2 auf freie „Haloidsäuren"* näher untersucht und konstatiert: 1. Alle „Haloidsäuren" werden durch H_2O_2 mehr oder weniger zers. unter B. von Cl, Br, bezw. Jod u. Fluor. — 2. Die Affinität der *Halogenwasserstoffe* zu H_2O_2 nimmt mit dem Atomgew. des Halogens ab und zu, wie die Affinität der Halogene zu Sauerstoff: Jodwasserstoff wird am leichtesten durch H_2O_2 zers. — 3. Die Wrkg. ist merkwürdigerweise verschieden, je nachdem man „Haloidsäure" zu überschüssigem Perhydrol oder letzteres zu überschüssiger „Haloidsäure" zusetzt. Bei der Jodwasserstoffsäure ist die Wrkg. in beiden Fällen sehr energisch; es scheidet sich so viel Jod aus, daß das Perhydrol nicht alles zu lösen vermag und daher ein Teil in fester Form ausfällt. Jedoch ist die Wrkg. im ersten Fall so energisch, daß das Jod nach und nach vollständig verdampft und eine wasserhelle Fl. zurückbleibt. Im zweiten Fall steigert sich die Rk. nicht bis zur Verdampfung des Jodes. Bei den anderen „Haloidsäuren" ist die Wrkg. gerade umgekehrt: energischer, wenn man Perhydrol zu überschüssiger „Säure" zusetzt, als wenn man „Säure" zu überschüssigem Perhydrol zusetzt. *Die „Haloidsalze" verhalten sich gegen Perhydrol genau so, wie die Haloidsäuren.* — Das übereinstimmende Verhalten des Perhydrols gegen die freien „Haloidsäuren" und deren Salze spricht für die Ansicht, daß das Perhydrol die Halogenide nicht zers., sondern sich mit ihnen umsetzt u. die von ihm in Freiheit gesetzten „Haloidsäuren" event. zers. Die vom Vf. festgestellte Fällung von „Erdalkalihyperaquaten" (flockigen, käsigen Ndd., die sich im Licht braungelb färben und unter Gasentw. zers.) aus Lsgg. der Erdalkalihalogenide durch Ammoniumhyperaquat (vgl. D'ANS, WEDIG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3075; C. **1913**. II. 1916) unterstützt diese Ansicht und zeugt von der Acidität des Wasserstoffsuperoxyds. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **52**. 245—48. 23/4. März. Zürich.) BLOCH.

J. Howard Mathews und **Harry A. Curtis**, *Die photochemische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd. I.* Um die Geschwindigkeit der *Zersetzung einer Wasserstoffperoxydlsg. durch ultraviolettes Licht* zu messen, wird diese Lsg. in einer sich rasch drehenden Quarzglasröhre der Bestrahlung durch eine Uviollampe bei bestimmten Tempp. ausgesetzt. Nach bestimmten Zeiten wird die zersetzte Menge H_2O_2 durch Titration gegen $KMnO_4$-Lsg. bestimmt. In Übereinstimmung mit den Resultaten von TIAN (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 1040; C. **1911**. I. 286) und von HENRI und WURMSER (C. r. d. l'Acad. des sciences **157**. 126, 284; C. **1913**. II. 843. 1195) ergibt sich, daß diese Zersetzung nach einer Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung verläuft. Beim Verlöschen der Uviollampe hört die Zersetzung sofort auf, so daß man es mit einer reinen *Photolyse* zu tun hat. Bei 35° war die Geschwindigkeitskonstante gleich 0,00136, bei 45° gleich 0,0021, so daß der Temp.-Quotient sich zu 1,54 ergibt. Bei 21° war die Konstante gleich 0,0007, bei 35,5° gleich 0,0012, so daß der Quotient sich zu 1,45 ergibt. Es wurde

dann noch der Einfluß verschiedener Zusätze auf die Geschwindigkeit der Photolyse untersucht und gefunden, daß $^1/_{70}$-n. *Schwefelsäure*, $^1/_{116}$-n. *Natriumchlorid*, 0,04% *Acetanilid*, $^1/_{1850}$-n. *Kalkwasser*, $^1/_{75,5}$-n. *Natriumhydroxyd* und $^1/_{1930}$-n. *Barytwasser* als *negative Katalysatoren* wirken. (Journ. of Physical Chem. **18**. 166—78. Febr. 1914. [Nov. 1913.] Lab. für phys. Chem. Univ. Wisconsin. Madison. Wisconsin.) MEYER.

L. Dunoyer und **R.-W. Wood**, *Berichtigung zu der Arbeit: Photometrie der Oberflächenresonanz des Natriumdampfes bei Erregung der D-Linien. Feinheit der Resonanzlinien.* Vff. berichtigen einen Rechnungsfehler in der S. 2032 mitgeteilten Arbeit. Der richtige Wert für die Breite der D-Resonanzlinien des Natriumdampfes ist 0,0216 Å.-E. Diese Linien sind danach ungefähr viermal weniger breit wie die erregenden Linien. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1265—67. [4/5.*].) BUGGE.

M. Le Blanc, *Bemerkung zu der Abhandlung von Bernhard Neumann: Studien über die Gewinnung von Natrium. II.* (S. 1633.) Bei den von NEUMANN erwähnten Unterss. von LE BLANC und CARRIER sind genaue Schmelzpunktskurven seinerzeit nicht ausgearbeitet worden. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 271. 12/5. [15/4.].) JUNG.

N. Kurnakow und **A. Nikitinski**, *Die elektrische Leitfähigkeit und die Fließdrucke von Kalium-Rubidium-Legierungen.* Das Diagramm: Zus.-Leitfähigkeit wird für isomorphe Mischungen der Metalle durch eine kontinuierliche Kurve mit einem Minimum dargestellt. Symbat zu ihr verläuft auch die Kurve der Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit. Hieraus folgt, daß bei Erniedrigung der Temp. das Minimum der Leitfähigkeit isomorpher Mischungen und fester Lsg. immer deutlicher hervortreten wird. In umgekehrter Richtung wird sich eine Temperaturerhöhung äußern, wo das Minimum immer flacher wird. Um obige Ausführungen zu prüfen, kann man entweder die Leitfähigkeit bei höherer Temp. messen, was jedoch mit ziemlich großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist, oder aber man kann mit Legierungen von niedrigem F. arbeiten, welch letzteren Weg die Vff. eingeschlagen haben, indem sie die *Leitfähigkeit* und *Fließdrucke von Kalium-Rubidium-Legierungen* bestimmten. Das verwendete Kalium war von KAHLBAUM, und das Rubidium wurde von den Vff. aus Rb_2CO_3 durch Reduktion mit Mg im Eisenrohr in einem H-Strom dargestellt. Infolge der leichten Oxydierbarkeit der Alkalimetalle wurden die Legierungen wie auch die Messungen im H-Strom ausgeführt. Für die Messungen der Leitfähigkeit diente ein U-Rohr von 2 mm Weite, an dessen einem Schenkel in einer Entfernung von 7,5 cm, je zwei Pt-Drähte eingeschmolzen waren. Dieses Leitfähigkeitsgefäß wurde durch Best. der Leitfähigkeit von reinem Hg bei 0, 25, 50, 75 u. 100° kalibriert. Zur Unters. gelangten sowohl die festen Legierungen, deren Temperaturkoeffizient im Intervall 0—25°, als

	Spezifischer Widerstand $\varrho \times 10^6$					Temp.-Koeffizient des Widerstandes	
Gew.-% Rb	ϱ 0°	ϱ 25°	ϱ 50°	ϱ 75°	ϱ 100°	$\alpha_{0-25°}$	$\alpha_{75-100°}$
0	6,60	7,71	8,82	14,43	15,80	0,00678	0,00386
26,70	8,31	9,46	10,72	17,45	18,98	0,00571	0,00360
39,69	9,05	10,34	16,89	18,42	19,84	0,00578	0,00320
54,92	10,17	11,64	19,01	20,75	22,52	0,00585	0,00343
73,98	11,33	12,92	21,14	22,88	24,75	0,00569	0,00344
85,58	11,61	13,40	22,28	24,15	26,05	0,00622	0,00321
90,05	11,56	13,49	22,57	24,57	26,39	0,00674	0,00306
100,00	11,29	13,16	23,15	25,32	27,47	0,00657	0,00349

auch flüssige, deren Temperaturkoeffizient im Intervall 75—100° bestimmt wurde. Die Leitfähigkeit von reinem K bei 0° wurde gleich $K_0 = 15{,}15$ und von Rb $K_0 = 8{,}86$ gefunden. In der Tabelle sind die erhaltenen Werte des spezifischen Widerstandes und der Temperaturkoeffizienten zusammengestellt.

Obige Resultate bestätigen die theoretischen Forderungen vollständig. Die Fließdrucke der Legierungen sind mit dem von dem einen der Vf. schon häufig verwendeten App. bestimmt worden. Die Messungen ergaben, daß der Zusatz von K zu Rb den Fließdruck des letzteren erhöht. Das Fließdruck-Zus.-Diagramm bildet eine kontinuierliche Kurve mit einem Maximum 0,28 kg/qmm bei 14,2 Atom-% Rb. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 360—71. 1/4. 1914. [15/9. 1913.] St. Petersburg. Polytechn. Inst. Chem. Lab.) FISCHER.

N. Costăchescu, *Komplexe Chromfluoride. IV.* Durch Unters. einer weiteren Reihe von Salzen des einwertigen Komplexes $\left[Cr\,{}^{Py_4}_{F_2}\right]$ wird gezeigt, daß diese wie die früher dargest. Derivate (Ann. scient. Univ. Jassy **7**. 87; C. **1912**. I. 1970) sich den entsprechenden Alkalisalzen durchaus analog verhalten. — Mit einer Lsg. des RAMMELSBERGschen Salzes $K_6Cu_2(CN)_8$ liefert das *Tetrapyridindifluorchromnitrat* das Salz $Cu_2(CN)_6K_2\left[Cr\,{}^{Py_4}_{F_2}\right]_2 + 7H_2O$; dies ist ein Argument dafür, daß das durch Abspaltung von KCN aus dem RAMMELSBERGschen Salz entstehende Salz $K_4Cu_2(CN)_6$ entsprechend der Annahme von TREADWELL und V. GIRSEWALD (Ztschr. f. anorg. Ch. **38**. 99; C. **1904**. I. 351) wirklich diese Formel, nicht die halbe Molekulargröße hat. Wie im Nitroprussidnatrium sind nicht alle Alkaliatome des komplexen Cuprocyanids durch den Tetrapyridindifluorchromrest ersetzbar.

$\left[Cr\,{}^{Py_4}_{F_2}\right]Br + 2H_2O$, aus Tetrapyridindifluorchromnitrat in wss. Lsg. mit Kaliumbromidlsg.; violettrosa, krystallinisches Pulver, ll. in W., A., Chlf., unl. in Bzl., Ä. u. CS_2. Das Cr ist auch beim Erhitzen durch NH_3 oder KOH nicht fällbar; erst bei längerem Kochen mit HNO_3 oder konz. HCl erfolgt Zers. Die wss. Lsg. gibt mit Mercuronitrat einen amorphen Nd., mit KSCN das entsprechende Rhodanid. — Mit $KClO_4$ gibt das Nitrat das Salz $[CrPy_4F_2](ClO_4)$; violettrosa Kryställchen, zers. sich allmählich an der Luft; in W. noch bedeutend schwerer l. als $KClO_4$, ebenso swl. in A. und Chlf., unl. in Ä. Das Cr ist duch h. NH_3 nicht fällbar; mit $AgNO_3$ oder $BaCl_2$ entstehen keine Ndd. — $[CrPy_4F_2](MnO_4) + 2H_2O$, indigofarbenes, krystallinisches Pulver, ll. in W. mit der Farbe des $KMnO_4$, ll. in A. und Chlf., unl. in Ä. und Bzl. Die alkoh. Lsg. scheidet beim Kochen Manganihydrat aus; die ammoniakal. Lsg. wird beim Kochen rot, schließlich gelblich. H_2O_2 entfärbt die wss. Lsg., $AgNO_3$ und $BaCl_2$ fällen nicht, $HgNO_3$ wird oxydiert. $[CrPy_4F_2]_2(Cr_2O_7) + 6H_2O$, orangegelbe Kryställchen, ziemlich beständig, swl. in k., besser l. in h. W., l. in A. und Chlf., unl. in Ä. und Bzl. Das Cr ist durch NH_3 oder KOH nicht fällbar. — Die Lsgg. des Salzes $K_6Cu_2(CN)_8$ geben mit Tetrapyridindifluorchromnitratlösungen in jedem Verhältnis die Verb. $[Cu_2(CN)_6K_2][CrPy_4F_2]_2 + 7H_2O$; violettrosa, luftbeständige Krystalle, l. in W., besonders in h., unl. in A. und Ä.; gibt weder die Rkk. des Cu noch die des Cr; carminrot l. in konz. HCl, scheidet mit Eg. oder konz. H_2SO_4 einen weißen Nd. ab. (Ann. scient. Univ. Jassy **8**. 16. 23. Februar. Jassy. Lab. f. anorg. Chemie d. Univ.) HÖHN.

G. Spacu, *Komplexe Eisensalze. II.* (Vgl. COSTACHESCU, SPACU, Ann. scient. Univ. Jassy **7**. 132; C. **1912**. I. 1972.) Vf. hat eine Anzahl von Ammiuen des Fe dargestellt und untersucht, speziell im Vergleich mit den entsprechenden Kobaltverbb. Es gelang die Darst. von Hexa-, Penta-, Tetra- und Triamminen; die mit

NH_3 erhaltenen Verbb. sind durchweg sehr unbeständig, während die entsprechenden Pyridinderivate relativ beständig, die Äthylendiamminverbb. noch beständiger sind. Die geringe Stabilität der Ammoniakverbb. steht in auffälligem Gegensatz zu der Beständigkeit der Kobaltammine.

Die Verb. $\left[Fe^{Py_5}_{H_2O}\right] Br_2$ wird analog dem entsprechenden Chlorid (l. c.) aus Ferrobromid und Pyridin erhalten; kanariengelb, krystallinisch, verliert an der Luft leicht Pyridin, in Pyridinatmosphäre haltbar; l. in W. unter Ausscheidung eines grünlichen, braun werdenden Nd. von Ferrohydrat; l. in Pyridin und daraus unter Verlusten und partieller Oxydation umkrystallisierbar; swl. in A. und Aceton unter Zers., unl. in Chlf. u. Ä., reduziert Silbersalze. — Langsames Eindampfen der Lsg. in HBr (D 1,38) ergibt granatrote Krystalle der Verb. $[Fe_2.3PyHBr]Br_6$, l. in W. — Durch 4—5-monatliches Stehen des Bromids mit 5 Mol. Pyridin an der Luft über H_2SO_4 entsteht unter Oxydation des Fe die Verb. $FePyOBr_2$; braunrot, feurigrot l. in W. mit s. Rk., swl. in A. und Ä., unl. in Aceton, Chlf. u. Toluol. Die Lsg. in HBr (D 1,38) gibt beim Eindunsten im Vakuum über H_2SO_4 braune Blätter der Verb. $FeBr_3PyHBr + H_2O$, l. in W. mit s. Rk. — $[FePy_6]Br_2$, aus wasserfreiem Ferribromid und h. Pyridin; bräunlichgelbe Krystalle, verändert sich rasch an der Luft, in Pyridinatmosphäre haltbar; l. in W. unter Abscheidung von Ferrohydrat, reduziert Silbersalze. Die B. erfolgt unter Reduktion des $FeBr_3$ und Ausscheidung von Ferrihydroxyd. — $[FePy_6]J_2$, aus Ferrojodid und Pyridin durch Mischen bei — 15° und allmähliches Anwärmen auf Zimmertemp.; hellgelbe Krystalle, in Pyridinatmosphäre haltbar, zers. sich an der Luft leicht unter Braunfärbung; l. in W. unter Abscheidung von Ferrohydroxyd, swl. in absol. Ä., l. in Aceton unter Zers.; wird in einem Strom von NH_3 weiß, dann an der Luft nach Wiederabspaltung des NH_3 braun. L. in wss. HJ; beim Konz. scheidet sich das Jodhydrat eines jodierten Pyridins aus, F. 173—180°. — $[FePy_4]Cl_3$, aus wasserfreiem $FeCl_3$ beim Eintragen in stark abgekühltes Pyridin; dunkelrote Kryställchen (aus Pyridin), weder über $CaCl_2$ noch H_2SO_4, dagegen über P_2O_5 haltbar; l. in W. unter Abscheidung von Ferrihydrat, l. in Pyridin; l. in Aceton und A. unter Zers. Bei mehrtägigem Stehen in absol. Ä. entsteht unter Braunrotfärbung u. Pyridinabspaltung ein Prod. der Zus. $[Fe_2.3Py]Cl_6$. — $[Fe\ en.2HCl]Cl_3 + H_2O$, aus 50%ig. Ferrichloridlösung und salzsaurer Äthylendiaminlösung auf dem Wasserbad; rötlichorange Krystalle, an der Luft und über H_2SO_4 beständig; l. in W., wl. in Ä., Chlf. und Bzl., etwas l. in A.; zers. sich in Aceton u. Pyridin. — Mit Ferribromid und -jodid ließen sich keine analogen Verbb. erhalten. — $[Fe_2.4Py](SO_4)_3 + 4H_2O$, aus wasserhaltigem Ferrisulfat und überschüssigen Pyridin bei 50—60°; hellbraungelbes amorphes Pulver, l. in W. unter Hydrolyse, unl. in anderen Mitteln. (Ann. scient. Univ. Jassy **8**. 24—32. Februar. Jassy. Lab. f. anorgan. Chem. d. Univ.)

HÖHN.

Henry M. Howe, *Bemerkungen zu Ruffs Eisen-Kohlenstoffdiagramm.* (Vortrag auf der Clevelandvers. des Amer. Inst. of Min. Eng., Okt. 1912.) Vf. diskutiert die allgemeinen Voraussetzungen und das Diagramm von RUFF (RUFF, Metallurgie **8**. 456; C. **1911**. II. 1418; RUFF u. GOECKE, Metallurgie **8**. 417; C. **1911**. II. 1417), wobei er besonders auf Lücken in der Beweisführung über die Lage der eutektischen Temp., auf den Einfluß unkontrollierbarer Umstände, namentlich auf die „Launenhaftigkeit" der Graphitisation und der Halte- und Rekalescenztempp. hinweist.

Anhang I. Vf. beschreibt einen Fall von geringer *Graphitbildung oberhalb 800° bei Fe-Ce-Legierungen*, die aus Elektrolyteisen und Zuckerkohle hergestellt waren. Die außerordentlich langsame Graphitisation ist auf den niedrigen Si-Gehalt zurückzuführen.

Anhang II. Vf. erörtert die *Begriffe Lösungsmittel, gelöster Körper, Bodenkörper, Löslichkeit, Sättigung, Gleichgewicht.* (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" 11. 170—79. 8/3. 193—206. 8/4. New York, N. Y.) GROSCHUFF.

P. Ducelliez und **A. Raynaud**, *Über eine Verbindung des Mangantribromids mit Äthyläther.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **15**. 408—13. 5/5. — C. **1914**. I. 1332.) DÜSTERBEHN.

A. Metzl, *Über höhere Kobaltoxyde. Kobaltsuperoxyd*, CoO_2 entsteht durch Oxydation von Kobaltoxydulsalzlsgg. mit Jod u. Alkali, Waschen des Nd. mit warmem W. u. Gießen durch ein Asbestfilter als brauner, beim Umrühren schwarz werdender Nd. Der Nd. wurde in KJ und H_2SO_4 gel. und aus der Menge des ausgeschiedenen Jods das Verhältnis von Co u. aktivem O bestimmt; es ergab sich wie 1 : 1. Das gleiche Kobaltsuperoxyd entsteht im Gemisch mit metallischem Silber, wenn man eine Kobaltlsg. mit überschüssigem Silbernitrat und KOH behandelt. Der so entstehende Nd. wurde bisher als ein Gemisch von Kobaltoxydhydrat mit Silbersuboxyd angesehen. — Der bei der Oxydation von Kobaltoxydulsalzlsgg. mit Wasserstoffsuperoxyd bei Ggw. von Alkalibicarbonat sich bildende im feuchten Zustande grüne, auf Tonteller gepreßt olivgrüne Nd. — bei Behandeln mit A. und Ä. wird er hellgelb — besteht aus Kobaltcarbonat und *Kobaltkobaltit*, $CoCO_3 + Co_2O_3 + H_2O$; wird durch konz. NaOH beim Kochen vollständig zers. unter Abscheidung von Co_2O_3. — Auch das Kupfer bildet bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Kupferlsgg. bei Ggw. von Bicarbonat einen olivgrünen, leicht zersetzlichen Körper, welcher neben Kupfercarbonat das *Kupfersalz der Kupfersäure* enthält u. $Cu_4O_5CO_2 = Cu_2CuO_4 . CuCO_3$ zusammengesetzt ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 358 bis 368. 5/5. [26/2.] Lab. f. analyt. Chemie. Techn. Hochschule Wien.) BLOCH.

W. Morris Jones und **J. E. Malam**, *Der elektrische Widerstand von Nickel im magnetischen Felde.* Da sich bei den Unterss. früherer Forscher über den Einfluß eines magnetischen Feldes auf die elektrische Leitfähigkeit von Nickel Widersprüche ergeben hatten, so werden diese Unterss. wiederholt. Die Versuchsanordnung, bei der das magnetische Feld parallel oder senkrecht zur Stromrichtung im Nickel stehen kann, wird eingehend beschrieben. Der verwendete Elektromagnet besaß eine Feldstärke von 15 000 cgs-Einheiten. Die Ergebnisse sind in Kurvenform wiedergegeben und müssen im Original nachgesehen werden. Es ergibt sich, daß durch ein transversal wirkendes magnetisches Feld eine Erhöhung des Widerstandes hervorgerufen wird, während ein horizontal wirkendes Feld eine Erniedrigung bewirkt. Die dazwischen liegenden Richtungen bewirken einen maximalen Anstieg bis zu 2000 cgs-Einheiten und dann ein plötzliches Sinken des Widerstandes. (Philos. Magazine [6] **27**. 649—59. April. [23/1.] Physik. Lab. des University College von N. Wales. Bangor.) MEYER.

Walter A. Jenkins, *Über die Wirkung eines magnetischen Feldes auf den metallischen Widerstand.* Es wurde der *elektrische Widerstand eines Nickeldrahtes* bei 18 und 93,5° im longitudinalen und transversalen magnetischen Felde untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse werden in Form von Hysteresiskurven niedergelegt. Im transversalen Felde besteht die Wrkg. zuerst in einer Erhöhung des Widerstandes bis zu einem Maximum und in einem Abfall, der aber kein Maximum erreicht. Der longitudinale Effekt und der erste Teil des transversalen besitzen große Ähnlichkeit miteinander. Zwischen der Änderung der Dimensionen in einem magnetischen Felde und dem Widerstandseffekte besteht irgend eine Beziehung, ohne daß die eine Erscheinung aber die Ursache der andern wäre. Beide Er-

scheinungen sind wahrscheinlich Ergebnisse einer Strukturänderung. (Philos. Magazine [6] **27**. 731—39. April. Cavendish Lab. Cambridge.) MEYER.

P. Laschtschenko, *Über die Erkaltungswärmen von Aluminium, Eisen, Antimon und Nickel.* Bereits früher hat Vf. die Resultate der Messung der *Abkühlungstempp.* von bis zum F. erhitzten Zink mitgeteilt (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 552; C. **1913**. II. 1028), welche zugleich die *Messung der Umwandlungstempp.* gestatten. Obige Unters. wird jetzt auf die Metalle *Al*, *Fe*, *Sb* und *Ni* ausgedehnt. Vf. schildert ausführlich die von ihm angewandte Arbeitsmethode. Das betreffende Metall wurde in eine Quarzkapsel eingeschmolzen, auf verschiedene Tempp. erhitzt und dann im Wassercalorimeter die Abkühlungsgeschwindigkeit und Abkühlungswärmen gemessen. In ein Diagramm sind die Abkühlungswärmen als Ordinaten u. die Tempp. als Abszissen eingetragen. *Aluminium*: Die Kurve der Abkühlungswärmen verläuft kontinuierlich bis 580°. Zwischen 580 u. 590° tritt ein Knick auf. Zwischen 670—650° ist abermals ein Knick, entsprechend dem Übergang $Al_{fest} \rightarrow Al_{fl.}$. Obige Angaben werden mit denjenigen von PIONCHON (C. r. d. l'Acad. des sciences **102**. 677; C. **87**. 77) verglichen und die auftretenden Differenzen erklärt. *Eisen.* Auf den Kurven der Abkühlungswärmen ergeben sich zwei Knickpunkte bei 730° und 895°. Es folgt ein Vergleich dieser Umwandlungspunkte des Fe mit den in der Literatur vorhandenen Angaben. *Nickel.* Zwei Knickpunkte konnten beobachtet werden, und zwar zwischen 355—365 und 700°. Diese oberhalb 700° stabile Form des Ni ist auch von COHEN beobachtet worden. Die Umwandlungswärme bei 363° ist mit 3,11 Cal. pro Gramm Ni verbunden. *Antimon.* Die Kurve der Abkühlungswärmen ist bis 680° kontinuierlich, somit weist Antimon in diesem Temp.-Intervall keine polymorphen Formen auf. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 311—33. 1/4. [10/1.] Nowotscherkask. Polytechn. Intst. Phys.-chem. Lab.) FISCHER.

Lothar Wöhler, *Noch einmal: Über Silbersubfluorid.* (*Zur Abhandlung von P. Sachs und L. Vanino*, S. 1159.) Die Darst. des Silbersubfluorids wurde verbessert und von neuem Beststs. des Gesamtsilbers, des Löslichkeitsverhältnisses u. des Fluorgehalts ausgeführt und den theoretischen Werten für *Silbersubfluorid* entsprechend gefunden. (Ztschr. f. anal. Ch. **53**. 375—78. 15/4. Darmstadt.) JUNG.

L. S. Finch, *Kupferoxydgallerten.* (Vgl. S. 614.) Es werden die von FÖRSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 3416; C. **93**. I. 100) begonnenen Versuche zur Darst. von Kupferoxydgallerten fortgesetzt. Schüttelt man Kupferammoniumacetat mit W., so bildet sich eine unbeständige Gallerte. Trocknet man die zersetzte Gallerte zur Trockne ein und schüttelt den Rückstand mit W., so erhält man von neuem eine unbeständige Gallerte. Der Versuch kann beliebig oft wiederholt werden. Beim Schütteln von Kupferammoniumacetat mit einer 10%ig. Zuckerlsg. erhält man eine etwas stabilere Gallerte. Man braucht nicht vom Kupferammoniumacetat auszugehen, sondern kann auch zu einer gesättigten Kupferacetatlsg. eine genügende Menge Ammoniak geben. Bei Anwendung von Kupfersulfat, -nitrat und -chlorid erhält man aber keine Gallerte. Fügt man zu einer gesättigten Kupferacetatlsg. eine kleine Menge Mangansulfat, so erhält man nach Hinzufügen von Ammoniak eine beständige Gallerte. Der NH_3-Zusatz muß sich aber innerhalb gewisser enger Grenzen halten. Die Gallerte ist um so dunkler, je konzentrierter die NH_3-Konzentration und je verdünnter die Mangansulfatkonzentration ist. Andere Mn-Salze wirker schwächer. Das $MnSO_4$ kann auch durch Schwefelsäure oder durch Natriumsulfat ersetzt werden, während Chlorwasserstoff ohne Einfluß ist. Wahrscheinlich wirkt das Mn-Salz nicht direkt auf die Beständigkeit der Gallerte ein, sondern hat nur eine Verminderung der Sulfatkonzentration zur Folge, die dann sehr günstig

wirkt. Die beste Gallerte erhält man durch Vermischen von 50 ccm einer gesättigten $CuSO_4$-Lsg. mit 4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und 3,4 ccm verd. Ammoniak (1 : 1). Durch Auflösen von gewaschenem, feuchtem Kupferoxyd in NH_3 und Abpumpen kann man keine Gallerte gewinnen. (Journ. of Physical Chem. **18**. 26—33. Januar. Cornell Univ.) MEYER.

A. B. Norton und H. W. Gillett, *Die angenäherten Schmelzpunkte einiger Kupfer-Legierungen des Handels.* Die Legierungen wurden in einem Gasofen geschmolzen, und zwar in Carborundumgefäßen. Die Tempp. wurden mittels eines Platin-Platinrhodiumthermoelementes gemessen. Die Legierungen wurden aus den reinen Bestandteilen hergestellt, nur die *Manganbronze* wurde fertig bezogen. Ihre Zus. war: Cu = 56, Zn = 41, Fe = 1,5, Sn = 0,9, Al = 0,45 und Mn = 0,15. Die Ergebnisse der Messungen sind in folgender Tabelle enthalten:

Legierung	Zusammensetzung				Schmelzpunkte
	Cu	Zn	Sn	Pb	
Kanonenmetall	88	2	10	—	995° ± 10°
Bleihaltiges Kanonenmetall	85,5	2	9,5	3	980° ± 10°
Rotmessing	85	5	5	5	970° ± 10°
„	82	10	3	5	980° ± 10°
Bleihaltige Bronze . . .	80	—	10	10	945° ± 10°
Zinkbronze	85	5	10	—	980° ± 10°
Halbgelb-Halbrot	75	20	2	3	920° ± 10°
Gelbmessing	67	31	—	2	895° ± 10°
Schiffsbronze	61,5	37	1,5	—	855° ± 10°
Manganbronze	—	—	—	—	870° ± 10°

Die angegebenen Tempp. bezeichnen den Punkt, bei dem das Erstarren beim Abkühlen beginnt und beim Erhitzen endet. Es werden außerdem noch mehrere Schmelzpunkte binärer Systeme aus der Literatur angegeben. (Journ. of Physical Chem. **18**. 70—76. Januar. Cornell Univ.) MEYER.

N. Kurnakow und J. Rapke, *Härte und Elastizitätsmodul isomorpher Mischungen von Kupfer und Nickel.* Die B. fester Lsgg. und isomorpher Mischungen ist mit einer Erhöhung der Härte (H) verbunden, folglich auch mit einer Erhöhung der inneren Reibung (η). Solche Erhöhung der Werte von η und H kann abhängen 1. von der Erhöhung des Elastizitätsmoduls E, 2. der Relaksationszeit T oder 3. der Vergrößerung beider Größen zugleich. An dem Beispiel fester Metallsgg. ist es möglich, festzustellen, welcher dieser drei Faktoren der Relaksationstheorie die Wrkg. ausübt. Nach den bisherigen Unterss. kann man annehmen, daß die Erhöhung der Härte fester Lsgg. durch die Vergrößerung der Relaksationszeit und nicht des Elastizitätsmoduls bedingt wird. Die Messungen letzterer Größe differieren sehr stark untereinander und ergeben verschiedene Werte für Stoffe verschiedener Herkunft, sowie verschiedener thermischer und mechanischer Bearbeitung. Um weiteres Material zu erhalten, untersuchten Vff. das *System Kupfer-Nickel*, welches eine lückenlose Reihe von festen Lsgg. bildet. Die *Best. der Härte von Cu-Ni-Legierungen* auf sklerometrischem Wege wurde bereits von dem einen der Vff. ausgeführt (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **60**. 12; C. **1908**. II. 1990), und es fehlte die Best. nach BRINEL. Für die Unters. wurde elektrolytisches Cu und Ni verwendet. Bei der Bereitung der Legierungen mit dem Gehalt bis 40% Ni durch Schmelzen im Kriptolofen wurde zwecks Verhinderung der Oxydation entwässertes $BaCl_2$ zugegeben. Um Legierungen ohne Sprünge zu erhalten, mußten 1,6—1,8% Mn zu-

gegeben werden. Ohne diesen Zusatz erwiesen sich die Legierungen mit 40—80% Ni so spröde infolge der Anwesenheit von Oxyden, daß es nicht gelang, aus ihnen Objekte für die mechanische Bearbeitung herzustellen. Bei einem Durchmesser der Kugel von 9,52 mm, einer Belastung $P = 485$ kg und für Legierungen, welche 16 Stdn. auf 650—700° erhitzt waren, ergaben sich folgende Werte für die Härte nach BRINEL:

Gew.-% Ni . .	0	10	20	30	39,7	45,6	59,0	72,0	80	89,4	100
Härte kg/qmm .	32,4	43,8	54,1	66,1	72,1	81,3	77,3	65,2	74,8	62,3	62,8

Die Härte weist ein Maximum auf.

Der *Elastizitätsmodul* wurde mittels des App. von W. LERMANTOW (vgl. CHWOLSON, Physik, I., S. 562, russ. Sprache) bestimmt, wobei folgende Werte resultierten:

Gew.-% Ni	0	10	20	30	39,7	45,6
Elastizitätsmodul kg/qmm . .	11110	11948	12590	13492	14569	14855

Gew.-% Ni	59	72	80	89,4	100
Elastizitätsmodul kg/qmm . .	16710	17150	18849	18182	20100

Der Elastizitätsmodul der Cu-Ni-Legierung kann nach der Mischungsregel aus den Moduln der Komponenten berechnet werden. Bei der Zugabe von Cu zu Ni, wobei das Cu geringere Härte und einen kleineren Elastizitätsmodul aufweist, wird die Härte der Legierung größer und der Elastizitätsmodul kleiner. Hieraus kann man schließen, daß die größere Härte und innere Reibung fester Lsgg., welche ein Maximum der Härte aufweisen, nicht durch die Erhöhung des Elastizitätsmoduls in der Gleichung $\eta = E\,T$ bedingt wird, sondern durch das Größerwerden der Relaksationszeit T. Diese Schlußfolgerung wird auch bestätigt durch das Verhalten einer Reihe von Cu- und Fe-Legierungen; hierher gehören Messing, Bronze, Stahl u. a. Sehr charakteristisch ist, daß gehärteter Stahl, dessen Härte sehr groß ist, einen kleineren Elastizitätsmodul aufweist als weiches Eisen. Bezüglich der Relaksationszeit kann man sagen, daß, je größer dieselbe ist, um so spröder ist der betreffende Stoff.

Theoretisch ist auch der zweite Fall möglich, wo die Vergrößerung der Härte durch die Vergrößerung des Elastizitätsmoduls bedingt wird. Solche Stoffe besitzen ein großes technisches Interesse, und es ist möglich, daß zu diesen die Mangan-Nickel- und andere Spezialstahlsorten gehören. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 380—94. 1/4. 1914. [16/9. 1913.] St. Petersburg. Polytechn. Inst. Chem. Lab.)
FISCHER.

A. Rakowski, *Zur Kenntnis der Adsorption. 10. Die Adsorption von Kupferhydroxyd in wässerig-ammoniakalischen Lösungen durch Stärke.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**. 13; C. **1913**. I. 1385.) Die ammoniakalischen Lsgg. von $Cu(OH)_2$ wurden hergestellt, indem das durch Fällen einer Lsg. von $CuSO_4$ mit NH_3 und Waschen des Nd. abwechselnd mit W. und Ammoniak bis zum Verschwinden der Schwefelsäure erhaltene $Cu(OH)_2$ in Ammoniak von wechselnder Konzentration gelöst wurde. $Cu(OH)_2$ ist in NH_3 verhältnismäßig wenig l. Bei Anwendung von 25% NH_3 ist die maximale *Löslichkeit*, auf $Cu(NH_3)_2(OH)_2$ berechnet, annähernd 0,2 Mol.

Die neueren physikalisch-chemischen Unterss. haben ergeben, daß in ammoniakalischen Kupfersalzlösungen das Kupfer als komplexes Ion $Cu(NH_3)_2''$ vorhanden ist, was für verdünnte NH_3-Lsgg. gilt. In konzentrierteren Lsgg. sind nur indirekte Hinweise darauf bekannt, daß die Base $Cu(NH_3)(OH)_2$ vorhanden ist. Der Vf. arbeitete meistens mit konzentrierteren Lsgg. (bis 11,0 normal) und versucht durch Ad-

sorptionsversuche zu beweisen, daß diese Base in Lsg. vorhanden ist. Die früheren Unterss. des Vfs. über die Adsorption durch Stärke haben ergeben, daß stark dissoziierte Alkalien sehr stark von Kartoffelstärke adsorbiert werden, wogegen das NH_4OH nur sehr schwach, und daß dieselbe bei Ggw. starker Alkalien noch geringer wird u. bis auf Null sinkt wenn das stark adsorbierbare $Ba(OH)_2$ zugegen ist. Die Verb. $Cu(NH_3)_n(OH)_2$ ist eine starke Base, und es ist anzunehmen, daß bei ihrer Ggw. das NH_3 nur minimal adsorbiert wird. Das Sinken der Konzentration des NH_3 in der Lsg. nach der Adsorption würde darauf deuten, daß das adsorbierte NH_3 in komplexer Verb. mit dem Cu sich befindet. Wird die Adsorption von Cu und NH_3 gleichzeitig bestimmt, so kann hieraus der Koeffizient der Formel $Cu(NH_3)_n(OH)_2$ bestimmt werden; n muß hierbei unabhängig von der Konzentration des NH_3 sein. Aus den ausgeführten Beststs. der *Adsorption des Cu und des NH_3 aus Lsgg. durch Kartoffelstärke* hat sich ergeben, daß der Koeffizient $\frac{NH_3}{Cu} = n = 2$ unabhängig von der Konzentration des NH_3 (1,7 bis 11,5 norm.) ist; folglich wird die Verb. $Cu(NH_3)_2(OH)_2$ adsorbiert. Die adsorbierte Menge der Base geht mit der Zeit durch ein Maximum, besonders bei konzentrierten Lsgg. Ebenso wie die Adsorption des $Ba(OH)_2$ durch Kartoffelstärke ist auch hier der Vorgang ein sehr komplizierter, dessen zweites Stadium sehr langsam verläuft u. zum Unterschied von demjenigen des $Ba(OH)_2$ sinkt hier die Adsorption des $Cu(NH_3)_2(OH)_2$. Lsgg. von $Cu(OH)_2$ in NH_3 lösen Stärke nicht auf, jedoch zeigt es sich, daß beim Auswaschen des adsorbierten Cu die Stärke verkleistert wird und allmählich in Lsg. geht. Augenscheinlich besitzen die *Veränderungsprodd. der Stärke* ein anderes Adsorptionsvermögen als Stärkekörner, und dasselbe ist größer für $Ba(OH)_2$ als für die Verb. $Cu(NH_3)_2(OH)_2$. Die Adsorption des $Cu(NH_3)_2(OH)_2$ durch Stärke ist sehr groß, sogar bei Anwendung von 2 g Stärke wo noch 90% (aus 100 ccm Lsg.) adsorbiert wird. Die Adsorptionsisotherme des Kupferammoniakkomplexes ist unabhängig von der Konzentration des NH_3 und nach $C_2 = \beta C_1^{1/2}$ berechenbar. Die Isotherme gilt nur für die Mengen Adsorbens $m = 2-5$ g; bei kleineren oder größeren Mengen treten starke Abweichungen auf. Die Mehrzahl der Verss. ist bei der Konzentration des $Cu(NH_3)_2(OH)_2 = 0{,}03$ ausgeführt worden, da bei kleineren Konzentrationen die übliche Adsorptionsformel nicht mehr gilt. Die Anwesenheit von fremden Anionen in den Lsgg. des Kupferkomplexes wirkt stark auf die Adsorption, wobei sich die Wrkg. der Ammoniumsalze von der anderer Kationen unterscheidet. Das Volumen der Stärke in Lsgg. von $Cu(NH_3)_2(OH)_2$ verändert sich sehr stark mit der Konzentration. Während z. B. in 0,12-n. NaOH-Lsgg. das Volumen der Stärke nur 1,65 mal größer ist als unter W., wird dasselbe in gleichkonzentrierten Lsgg. von $Cu(NH_3)_2(OH)_2$ fünfmal größer. Hat sich das Volumen der Stärke mehr als auf das Zweifache vergrößert, so gilt auch die *Hydrolysengleichung für die Adsorption* nicht mehr. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 246—58. 1/4. [Dez. 1913.] Moskau. Zentrallab. des Finanzministeriums.) FISCHER.

L. Moser, *Über das Kupferperoxyt.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **54**. 121; C. **1907**. II. 674.) Über die Bezeichnung „Peroxyt" vgl. EBLER, KRAUSE, Ztschr. f. anorg. Ch. **71**. 150; C. **1911**. II. 431; der Vf. schließt sich dieser Bezeichnungsweise an. Die Verss. hatten folgende Resultate: Durch Einw. von H_2O_2 auf Kupfersalze in alkoh. Lsg. bei Ggw. von OH-Ionen oder auf Kupferhydroxyd in alkoh. Suspension bei tiefen Tempp. entsteht Kupferperoxyt der Formel $CuO_2 \cdot H_2O = Cu{<}^{O}_{O} \cdot H_2O$. — Durch Einw. von äth. H_2O_2 auf feinst zerriebenes blaues Kupferhydroxyd ent-

steht ebenfalls Kupferperoxyt, wobei die Temp. nur nahe dem Nullpunkte gehalten zu werden braucht. — Es wurde gezeigt, daß es durch diese Arbeitsweise möglich ist, den schädlichen Einfluß der Hydrolyse fast ganz auszuschalten; die Best. des Verhältnisses Cu : O akt. ergab im Mittel den Wert von 1,05 : 1, ein Beweis, daß das entstehende Prod. von großer Reinheit war. Für den echten Charakter des Peroxyts spricht der Umstand, daß es gelingt, bei einer Temp. nahe dem Nullpunkte durch sehr verd. S. fast allen aktiven Sauerstoff in Form von H_2O_2 abzuspalten. — Es wurde schließlich noch versucht, auf verschiedenen anderen Wegen die Herst. des Peroxyts durchzuführen, ohne daß diese zu dem angestrebten Ziele führten.

Das Kupferperoxyt ist ein relativ unbeständiger Körper, der schon bei Zimmertemp. die Tendenz zeigt, unter steter Abgabe von Sauerstoff in Kupferoxyd überzugehen. Durch momentanes Erwärmen (z. B. mit einem warmen Glasstabe oder einem Tropfen konz. H_2SO_4) verliert es seinen Sauerstoff plötzlich, indem es sich unter Feuererscheinung und Zerstäuben in Kupferoxyd verwandelt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 380—88. 5/5. [21/3.] Lab. f. analyt. Ch. Techn. Hochschule Wien.) BLOCH.

Walter Halle und **Ernst Pribram**, *Chemische und physikalisch-chemische Beobachtungen bei der Herstellung kolloider Goldlösungen.* Läßt man nach J. DONAU eine Wasserstoffflamme über die Oberfläche einer wss. Goldlsg. streichen, deren Konzentration 1 : 50000—100000 beträgt, so bildet sich von der Berührungsstelle aus rotes, kolloidales Gold; nach einigen Minuten ist die ganze Lsg. einheitlich rot bis rotviolett. Die Lsgg. sind nicht gleichmäßig stabil; längere Behandlung mit der H-Flamme erhöhte meistens die Stabilität. Diese Au-Lsgg. setzten aus Jodiden Jod in Freiheit, eine Eigenschaft, die auch bereits das mit der H-Flamme behandelte W. besitzt. Es konnte nachgewiesen werden, daß diese Wrkg. auf gebildete salpetrige Säure zurückzuführen ist. Daß durch wenig behandeltes W. eine große Menge Jod abgeschieden wird, findet seine Erklärung darin, daß in dem Prozeß NO die Rolle eines Katalysators zu spielen scheint.

Wie aus den Verss. hervorgeht, ist die starke Reduktion der H-Flamme nur ein Teil der Ursache für die B. des roten Goldes; zum Teil ist sie eine Folge der stark reduzierenden Wrkg. der bei der Verbrennung von H entstehenden Stickoxyde. Zum Beweise wurde eine wss. verd. Au-Lsg. mit wechselnden Konzentrationen salpetriger S. reduziert; je nach der Konzentration ergaben sich blaue, violette u. rote Lsgg. — Hierbei ist es wichtig, daß auf das Material der Reaktionsgefäße geachtet wird, weil Gläser, die Spuren von Alkali an das W. abgeben, immer blaue oder blauviolette Lsgg. erzeugen. Zur Prüfung der *Brauchbarkeit einer Glassorte* bedienten sich Vff. des Farbstoffs aus *Methylrot* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3905). Binnen 24 Stdn. war dieser Indicator nach Gelb umgeschlagen, wenn das Glas Alkali ergab. — Die Goldlsgg. sind so sensibel, daß Umschläge nach Blau zuweilen in Gläsern beobachtet wurden, die die Farbe des Methylrots innerhalb 24 Stdn. unverändert ließen. — Die Methode der Darst. kolloidalen Goldes durch HNO_2-Zusatz hat nur den Nachteil, daß Spuren von Elektrolyten in der Lsg. sind, die praktisch aber kaum in Betracht kommen. Der große Vorteil liegt darin, daß man mit Sicherheit Au-Lsgg. mit gleich großen Au-Teilchen herstellen kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1398—1401. 9/5. [15/4.] Wien. K. K. Serotherapeut. Inst. Chem. Abt.) JOST.

C. Chappell und **M. Levin** *Über die Änderung der Dichte und spezifischen Wärme bei Metallen.* Erwiderung auf die polemischen Bemerkungen von SCHLETT (S. 1812), wonach eine Meinungsverschiedenheit nicht vorliegt. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie" **11**. 179—80. 8/3.) GROSCHUFF.

Marcel Delépine, *Über das Lithiumchloroiridat und -iridit.* Zur Darst. des Lithiumchloroiridats sättigt man eine Lsg. der Chloroiridiumsäure (C. r. d. l'Acad. des sciences **153.** 60; C. **1911.** II. 517) mit der berechneten Menge Lithiumcarbonat, bringt die Lsg. über H_2SO_4 in der Kälte zur Trockne, nimmt den Rückstand in der zur Lsg. gerade ausreichenden Menge Chlorwasser wieder auf und engt die Lsg. in derselben Weise langsam ein. Man erhält so schwarze, ziemlich große, außerordentlich zerfließliche Krystalle von der Zus. $IrCl_6Li_2 \cdot 6H_2O$, sll. in W. und A. mit braunroter Farbe. Im Vakuum über H_2SO_4 oder bei 100° in einem trockenen Luftstrom verlieren die Krystalle 4 Mol. H_2O; über 93%ig. H_2SO_4 ohne Vakuum entweichen die ersten beiden Mol. W. Läßt man das Lithiumchloroiridat mit dem gleichen Gewicht Natriumchloroiridat zusammen krystallisieren, so scheidet sich zuerst ein fast reines Na-Salz von der Zus. $IrCl_6Li_{0,07}Na_{1,93}$ (getrocknet) ab.

Kocht man die Lsg. des Dilithiumchloroiridats mit etwas A., so gelangt man, ohne daß ein Dilithiumaquopentachloroiridit oder ein saures Chloroiridit, $IrCl_6Li_2H$, entsteht, zum Trilithiumhexachloroiridit, $IrCl_6Li_3$, während mehr oder weniger zers. Chloroiridosäure in der Mutterlauge verbleibt:

$$3\,IrCl_6Li_2 + 3\,H = 3\,IrCl_6Li_2H = 2\,IrCl_6Li_3 + IrCl_6H_3 \cdot aq.$$

Es ist natürlich vorzuziehen, der durch A. zu reduzierenden Lsg. von Dilithiumchloroiridat eine der Hälfte des in der Lsg. vorhandenen Li-Salzes entsprechende Menge LiCl zuzusetzen oder die Reduktion mit Hilfe von Lithiumoxalat auszuführen:

$$IrCl_6Li_2 + H + LiCl = IrCl_6Li_3 + HCl,$$
$$2\,IrCl_6Li_2 + C_2O_4Li_2 = 2\,IrCl_6Li_3 + 2\,CO_2.$$

Große, schwarze, zerfließliche Rhomboeder von der Zus. $IrCl_6Li_3 \cdot 12H_2O$, sll. in W., l. in A., wird etwas schwerer wasserfrei als das korrespondierende Na-Salz.

Läßt man das Trilithiumchloroiridit zusammen mit dem Na-Salz krystallisieren, so scheiden sich zuerst große, nicht zerfließliche Rhomboeder aus, die kaum Li enthalten und z. B. der Zus. $IrCl_6Na_{2,9}Li_{0,1}$ oder $IrCl_6Na_{2,85}Li_{0,15}$, stets mit 12 Mol. H_2O, entsprechen. Hierauf folgen nadelförmige Krystalle von der Zus. $IrCl_6Na_2Li$ und $IrCl_6Na_{1,1}Li_{1,9} + 12H_2O$. Diese Krystalle sind nur in Ggw. einer Li-reicheren Lsg. beständig. Werden sie aus W. umkrystallisiert, so erscheinen wieder große, Na-reiche Rhomboeder, z. B. von der Zus. $IrCl_6Na_{2,67}Li_{0,33} + 12H_2O$, auf welche hexagonale, sehr schwach zerfließliche Nadeln von der Zus. $IrCl_6NaLi_2 \cdot 12H_2O$ folgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1276—78. [4/5.*].) DÜSTERBEHN.

A. Wassiljew, *Zur Kenntnis der binären Eutektika zwischen Zinn, Zink und Cadmium.* Aus den experimentellen Angaben von R. LORENZ u. D. PLUMBRIDGE (S. 20) berechnet Vf. die Zus. der Eutektika der Legierungen von Zinn und Zink, Cadmium-Zink und Cadmium-Zinn nach den Ableitungen von FLAWITZKY (vgl. auch S. 135) und findet sehr gute Übereinstimmung der gefundenen u. berechneten Werte. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46.** 223—24. 1/4. [31/12. 1913.] Kasan. Chem. Lab. d. Univ.) FISCHER.

Organische Chemie.

E. Mohr, *Fortschritte der organischen Chemie.* Zusammenfassung der Unterss. über den Blutfarbstoff, das Chlorophyll, die flüchtigen Bestandteile der Blätter, optisch-aktive Komplexverbb. und das PASTEURsche Prinzip. (Chem.-Ztg. **38.** 493 bis 494. 16/4. 527—29. 23/4. 570—72. 5/5. u. 602—3. 12/5. Heidelberg.) JUNG.

M. Gomberg, *Die Existenz freier Radikale.* Zusammenfassender Vortrag mit

besonderer Berücksichtigung der Entw. des Triarylmethylproblems. (Journ. of Ind. and Engin Chem. **6**. 339—43. April. [6/3.*] Univ. v. Michigan. Ann Arbor.) HÖHN.

E. Paternò, G. Chieffi und **G. Perret**, *Synthesen in der organischen Chemie mittels des Lichtes.* VIII. Mitteilung. Verschiedene Versuche. (VII. Mitt. s. Gazz. chim. ital. **42**. I. 65; C. **1912**. I. 1022.) I. Aldehyde. Ein Gemisch von je 90 g *Acetaldehyd* und *absol. A.* wurde vom 10. Mai bis 31. Dezember 1911 belichtet. Das farblose, durchsichtige Reaktionsprod. enthielt neben viel unverändertem Aldehyd und A. u. beträchtlichen Mengen Paraldehyd etwa 15% einer Fl. vom Kp. 160—190°, die sich nicht weiter reinigen ließ. Die Analysenzahlen deuten auf das Vorliegen einer *Verb.* $CH_3 \cdot CH(\cdot OH) \cdot CH(\cdot OH) \cdot CH_3$, welche bereits von ELTEKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **14**. 372) erhalten wurde und als Fl. vom Kp. 183—184° beschrieben wird. Man kann sich die Verb. durch einfache Addition des Alkohols an den Aldehyd unter Wasseraustritt entstanden denken. Die Belichtung von 20 g *Benzaldehyd* u. 40 g Acetophenon ergab nach der Belichtung eine zähe, gelbe Fl., die nach Vertreiben des überschüssigen Acetophenons erstarrte. Das resultierende Prod. ist wl. in A., ll. in Essigsäure u. daraus durch W. in Gestalt eines dunkelgelben, leichtschmelzenden Pulvers wieder fällbar und ist wahrscheinlich ein Polymeres des Benzaldehyds. — Mit Benzophenon liefert der Benzaldehyd bei der Belichtung eine feste Substanz, Krystalle aus Essigsäure, F. 235—237°, wahrscheinlich das von MASCARELLI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. II. 375; C. **1907**. I. 33) beschriebene *Trimere des Benzaldehyds* vom F. 250°. Bei der Belichtung von *Salicylaldehyd* mit Amylen findet keine Rk. statt; der Aldehyd wird unverändert wiedergewonnen. — *p-Toluylaldehyd* und Decan. Das Reaktionsprod. bildete eine gelbliche Fl., aus fast reinem Decan bestehend, in der eine gelbe krystallinische Substanz suspendiert war. Diese lieferte nach der Reinigung zuerst mit Ä., dann mit sd. A. farblose Nadeln vom F. 155 bis 157°, welche bei der Analyse auf das *Pinakon des Toluylaldehyds* stimmende Zahlen lieferte. — Mit Amylen im geschlossenen Rohr belichtet, liefert der p-Toluylaldehyd nach Abtreiben des unveränderten Amylens einen öligen Rückstand, der bei der fraktionierten Dest. in guter Ausbeute eine Fl. vom Kp. 250—252° neben geringen Mengen einer festen Substanz, Krystalle aus wss. A., F. 156—158°, lieferte. Die Fl. ist ein *Additionsprod.* von je einem Mol. p-Toluylaldehyd und Amylen, $C_{15}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COH + C_5H_{10}$; die feste Substanz ergab bei der Verbrennung auf das *Hydrotoluidid*, $C_{15}H_{18}O_2$, das in Bzl. swl. ist, stimmende Werte. — *Aceton* liefert *mit Amylen* bei der Belichtung nur geringe Mengen schwer zu trennender Polymerer des Amylens, *mit Essigsäure*, bezw. *Buttersäure* bilden sich Spuren von Kondensationsprodukten des Acetons.

Acetophenon und Benzylalkohol liefern bei der Belichtung das *α,β-Diphenylpropanglykol* von TIFFENEAU und DORLENCOURT (vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] **16**. 237; C. **1909**. I. 1335), $C_{15}H_{16}O_2$, hellgelbes Öl vom Kp. 300—350°, liefert bei der Reduktion mit Phosphor und HJ *α,β-Diphenylpropan*, $C_{15}H_{16}$, Kp. 273—275°. Das Oxim des Glykols konnte nicht erhalten werden; bei Einw. von Semicarbazidchlorhydrat wird das Glykol gespalten unter B. von Acetophenon. Daher ist das von TIFFENEAU u. DORLENCOURT (l. c.) beschriebene *Semicarbazon des α,β-Diphenylpropanglykols* in Wirklichkeit das *Semicarbazon des Acetophenons.* — *Anisaldehyd und Toluol.* Aus dem Belichtungsprod. konnten nur geringe Mengen von Hydroanisoin isoliert werden. — *Phenolbenzylat und Benzophenon.* Statt der erwarteten Verb. $HO \cdot C_6H_4(C_6H_5 \cdot)CH—C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ wurde nur ein wenig Benzpinakon gefunden. — *Oxalsäure und Amylen* lieferten nur Spuren von Polymeren des Amylens. Mit Dekan und Amylen scheint *Benzil* zu reagieren, doch sind die entstandenen Prodd. sehr schwierig zu reinigen. Mit Amylen wurde ein zähes Öl erhalten,

dessen Analysenzahlen aber nicht auf eine Verb. von Benzil mit Amylen stimmten. — *Saligenin und Benzophenon* lieferten neben unverändertem Ausgangsmaterial nur Benzpinakon. — *Saligenin und Acetophenon* ergaben eine Verb., Krystalle aus sd. W., F. 120—122°, ll. in A., gibt mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung, also wahrscheinlich *Salireton*, $C_{14}H_{12}O_3$. — Mit Amylen reagiert das Saligenin, wahrscheinlich infolge seines Phenolhydroxyls, nicht.

Desoxybenzoin liefert bei der Belichtung mit Alkohol neben Benzoesäure die *beiden Desoxybenzoinpinakone* vom F. 161—163°, bezw. 210—211°. Bei der gleichen Behandlung wurde mit Toluol neben Benzoesäure nur das Desoxybenzoinpinakon vom F. 208—211° erhalten. Mit Äthylbenzol entsteht das hochschm. Desoxybenzoinpinakon und eine aus sd. W. in Nadeln krystallisierende Verb., sowie ein Harz. Mit Phenylessigsäure scheint sich eine komplexe S. zu bilden, die aber nicht isoliert werden konnte. — *Xanthon* liefert mit Amylen, wobei zur Auflösung des ersteren Chlf. zugefügt wurde, eine *Verb.* $C_{13}H_8O$ (?), orangerote Nadeln aus A., bezw. aus A. + Chlf., F. 190—192°. Mit Chlf., mit A. u. mit Bzl. reagierte das Xanthon bei der Belichtung nicht.

Aus *Piperonal und Toluol* wurde bei der Belichtung neben einem braunen Harz eine Verb.: farblose Krystalle aus sd. W., F. 226—228° (58,85% C, 4,39% H), erhalten. Dieselbe Verb. entstand auch aus Piperonal und Acetophenon unter denselben Bedingungen. — *Dimethylpyron* gibt mit Amylen bei der Belichtung ein *Dimeres des Dimethylpyrons*, im Rohzustande F. 270—280°, swl. in den meisten Lösungsmitteln, z. B. in Essigsäure u. sd. Xylol, etwas leichter l. in sd. Phenol. Aus diesen drei Lösungsmitteln erhält man es mit dem F. 183°, es erweicht einige Grad vorher und sublimiert bei weiterem Erhitzen teilweise. Die Polymerisation des Dimethylpyrons findet auch statt bei der Bestrahlung der festen Substanz, nicht dagegen in alkoh. Lsg. und in wss. Lsg. nur zum geringen Teil. Offenbar bildet das Dimethylpyron mit diesen Lösungsmitteln sehr labile Verbb., die eine Polymerisation verhindern. — Eine ähnliche Polymerisation erleidet auch das *Pyron* bei der Besonnung. In wss. Lsg. wird es nur wenig verändert, dagegen entsteht bei der Bestrahlung für sich oder in Ggw. von Amylen unter Rotfärbung der M. das *dimere Pyron*, rostrote, amorphe M., unl. oder fast unl. in W. und allen organischen Lösungsmitteln, unschmelzbar, entwickelt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr einen brenzlichen Geruch ähnlich dem verbrennenden Papieres, verbrennt leicht auf dem Platinblech, l. in H_2SO_4 u. HNO_3, wird aus diesen Lsgg. durch W. nicht wieder gefällt. Die Verb. hat, ebenso wie das freie Pyron, die Zus. eines Kohlenhydrates u. gibt wie dieses die Rk. der Pentosane. Mit Phloroglucin gibt das Pyron eine Rotfärbung, das Polymere eine etwas weniger lebhafte Färbung. Mit Orcin liefern beide eine orangerote Färbung, die in Grünlich übergeht. Naphthoresorcin ergibt eine intensive Blaufärbung (schwächer bei dem Polymeren) u. einen Nd. Die bei den Pentosanen übliche Furfurolbest. fiel negativ aus. In Analogie mit den Pentosanen muß das Polymere des Pyrons als ein Dishydratationsprod. betrachtet werden. (Gazz. chim. ital. **44**. I. 151—64. 18/2. Rom. Chem. Inst. d. Univ.)

CZENSNY.

O. Maass und D. Mc Intosh, *Einige physikalische Eigenschaften des Äthans, Äthylens und Acetylens.* Der Dampfdruck und die D. des *Äthans* sind in dem nebenstehend abgebildeten App. (Fig. 59) bestimmt. *B* ist ein konstantes Bad, bestehend aus einer mit absol. Ä. gefüllten Dewarflasche. *H* ist die Kugel eines H_2-Thermometers, *D* ist eine kalibrierte Dichtekugel mit einem graduierten Hals. Durch Eintropfen von fl. Luft in A. wird das Bad gekühlt, und die Temp. durch Einblasen trockener Luft durch *C* reguliert. *S* dient zur Best. der molekularen Oberflächenenergie. Der Dampfdruck wird mittels des Manometers *M* gemessen, welches mit der $^1/_3$ gefüllten Kugel *D* in Verbindung steht. Bei der Dichtebest.

wird *D* bis zu einer Halsmarke gefüllt; die Änderung des Volumens wird bei verschiedenen Tempp. gemessen, das Gewicht wird durch Messen des Gases bei bekannter Temp. und bekanntem Druck in *G* bestimmt. Das Volumen von *G* ist vorher zu bestimmen. Der Kp. des *Äthans* ist bei gewöhnlichem Druck —88,5°, die Verdampfungswärme beträgt, nach der CLAUSIUSschen Gleichung berechnet, 14,6 × 10^{10} Erg für das Grammolekül, die D. ist beim Kp. 0,5490. — *Äthylen.* RAMSAY u. TRAVERS geben den Kp. zu —102,5° an, die D. beträgt beim Kp. 0,5650. — *Acetylen.* D. und molekulare Oberflächenenergie sind wie früher bestimmt gefunden. Die Änderung der molekularen Oberflächenenergie beträgt pro Grad der Temperaturänderung 2,40, dieser verhältnismäßig hohe Wert ist auch bei Diphenylamin und Chinolin erhalten worden. Aus den für Äthan, Äthylen und Acetylen erhaltenen D.D. 0,5490, 0,5650, 0,618 ergibt sich für die Molekularvolumina 54,7, 49,6 u. 42,1. Legt man dem Atomvolumen von Wasserstoff 5,5 zugrunde (vergl. LE BAS, S. 1325), so erhält man für die Atomvolumina des C bei verschiedenen Bindungen folgende Werte: für einfache Bindung 10,9, für Doppelbindung 13,8 und für dreifache Bindung 15,5. Das Molekularvolumen für CO ist 35,1. $COCl_2$ hat eine D. von 1,415 (beim Kochpunkt), also ein Molekularvolumen von 70. Aus den Atomvolumina von C u. O folgt das Atomvolumen des Kohlenstoffs zu 12,2 in guter Übereinstimmung mit der von KOPP gefundenen Zahl. Das Atomvolumen des zweiwertigen Kohlenstoffs in CO ist 23. — In HBr ist Acetylen l., es ist aber nicht möglich, selbst aus Lsgg., die 50% Acetylen enthalten, Additionsprodd. bei Tempp. unter —115° auszufällen. Im zugeschmolzenen Rohr kann Acetylen ca. 5° unterkühlt werden, die dann eintretende Krystallisation ist von einem stürmischen Aufkochen der Fl. begleitet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 737—42. April. [21/2.] MC GILL Univ.) STEINHORST.

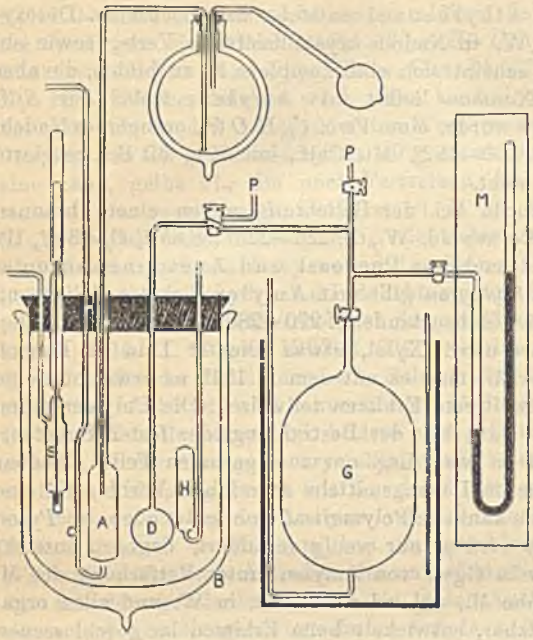


Fig. 59.

H. J. Prins, *Synthese einiger Chlorpropane und ihrer Derivate.* Die im nachstehenden beschriebenen Verbb. wurden nach dem in der Patentanmeldung (vgl. DRP. 261 689; C. **1913**. II. 394 und S. 229) angegebenen Verf. erhalten. Nachzutragen ist folgendes. *a. Heptachlorpropan*, $CHCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$, Kp. 247°; $Kp._{43}$ 147°; $Kp._9$ 164°; F. 29,4°; $D.^{34}_4$ 1,8048. Mit alkoh. KOH B. von *Hexachlorpropylen*, $Kp._{15}$ 99°. Mit $AlCl_3$ ein krystallinisches Additionsprod.; Br wird nicht aufgenommen, die „Doppelbindung" ist also Br gegenüber verschwunden; Cl wird addiert. — *Octachlorpropan*, C_3Cl_8, die Krystalle besitzen die Eigenschaften einer viscosen Fl.; durch $AlCl_3$ beim Erhitzen quantitative Spaltung in C_2Cl_4 und CCl_4. — *Hexachlorpropan*, $CCl_3 \cdot CHCl \cdot CHCl_2$, Kp. 216°, $Kp._9$ 145°; $D.^{34}_4$ 1,6980; n_D^{17} = 1,5250. Die

Struktur wurde bewiesen durch B. von *Pentachlorpropylen*, $CCl_2 : CCl \cdot CHCl_2$, mit alkoh. KOH. — *1,1,2,3,3-Δ-1,2-Pentachlorpropylen*, $CCl_2 : CCl \cdot CHCl_2$, Kp. 183°, Kp.$_9$ 116°; D.$^{34}_4$ 1,6317; n_D^{20} = 1,5313. Mit Br im Sonnenlicht behandelt bildet sich *Dibrompentachlorpropan*, F. 71°. Der mit H_2SO_4 sich bildende Aldehyd, *CCl_2 : $CCl \cdot CHO$* (F. 10°; n_D^{19} = 1,5364), zers. sich an feuchter Luft und bildet mit Kali *CCl_2 : $CHCl$* und *Kaliumformiat*. *Phenylhydrazon* des Aldehyds: gelbbraune Nadeln, F. 97—98° unter Zers. *Oxim:* weiße Nadeln, F. 101° unter B. eines *isomeren Oxims* vom F. 132° [cis-trans-Isomerie(?)]. Die aus dem Pentachlorpropylen erhaltene *α,β-Dichloracrylsäure* (über die Erklärung ihrer B. siehe im Original) wird durch $Ba(OH)_2$ nicht zers.; F. (aus CS_2) 86°. — *Dichloracrylsäurechlorid*, $CHCl : CCl \cdot COCl$, aus der S. u. Thionylchlorid; Kp. 145—146°; n_D^{17} = 1,5288. — *Verb. C_6Cl_8*, aus Pentachlorpropylen und gepulvertem KOH; Nadeln, F. 93—94°; die Verb. ist äußerst indifferent; addiert nicht Cl. Die Verb. muß zwei- oder dreiwertigen C enthalten, ein Beweis für die Annahme, daß die Größe der Valenz u. damit die Sättigungskapazität eine Funktion der das Molekül bildenden Atome und keine jedem Atom inhärente Eigenschaft ist. — Nebenprodd. der Rk. $CHCl_3 + C_2Cl_5H = C_3Cl_6H_2$: *Verb. $C_6Cl_{10}H_2$* (?); F. 94—96°, zl. in sd. wss. CH_3OH; mit alkoh. KOH B. der *Verb. C_6Cl_8*, F. 183—184°, identisch mit dem Einwirkungsprod. von Kupferbronze auf C_3Cl_6. *Verb. $C_6Cl_{10}H_2$* (?), F. 107—108°. — *Pentachlorpropan*, Kp.$_9$ 126°; D.$^{34}_4$ 1,6086; $n_D^{16,5}$ = 1,5131. — *1,2,3,3-Δ-1,2-Tetrachlorpropylen*, $CHCl : CCl \cdot CHCl_2$, D.$^{34}_4$ 1,5274; n_D^{18} = 1,5272. — *1,1,2,2,3,3-Hexachlorpropan*, $CHCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CHCl_2$, aus Tetrachlorpropan und Cl; Kp. 218,5°; D.$^{34}_4$ 1,7137, n_D^{18} = 1,5262; mit alkoh. KOH B. von Pentachlorpropylen. — *1,2-Dibrom-1,2,3,3-tetrachlorpropan*, $CHClBr \cdot CClBr \cdot CHCl_2$, aus Tetrachlorpropylen und Br im Sonnenlichte; Kp.$_{38}$ 142°; $n_D^{10,5}$ = 1,5804; mit alkoh. Kali entsteht Tetrachlorbrompropylen, $CCl_2 : CCl \cdot CHClBr$. — Mit *Kupferbronze*, in methylalkoh. Lsg. behandelt, geht *Hexachlorpropylen* in die *Verb.* C_6Cl_8 = $CCl : C \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl : CCl_2$, vom F. 183° über. Mit konz. H_2SO_4 bei 70° bildeten sich unter HCl-Entw. glänzende Blättchen eines *Ketons* (?), $C_6Cl_4O_2$ = $CCl : C \cdot CO \cdot CO \cdot CCl : CCl_2$; sublimiert bei ±215°; entwickelt mit Kali ein explosives Gas, wahrscheinlich *Monochloracetylen*. Durch weiteres Einwirken von Cu geht das C_6Cl_8 wahrscheinlich in chlorärmere Prodd., wie C_6Cl_6, C_6Cl_4, C_6Cl_2 über, wobei sich die Lsg. tief rot färbt. — $CHCl_3$ wird durch $AlCl_3$ nicht verändert; ebensowenig verbindet es sich mit CCl_4 unter Einw. von $AlCl_3$; das H-Atom im $CHCl_3$ wird also nicht merklich aktiviert. *C_2Cl_4* wird durch $AlCl_3$ auch nicht verändert; das $AlCl_3$ löst sich jedoch darin auf; F. des reinen C_2Cl_4 —23,5°.

Die katalytische Wirkung von Aluminiumhalogeniden. Die Rk. zwischen $CHCl_3$ und $CHCl_2COCl$ unter Einw. von $AlCl_3$, wobei auch *a. Heptachlorpropan* entsteht (vgl. BÖESEKEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas **30**. 381; C. **1912**. I. 897), läßt sich durch die folgenden Formeln veranschaulichen:

$$CHCl_2 \cdot COCl = CCl_2 : CO + HCl; \quad CCl_2 : CO + CHCl_3 = CHCl_2 \cdot CCl_2 \cdot COCl$$

oder:

$$CHCl_2 \cdot COCl + CHCl_3 = CHCl_2 \cdot CCl_2 \cdot COCl\ (+ HCl) \longrightarrow CHCl_2 \cdot CCl_3 + CO;$$
$$CHCl_2 \cdot CCl_3 = CCl_2 : CCl_2\ (+ HCl) \xrightarrow[CHCl_3]{} CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot CHCl_2,$$

und die Rk. zwischen C_2Cl_5H und $CHCl_3$:

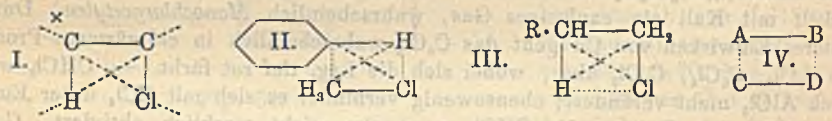
$$CHCl_2 \cdot CCl_3 + CHCl_3 = CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot CHCl_2 + HCl.$$

Bei der Rk. zwischen C_2Cl_5H, bezw. C_2Cl_4 und $CHCl_3$ (und $AlCl_3$) werden die Cl-Atome des $CHCl_3$ aktiviert, wodurch letzteres imstande ist, sich an das ebenfalls aktivierte C_2Cl_4 anzulagern; im letzteren findet eine Aktivierung der C-C-

Bindung statt. Bei der Rk. mit C_2Cl_5H wird letzteres in den Zustand versetzt, den der Vf. das katalytische Stadium nennt. Im allgemeinen wird durch einen Katalysator ein solches Stadium geschaffen, indem eine oder mehrere Bindungen aktiviert werden (vgl. auch S. 1148). — Bei der Konfiguration $-\overset{|}{C}H\cdot\overset{|}{C}Cl$ hat man die Symbolisierung (I.); die punktierten Linien zeigen den Einfluß des Katalysators an. Aus dem gebildeten System können zahlreiche Rkk. hervorgehen, wie: 1. Platzwechsel des H- u. Cl-Atoms; 2. HCl-Abspaltung; 3. das aktive H oder Cl reagiert mit einem anderen Molekül; 4. es bilden sich Additionsprodd. mit dem Katalysator oder mit einem anderen Stoffe.

Aktivierung von Benzol und seinen Derivaten. Das durch $AlCl_3$ u. dergleichen aktivierte Bzl., seine Homologen und Derivate addieren sich an ein, dem System „aktivierter Stoff und Katalysator" gegenüber ungesättigtes System, ohne vorübergehende HHlg-Bildung. Diese direkte Addition des Bzl. ist eine konsequente Folgerung der Auffassung, daß die Wrkg. des $AlCl_3$ auf der Aktivierung einer Bindung, z. B. der C-H-Bindung im Bzl., der C-Cl-Bindung in Halogenderivaten usw. beruht. Das durch $AlCl_3$ aktivierte Bzl. verhält sich wie ein Stoff mit einem „beweglichen" H-Atom. Der Einfluß des Katalysators auf einen Stoff hat eine Aktivierung einer Bindung (bei mehrwertigen Elementen eines Atoms) zur Folge, so daß diese sich jetzt ungesättigt verhält gegenüber anderen ungesättigten Körpern, mit denen er vorher nicht oder viel langsamer reagierte (der Vf. hält deshalb den Namen „*Aktivator*" für deutlicher, als „*Katalysator*"). Diese Wrkg. des Katalysators beruht auf seiner Neigung, sich mit dem zu aktivierenden Stoffe zu verbinden, eine Neigung, deren Äußerung jedoch nicht weiter kommt, als zu einer Beeinflussung, einer Aktivierung.

Die Aktivierung der C-X-Bindung (X = Halogen). Diese spielt in der FRIEDEL-CRAFTSschen Synthese eine wichtige Rolle. Im Falle des Bzl. und CH_3Cl hat man z. B. durch den Einfluß von $AlCl_3$ eine aktivierte C-H- und C-Cl-Bindung. Aus dem eventuell entstandenen Zwischenprod. II. ist ohne weiteres zu sehen, daß



die Rk. in 2 Richtungen erfolgen kann unter B. von $C_6H_5\cdot CH_3$ und HCl, bezw. unter Rückbildung des Zwischenprod. oder $C_6H_6 + CH_3Cl$. Jede derartige Rk. ist eine Gleichgewichtsreaktion, weil die Hauptwirkung des Katalysators eine aktivierende ist, welche zu den zwei entgegengesetzten Rkk. Anlaß gibt. In II. können auch die übrigen Atome, z. B. zwischen CH_3 und Kern aktiviert werden; die Art der entstandenen Prodd. wird auch vom Katalysator abhängen; die Annahme, daß die in dem Kern eingetretene Gruppe allein „richtend" wirkt, kann demnach der wahren Sachlage nicht entsprechen, denn man hat z. B. in diesem Falle mit Toluol und dem aktivierenden Agens zu tun, und dieses System entscheidet, welche H-Atome aktiviert sind, d. h. in Rk. treten. Geben wir die durch den Katalysator hervorgerufenen Einflüsse durch punktierte Linien, die Bindungen durch Striche wieder, so bekommen wir, z. B. im Falle eines Alkylchlorids Formel III. Die Aktivierung einer Bindung, z. B. durch $AlCl_3$ bringt besonders einen Teil des Moleküls in den aktiven Zustand. Die Richtung der Rk. wird je nach der Größe der Einflüsse verschieden sein; es kann z. B. HCl-Abspaltung oder Isomerisation (Übergang in Isoalkylchlorid) eintreten. Derartige *Isomerisationen* verlaufen demnach direkt über einen aktiven Zustand. Bei der Addition von Bzl. an ein ungesättigtes System wird nicht nur der Addent, sondern auch das unge-

sättigte System aktiviert, z. B. die C-C-, C-N-Bindung usw. Auch im Katalysator tritt notwendigerweise bei dieser Aktivierung eine Änderung ein. Die *Katalyse* ist eine Erscheinung gegenseitiger Aktivierung, die dabei nicht notwendig reagierenden Komponenten nennt man *Katalysatoren.* Diese gegenseitige Aktivierung ist jedoch auch ein gegenseitiges Ungesättigtsein infolge dessen immer eine chemische Rk., also eine Verb. zu erwarten ist; diese Verb. braucht aber nicht realisierbar zu sein. Sobald sich aber eine Verb. gebildet hat, hört die Wrkg. des Katalysators auf. Die katalytische Wrkg. wird demnach maximal sein, wenn unter den gegebenen Umständen diese Additionsprodd. sich gerade noch nicht oder nicht mehr bilden, oder zum Teil im Katalysator und aktivierte Stoffe dissoziiert sind.

Die katalytissche Wirkung im allgemeinen. Auf Grund der Erfahrung über die Wrkg. von $AlCl_3$ usw. entwirft der Vf. ein allgemeines Bild der *katalytischen Wrkg.* Wenn einige Elemente oder Verbb. in chemischer Beziehung zueinander stehen, so kann sich dies erstens durch eine katalytische Wrkg., zweitens durch die B. einer Verb. äußern. Da keine Verb. ein totales Aufheben der chemischen Wirksamkeit seiner Komponenten verursacht, so ist jede Verb. imstande, das Verhältnis der Komponenten in einer anderen Verb. zu stören. Wird diese Störung nicht von einer Vereinigung der beiden Komponenten gefolgt, so hat man eine katalytische Wrkg. Diese Störung, bezw. Beeinflussung ist gegenseitig, so daß 2 Verbb. AB und CD immer einander katalytisch beeinflussen. Die katalytische Wrkg. ist also die Äußerung einer Neigung zur Vereinigung und wird überall auftreten, wo diese Neigung besteht, und zwar vorübergehend, wenn die Neigung zu einer chemischen Verb. führt. In IV. ist die Wrkg. des Katalysators übersichtlich dargestellt. Die „Bindungen" zwischen A, B, C und D können verschiedene Stadien durchlaufen, die abhängig sind von dem Einfluß AB auf CD und von der Bindefestigkeit von AB und CD. Die katalytische Wrkg. ist eine gegenseitige. (Diese Theorie ist im Original an Beispielen erläutert; Einzelheiten siehe im Original). (Journ. f. prakt. Ch. [2] **89**. 414—24. 26/3. 425—51. 24/4. [Jan.] Delft.) SCHÖNFELD.

J. Ostromysslenski und **S. Kielbasinski**, *Eine neue Darstellungsmethode des Erythrens aus Derivaten des Äthyläthers.* Vorläufige Mitteilung. Die ältere Beobachtung, daß Äthyläther mit Aluminiumspänen bei 500° bis 5% Erythren gibt, wurde von Vff. weiter untersucht. Da bei dieser pyrogenen Rk. Wasserstoff abgespalten wird, und es zu verschiedenen anderen Rkk. kommt, sollte von Derivaten des Ä. ausgegangen werden, wodurch eventuell eine pyrogene Rk. umgangen werden könnte, was auch von den Vffn. experimentell zu beweisen gelungen ist. — So gibt z. B. Monochloräthyläther (I.) schon bei 350° in Ggw. von Al_2O_3 oder $BaCl_2$ bis zu 20% *Erythren*; der Katalysator wird jedoch ziemlich schnell vergiftet, da sich auf ihm verschiedene Prodd. absetzen. — *Monochloräthyläther*, Kp. 92—95°.

I. $CH_3CHClOCH_2CH_3$ II. $CH_3CH(OCH_2CH_3)_2$ (OC_2H_5)

Dasselbe Resultat erhält man mit Acetal (II.), das ja auch als Derivat des Ä. zu betrachten ist; hierbei verläuft die Rk. in Ggw. von Al_2O_3 schon bei Zimmertemp. bis zur B. von *Erythren* (16% Ausbeute). Die Gefäße, sowie verminderter Druck sind nicht von Einfluß auf die Ausbeute. Betreffs der Details sei auf das Original verwiesen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 123—33. 24/2. 1914. [Nov. 1913.] Moskau. „Bogatyr".) FRÖHLICH.

A. Schweizer, *Acetylen und Acetylenderivate.* Vortrag im Chem. Verein Leiden. Literaturüberblick. (Chemisch Weekblad **11**. 392—409. 2/5. Sido-ardjo.) SCHÖNFELD.

A. Arbusow, *Antwort auf die Abhandlung von W. Tschelinzew: „Über die Produkte, welche bei der Einwirkung von Brom auf Äther nach Schützenberger, Mc Intosh*

und Verfasser entstehen". Fortsetzung der Polemik (vgl. S. 1816). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 135—52. 24/2.) FRÖHLICH.

A. Arbusow und **A. Kartaschow**, *Doppelsalze von schwefligsauren Salzen der Alkalimetalle.* Vff. untersuchten die Existenzmöglichkeit von isomeren Doppelsalzen, die auf isomere schweflige SS. zurückgeführt werden könnte, da die bisherigen Literaturangaben widersprechend sind. Die Arbeit ist eine Fortsetzung einer älteren (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 447; C. **1909**. II. 685). — Aus 10 g $Rb_2CO_3 \cdot 2H_2O$, 9 g $KHSO_3$ u. 20 g CH_3J in 35 ccm W. entsteht *methylsulfosaures Rubidium*, CH_3SO_3Rb, feine Fäden. — Analog entstehen weitere Verbb. — *Methylsulfosaures Caesium*, CH_3SO_3Cs, aus Cs_2CO_3, $KHSO_3$ und CH_3J, feine Fäden. — Aus Li_2CO_3, $KHSO_3$ und CH_3J dagegen entsteht das *methylsulfosaure Kalium*, CH_3SO_3K, feine Fäden. — *Methylsulfosaures Natrium*, CH_3SO_3Na, Nadeln, aus Na_2CO_3, NH_4SO_3H und Jodmethyl. — *Methylsulfosaures Ammonium* (?), aus NH_4SO_3H, Li_2CO_3 und CH_3J. — Nadeln; nebenbei entsteht auch das *Lithiumsalz.* — CH_3SO_3K, aus $NH_4(OH)$, $KHSO_3$ und CH_3J. — CH_3SO_3Li, aus Li_2SO_3 und CH_3J in wss. Lsg., Tafeln aus W.

Aus den Versuchen geht hervor, daß bei Umsetzungen von Doppelsalzen der schwefligen S. mit Jodmethyl unter B. von methylsulfosauren Salzen immer das mit dem höheren Atomgewicht auskrystallisiert, einerlei, auf welche Weise das Doppelsalz hergestellt wird. Eine endgültige Erklärung für obige Vorgänge ist noch nicht gefunden; möglicherweise spielt die Löslichkeit der Salze hierbei eine Rolle. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 284—91. 1/4. 1914. [Dezember 1913.] Kasan. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

A. Arbusow, *Über die Einwirkung von angesäuertem Wasser auf Ester der phosphorigen Säure.* Eine ältere Beobachtung (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 711; C. **1906**. II. 748) hatte gezeigt, daß der Methylester der phosphorigen S. äußerst leicht von W. in Methylalkohol u. dimethylphosphorige S. gespalten wird nach der Gleichung: $P(OCH_3)_3 + H_2O = CH_3OH + P(OCH_3)_2OH$. Mit den homologen Estern geht die Rk. nicht vor sich. Äußerst leicht dagegen findet die Spaltung statt, wenn Spuren einer S. zugegen sind. Vf. nimmt an, daß auch im ersten Falle geringe Spuren von Säuren, wie es beim Laboratoriumswasser möglich ist, vorhanden gewesen sind. Die S. wirkt also stark katalytisch. — Wenn $P(OCH)_3$ mit W. versetzt wird, das neutral oder ganz schwach alkalisch ist, so verläuft die obige Einw. träge; erst am anderen Tage ist die Spaltung vollendet. — Mit $P(OC_2H_5)_3$ und angesäuertem W. ist die Rk. recht energisch, unter starker Selbsterwärmung; durch fraktionierte Dest. wurden A. und *diäthylphosphorige S.* isoliert. — Aus $P(OC_3H_7)_3$ entsteht analog n-Propylalkohol u. *dipropylphosphorige S.* — Aus $P(OC_4H_9)_3$ entsteht in der Wärme Isobutylalkohol und *diisobutylphosphorige S.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 291—94. 1/4. 1914. [Dezember 1913.] Kasan. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

A. Arbusow und **A. Dunin**, *Über die Einwirkung von Halogenfettsäureestern auf Ester der phosphorigen Säure.* I. Mitteilung. Analog einer früher beobachteten Tatsache sollte auch die Einw. von Halogenfettsäureestern auf Ester der phosphorigen S. folgendermaßen verlaufen:

$$P(OH)_3 + R\,Halg.\,COOR = \boxed{Halg.\!>\!P\!<\!^{(OR)_2}_{O\,R}\!\!<\!^{RCOOR}} \rightarrow (OR)_2\!=\!P\!<\!^{RCOOR}_{O} + R\,Halg.$$

Soweit der Vorgang untersucht worden ist, verläuft er tatsächlich in dieser

Richtung. — $P(OC_2H_5)_3$ u. Chlorkohlensäureester in der Kälte gemischt beginnen bei 30° zu reagieren: es destilliert C_2H_5Cl über, und aus dem Rest läßt sich herausfraktionieren die *Verbindung* $C_7H_{15}O_5P$, $Kp._{12,5}$ 138,2°, D.°$_0$ 1,1422, farblose, angenehm riechende Fl. — Aus $P(OC_2H_5)_3$ und Bromessigester entsteht bei 120° *Bromäthyl* u. *Verbindung* $C_8H_{17}O_5P$, $Kp._{12}$ 149—150°; D.°$_0$ 1,1392. — Aus $P(OC_2H_5)_3$ und α-Brompropionsäureester bei 180° entsteht *Bromäthyl* u. *Verbindung* $C_9H_{19}O_5P$, $Kp._{10}$ 138,5 bis 138,7°, D.°$_0$ 1,111. — Aus $P(OC_2H_5)_3$ und β-Jodpropionsäureester bei 110—120° entsteht *Jodäthyl* u. *Verbindung* $C_9H_{19}O_5P$, $Kp._{12}$ 167°, D.°$_0$ 1,1177. — Aus $P(OC_2H_5)_3$ und α-Brombuttersäureester bei 160—165° entsteht *Bromäthyl* und *Verbindung* $C_{10}H_{21}O_5P$, $Kp._{10,5}$ 147,5—148°, farblose, aromatisch riechende Fl., D.°$_0$ 1,0919. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 295—302. 1/4. 1914. [Dez. 1913.] Kasan. Organ. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

J. Lifschütz und Theodor Grethe, *Zur Kenntnis des Oxycholesterins und seiner Digitoninverbindung.* Das *Oxycholesterin*, durch Einw. von Benzoylperoxyd auf *Cholesterin* in Eg. erhalten, bildet einen hellgelben, bernsteinartig durchsichtigen, sehr spröden und amorphen Körper, der beim Reiben stark elektrisch wird und beim Zerdrücken zwischen den Fingern sich kolophoniumartig klebrig anfühlt; besitzt keinen scharfen F. Das Pulver wird unterhalb 100° weich, zwischen 100 und 105° durchsichtig und verflüssigt sich zwischen 107 und 113°; ll. außer in W.; gibt beim Kochen mit W. eine kolloidale Lsg., die auf Zusatz von SS. den Körper wieder abscheidet. Besser erhält man diese Lsg., wenn man in wenig A. löst, mit W. verd. und den A. durch Kochen verjagt. Der Körper gibt alle Rkk. seiner Muttersubstanz, des Cholesterins.

Löst man wenig Oxycholesterin in Eg., so entsteht auf Zusatz von konz. H_2SO_4 eine intensive rot- bis blauviolette Farbreaktion; durch $FeCl_3$-Lsg. wird die Lsg. grün unter entsprechender Veränderung des Absorptionsspektrums. Wenig Chromsäure bewirkt vollständige Entfärbung. — Diese Eg.-H_2SO_4-Rk. ist die einzige Farbreaktion, die Cholesterin nicht gibt. Mittels der ausgezeichneten Absorptionsspektra konnte Oxycholesterin in den tierischen Organen und Geweben gefunden und quantitativ bestimmt werden. Die Prüfung des Oxycholesterins auf seine Reinheit geschah in folgender Weise. Um die Grenze der spektralen Empfindlichkeit festzustellen, wurde 1 ccm Chlf.-Lsg. (0,0506°/$_0$ Gehalt) mit 2 ccm eines Gemisches von 1 Vol. H_2SO_4 und 10 Vol. Eg., dann mit wenig $FeCl_3$ versetzt. Diese reingrüne, 0,01659°/$_0$ enthaltende Lsg. wurde nun spektroskopisch untersucht und dabei nach und nach mit Eg. verd., bis das Absorptionsspektrum nur eine eben noch merkliche Linie war. Jetzt hatte die Lsg. einen Substanzgehalt von 0,002335°/$_0$; die spektrale Empfindlichkeit des Präparates betrug 1 : 42820; sie konnte gesteigert werden bis auf 1 : 49430. Da durch weitere Reinigung sich keine höhere Zahl erzielen ließ, wurde die Substanz als analysenrein betrachtet.

Versetzt man eine ca. 2°/$_0$ig. alkoh. Oxycholesterinlsg. mit einer etwa 1°/$_0$ig. Digitoninlsg. in 90°/$_0$ig. Weingeist, so fällt Digitoninoxycholesterid in mkr. rhombischen Blättchen aus; das Auftreten dieser Blättchen ist ein sicheres Zeichen, daß das Präparat frei von Cholesterin ist. — Versetzt man die blauviolette, bei der Eg.-H_2SO_4-Rk. erhaltene Lsg. mit Acetanhydrid, so wird die Lsg. reingrün, und das Spektrum zeigt — falls kein Cholesterin zugegen ist — den Absorptionsstreifen im Rot, der immer schwächer wird, ohne sich kompliziert zu haben. Ist Cholesterin zugegen, so entwickelt sich aus dem Oxycholesterinstreifen das Absorptionsspektrum des Cholesterins. — Die Elementaranalysen lassen die Formeln $C_{26}H_{44}O_2$ und $C_{27}H_{46}O_2$ zu, stimmen aber besser zur letzteren. — *Digitoninoxycholesterid*, $C_{54}H_{92}O_{28}, C_{27}H_{46}O_2$, man mischt bei Wasserbadtemp. eine 2°/$_0$ig. Lsg. von Oxycholesterin in 95°/$_0$ A. mit einer 1°/$_0$ig. von Digitonin in 90°/$_0$ A., so daß

gleiche Moleküle zusammenkommen; u. Mk. rhombische Blättchen, die zwischen 215 und 218° zu einer durchsichtigen, rotbraunen u. dickfl. M. zusammenschmelzen; unl. in W., gibt aber bei längerem Kochen eine kolloidale Lsg. und KW-stoffe, fast unl. in Ä., swl. in Chlf. und absol. A., leichter in wasserhaltigem, noch leichter in Methylalkohol. Die molekulare Zus. des Digitoninoxycholesterids folgt aus der Elementaranalyse, besonders aber aus der spektrometrischen Oxycholesterinbest. Diese Best. geschah durch vergleichende quantitative Messung der Spektralintensität des Absorptionsspektrums der Eg.-H_2SO_4-$FeCl_3$-Rk. der Doppelverb. mit dem Absorptionsspektrum derselben Rk. des reinen Oxycholesterins. Im Mittel ergab sich ein Gehalt von 25,25% Oxycholesterin, während die Formel $C_{54}H_{92}O_{28}, C_{27}H_{46}O_2$ 25,26% verlangt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1453—59. 9/5. [21/4.] Hamburg. Chem. Staatslab.) JOST.

L. P. Kyriakides, *Einige organische Präparate.* Berichtigung zu der S. 1552 referierten Arbeit. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1057. Mai.) STEINHORST.

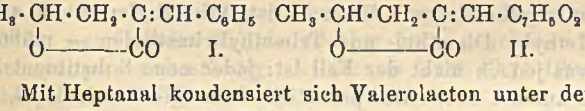
S. Fokin, *Einwirkung von Oxalsäure und P_2O_5 auf Ricinolsäure und Oxystearinsäure.* Vorläufige Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**. 653; C. **1912**. II. 2058.) In Fortsetzung früherer Arbeiten wurde die Abspaltung von W. aus der Ricinolsäure u. Oxystearinsäure auch mit anderen Mitteln untersucht. Durch Erhitzen von Oxystearinsäure mit konz. wss. Lsg. von Oxalsäure im Einschmelzrohr entsteht ein Gemisch von Oxalester einer Oxystearinsäure und Oleinsäure. Letztere scheint identisch zu sein mit der früher aus der Bromstearinsäure erhaltenen. Durch Einw. von P_2O_5 auf Oxystearinsäure entsteht zum Schluß eine andere Oleinsäure als oben. — Weiter wurde die Einw. von P_2O_5 auf Ricinolsäure (Castoröl) untersucht, wobei tatsächlich eine weniger gesättigte Verb. entsteht, so daß die Entstehung von Leinölsäure möglich ist. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 224—26. 1/4. [14/1.] Kiew.) FRÖHLICH.

M. S. Losanitsch, *Zur Darstellung des Valerolactons.* Man trägt in eine unter Rückfluß sd. Lsg. von 29 g Lävulinsäure in 200 ccm absol. A. 46 g Na im Laufe von $^1/_4$ Stde. ein, kühlt, wenn sich das Na unter Nachgießen von absol. A. nach einer weiteren Viertelstunde gelöst hat, etwas ab, versetzt mit 400 ccm W., dest. den A. vollständig ab, gibt einen geringen Überschuß 50%ig. H_2SO_4 zu, kocht 5 Min. und ätheret erschöpfend aus; Ausbeute bis 82,4%. Reines *Valerolacton* hat Kp_{749} 206,0—206,3° (korr.), $Kp._{16}$ 91° (korr.). — Zur *Darst. von Lävulinsäure* erhitzt man 500 g Rohrzucker in 1 l W. 10 Stdn. mit 200 ccm rauchender HCl im sd. Wasserbad, wobei der größte Teil der Huminsubstanzen zur Abscheidung gelangt, konz. das Filtrat auf dem Wasserbad auf 400—500 ccm, filtriert nochmals und erschöpft durch 3—4-tägige Extraktion mit Ä.; Ausbeute an einmal dest. Prod. bis 95 g, an zweimal dest. bis 92 g, $Kp._{14}$ 143—147°. — Vf. beschreibt noch einen *App. zur Extraktion größerer Mengen von Flüssigkeiten* (Abbildung im Original), den er mit Erfolg bei der Darst. von Lävulinsäure benutzt hat. (Monatshefte f. Chemie **35**. 301—6. 14/4. [5/2.*] Belgrad. I. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

M. S. Losanitsch, *Über die Kondensationen von Valerolacton mit aromatischen Aldehyden und fettaromatischen Ketonen.* Aromatische Aldehyde kondensieren sich unter der Einw. von alkoholfreiem Natriumäthylat mit Valerolacton zu Verbb. des Typus I. Es entsteht zunächst eine Natriumverb., die durch Behandlung mit W. und verd. H_2SO_4 in ein Prod. übergeht, das sich schon auf dem Wasserbad unter Wasserverlust kondensiert; wahrscheinlich bewirkt die kurze Einw. des bei der

Zers. des primären Reaktionsprod. mit W. entstehenden Alkalihydroxyds Aufspaltung des Lactons zur Oxysäure, die sich beim Erwärmen wieder lactonisiert. — Mittels Piperidin läßt sich Benzaldehyd nicht mit Valerolacton kondensieren; ebensowenig gelang Kondensation des Piperonals mittels Triäthylamin. — Fettaromatische Ketone kondensieren sich mit Valerolacton wie die Aldehyde. — Kondensation des Valerolactons mit Essigester gelang nicht.

Experimenteller Teil. Man überschichtet alkoholfreies Natriumäthylat aus 4,6 g Na mit absol. Ä., versetzt mit einer absol. äth. Lsg. von 20 g Valerolacton und 21,2 g Benzaldehyd, zers. nach 2-std. Stehen mit 25 ccm W. und 100 ccm 2-n. H_2SO_4 und äthert aus; der sirupöse Ätherrückstand, wahrscheinlich die Oxysäure, wird gegen 200° erhitzt, wobei hauptsächlich W. überdest., dann im Vakuum dest. — *Benzalvalerolacton*, $C_{12}H_{12}O_2$ = I., lange, feine, wie Glaswolle aussehende Prismen (aus viel Lg.) oder kurze Prismen (aus verd. A.), erweicht bei 58°, F. 61,5 bis 62°, Kp.$_{15}$ 204—210°; sll. in organischen Mitteln, kaum l. in W. — Analog erhält man mit Piperonal *Piperonalvalerolacton*, $C_{13}H_{12}O_4$ = II., in geringer Ausbeute; kleine, citronengelbe Rhomboeder (aus h. A.), F. 122,5—123,5° (korr.); swl. in h. W., l. in Lg., weniger in PAe. oder Ä., ll. in h. A. und Bzl. — Die Kondensation von je 1 Mol. Acetophenon und Valerolacton durch 1 Mol. alkoholfreien Natriumäthylats verläuft unvollständig; gute Ausbeuten werden erhalten, wenn die Alkoholatmenge verdoppelt wird. — *Acetophenonvalerolacton*, $C_{13}H_{14}O_2$ = III., Prismen (aus h. 96%ig. A.), erweicht bei 54°, F. unscharf 55—57°, Kp. 325—328° (korr.), Kp.$_{13}$ 197°; l. in den üblichen organischen Mitteln, krystallisiert schwierig, wenn nicht völlig rein.



Mit Heptanal kondensiert sich Valerolacton unter der Einw. von Natriumäthylat zu einer öligen, in der Kälte nicht erstarrenden *Verb.* $C_{24}H_{42}O_5$, Kp.$_{13}$ 179—184°; die Ausbeuten betragen dabei kaum 40%, da sich das Heptanal größtenteils zu komplizierten Körpern kondensiert, welche oberhalb 300° sd., sich zum Teil depolimerisieren. — Beim Vers. zur Darst. einer m-Nitrobenzoylverb. des Kondensationsprod. in Pyridinlsg. wurde nur das *Anhydrid der m-Nitrobenzoesäure* erhalten, das auch nach der allgemeinen Bildungsweise der Säureanhydride durch Einw. von Pyridin auf m-Nitrobenzoylchlorid und Behandlung des gebildeten Additionsprod. mit W., sowie aus m-Nitrobenzoylchlorid und dem Natriumsalz entsteht; Krystalle (aus Bzl.), verändert sich bei 160°, F. 164,5—165,5° (korr.). (Monatshefte f. Chemie 35. 311—18. 14/4. [5/2.*] Belgrad. I. Chem. Inst.) HÖHN.

J. **Kotjukow**, *Über die Desoxine und ihre Bromierungsprodukte.* Die Unterss. der Eigenschaften der Desoxine wurden fortgesetzt (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44.** 1152; C. **1913.** I. 19). *Verbindung* (?) $C_{32}H_{16}O_4Br_4$, entsteht durch zweimaliges Behandeln von gepulvertem und in W. suspendiertem Desoxin (aus Cellulose) mit Brom; das Rohprod. wird mit Bzl. extrahiert und aus der Lsg. die Verb. mit PAe. als gelbliches Pulver gefällt; l. in CS_2. — Die analog hergestellte *Verbindung* (?) mit Desoxin (aus Glucose) hat fast die gleichen Eigenschaften, nur läßt sich das Benzolextraktionsprod. mittels CS_2 noch weiter zerlegen. — Der Rückstand von der Benzolextraktion im ersten Falle ist fast ganz löslich in Essigester und kann daraus mit PAe. gefällt werden: *Verbindung* (?) $C_{66}H_{60}O_{10}Br_{10}S$. — Ein ähnliches Prod. erhält man auch im zweiten Falle. — Beide Bromierungsprodd. aus dem Desoxin der Cellulose geben beim Kochen mit alkoh. KOH-Lsg. *Verbb.*, die weniger Brom enthalten: $C_{32}H_{14}O_4Br_2$, ll. in Pyridin, Aceton, Essigester, Chlf., A., Essigsäure und $C_{66}H_{55}O_{10}Br_5S$, wl. in Essigsäure. — Beide Bromierungsprodd. des

Desoxins aus Cellulose geben bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. *p-Brombenzoesäure.* Die Ausbeute an Desoxin kann auf 50% gesteigert werden, wenn bei Zimmertemp. gearbeitet wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 343—48. 1/4. [20/1.] Moskau. Techn. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

B. Mereshkowski, *Über gegenseitige Beziehungen organischer Ringgebilde und über das Wesen des Ungesättigtseins.* I. Mitteilung. *Über die Statik und Dynamik von Molekeln im labilen Zustande. Darstellung des Methylcyclopropens.* Vf. bezweckte die Aufklärung der Rolle, welche gewisse labile Zwischenprodukte bei Rkk. spielen. In diesen Zwischenprodd. müssen zwei Arten von Kräften wirken: konservative, welche die bestehende Atomgruppierung zu erhalten suchen, und aktive Kräfte, welche nach außenhin wirken und den bestehenden Zustand zu verändern suchen. Die Differenz beider Energien ist ein Ausdruck der größeren und kleineren Stabilität der Molekel. Das Wesen des Ungesättigtseins ist durch eine solche große aktive Kraft — eine potentielle Energie — in den labilen Molekeln zu erklären. So kann in einer ringförmigen Verb., außer der Ringspannung, durch Auftreten einer Doppelbindung diese potentielle Energie an einer bestimmten Stelle vergrößert werden. In gewissen Fällen kann diese Tatsache durch andere Ursachen, z. B. im Benzolkern, scheinbar verdeckt werden. Die Tatsache, daß Halogenatome an Kohlenstoffatomen mit doppelter Bindung schwerer reagieren als sonst, wird auf Grund dieser Theorie verständlich; auch das Wesen konjugierter Doppelbindungen findet Deutung. Hierbei wird ein Teil der potentiellen Energie in konservative verwandelt durch Anziehung des neuen Atoms (Halogen). Nach der Spannungstheorie von BAEYER ist Trimethylen nicht sehr stabil; seine Derivate — Methyl-, Dimethyl- und Trimethyltrimethylen — müßten dieselbe Stabilität haben, was jedoch nicht der Fall ist: jeder neue Substituent ist durch seine M. von Einfluß auf die Größe der potentiellen Energie der Molekel, so daß z. B. Trimethyltrimethylen sich wie eine ungesättigte Verb. verhält. — Rkk., die zu bestimmten Prodd. führen sollen, gelingen oft nicht u. liefern zum Schluß andere Prodd. Diese Erscheinungen lassen sich nach dem Vf. ganz gut auf Grund seiner Theorien erklären. Um zu einer bestimmten Ringverb. zu kommen, ist nicht jeder synthetische Weg gleich gut möglich, es läßt sich jedoch auf Grund dieser Anschauungen der möglichere Weg finden, u. jede Verb. könnte hergestellt werden. Bei der Darst. labiler cyclischer Verbb. mit doppelten Bindungen müssen unbedingt erst die Doppelbindungen hergestellt werden u. dann erst der Ringschluß, während beim umgekehrten Weg es nachträglich oft zur B. von Isomeren — mehrgliedrigen Ringen etc. — kommt. — Betreffs der näher besprochenen Beispiele sei auf das Original verwiesen.

I. $(CH_3)(CH_2Br)>CBr-CH_2Br$ II. $(CH_3)(CH_2Br)>C=CHBr$ III. $(CH_3)(CH_2)(CO_2CH_3)>C=CHBr$ IV. $(CH_3)(CH_2)(OH)>C=CHBr$

V. $CH_3-C<(CH)(CH_2)$ VI. $CH_3-CBr_2-CH_2-CHBr_2$ VII. $(CH=CH_2)(CH=CH_2)CH$

VIII. $CH_3-C<(OH)(OH)CH(CH_2)$ IX. $CH_3-CO-(COOH)(CH_2)$ X. $CH_3-CH<(CH_3)(CH_3)$

Im experimentellen Teil versucht Vf., seine Theorie an Beispielen zu bekräftigen, was auch tatsächlich gelingt. *Tribrom-1,2,3-isobutan* (I.), durch schnelles Durchleiten von Isobutylen durch Brom ohne Kühlung; Ausbeute 35—40%; $Kp._{18}$ 108

bis 109°, $D.^{0}_{4}$ 2,2344, $D.^{14}_{4}$ 2,2106, n_D^{14} = 1,57012. — *Dibrom-1,3-isobutylen*, $C_4H_6Br_2$ (II.), aus Tribrom-1,2,3-isobutan durch langsames Zutropfen zu gepulvertem KOH bei 145—150° unter vermindertem Druck (100 mm); Ausbeute 84%; $D.^{0}_{4}$ 1,8942, $D.^{15,1}_{4}$ 1,8691, $n_D^{15,1}$ = 1,53958; stark riechende Fl., verändert sich nicht an der Luft. Die Struktur des Bromids wurde durch Überführen in bekannte Verbb. festgestellt. — *Bromester*, $C_6H_9BrO_2$ (III.), aus Dibrom-1,3-isobutylen (II.) mit Kaliumacetat und Essigsäure bei 152—154° 5 Stdn. lang; $Kp._{743}$ 191—192°, $Kp._{11}$ 88°, $D.^{0}_{4}$ 1,4326, $D.^{12,7}_{4}$ 1,4112, $n_D^{12,7}$ = 1,48102. — *Verb.* C_4H_7OBr (IV.) aus dem Ester (III.) mit KOH-Lsg. (10%ig.) in der Wärme; $Kp._{752}$ 181,5—182,5°, $Kp._{14}$ 84°, $D.^{0}_{4}$ 1,5617, $D.^{15}_{4}$ 1,5444, n_D^{15} = 1,51128.

Methyl-1 cyclopropen-Δ^1, C_4H_6 (V.), entsteht aus Dibrom-1,3-isobutylen (II.) und Zinkstaub in alkoh. Lsg. bei 70°; das gasförmige Prod. enthält jedoch als Beimengung *Isobutylen*; beim Durchleiten des trockenen Gases durch Brom in der Kälte entstanden *Isobutylenbromid* und *Verb.* $C_4H_6Br_4$ (VI.); $D.^{16}_{4}$ 2,7 (?); fl., riecht campherartig.

Beim Durchleiten des Gasgemisches (Verb. V. enthaltend) durch eine Röhre mit Al_2O_3 bei 325° findet eine Isomerisation statt, denn dieses neue Gasgemisch gibt beim Durchleiten durch Brom *Divinyltetrabromid* neben dem bekannten *Dibromisobutan*; die B. von Divinyltetrabromid kann nur auf eine Isomerisation des Methylcyclopropens (V.) in Divinyl (VII.) zurückgeführt werden.

Für die gegebene Struktur des Methyl-1-cyclopropens-Δ^1 spricht auch der Verlauf der Oxydation des Gasgemisches mit $KMnO_4$-Lsg., indem hierbei *Acetessigsäure* erhalten wird, was nur durch den Übergang von V. zu VIII. u. IX. erklärt werden kann. — Bei der Hydrogenisation des Gasgemisches nach SABATIER u. SENDERENS entsteht nur *Isobutan* (X.), da offenbar unter gegebenen Bedingungen das Methylcyclopropan unbeständig ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 97—123. 20/2. 1914. [Dez. 1913.] Petersburg. Privatlab.) FRÖHLICH.

A. Ipatow, *Über das Trimethylenoxyd.* Während α-, γ- und δ-Oxyde einigermaßen untersucht sind, ist der einfachste Vertreter der β-Oxyde — das Trimethylenoxyd — fast gar nicht untersucht. Die Darst. der Ausgangsprodd. zur Gewinnung des Oxyds wird vom Vf. genauer untersucht und beschrieben. — *Essigsäureester des Trimethylenglykols*, aus 69 g geschmolzenem Kaliumacetat, 70 g Trimethylenbromid und 30 g Essigsäure durch 2—3-stdg. Kochen. Kp. 207—210°; Ausbeute 75%. — Beim Verseifen des Esters mit Methylalkohol, der 1—2% HCl enthält, durch kurzes Kochen entsteht *Trimethylenglykol*, Kp. 210—212°; Ausbeute 51,8%; *Trimethylenchlorhydrin*, aus Trimethylenglykol durch Sättigen in der Kälte mit HCl und Erhitzen im Wasserbad 6 Stdn. lang; die Sättigung mit HCl u. das Erhitzen im Rohr wird wiederholt; Kp. 160—162°, nebenbei entsteht das *Dichlorhydrin*, Kp. 119°. — Diese Ausgangsprodd. wurden auch nach der Methode von HENRI hergestellt, wobei die Ausbeuten größer, aber die Prodd. nicht ganz rein sind. — *Trimethylenoxyd*, C_3H_6O, aus Trimethylenchlorhydrin mit gepulvertem KOH in der Wärme; aus dem komplizierten Reaktionsprod. wird das Oxyd herausfraktioniert; $Kp._{736}$ 45—46°, bewegliche, scharf riechende Fl.; $D.^{0}_{0}$ 0,8975, $D.^{21}_{0}$ 0,8734, $D.^{16}_{4}$ 0,8976, $D.^{21}_{4}$ 0,8757, $\alpha_D^{18,5}$ = 1,3901. — Beim Erhitzen des Trimethylenoxyds mit HBr 2 Stdn. auf dem Wasserbad entsteht *Trimethylenbromid*, $C_3H_6Br_2$; Kp. 163 bis 165°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 62—70. 24/2. Moskau. Chem. Lab. d. Landwirtsch. Inst.) FRÖHLICH.

B. Menschutkin, *Über den Einfluß der Substituenten auf die Umsetzung des Benzols und dessen Derivaten mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Antimontribromid.* In analoger Weise, wie die *Benzoylierung des Benzols* u. dessen Derivaten bei Ggw.

von $SbCl_3$ durch C_6H_5COCl (vgl. S. 463) verläuft auch dieselbe bei Ggw. von $SbBr_3$ wie der Vf. in der vorliegenden Arbeit zeigt. Auch bei Ggw. von $SbBr_3$ verläuft die Rk. proportional dem Quadrat der Konzentration von $SbBr_3$. Im Gegensatz zu $SbCl_3$ verläuft hier die Rk. häufiger unter Verharzung. Je mehr Substituenten in den Benzolkern eingeführt werden, um so schneller verläuft die Rk. Folgende KW-stoffe wurden unters. Bei denjenigen, wo Verharzung eintritt, befindet sich ein (*v*): *Benzol*, *Toluol*, *Äthylbenzol*, *Propylbenzol* (*v*), *Isoamylbenzol* (*v*), bei diesen beiden letzten KW-stoffen tritt die Verharzung schon bei niedriger Temp. ein, *p-Xylol* (*v*), *o-Xylol* (*v*), *m-Xylol* (*v*), *Cymol* (*v*), *Mesitylen* (*v*), *Pseudocumol* (*v*), *Diphenyl* (*v*), *Diphenylmethan* (*v*), *Triphenylmethan* (*v*), *Chlorbenzol*, *Brombenzol*, *Nitrobenzol* (*v*). Die für alle diese Stoffe erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, bei Ggw. von $SbBr_3$, sind größer als die bei Ggw. von $SbCl_3$ erhaltenen.

Die Geschwindigkeit der Rk. bleibt unverändert, wenn das Benzoylchlorid statt mit den KW-stoffen und $SbBr_3$, oder aber mit der Verb. $2SbX_2 \cdot AsH$ in Rk. tritt. Als erste Phase der Rk. muß die B. der Additionsverb. betrachtet werden. Als zweite Phase ist die Einw. von C_6H_5COCl auf diese Additionsverb. unter Abspaltung von HX und B. des entsprechenden Ketons zu betrachten. Als dritte Phase der Rk. kann die Spaltung der sich bildenden Additionsverb. des Ketons mit SbX_3 unter dem Einfluß hoher Temp. in SbX_3 und die harzartigen Stoffe, angesehen werden. Zum Schluß diskutiert Vf., zu welcher Klasse von Rkk. obige Rk. zwischen KW-stoffen und $C_6H_5CO \cdot Cl$ bei Ggw. von Antimonhalogenverbb. zu zählen ist, und kommt zu dem Schluß, daß hier eine Rk. vorliegt, welche ihrem Charakter nach zwischen den rein katalytischen und denjenigen gekoppelten Rkk., bei welchen die Endprodd. beständige Molekularverbb. bilden, steht.

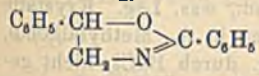
Schließlich diskutiert Vf. die theoretische Deutung der FRIEDEL-KRAFTschen *Ketonsynthese* aus Säurechloriden, KW-stoffen und $AlCl_3$, welche gleichfalls nicht zu den rein katalytischen Rkk. zu zählen ist, und mit deren näherer Unters. der Vf. zurzeit beschäftigt ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 259—83. 1/4. [Okt. 1913.] St. Petersburg. Polytechn. Inst. Chem Lab.) FISCHER.

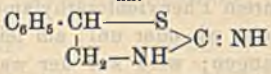
N. Linnitschenko, *Zur Frage über die elektrische Dispersion in Benzol, Toluol und Petroleum.* Gegenüber den Angaben von COLLEY (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Physik. Tl. **45**. 249; C. **1913**. II. 1739) weist der Vf. darauf hin, daß trotz wiederholter Messungen keine Dispersionsstreifen im Petroleum nachgewiesen werden können. Alle vom Vf. erhaltenen Resultate werden aufrecht erhalten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Physik. Tl. **45**. 533—45. April 1913. Warschau. Polytechn. Inst. Phys. Lab.) FISCHER.

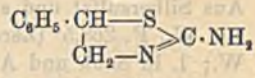
F. Wolfheim, *Über β-Phenyl-β-chloräthylamin*, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Das *β-Phenyl-β-chloräthylamin* zeigt im wesentlichen ein den von GABRIEL untersuchten halogenierten Fettaminen analoges Verhalten. Das gechlorte Amin wird aus dem entsprechenden Oxyamin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, durch Einführung von Cl an Stelle von OH gewonnen. Das Oxyamin, das in der Patentliteratur bereits beschrieben ist, kann man durch Reduktion von Benzaldehydcyanhydrin erhalten. In den gleichfalls bekannten Acylderivaten des Oxyamins, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot R$, die durch Reduktion der entsprechenden Acylaminoacetophenone (vgl. PICTET, GAMS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2388; C. **1910**. II. 1479) gewonnen werden, läßt sich das Hydroxyl durch Cl ersetzen. Bei dem Vers., aus den erhaltenen chlorierten Verbb. durch Abspaltung der Acylgruppe $\cdot CO \cdot R$ das Phenylchloräthylamin darzustellen, liefert das Acetylderivat den gewünschten Körper nur in schlechter Aus-

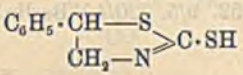
beute, während die Spaltung des Benzoylderivats einen ganz anderen Verlauf nimmt.

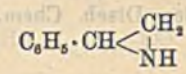
Das nach PICTET u. GAMS dargestellte *Benzaminomethylphenylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, krystallisiert aus A. in sechsseitigen Tafeln, F. 148 bis 149,5°; wl. in k. Essigester, swl. in h. W., kaum l. in Lg., Ä. — *β-Phenyl-β-chloräthylbenzamid*, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus dem Benzaminomethylphenylcarbinol mittels PCl_5 oder aus salzsaurem Phenylchloräthylamin, NaOH und Benzoylchlorid. Nadeln aus Bzl., F. 123—124°; swl. in Lg., PAe., sll. in Chlf.; ll. in w. Ä. — Das *ω-Acetaminoacetophenon* entsteht bei der Acetylierung des Aminoacetophenons nach GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1283; C. **1910**. I. 2020) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat bisweilen nur in sehr geringer Menge, da es stets teilweise in das von GABRIEL beschriebene 2-Methyl-5-phenyloxazol übergeht. Zweckmäßig erfolgt die Acetylierung in wss. Lsg., indem man zu einer wss. Lsg. von salzsaurem Aminoacetophenon bei 0° zuerst Essigsäureanhydrid und dann $NaHCO_3$ hinzufügt. Man erhält nach diesem Verf. das Acetylprod. in 90% Ausbeute. — *Acetaminomethylphenylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus dem Acetaminoacetophenon in A. mittels Natriumamalgam bei 70° nach PICTET und GAMS oder aus dem Phenyloxäthylamin, Essigsäureanhydrid und $NaHCO_3$. Oktaederartige Krystalle aus W. + A., vierseitige Blättchen aus Bzl., F. 122,5—123°, ll. in A., Eg., CS_2, swl. in Ä. (vgl. PICTET, GAMS). — Beim Erhitzen des Acetaminomethylphenylcarbinols mit rauchender HCl im Rohr auf 100° entsteht das salzsaure *β-Phenyl-β-chloräthylamin* in 25—30% Ausbeute. — *Phenyloxäthylamin*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (vgl. Höchster Farbwerke, DRP. 193634; C. **1908**. I. 430). Neben einem körnigen, graugrünen Prod. (A) bei der Reduktion des Benzaldehydcyanhydrins in 33%ig. A. mittels 4%ig. Natriumamalgams bei 0°, wobei die Lsg. durch Zutropfen von 50%ig. Essigsäure möglichst neutral gehalten wird. Die freie Base läßt sich nicht darstellen. Sie absorbiert in äth. Lsg. aus der Luft CO_2; aus der Lsg. scheidet sich das *Carbonat* in Prismen ab, die an der Luft noch weiter CO_2 aufnehmen und ihren Glanz verlieren. — *HCl-Salz.* Krystalle aus Eg. — *Pikrat.* Regelmäßig geformte, oft sechsseitige Krystalle, F. 157 bis 158,5°. — *HJ-Salz.* Sechsseitige Tafeln aus Essigester, F. 121°. — Die Base gibt mit Benzoylchlorid und NaOH das Benzaminomethylphenylcarbinol (s. o.). — Das Nebenprod. (A) scheint nicht vollkommen einheitlich zu sein. In einem Falle konnte eine kleine Menge eines bei 120° schmelzenden, in Nadeln krystallisierenden Körpers (i-Hydrobenzoin?) isoliert werden. Die Verarbeitung der aus den anderen Verss. stammenden Nebenprodd. gibt eine *Verb.* $C_{16}H_{16}ON_2$. Weiße, körnige Krystalle aus A., Stäbchen aus Bzl. + PAe. oder Aceton + PAe. oder Essigester + PAe.; F. 103—104°; unl. in W., wl. in Lg., zwl. in k. A., ll. in Bzl.; ist gegen SS. und Alkalien indifferent. — *β-Phenyl-β-chloräthylamin.* Aus Phenyloxäthylamincarbonat mittels bei 0° gesättigter HCl im Rohr bei 80°. Farbloses Öl. — $C_8H_{10}NCl \cdot HCl$. Prismen aus feuchtem Essigester, F. 162—164° (Zers.), ll. in A. u. h. Eg. — *Pikrat*, $C_8H_{10}NCl, C_6H_3O_7N_3$. Nadeln aus A., F. 147,5—148,5°; wl. in W. — *Goldsalz.* Blättchen, zl. in W. — $(C_8H_{10}NCl)_2H_2PtCl_6$. Krystalle.

I. 

II. 

III. 

IV. 

V. 

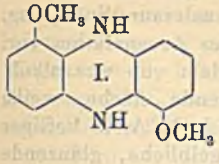
Beim Kochen des Phenylchloräthylbenzamids mit 90%ig. A. erhält man das *Chlorhydrat der α-Phenyl-β-aminoäthylbenzoat*, $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2, HCl$,

dessen B. durch die Aufspaltung des intermediär entstehenden Oxazolins I. zu erklären ist. Nadeln aus 90%ig. A., F. 198°; zll. in W. — $(C_{15}H_{16}O_2N)_2H_2PtCl_6$. Schwach gelbe Krystalle, färben sich beim Erhitzen allmählich dunkel, zers. sich unscharf bei 192—194°. — $(C_{15}H_{15}O_2N)_2H_2Cr_2O_7$. Rötliche Nadeln, verkohlt oberhalb 140°. — *Pikrat*, $C_{15}H_{15}O_2N, C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle aus A., F. 166,5 bis 167,5°. — Beim Übersättigen einer wss. Lsg. des salzsauren Phenylaminoäthylbenzoats mit NH_3 oder Alkalilauge entsteht ein in HCl teilweise l. Öl, offenbar wesentlich die freie Base. Beim Reiben erstarrt es zu einem in HCl unl. Prod., das mit dem Benzoylaminophenylcarbinol (s. o.) identisch ist. — *2,5-Diphenyloxazolin* (I.). Aus Phenylchloräthylbenzamid und Na-Methylatlsg. auf dem Wasserbade. Öl, $Kp._{44}$ 229—230°; unl. in W., l. in A. und Ä. — *$PtCl_4$-Salz.* Hellgelbe Krystalle. — *Pikrat*, $C_{15}H_{13}ON, C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Spieße aus A., F. 141—142°; wl. in h. A. — *5-Phenäthylenpseudothioharnstoff*, *2-Amino-5-phenylthiazolin* (II. oder III.). Beim Eindampfen einer wss. Lsg. von salzsaurem Phenylchloräthylamin u. Rhodankalium. Spitzrhombische Krystalle aus W., Nadeln aus Lg.; F. 111—112°; ll. außer in PAe.; die wss. Lsg. reagiert alkal. — $C_9H_{10}NS, HCl + {}^1/_2H_2O$. Rhomben aus HCl, schm. wasserfrei bei 172—173°. — *Nitrat.* Sechsseitige Tafeln, schm. beim langsamen Erhitzen bei 152—153° (Zers.). — *Pikrat.* Krystalle, F. 202°. — *$AuCl_3$-Salz.* Gelbe Nadeln, schm. unscharf oberhalb 130°. — *$PtCl_4$-Salz.* Hellgelbe Nadeln, schm. nach vorangegangener Verfärbung bei 217° (Zers.). — *2-Mercapto-5-phenyl-1-thiazolin* (IV.). Aus salzsaurem Phenylchloräthylamin in W. mittels CS_2 und KOH. Nadeln aus A. oder Eg., F. 169—170°; unl. in W., sonst zl. Liefert mit $HgCl_2$ ein weißes, krystallinisches Salz. — *S-Methyläther*, $C_9H_8NS \cdot S \cdot CH_3$. Aus dem Thiazolin mittels alkoh. KOH u. CH_3J. Süßlich riechendes Öl, l. in SS. — $(C_{10}H_{11}NS_2)_2H_2PtCl_6$. Orangefarbene Nadeln.

Gibt man zu einer wss. Lsg. von salzsaurem Phenylchloräthylamin NaOH, so scheidet sich die Base als Öl ab. Erwärmt man dann kurze Zeit auf 50—60°, so geht das Öl in Lsg. Aus der fast neutralen Lsg. erhält man durch Alkalisieren und Dest. mit Wasserdampf das *Styrolimin* (*Phenyläthylenimin*, V.). Wasserlösliches Öl von benzylaminähnlichem Geruch; gibt mit Jodwismutjodkalium ein wl., scharlachrotes Doppelsalz; zieht beim Stehen an der Luft Kohlensäure an, ist aber nach kurzer Zeit bereits zum Teil in andere basische Substanzen übergegangen. Die wss. Lsg. des Imins ist ebensowenig haltbar wie die mit SS. neutralisierte Lsg. Addiert in salzsaurer Lsg. kein Brom, liefert dagegen unter Aufspaltung des Ringes Additions- und Umwandlungsprodd. — *Pikrat*, $C_8H_9N, C_6H_3O_7N_3$. Nadeln, F. ca. 118—119°. — $PtCl_4$-Salz. In W. sll. — Beim Eindampfen einer mit HCl übersättigten Styroliminlsg. erhält man *salzsaures β-Phenyl-β-chloräthylamin.* In analoger Weise entsteht aus HBr u. Styrolimin das *bromwasserstoffsaure β-Phenyl-β-bromäthylamin*, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2, HBr$; Tafeln aus Essigester + A., F. 163 bis 164°; ll. in W., A., wl. in Chlf. — *Pikrat des β-Phenyl-β-bromäthylamins.* Nadeln, F. 150—151°. — Beim Eindampfen einer mit HNO_3 neutralisierten Styroliminlsg. wird das *salpetersaure β-Phenyl-β-oxäthylamin* erhalten. — Erhitzen einer bei 0° mit SO_2 gesättigten Styroliminlsg. auf 100° gibt das schwefligsaure β-Phenyl-β-oxäthylamin. — *α-Phenyl-β-aminoäthylschwefelsäure*, $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot SO_3H) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Aus Silbersulfat und salzsaurem Phenylchloräthylamin in sd., wss. Lsg. Krystalle aus W., F. 268,5° (Zers.), meist wl. oder unl, am leichtesten in A., Methylalkohol, W.; l. in Soda und Alkalilaugen; wird aus der wss. Lsg. durch $BaCl_2$ nicht gefällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1440—52. 9/5. [20/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

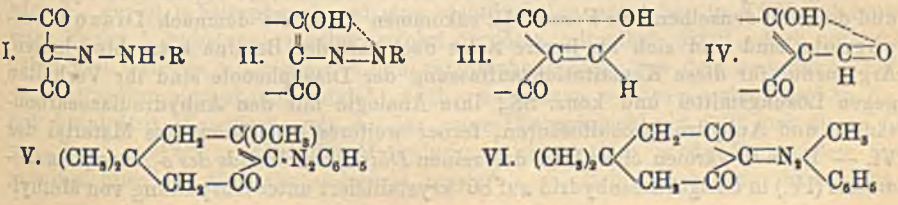
G. Wieland und **L. Chudoshilow**, *Darstellung von Dianisylamin. Dianisylamin*, $(CH_3OC_6H_4)_2NH$, aus 24,6 g o-Anisidin, 30 g o-Bromanisol 15 g K_2CO_3 und

0,4 g Kupferbronze in 100 ccm Nitrobenzol durch 20-stdg. Kochen; nach Behandlung des Rohprod. mit Wasserdampf wird der Rest mit PAe. und Ä. extrahiert; aus diesen angesäuerten Lsgg. fallen zuerst etwas rote Krystalle aus und darauf hauptsächlich das Dianisylaminchlorhydrat, F. 125—126°. — *Nitrosodianisylamin*, $C_{14}H_{14}O_3N_2$, aus Dianisylchlorhydrat und $NaNO_2$ in wss.-alkoh. Lsg.; bräunliche Krystalle, F. 129,5—130°. — Die als Nebenprod. erhaltenen roten Krystalle sind die *Verb.* $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (I.); Nadeln aus A.; F. 153—154°; ll. in h. A.; sublimiert leicht. — Aus den Waschwässern der obigen äth. Lsg. konnte in äußerst geringer Menge eine *Verbindung*, F. 159°, gelbe Krystalle, erhalten werden, die eine Diazo- oder Azoxyverbindung ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 194—96. 1/4. München. Chem. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.



J. Lifschitz, *Umlagerung und Salzbildung bei Hydrazoketonen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3233; C. **1913**. II. 1970.) Hydrazodiketone (I.) sollten unter partieller Umlagerung zu farbigen Azoenolen (II.) polychrome Salze liefern. Bei [Hydroxymethylen]-diketonen (III.), deren Chromophor bei einer Umlagerung (IV.) nur unwesentlich geändert wird, und die auch im freien Zustand konjugierte Stoffe darstellen, wären dagegen nur einfarbige, der freien S. optisch ähnliche Salze zu erwarten. Tatsächlich ist das gelbe [Hydroxymethylen]-indandion (Kurventafel im Original) mit seinen Salzen so gut wie optisch identisch. Dagegen liefert das gelbe Kupplungsprod. des Dimethyldihydroresorcins mit Diazoniumchlorid gelborange bis rote Salze mit farblosen Metallen, deren Farbe sich ebenfalls mit steigendem Atomgewicht des Metalles vertieft. Hier konnte sowohl der Hydrazon-, wie der Azoenoltypus in den isomeren Methylderivaten festgelegt werden. Immerhin tritt die Polychromie bei einfacheren Hydrazoketonen viel weniger ausgeprägt auf als bei den Oximidoverbb.

Die optische Methode beantwortet auch die Frage nach der Konstitution der Kupplungsprodd. von Diazoniumchlorid mit 1,3-Diketonen, die mit rein chemischen Mitteln nicht zu entscheiden war. Den Beobachtungen von BALY, TUCK, MARSDEN (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1572; C. **1907**. II. 1603) ist keine allgemeine Gültigkeit beizumessen. Das schwefelgelbe Kupplungsprod. von Dimethyldihydroresorcin mit Diazoniumchlorid gibt bei der Methylierung den roten Azoenolester (V.); das isomere Phenylmethylhydrazon (VI.) gewinnt man aus Phenylmethylhydrazin und Dibromdimethyldihydroresorcin in weißen Blättchen. Der optische Vergleich lehrt, daß das Kupplungsprod. selbst eine Azoenolverb. sein muß. — *Phenylazodimethyldihydroresorcin*, $C_{14}H_{16}O_2N_2$, aus Dimethyldihydroresorcin in Sodalsg. u. einer verd. k. Lsg. von Diazoniumchlorid; schwefelgelbe, derbe Prismen mit lebhaftem Oberflächenglanz aus sd. A.; F. 146°; ll. in sd. A., swl. in W.; l. in konz. H_2SO_4 (rein gelb). Die wss.-alkoh. Lsgg. zers. Carbonate; NH_4-Carbonat liefert das gelbe NH_4-Salz. — Pyridinsalz, gelbe, durchsichtige Täfelchen beim Verdunsten der Pyridinlsg. — $C_{14}H_{15}O_2N_2 \cdot Na$ und $C_{14}H_{15}O_2N_2 \cdot K$, gelb- bis rotorange Nädelchen; $^1/_{100}$-n. A.-Lsgg. sind tiefrot. — $C_{14}H_{15}O_2N_2$, dunkelrot, unl.



Mit Jodmethyl liefert das Ag-Salz den *Methylester*, $C_{15}H_{18}O_2N_2$; besser durch Methylierung mit Dimethylsulfat in wss. Sodalsg.; rote, glänzende Prismen aus sd. A.; F. 143°; l., je nach Konzentration, rot bis rotorange in organischen Medien. Alkali verseift sehr leicht zur Phenylazoverb. zurück. Warme, salzsaure $SnCl_2$-Lsg. liefert primäres Amin und Anilin. Es liegt demnach ein echter Azoenoläther vor. — *2,2-Dibromdimethyldihydroresorcin* (P. HAAS), durch Behandeln von wss.-alkoh. Sodalsg. des Dimethyldihydroresorcins mit Bromwasser; glänzende, flache, weiße Nadeln; F. 135°. — Liefert mit asymm. Phenylmethylhydrazin in k. A. in heftiger Rk. die *Verb.* $C_{29}H_{34}N_6$ = $(CH_3)_2C_6H_4[NH\cdot N(C_6H_5)(CH_3)]_3$; gelbliche, glänzende Nädelchen aus A.; F. 224°. — Bei Verwendung von salzsaurem Phenylmethylhydrazin erhält man nur rote, alkohollösliche Harze. — Benutzt man Pyridin als Reaktionsmedium, so entsteht neben Harzen und der Verb. $C_{29}H_{34}N_6$ das Hydrazodiketon, $(CH_3)_2C_6H_4O_2[N_2(C_6H_5)(CH_3)]$, der Zus. $C_{15}H_{18}O_2N_2$. Fast rein gewinnt man diese Verb. in A. in Ggw. von K-Äthylat; völlig rein wird sie durch fraktionierte Krystallisation aus Bzl.; schneeweiße, weiche, glänzende Blättchen aus Bzl.; F. 179°; ll. in h. A.; l. in organischen Medien. — [*Hydroxymethylen*]-*indandion*, durch Kochen von Indandion mit Orthoameisenester und Acetanhydrid. — Na-Salz, Krystalle. Liefert mit $AgNO_3$ das Ag-Salz als gelben, käsigen Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1401—7. 9/5. [26/3.] Zürich. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

S. C. J. Olivier, *Die Friedel-Craftssche Synthese von Sulfonen.* (Vgl. MONTAGNE, S. 1645.) Bei der *p-Bromdiphenylsulfonbildung* in Bzl.-Lsg. ist es die Verbindung $C_6H_4BrSO_2Cl\cdot AlCl_3$, welche reagiert und umgesetzt wird in $C_6H_4BrSO_2C_6H_5\cdot AlCl_3$. Freies *Sulfochlorid* (anwesend bei einem Überschuß von $AlCl_3$) kann der Verb. $BrC_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_5\cdot AlCl_3$ kein $AlCl_3$ entziehen. Beide Additionsverbb. sind in Bzl. nicht oder nicht nennenswert dissoziiert; die katalytische Wrkg. ist in diesem Falle durch das gebundene *$AlCl_3$* verursacht; sie ist der total gebundenen $AlCl_3$-Menge proportional. Bei einem Überschuß von $AlCl_3$ wirkt die kleine Menge des freien $AlCl_3$ viel stärker katalytisch, als das gebundene. Die B. der Additionsverbb. wird als zufällig betrachtet. Die *Reaktionsgeschwindigkeit* mit Bzl. als Lösungsmittel kann durch die Formel ausgedrückt werden:

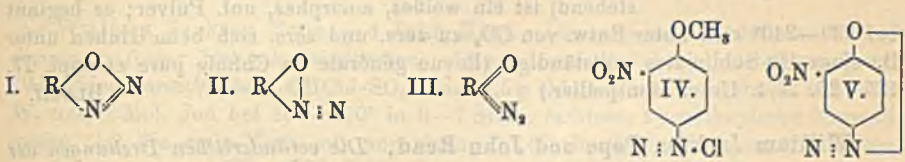
$$\frac{dx}{dt} = [k_1(C_6H_4BrSO_2Cl\cdot AlCl_3) + k_2(\text{Sulfon}\cdot AlCl_3) + k_3(AlCl_3)^n](C_6H_4Br\cdot SO_2Cl\cdot AlCl_3),$$

worin k_2 ungefähr = k_1; k_3 größer als k_1 und n unbekannt, vielleicht = 1 ist. (Chemisch Weekblad **11**. 372—77. 25/4. Wageningen.) SCHÖNFELD.

H. J. Prins, *Friedel-Craftssche Synthese von Sulfonen.* Bemerkung zu MONTAGNE. (Vgl. S. 1645; vgl. auch OLIVIER, vorsteh. Referat.) (Chemisch Weekblad **11**. 418. 9/5.) SCHÖNFELD.

A. Klemenc, *Über die Bildung des o-Nitro-p-diazoniumphenols. Ein Beitrag zur Konstitutionsfrage der Diazophenole.* Vf. zeigt, daß der Chinondiazidtypus III. für die „*Diazophenole*" mindestens ebenso unwahrscheinlich ist wie der Diazotypus I., und daß also denselben nur Formel II. zukommen kann, sie demnach Diazoniumphenole sind und sich als innere Salze nach Art der Betaine betrachten lassen. Argumente für diese Konstitutionsauffassung der Diazophenole sind ihr Verhalten gegen Lösungsmittel und konz. SS., ihre Analogie mit den Anhydrodiazocarbonsäuren und Anhydrodiazosulfosäuren, ferner weiteres experimentelles Material des Vf. — Beim Erwärmen einer Lsg. des reinen *Diazoniumchlorids des o-Nitro-p-aminoanisols* (IV.) in Essigsäureanhydrid auf 80° krystallisiert unter Abspaltung von Methyl-

chlorid in fast quantitativer Ausbeute das *o-Nitro-p-diazoniumphenol* (V.) in gelben Blättchen aus. Die Rk. zeigt, wie groß das Bestreben des Diazoniumsalzes ist, in das innere Salz, das Diazoniumphenol, überzugehen, denn das Methoxyl ist sowohl im o-Nitro-p-aminoanisol als auch beim Diazoniumchlorid ungewöhnlich schwer mit HJ verseifbar. — o-Nitro-p-diazoniumphenol bildet sich auch auf allen den anderen Wegen wie die bekannten Diazoniumphenole und zeigt auch die übrigen charakteristischen Rkk., nur gelingt es nicht, die Diazogruppe nach den üblichen Methoden unter B. des 3-Nitrohydrochinonmonomethyläthers durch OH zu ersetzen.



Experimentelles. *p-Amino-o-nitroanisolsulfat*, gelbbraune Schüppchen (aus h. W.). F. 243° unter Zers., zwl. in k. W. Das mit $BaCl_2$ erhältliche *Hydrochlorid* krystallisiert ebenso u. ist in W. bedeutend leichter l. — Die *freie Base*, $C_7H_8O_3N_2$, aus den Salzen mit Soda, bildet orangegelbe Nädelchen (aus Lg.), F. 56—57°, ll. in Ä. — Wird das Hydrochlorid nach der Methode von HANTZSCH u. JOHEM in das Diazoniumchlorid übergeführt und dieses einige Stdn. mit CH_3OH gekocht, so entsteht fast quantitativ o-Nitroanisol, $C_7H_7O_3N$. — *Acetyl-p-amino-o-nitroanisol*, $C_9H_{10}O_4N$, aus der Base mit h. Essigsäureanhydrid; gelbe Nädelchen (aus W.), F. 153°. — Umkochen des Diazoniumsulfats aus p-Amino-o-nitroanisol führte unter allen Bedingungen zur B. eines amorphen, in Aceton l. und daraus durch CCl_4 wieder amorph gefällten Prod., das mit Essigsäureanhydrid + H_2SO_4 eine gleichfalls amorphe Acetylverb. lieferte. Geringe Mengen eines gelben Körpers vom F. 78°, vielleicht 3-Nitrohydrochinonmonomethyläther, wurden neben dem amorphen Prod. durch langsames Zersetzenlassen des Diazoniumsalzes in schwach alkal. Lsg. erhalten; bei längerem Stehen der s. Diazoniumsalzlsg. bei Zimmertemp. entsteht neben dem amorphen Nd. etwas *o-Nitro-p-diazoniumphenol*, $C_6H_6O_3N_3$ = V. Letzteres entsteht als Hauptprod. neben dem amorphen Körper, wenn man p-Amino-o-nitroanisol bei 70—80° diazotiert. Gelbe Blättchen (aus sd. Aceton oder W.), explodiert bei 168° unter starkem Knall, ebenso durch Schlag; glatt l. in konz. H_2SO_4 u. konz. HNO_3 u. durch Verd. mit W. wieder unverändert abscheidbar. Konz. HJ bewirkt unter starker Erwärmung Entw. von N. Bei längerem Kochen mit W. erfolgt Zers. unter Stickstoffentw. u. Abscheidung einer braunen amorphen, beim Erhitzen verpuffenden M. o-Nitro-p-diazoniumphenol ist l. in sd. Aceton und A., völlig unl. in Ä. u. Bzl.; bei 100° läßt es sich tagelang ohne Gewichtsverlust aufbewahren; am Licht färbt es sich nach einiger Zeit stark braun. Zur Best. des N verwandte Vf. einen speziell konstruierten *Apparat* (Abbildung im Original), in welchem bis auf ca. 2% der ganze Diazostickstoff mittels KOH in Freiheit gesetzt und gemessen wurde; die blutrote, alkal. Lsg. wurde dann im Kohlensäurestrom eingedampft, der Rückstand in wenig W. gelöst, die Lsg. von CuO aufsaugen gelassen, getrocknet und der N nach DUMAS bestimmt. Mehrtägiges Kochen des o-Nitrodiazoniumphenols mit CH_3OH oder A. ergibt o-Nitrophenol und eine nichtflüchtige, amorphe, in KOH mit blutroter Farbe l. Substanz; rascher erfolgt die Zers. mit alkoh. KOH, doch entsteht dabei viel weniger o-Nitrophenol und entsprechend mehr von dem amorphen Prod. — o-Nitrodiazoniumphenol entsteht auch, wenn man o-Nitro-p-aminoanisol in Eg. mit Amylnitrit diazotiert, mit Ä. das reine Diazoniumchlorid fällt und dieses in wss. Lsg. erwärmt, wobei die Methylgruppe abgespalten wird. B. aus dem Diazoniumchlorid in Essigsäureanhydrid bei 80° s. o. Beim Kochen der Diazonium-

chloridlsg. in Eg. entstehen nur amorphe Prodd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1407 bis 1416. 9/5. [15/4.] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

W. Oechsner de Coninck, *Über einige Reaktionen des Quecksilbersalicylats.* (vgl. S. 1345). In bezug auf die Zers. mit h. W., mit h. A., Methylalkohol und Aceton verhält sich das normale Quecksilbersalicylat wie eine wenig beständige Verb. von 1 Mol. basischem Salicylat mit 1 Mol. Salicylsäure. Das *basische Quecksilbersalicylat* (Formel nebenstehend) ist ein weißes, amorphes, unl. Pulver; es beginnt bei 239—240° sich unter Entw. von CO_2 zu zers. und zers. sich beim Glühen unter B. eines Hg-Sublimates vollständig. (Revue générale de Chimie pure et appl. **17**. 125—26. 26/4. Univ. Montpellier.) BLOCH.

$C_6H_4<^{CO_2}_{O}>Hg$

William Jackson Pope und **John Read**, *Die veränderlichen Drehungen der d-α-Bromcampher-β-sulfonate.* Obwohl d-α-Bromcampher-β-sulfosäure eine starke S. ist, zeigen ihre Salze oft ein anormales Verhalten, indem ihre Mol.-Rotationen von dem Summenwert der Rotationen der S. und Base abweichen. Die Unters. einiger Salze dieser S. mit inaktiven Basen, wobei also nur die Drehung des Säureions gemessen wird, macht es nun sehr wahrscheinlich, daß die S. in wenigstens zwei dynamisch isomeren Formen (LOWRY, MAGSON, Journ. Chem. Soc. London **89**. 1042; C. **1906**. II. 784) auftritt, denn mehrere ihrer Salze können in mehreren, ineinander überführbaren Formen von verschiedener Löslichkeit, Drehung u. Dispersion erhalten werden. *d-α-Bromcampher-β-sulfosäure*, $C_{10}H_{15}O_4BrS$, Prismen mit $3H_2O$ aus W., F. 47,5°, äußerst ll. in W., ll. in vielen organischen Fll., verliert im Vakuum über H_2SO_4 1,5 H_2O und hat dann F. 117° nach dem Erweichen bei 114°, $[\alpha]^{20}_{5461} = +120{,}8°$, $[\alpha]^{20}_{5780} = +103{,}6°$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +98{,}3°$ (0,1571 g in 30 ccm wss. Lsg.). — $Ba(C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$, sechsseitige Schuppen mit 6,5 H_2O aus W., ll. in h. W., A., wl. in k. W.; hat nach mehrfachem Umkrystallisieren aus W. $[\alpha]^{20}_{5461} = +85{,}7°$, $[\alpha]^{20}_{5780} = +73{,}5°$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +69{,}7°$ (0,1173 g lufttrockenes Salz in 30 ccm wss. Lsg.); dampft man eine wss. Lsg. mit einer Spur NH_3 zur Trockne ein, so erhält man $[\alpha]^{20}_{5461} = +77{,}3°$. — $NH_4 \cdot C_{10}H_{14}O_4BrS$, Nadeln aus A. + Aceton, F. 228°, äußerst ll. in W., $[\alpha]^{20}_{5461} = +88{,}4°$, $[\alpha]^{20}_{5780} = +75{,}0°$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +71{,}2°$ (0,1570 g in 30 ccm wss. Lsg.); in A. ist die Drehung viel höher. Fällt man das Salz fraktioniert aus A. durch Aceton, so erhält man eine am wenigsten l. Fraktion, Nadeln, F. 227—228°, $[\alpha]^{20}_{5461} = +53{,}7°$, $[\alpha]^{20}_{5780} = +44{,}8°$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +41{,}8°$ (0,1508 g in 30 ccm wss. Lsg.), deren Drehung beim Eindampfen mit NH_3 auf $[\alpha]^{20}_{5461} = +88{,}3°$ steigt; die am leichtesten l. Fraktion zeigt dagegen $[\alpha]^{20}_{5461} = +113{,}0°$, $[\alpha]^{20}_{5780} = +97{,}0$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +91{,}4°$ (0,1493 g in 30 ccm wss. Lsg)., deren Drehung beim Eindampfen mit NH_3 auf ebenfalls $[\alpha]^{20}_{5461} = +88{,}5°$ sinkt; es sieht also so aus, als ob man beim Eindampfen mit NH_3 ein Gleichgewichtsgemisch zweier dynamischer Isomeren erhält. — $K \cdot C_{10}H_{14}O_4BrS$, Tafeln mit $1H_2O$ aus A., sll. in W., $[\alpha]^{20}_{5461} = +102{,}1°$, $[\alpha]^{20}_{5780} = +87{,}2°$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +83{,}4°$ (0,1565 g trockenes Salz in 30 ccm wss. Lsg.); die leichter l. Fraktionen zeigen eine höhere Rotation, doch war eine gründliche Fraktionierung des Salzes wegen zu großer Löslichkeit nicht möglich. — Äthylaminsalz, $C_2H_7N \cdot C_{10}H_{15}O_4BrS$, farblose Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ aus Bzl., F. ca. 100°, schm. wasserfrei bei 133—134°, $[\alpha]^{20}_{5461} = +90{,}2°$, $[\alpha]^{20}_{5780} = +77{,}3°$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +72{,}9°$ (0,1513 g wasserfreies Salz in 30 ccm wss. Lsg.); die niedrige Drehung deutet auf ein Gleichgewichtsgemisch, das jedoch nicht fraktioniert werden konnte. — $Ag \cdot C_{10}H_{14}O_4BrS$, Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$ aus schwachsaurer, wss. Lsg., F. 98°, zers. sich wasserfrei bei 206°, $[\alpha]^{20}_{5461} = +85{,}4°$, $[\alpha]^{20}_{5780} = +73{,}0°$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +69{,}0°$ (0,2064 g in 30 ccm wss. Lsg.); ein Isomeres mit kleinerer Drehung scheint

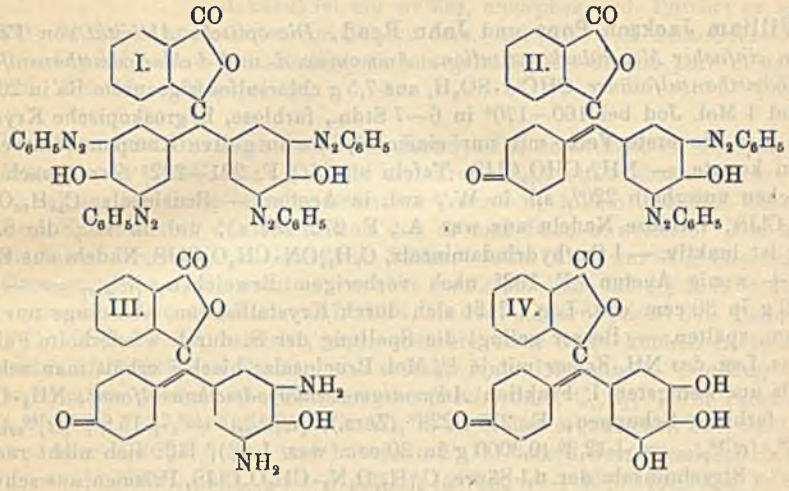
in merklicher Menge nicht vorhanden zu sein. — $Zn(C_{10}H_{14}O_4BrS)_2$, sechsseitige Schuppen mit $5^1/_2 H_2O$ aus W., wl. in sd. W., $[\alpha]^{20}_{5461} = + 94,4^0$, $[\alpha]^{20}_{5780} = + 80,2^0$, $[\alpha]^{20}_{5893} = + 76,5^0$ (0,2058 g in 30 ccm wss. Lsg.); die am leichtesten l. Fraktion zeigte $[\alpha]^{20}_{5461} = + 53,6^0$ (0,1848 g in 30 ccm wss. Lsg.) — Ein Isomeres mit $[M]^{20}_{5461} =$ ca. $+ 380^0$ kann bei mehreren dieser Salze in ziemlicher Reinheit erhalten werden; die kleinste Drehung, $[M]^{20}_{5461} = + 176^0$, die dem Isomeren der kleineren Drehung entsprechen dürfte, wurde nur beim NH_4-Salz erhalten. (Journ. Chem. Soc. London **105**. 800—11. März. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

William Jackson Pope und **John Read**, *Die optische Aktivität von Verbindungen einfacher Molekularkonstitution. Ammonium-d- und -l-chlorjodmethansulfonat. Chlorjodmethansulfosäure*, $CHClJ \cdot SO_3H$, aus 7,5 g chlorsulfoessigsaurem Ba in 20 ccm W. und 1 Mol. Jod bei 160—170° in 6—7 Stdn., farblose, hygroskopische Krystallmasse, ist die erste Verb. mit nur einem C, die in aktive Komponenten zerlegt werden konnte. — $NH_4 \cdot CHO_3ClJS$, Tafeln aus A., F. 221—222° (Zers.) nach dem Erweichen unterhalb 220°, sll. in W., swl. in Aceton. — Brucinsalz, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot CH_2O_3ClJS$, farblose Nadeln aus wss. A., F. 272° (Zers.), unl. in W.; die S. des Salzes ist inaktiv. — l-Oxyhydrindaminsalz, $C_9H_{11}ON \cdot CH_2O_3ClJS$, Nadeln aus Essigester + wenig Aceton, F. 192° nach vorherigem Erweichen, $[\alpha]_{5461} = -16,3^0$ (0,2076 g in 30 ccm wss. Lsg.), läßt sich durch Krystallisation, allerdings nur sehr langsam, spalten. — Besser gelingt die Spaltung der S. durch wiederholte Fällung der wss. Lsg. des NH_4-Salzes mit je $^1/_3$ Mol. Brucinsalz; hierbei erhält man schließlich als am wenigsten l. Fraktion *Ammonium-d-chlorjodmethansulfonat*, $NH_4 \cdot CHO_3ClJS$, farblose Schuppen, F. 227—228° (Zers.), $[\alpha]^{20}_{5461} = +15,8^0$, $[\alpha]^{20}_{5780} = +13,3^0$, $[\alpha]^{20}_{5893} = +12,3^0$ (0,3000 g in 30 ccm wss. Lsg.), läßt sich nicht racemisieren. — Strychninsalz der d,l-Säure, $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot CH_2O_3ClJS$, Prismen aus schwach verd. A., zl. in W., wl. in A., unl. in Aceton, $[\alpha]_{5461} = -22,7^0$, $[\alpha]_{5780} = -19,8^0$, $[\alpha]_{5893} = -18,3^0$ (0,2013 g in 30 ccm wss. Lsg.), läßt sich durch Krystallisation langsam spalten. — *Strychninhydrochlorid*, $[\alpha]_{5461} = -35,0^0$, $[\alpha]_{5780} = -29,7^0$, $[\alpha]_{5893} = -28,3^0$ (0,2226 g in 30 ccm wss. Lsg.). — *d,l-Chlorsulfoessigsäure* läßt sich vielleicht mit d-Oxyhydrindamin spalten, doch ist das aus den Fraktionen dieses Salzes dargestellte Ba-Salz stets inaktiv (vgl. auch Journ. Chem. Soc. London **93**. 794; C. **1908**. II. 295); d-Oxyhydrindaminsalz, $2C_9H_{11}ON \cdot C_2H_3O_5ClS$, Prismen aus A. + wenig W., F. 222° (Zers.), ll. in W., wl. in h. A. — *d-Oxyhydrindamin*, $k = 0,0_5135$, $\mu^{25}_{\infty} = 220$ (BARGER). (Journ. Chem. Soc. London **105**. 811—21. März. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Ludwig Paul, *Neue Schmelzpunkte und deren Bestimmungen.* (Vgl. S. 1655.) Andauernd ausgewaschene KS-Säure schmilzt bei 75—77°, normal ausgewaschene bei 74—75°; es beruht dies auf dem Übergang von KS in den an Stärke erinnernden gequollenen Zustand. In welcher Weise sich der F. von KS durch die Aufbewahrungszeit etc. verändert, ist aus Tabellen (im Original) zu sehen. Die Arbeit enthält noch eine Tabelle der in den Auswaschlaugen durch HCl fällbaren KLw oder diesem ähnlicher Körper. (Chem. Rew. Fett- u. Harz-Ind. **21**. 102—5. Mai. Straßburg i. E.) SCHÖNFELD.

P. Schestakow und **F. Nokken**, *Über die Struktur der Phenolphthaleinsalze.* Vf. versuchten, die Struktur des gefärbten u. ungefärbten Phenolphthaleins dadurch aufzuklären, daß bei der Einw. von Diazoniumchlorid im Überschuß zwei Verbb. entstehen müßten, wenn das Phenolphthalein in zwei tautomeren Formen existiert. Die Lactonform könnte ein Tetrazophenolphthalein (I.) und die Chinonform ein Bisazophenolphthalein (II.) geben. In Wirklichkeit entsteht nur ein Bis-

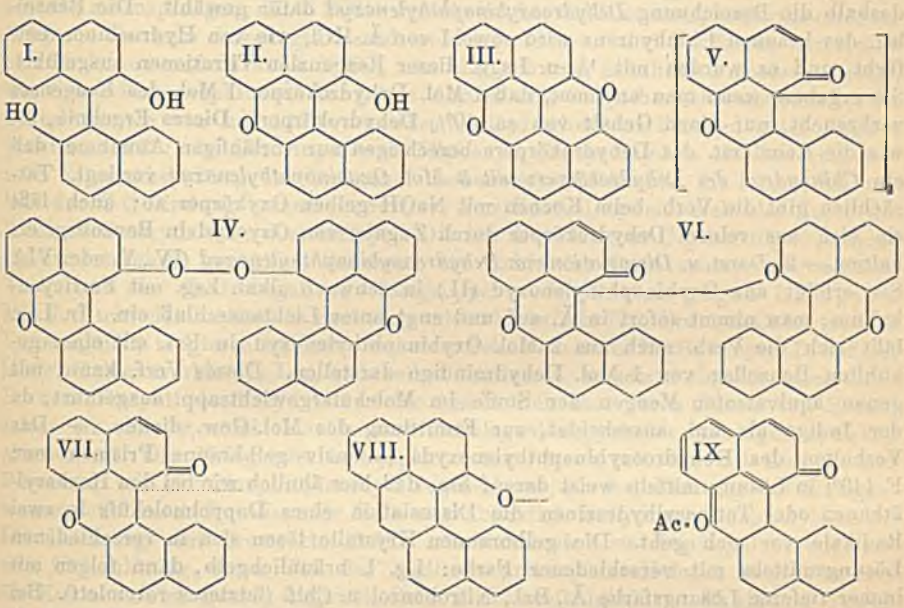
azophenolphthalein, bei dem aber immerhin beide Azogruppen in verschiedenen Benzolkernen sich befinden könnten, wie es ODDO (Gazz. chim. ital. **43**. II. 175; C. **1913**. II. 1305) für analoge Fälle annimmt. Vff. entscheiden diese Frage zugunsten ihrer Anschauung, indem sie die Bisazoverb. durch Reduktion in die Diaminoverbindung (III.) und diese nach SANDMEYER in die entsprechende Oxyverbindung (IV.) überführten. In beiden Fällen werden die genannten Verbb. dieser Struktur erhalten, aber keine anderen. Die B. obiger Bisazoverb. spricht somit für das Vorhandensein einer Chinonform des Phenolphthaleins.



Bisazophenolphthalein, $C_{32}H_{22}O_4N_4$ (II.), aus 1 Mol. Phenolphthalein in alkal. Lsg. mit 2 Mol. Diazoniumchlorid; man fällt das Rohprod. mit verd. HCl, extrahiert den Nd. mit Bzl. und krystallisiert die nach dem Verdunsten des Benzols hinterbleibende Verb. zweimal aus Eg.; gelbe Krystalle, F. 189—190°; Ausbeute 40%; ll. in A., CS_2 und anderen Solvenzien; l. in Alkalien mit roter Farbe. — *Diaminophenolphthalein* (III.), aus Bisazophenolphthalein in alkal. h. Lsg. mit Natriumhydrosulfit oder in salzsaurer Lsg. mit Zinn; es ist genau dasselbe Prod., das früher von GATTERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1132; C. **99**. I. 1183) auf anderem Wege erhalten worden ist; l. in Alkalien mit blauer Färbung; ist zum Indicator für rote oder bräunlich gefärbte Lsgg. geeignet. — *Phenolpyrogallolphthalid* (IV.), aus Diaminophenolphthalein über die Diazoverb. und Zers. derselben mit einer Lsg. von $CuSO_4$ in W.; F. über 300°; nicht einheitlich, da es sich an der Luft leicht oxydiert; gibt mit Essigsäureanhydrid beim Kochen ein *Tetracetylderivat*, $C_{28}H_{22}O_{10}$; F. 84—86° in amorphem Zustande aus A.; F. 145°, Krystalle aus verd. A.; wird beim Erwärmen mit Alkalien verseift, wonach das Phenolpyrogallolphthalid von SS. als gelbliche M. ausfällt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 197—206. 1/4. Petersburg. Organ. Lab. d. Polytechn. Inst.) FRÖHLICH.

Rudolf Pummerer und **Fritz Frankfurter**, *Über ein neues organisches Radikal. I. Mitteilung über die Oxydation der Phenole.* Bei der Oxydation der einwertigen Phenole mit Mitteln wie Silberoxyd oder Ferricyankalium ist der einzige Reaktionsverlauf, der in einer größeren Zahl von Fällen festgestellt wurde, die Verknüpfung zweier Benzolkerne unter B. von Biphenyl-, bezw. Binaphthylderivaten (z. B. Entstehung von Coerulignon aus Pyrogalloldimethyläther etc.). Dieses Schema dürfte wahrscheinlich nicht allgemeine Gültigkeit haben, denn die farblosen, alkaliunl. Ndd., welche in vielen Fällen bei der Oxydation von einfachen

Phenolen mit Ferricyankalium entstehen, sind weder Oxybiphenole, noch Biphenochinone. Speziell beim β-Naphthol konnte bisher die Entstehung von β-Binaphthol bei der Oxydation mit k. Ferricyankalium und möglichst wenig NaOH überhaupt nicht nachgewiesen werden. Hier entsteht eine Reihe anderer Substanzen. Um zu sehen, ob unter diesen nicht vielleicht Oxydationsprodd. des *β-Binaphthols* (I.) sind, wurde *letzteres der Einw. von dehydrierenden Mitteln unterworfen.* Hierbei wird es zunächst unter B. eines Oxydringes in *Oxybinaphthylenoxyd* (II.) verwandelt, welches aber unter Verlust von 1 Atom H sofort weiter zu einem chinonähnlichen, gelbbraunen Körper oxydiert wird. Dieser dissoziiert in indifferenten Lösungsmitteln sehr beträchtlich unter B. eines auffallend wenig luftempfindlichen, sonst aber äußerst reaktionsfähigen Radikals.



Oxydation von β-Binaphthol zu Oxybinaphthylenoxyd. β-Binaphthol (I.) reagiert beim Erwärmen in Benzollsg. mit einem geringen Überschuß von Silberoxyd rasch unter B. einer tiefgranatroten Lsg., die beim Abkühlen braungelb, beim Erwärmen wieder rot wird. Durch Pt und H in Benzollsg. läßt sich aus der braunen Verb. nicht β-Binaphthol zurückerhalten. Vielmehr entsteht dabei eine gelbe, alkal., sehr wenig luftempfindliche Substanz, welche in Lsg. grünblaue Fluorescenz zeigt. Sie bildet ein Mononatriumsalz, ein Monobenzoylderivat und auch mit überschüssigem Na-Methylat und Jodmethyl nur einen Monomethyläther. Zinkstaub wirkt dehydrierend auf die Verb. unter B. des *Binaphthylendioxyds* (III.) von BÜNZLY und DECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3268; C. **1905**. II. 1493). Das Dioxyd entsteht auch immer, wenn β-Binaphthol oder das gelbe Phenol mit einem Überschuß von Oxydationsmitteln behandelt werden unter Zwischenbildung des Radikals. Es wird am besten durch Kochen von β-Binaphthol mit einem Überschuß von Silberoxyd in Benzollsg. dargestellt. Beim Erhitzen mit PCl_5 geht das Oxybinaphtbylenoxyd in hochchloriertes Binaphthylendioxyd über.

Dehydrooxybinaphthylenoxyd. 1. *Chinhydron aus Dehydrokörper u. Oxybinaphthylenoxyd.* Die braune Benzollsg., welche beim Erwärmen von β-Binaphthol mit Silberoxyd entsteht, gibt bei der Konzentration braunschwarze, metallglänzende Prismen eines Chinhydrons vom F. 161°, welches ebenso aus Oxybinaphthylen-

oxyd (II.) mit Silberoxyd entsteht und bei der Reduktion quantitativ das gelbe Phenol zurückbildet. Da sicher das Derivat eines einwertigen Phenols vorliegt, kommt für die Formulierung in erster Linie das Chinhydron eines aromatischen Peroxyds nach IV. in Betracht. So wird die überaus leichte Reduzierbarkeit zum gelben Phenol begreiflich, durch welche sich dieser Körper von den bisher ausschließlich bekannten kernkondensierten Oxydationsprodukten einwertiger Phenole unterscheidet. Auch die beobachtete Oxydation von Hydrochinon zu Chinon und der Übergang des braunen Zwischenprod. in Binaphthylendioxyd (III.) finden so eine gute Erklärung. Gleichwohl dürfte für den dem Chinhydron zugrunde liegenden Körper wegen der Addition von Sauerstoff auch Formel V. eines Äthans und die unsymm. Formel VI. eines Chinoläthers in Betracht zu ziehen sein, u. es wird deshalb die Bezeichnung *Dehydrooxybinaphthylenoxyd* dafür gewählt. Die Benzollsg. des braunen Chinhydrons wird sowohl von Ä.-HCl, wie von Hydrochinon entfärbt, und es wurden mit $^1/_{10}$-n. Lsgg. dieser Reagenzien Titrationen ausgeführt. Sie ergaben, wenn man annimmt, daß 1 Mol. Dehydrokörper 1 Mol. des Reagenses verbraucht, nur einen Gehalt von ca. 40% Dehydrokörper. Dieses Ergebnis, sowie die Reindarst. des Dehydrokörpers berechtigen zur vorläufigen Annahme, daß ein *Chinhydron des Dehydrokörpers mit 3 Mol. Oxybinaphthylenoxyd* vorliegt. Tatsächlich gibt die Verb. beim Kochen mit NaOH gelben Oxykörper ab; auch läßt sie sich aus reinem Dehydrokörper durch Zugabe von Oxyoxyd in Benzollsg. erhalten. — 2. *Darst. u. Dissoziation von Dehydrooxybinaphthylenoxyd* (IV., V. oder VI.). Sie erfolgt aus Oxybinaphthylenoxyd (II.) in schwach alkal. Lsg. mit Ferricyankalium; man nimmt sofort in Ä. auf und engt unter Lichtausschluß ein. In Lsg. läßt sich die Verb. auch aus 2 Mol. Oxybinaphthylenoxyd in Bzl. mit einer gekühlten Benzollsg. von 1 Mol. Dehydroindigo darstellen. Dieses Verf. kann, mit genau äquivalenten Mengen der Stoffe im Molekulargewichtsapp. ausgeführt, da der Indigo als unl. ausscheidet, zur Ermittlung des Mol.-Gew. dienen. — Das Verhalten des Dehydrooxybinaphthylenoxyds (intensiv gelbbraune Prismen vom F. 149°) in Lösungsmitteln weist darauf hin, daß hier ähnlich wie bei den Hexaarylätthanen oder Tetraarylhydrazinen die Dissoziation eines Doppelmoleküls in zwei Radikale vor sich geht. Die gelbbraunen Krystalle lösen sich in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Farbe: Lg. l. bräunlichgelb, dann folgen mit immer tieferer Lösungsfarbe Ä., Bzl., Nitrobenzol u. Chlf. (letzteres rotviolett). Bei genügendem Verdünnen der k. rötlichbraunen Benzollsg. im Colorimeter tritt schließlich totale Dissoziation ein unter starker Farbvertiefung zu Violett (PICCARDs colorimetrisches Verdünnungsgesetz). Die Tatsache der Dissoziation wird auch durch direkte Molekulargewichtsbestst. — durch Darst. mittels des Dehydroindigo im Molekulargewichtsapp. (vgl. oben) — bestätigt. Auffallend ist die nach der Lösungsfarbe zu schätzende starke Abhängigkeit des Dissoziationsgrades vom Lösungsmittel. — Die Nitrobenzollsg. zeigt keine meßbare Leitfähigkeit; es handelt sich also nicht um Dissoziation in Ionen, sondern um Radikalbildung. — Alle Lsgg. des Radikals zeigen intensiv blaue Fluorescenz und ein charakteristisches Bandenspektrum, welches an die Absorptionsspektren der Triarylmethyle erinnert. Im Gegensatz zur Dissoziation des Hexaphenyläthans ist die des Dehydrooxybinaphthylenoxyds nicht zeitlich verfolgbar. — Bei einem Vers. der direkten Oxydation des β-Binaphthols mit 3 Mol. Ferricyankalium wurde aus der äth. Lsg. ein fast farbloses, nur hellockergelbes Prod. erhalten, in welchem vielleicht die reine *Äthanform des Dehydrooxybinaphthylenoxyds* vorlag; dieses Präparat l. sich in Bzl. spielend und vollkommen farblos; die farblose Lsg. wurde im Laufe einer halben Minute (auch unter Lichtausschluß) undurchsichtig braunrot; die braunrote Lsg. war optisch und chemisch mit den sonst erhaltenen Lsgg. identisch.

Die Reaktionen des Radikals und seine Konstitution. Für das durch

Dissoziation des Dehydrooxybinaphthylenoxyds (IV., V. oder VI.) entstehende Radikal kommen nach seinen Rkk. zwei Formeln in Frage, die eines α-Ketomethyls (VII.) mit dreiwertigem C, und die eines Aroxyls (VIII.) mit einwertigem O (letzteres als Dissoziationsprod. des Chinoläthers VI. oder Peroxyds IV). Das α-Ketomethyl unterscheidet sich von dem ihm nahestehenden Phenylxanthyl u. Phenylanthronyl durch eine auffallende Reaktionsträgheit gegenüber Sauerstoff. Leitet man in die Benzollsg. des Dehydrooxybinaphthylenoxyds Sauerstoff ein, so bildet sich ein hellockergelbes Peroxyd durch Addition von 1 Mol. O_2. Diese Verb. ist in Lsg. ziemlich unbeständig und bildet, besonders beim Erwärmen in Amylalkohol, Radikal zurück. Hierbei scheint sich der Sauerstoff unter Freiwerden von Radikal ganz auf die eine Molekülhälfte zu werfen und den Sechsring, der die Ketogruppe enthält, aufzusprengen; dabei bildet sich ein gut krystallisierender, hochschmelzender Körper, der kein Ausgangsmaterial mehr regeneriert, beim Erwärmen mit NaOH eine S. liefert und in konz. H_2SO_4 nur eine schwach grünliche Fluorescenz zeigt, wie das β-Phenonaphthoxanthon, von dem er sich möglicherweise ableitet. Beim Einbringen in ein auf 120° vorgewärmtes Bad schm. das Peroxyd unter Abgabe von Sauerstoff (beim Einbringen von Triphenylmethylperoxyd in ein Bad von 250° wird keine Abspaltung von Sauerstoff beobachtet). Es ist hier die leichte Lösbarkeit der C-O-Bindung bemerkenswert. — Das Radikal erweist sich also durch die B. eines Peroxyds als α-Ketomethyl. Die bei dreiwertigem C ganz ungewöhnliche Reaktionsträgheit gegenüber Sauerstoff ist wohl eine Folge seiner unmittelbaren Verb. mit der elektronegativen Ketogruppe. — Verhalten gegen Halogene. Mit Jod tritt das Radikal in Benzollsg. nicht lebhaft in Rk., Brom u. Chlor (ebenso Permanganat) reagieren im Laufe mehrerer Sekunden unter Entfärbung u. B. äußerst labiler Halogenverbb. In Lsg. sich selbst überlassen, zersetzen sie sich rasch unter B. von Binaphthylendioxyd (III.). Sie lassen sich aber durch Zusatz von Metallsalzen als violette, wohl chinoide Oxoniumhalogeniddoppelsalze (mit $HgCl_2$ u. $SnCl_4$) abscheiden. Die Halogenverbb. reagieren sehr rasch mit W., mit Aminen und Phenolen, mit Oxybinaphthylenoxyd regenerieren sie bei Bindung des Halogenwasserstoffs durch Pyridin oder Kalk augenblicklich Dehydrooxybinaphthylenoxyd. Die Benzollsg. der Bromverb. liefert mit Zinkstaub oder Kupferpulver oder mit wss. Thiosulfatlsg. einen Teil des Radikals zurück; das Halogen zeigt also eine für Kohlenstoffhalogenide ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit. — Spaltung durch Säuren. Bei der Titration mit Ä.-HCl (vgl. oben) entsteht das Chlormethan neben Oxyoxyd; versetzt man nach der Titration mit einigen Tropfen Pyridin, so bilden sich etwa 40% des Radikals zurück. Auch durch Sauerstoffsäuren wird Dehydrooxybinaphthylenoxyd gespalten; in Ggw. von Feuchtigkeit entsteht eine gelbe Lsg., die mit Pyridin kein Radikal regeneriert; in trockenen Solvenzien erzeugen Schwefelsäure, Überchlorsäure, Ameisensäure, Trichloressigsäure (nicht Essigsäure) Violettfärbung, welche von der B. chinoider Oxoniumsalze (vermutlich IX.) herrührt (weitgehende Analogie mit den Xanthylsalzen). Die Lsg. in Ameisensäure wird auf Zusatz von Reduktionsmitteln gelb unter B. von Oxybinaphthylenoxyd. — Selbstzersetzung des Radikals. Geringe Menge von Säure, besonders Pikrinsäure, beschleunigen die in der Kälte nicht sehr rasche Selbstzers. des Radikals. Kocht man die Benzollsg. unter Lichtausschluß, so wird zu gleichen Teilen Oxybinaphthylenoxyd (II.) und Binaphthylendioxyd (III.) gebildet. Derselbe Zerfall tritt bei Belichtung mit enormer Geschwindigkeit ein. Der Zerfall gehorcht dem von WIELAND für die Selbstzers. von Radikalen aufgestellten Schema: $2RH = R + RH_2$. — Verhalten gegen Hydrochinon und andere Reduktionsmittel. Die Entfärbung der violetten Radikallsgg. durch Hydrochinon wurde benutzt, um den Reinheitsgrad der Präparate festzustellen. Hydrochinon spaltet den Dehydrokörper hauptsächlich in Oxybinaphthylenoxyd (II.) und ein noch nicht untersuchtes Hydro-

chinonderivat. Es wirkt je nach den Bedingungen auf zweierlei Weise: 1. es entfärbt ohne Chinonbildung, wie dies auch andere Phenole oder Basen tun (z. B. Hydrochinonmonomethyläther, β-Naphthol, Dimethylanilin); es handelt sich hierbei um eine Kuppelungsreaktion des Radikals; 2. es entsteht außerdem Chinon (*Nachweis des Chinons* im indifferenten Mittel [10,2 ccm] durch violettrote Farbenreaktion beim Eingießen in 5 ccm möglichst farbloses Dimethylanilin). Wird aber Dehydrooxybinaphthylenoxyd vorher in einem indifferenten Solvens gelöst und dann die Hydrochinonlsg. zugefügt, so wird bei Zimmertemperatur keine nachweisbare Menge Chinon gebildet (außer in Chlf. und Eg.). Die Vff. geben folgende Erklärungsmöglichkeit: Das gelbe, feste Dehydrooxybinaphthylenoxyd enthält eine reaktionsfähige Sauerstoffbindung, wie sie in der Peroxyd- (IV.) oder Chinolätherformel (VI.) vorhanden ist. Diese kann im Moment des Auflösens durch Dissoziation das Radikal Aroxyl mit einwertigem Sauerstoff geben, welches starke Oxydationswrkgg. äußert, sich aber in den meisten Fällen sofort in das Ketomethyl umlagert. Will man aus diesen Lsgg. das Äthan abscheiden, so erhält man wieder das in fester Form stabile Ausgangsmaterial. — Die gewöhnlichen Reduktionsmittel (auch Hydrosulfit + KOH u. KJ + Essigsäure) reduzieren die Lsg. des Radikals zu Oxybinaphthylenoxyd (II.), dessen K-Salz auch beim Kochen der violetten Benzollsg. mit K entsteht. Reaktionsfähige KW-stoffe, wie Triphenylmethyl, Cyclopentadien, Pinen, addieren sich sofort an das Radikal. Stickoxyd reagiert in Bzl. und Ä. augenblicklich damit unter B. einer gelben, unbeständigen Lsg. — Auch bei dem Ketomethyl von KALB und BAYER (vgl. S. 149) ist einerseits auffällige Reaktionsträgheit gegenüber Sauerstoff, andererseits die oxydierende Wrkg. gegenüber Hydrochinon festgestellt worden.

Durch die Chinhydronbildung und stark oxydierende Wrkg. erinnert das *Dehydrooxybinaphthylenoxyd* lebhaft an die Chinone. Darum ist es merkwürdig, daß es andererseits Sauerstoff addiert. Das direkt mit der Ketogruppe verbundene dreiwertige Kohlenstoffatom ist das elektronegative Gegenstück zu den elektropositiven an der Luft verglimmenden Metallketylen (vgl. SCHLENK, THAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2850; C. 1913. II. 1757) u. zeigt, wie stark der Charakter der freien Kohlenstoffvalenz durch die benachbarten Atomgruppen beeinflußt wird. Die Vorstellung, daß im Dehydrooxybinaphthylenoxyd ein Äthan vorliegt, welches in α-Ketomethyl dissoziiert, genügt nicht zur Erklärung aller beobachteten Tatsachen. Man muß wenigstens annehmen, daß das Ketomethyl auch in der tautomeren Aroxylform reagieren kann. Die Vff. halten für den festen dimolekularen Körper die Chinonätherformel VI. als Kombination von Ketomethyl u. Aroxyl für mindestens gleichberechtigt mit der Peroxydformel IV. Das Ketomethyl reagiert auch sehr prompt mit anderen Peroxyden, z. B. Benzoylsuperoxyd.

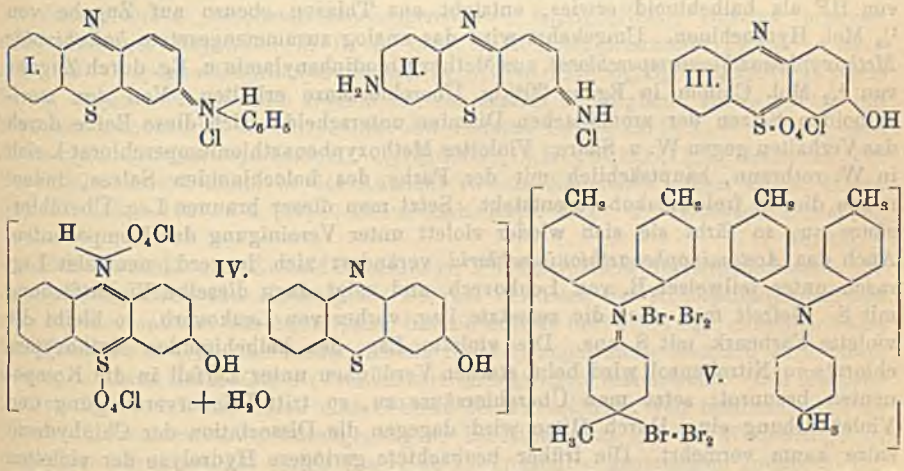
In bezug auf den *Mechanismus der Phenoloxydation* zeigen die berührten Stabilitätsverhältnisse und Umwandlungen, daß je nach den Verhältnissen Peroxyde, Äther oder Biphenylderivate zu erwarten sind.

Zu den im theoretischen Teil bereits erwähnten experimentellen Angaben ist noch folgendes nachzutragen: *Oxybinaphthylenoxyd*, $C_{20}H_{12}O_2$ (II.); aus Binaphthol, gel. in h. Bzl., mit Na_2SO_4 und Silberoxyd; man l. das so gebildete braune Chinhydron in 50° h. Eg. und gibt unter Einleiten von CO_2 Zinkstaub zu, bis die Lsg. vollständig entfärbt ist; citronengelbe, vierseitige, beiderseits abgeschrägte Prismen (aus 50%ig. A.); F. 152° (in CO_2); zll. in A., Eg., wl. in h. PAe.; die Lsgg. zeigen grünblaue Fluorescenz; die fuchsinrote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Stehen violett. — $Na \cdot C_{20}H_{11}O_2$; gelbbraune Nadeln (aus h. NaOH). — Benzoylverb., $C_{27}H_{16}O_3$; Prismen (aus verd. A.); F. 172°. — Methyläther, $C_{21}H_{14}O_2$; citronengelbe, längliche Tafeln (aus verd. A.); F. 144°. — *Chinhydron*, $C_{40}H_{22}O_4$ + $3\,C_{20}H_{12}O_2$; Darst. vgl. oben; ll. in Nitrobenzol, Chlf. und Pyridin, wl. in A. und Ä.; konz.

H_2SO_4 l. rotviolett. — *Dehydrooxybinaphthylenoxyd*, $C_{40}H_{22}O_4$ (IV., V. oder VI.); ll. in Bzl., Eg. u. CS_2 mit roter Farbe, die in der Wärme blaurot wird; Chlf. l. in der Kälte rotviolett. — *Peroxyd dess.*, $C_{40}H_{22}O_6$; ockergelber, mikrokrystalliner, wl. Nd. — *Binaphthylendioxyd*, $C_{20}H_{10}O_2$ (III.); aus β-Binaphthol, Oxybinaphthylenoxyd u. Dehydrooxybinaphthylenoxyd in Benzollsg. mit Silberoxyd; F. 242°; zll. in k. Bzl.; die Lsgg. fluorescieren blaugrün; die Eg.-Lsg. wird mit Überchlorsäure u. Persulfat blauviolett u. zeigt dann 3 Absorptionsbanden; die blauviolette Lsg. enthält wohl ein doppeltchinoides Oxoniumsalz und wird von Reduktionsmitteln sofort entfärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1472—93. 9/5. [17/4.] Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss. München.) BLOCH.

Rudolf Pummerer, Fritz Eckert und **Sebastian Gaßner**, *Über die chinoiden Salze der Thiazinreihe. II.* Der erste Teil der vorliegenden Arbeit bringt die früher (vgl. PUMMERER, GASZNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 2310; C. **1913**. II. 1058) angekündigten exakten optischen Resultate, auf welche sich die Auffassung der Vff. stützt. Ferner wird (im zweiten Teil der Abhandlung) ein Punkt der früheren Beweisführung richtig gestellt: die Farbenänderung der konz.-salzsauren Lsgg. des Thiazons und Thiazimchlorhydrats beruht nicht auf einer p ⟶ o-chinoiden Umlagerung, sondern auf einer Reduktionserscheinung und Chinhydronbildung (vgl. auch KEHRMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3036; C. **1913**. II. 1967).

I. Die Konstitution der holochinoiden Verbindungen. (Nach optischen Messungen von **Fritz Eckert**.) Über die angewandte Arbeitsweise vgl. das folgende Referat. Es wurden in wss. Lsg. untersucht: A. Thiodiphenylaminderivate mit einer auxochromen Gruppe. Das *Thiazon* weist in wss. Lsg. ein sehr breites Absorptionsband auf, während die Kurve des *3-Oxyphenazthioniumchlorids* das scharfe Band im sichtbaren Violett zeigt, das auch den einfachen Phenazthioniumsalzen eigentümlich ist, z. B. dem *3,6-Dimethylphenazthioniumchlorid*, sowie dem *3-Acetaminophenazthioniumchlorid*. Dem *Thiazon* kommt also, da es sich in seiner Absorption dem letzteren Typus nicht anschließt, nicht die o-chinoide Phenolbetainstruktur, sondern die p-chinoide Formel zu. Diese Schlußfolgerung beruht auf der



wahrscheinlichen Voraussetzung, daß die einfachsten Phenazthioniumsalze o-chinoid u. nicht p-chinoid (chinolartig) konstituiert sind. — Den Betrachtungen von KEHRMANN über die Farbvertiefung, bezw. -erhöhung bei der Salzbildung der Verbb. vom Typus des Rosindons und Aposafranons stimmen die Vff. zu, doch sind sie auf solche Körper zu beschränken, welche keine weitere auxochrome Gruppe ent-

halten. Eine enorme Differenz zeigt sich in den maximalen Absorptionskonstanten zwischen Thiazinderivaten mit einem Auxochrom und jenen mit 2 Auxochromen. In der ersteren Gruppe zeigen die Kurven des blauroten *Thiazons*, des violetten *Thiazimchlorhydrats* und des grünen *Phenylthiazimchlorhydrats* klar ihre Zusammengehörigkeit im Gegensatz zu der o-chinoiden Kurve des rötlichbraunen *3-Acetaminophenazthioniumchlorids*, das im sichtbaren Violett das allen o-chinoiden Salzen charakteristische Band aufweist. Die ersteren Salze sind also analog dem Thiazon p-chinoid zu formulieren (Phenylthiazimchlorhydrat = I.). — B. Thiodiphenylaminderivate mit zwei auxochromen Gruppen. Die Messungen bestätigen, daß rotviolettes *Diacetylthionin* (*3,6-Diacetaminophenazthioniumchlorid*) wie seine Muttersubstanz, violettblaues *Thionin* (*Lauthsches Violett*), auch hinsichtlich der Farbstärke ein richtiger Farbstoff ist. Der Eintritt des zweiten Auxochroms — der zweiten Aminogruppe in das Thiazimchlorhydrat und der zweiten Acetaminogruppe in das Monoacetaminophenazthioniumchlorid — ruft in beiden Fällen eine ganz enorme Steigerung der Absorptionskonstanten im Maximum hervor. In bezug auf die Konstitution, Gleichheit, bezw. Verschiedenheit derselben beim Stammkörper und der Diacetylverb. mit p-chinoidem Charakter des Thionins (vgl. II.) ist noch kein sicherer Entscheid zu treffen.

II. Die merichinoiden Verbindungen. (Bearbeitet von Seb. Gaßner.) Violette Salzreihe. Die Nachprüfung der früher mitgeteilten Titrationen hat die Vff. überzeugt, daß im *violetten Salz des Thiazons in konz. HCl* und seinen Analogen tatsächlich halbchinoide Verbb. vorliegen, wie KEHRMANN behauptet. Bei Verwendung von Oxalsäure als Katalysator bei der Titration mit Titantrichlorid wird immer übertitriert, während man bei Zusatz des Katalysators Flußsäure niedrigere Werte erhält, welche für das Vorliegen von halbchinoiden Salzen sprechen. Es wurde hier wie bei den einfachsten Phenazthioniumsalzen mit Vorteil die Überchlorsäure zur Salzbildung verwendet und als Vertreter der beiden Salzreihen das *holo-* (III.) u. *merichinoide Oxyphenazthioniumperchlorat* (IV.) dargestellt. Das erstere Salz wurde in Eg.-Lsg. aus Thiazon mit wss., 20%ig. Überchlorsäure erhalten, das violette Chinhydronsalz, das sich bei der Titration mit $TiCl_3$ in Eg. unter Zusatz von HF als halbchinoid erwies, entsteht aus Thiazon ebenso auf Zugabe von $^1/_2$ Mol. Hydrochinon. Umgekehrt wird das analog zusammengesetzte *halbchinoide Methoxyphenazthioniumperchlorat* aus Methoxythiodiphenylamin u. Eg. durch Zugabe von $^1/_2$ Mol. Chinon in Eg. u. 20%ig. Überchlorsäure erhalten. Von den merichinoiden Salzen der aromatischen Diamine unterscheidet sich diese Reihe durch das Verhalten gegen W. u. Säure. Violettes Methoxyphenazthioniumperchlorat l. sich in W. rotbraun, hauptsächlich mit der Farbe des holochinoiden Salzes, indem neben diesem freie Leukobase entsteht. Setzt man dieser braunen Lsg. Überchlorsäure zu, so färbt sie sich wieder violett unter Vereinigung der Komponenten. Auch das *Acetaminophenazthioniumchlorid* verändert sich in verd., neutraler Lsg. rasch unter teilweiser B. von Leukoverb. und zeigt dann dieselbe Violettfärbung mit S. Befreit man aber die zersetzte Lsg. vorher von Leukoverb., so bleibt die violette Farbenrk. mit S. aus. Die violette Lsg. des halbchinoiden Methoxyperchlorats in Nitrobenzol wird beim starken Verdünnen unter Zerfall in die Komponenten braunrot; setzt man Überchlorsäure zu, so tritt Wiedervereinigung und Violettfärbung ein. Durch Hitze wird dagegen die Dissoziation der Chinhydronsalze kaum vermehrt. Die früher beobachtete geringere Hydrolyse der violetten Salze gegenüber den braunen, sowie ihre größere Beständigkeit gegen Reduktionsmittel wird so begreiflich. Auffällig ist, daß Jodkalium die stark salzsaure, braune Lsg. des Oxyphenazthioniumchlorids nicht reduziert, sondern aus ihr braunes Jodid abscheidet. — In optischer Beziehung sind die violetten Chinhydronsalze dadurch interessant, daß das scharfe, symm. gebaute Absorptionsband im Violett, welches

alle holochinoiden Phenazthioniumsalze zeigen, bei ihnen fast verschwunden ist, während das unsymm. gebaute Nebenband im Orange, welches bei den holochinoiden Salzen eine untergeordnete Rolle spielt, hier ganz bedeutend verstärkt erscheint. Dieses Nebenband wird auch verstärkt, wenn in das Mol. der einfachen Phenazthioniumsalze eine auxochrome Gruppe eintritt, ohne daß aber in diesem Fall das Hauptband verschwindet.

Grünlichorange Salzreihe. Die grünlichorange Farbe bei Phenazthioniumsalzen, z. B. dem Eisenchlorürdoppelsalz des Phenazthioniumchlorids, ist nicht den holochinoiden Salzen eigen, sondern teilchinoiden Salzen, wie aus der Titration der *salzsauren Lsg. des Phenazthioniumchlorids* hervorgeht. Diese zeigt ein den violetten Chinhydronsalzen äußerst ähnliches Absorptionsspektrum, so daß die beiden Salzreihen in einer sehr nahen Beziehung zueinander stehen müssen. Genau dieselbe Lösungsfarbe wie das Phenazthioniumchlorid in HCl zeigt die ursprünglich grüne Lsg. des *Thiazimchlorhydrats in rauchender HCl* nach längerem Stehen oder sofort auf Zusatz eines Reduktionsmittels. Hier liegt ebenfalls im Gegensatz zur früheren Auffassung kein holo-, sondern ein merichinoides, mehrsäuriges Salz der o-Reihe vor. Die *grünen holochinoiden, mehrsäurigen Salze des Thiazimchlorhydrats, Thionins und Methylenblaus* zeigen ähnlich wie das einsäurige Thiazimchlorhydrat zwei Absorptionsgebiete, sowohl das rote, wie das violette Ende des Spektrums ist ausgelöscht. Deshalb werden diese Salze von den Vff. nach wie vor für vorwiegend p-chinoid gehalten. Durch Zusatz einer genügenden Menge von Leukoverb. wird dann alles grüne p-chinoide Salz in meri-o-chinoides, grünlichoranges Salz verwandelt. Eine zeitlich verfolgbare Umlagerung von p-chinoiden in o-chinoide Salze durch Säure findet also nicht statt, infolgedessen ist auch eine katalytische Beeinflussung dieser Rk. durch Spuren von Leukoverb. ausgeschlossen.

Das blaue *Tritolylaminotribromid* (WIELAND, WECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 703; C. 1910. I. 1505) halten die Vff. nicht für holochinoid, sondern betrachten es als merichinoides Perbromid der Formel V., weil es bei der Selbstzers. neben Tribromtritolylamin die äquivalente Menge nicht bromiertes Tritolylamin zurückliefert. Mit dieser Auffassung erklärt sich auch WIELAND einverstanden.

Holochinoides Oxyphenazthioniumperchlorat, $C_{12}H_8O_5NSCl$; Büschel brauner, spindelförmiger Krystalle; ll. in A. oder Aceton mit braunroter Farbe. — *merichinoides Oxyphenazthioniumperchlorat*, $C_{12}H_7ONS \cdot 2HClO_4, H_2O, C_{12}H_9ONS$; sternförmig angeordnete, violette Nadeln mit schwarzem Metallglanz; sll. in Aceton mit braunroter, spielend l. in Nitrobenzol mit violetter Farbe, zll. in A. — *merichinoides Methoxyphenazthioniumperchlorat*, $C_{13}H_{10}ONSO_4Cl, HO_4Cl, H_2O, C_{13}H_{11}ONS$; in der Durchsicht violettbraune, in der Aufsicht violette Nädelchen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1494—1507. 9/5. [17/4.] Chem. Lab. Bayr. Akad. d. Wissensch. München.)

BLOCH.

Fritz Eckert und Rudolf Pummerer, *Photographische Spektralphotometrie der Absorptionsspektren von Farbstoffen.* Die bei der Best. der Absorptionskonstanten oder der Prozente an durchgelassener Lichtintensität der wss. Lsgg. chinoider Salze der Thiazinreihe (vgl. das vorhergehende Referat) angewandte Methode wird ihrem Prinzip u. ihren Einzelheiten (Versuchsanordnung) nach beschrieben. Die Methode besteht darin, daß die durch eine Schicht der Farbstofflsg. von bestimmter Dicke (d) und Konzentration (c) durchgegangene Lichtintensität (J) der Wellenlänge (λ) verglichen wird mit der durch das reine Lösungsmittel gegangenen Intensität (J_0) von gleicher Wellenlänge. — Man photographiert das Absorptionsspektrum der Lsg. mit einer Lichtquelle, die ein kontinuierliches Spektrum entwirft. Auf die gleiche Platte nimmt man mit derselben Expositionszeit das Spektrum des Lichtes auf, welches die Lsg. der Konzentration 0, d. h. das reine Lösungsmittel durchsetzt hat. Damit hat man für jede Wellenlänge diejenige Schwärzung, welche der un-

geschwächten Intensität entspricht. Exponiert man nun ebenso das durch das reine Lösungsmittel gegangene Licht, welches man meßbar auf etwa 0,7, 0,5 usw. Intensität geschwächt hat, so ergeben diese Spektren für jede Wellenlänge eine Reihe von Schwärzungen auf der Platte — sogenannte Intensitätsmarken — welche ganz bestimmten, bekannten Intensitäten entsprechen. Durch graphische Interpolation aus einer hinreichenden Zahl, etwa sechs, Intensitätsmarken läßt sich für jede beliebige Wellenlänge im Absorptionsspektrum die Intensität J des durch die Absorption geschwächten Lichtes ermitteln. Es liegt dabei nur der HARTMANNsche Satz zugrunde, daß zwei Lichtintensitäten dann gleich sind, wenn sie in gleichen Zeiten auf einer photographischen Platte gleiche Schwärzungen hervorbringen. — Die BUNSENsche Absorptionskonstante k ergibt sich nun aus der Beziehung: $J = J_0 \cdot 10^{-kcd}$. Sie bedeutet die reziproke Schichtdicke in cm, nach deren Durchlaufen das vom reflektierten Anteil befreite Licht auf $^1/_{10}$ abnimmt. Da die Konstante sich auf eine bestimmte Konzentration c beziehen muß, so haben die Vff. für $^1/_{10000}$-n. $c = 1$ gesetzt u. alles auf diese Konzentration umgerechnet unter Voraussetzung des BEERschen Gesetzes. Für diese Messungen muß ferner die Bedingung erfüllt sein, daß durch die absorbierende Lsg. das Reflexionsvermögen und damit die eintretende Intensität J nicht verändert wird. Bei den angewandten Verdünnungen war diese Bedingung innerhalb der Meßgenauigkeit vollkommen erfüllt. Um bekannte Schwächungen der Intensitäten (zur Aufnahme der Intensitätsmarken) hervorzubringen, dazu diente ein in den Strahlengang eingeschalteter rotierender Sektor, dessen Ausschnitt von 180—0° verstellt werden konnte. Die durch den Sektor durchgehende Lichtintensität ist seiner Öffnung proportional; die kurzen intermittierenden Lichtblitze von voller Intensität wirken genau so auf die photographische Platte, als ob die durchgegangene Lichtmenge auf die gesamte Expositionszeit gleichmäßig verteilt wäre. — Die Messung der Schwärzungen geschah unter Benutzung des Registrierphotometers von P. P. KOCH. Jedes Spektrum ergibt in einer damit aufgezeichneten Kurve die Schwärzung als Funktion der Wellenlänge. Für jede beliebige Wellenlänge hatten die Vff. sechs Schwärzungen ausgedrückt in der Länge der Ordinaten der Registrierkurven, welche den vom rotierenden Sektor hergestellten Intensitäten entsprechen. Durch sechs Punkte wird für jede beliebige Wellenlänge eine Kurve bestimmt, welche die Schwärzung als Funktion der Intensität bei der betreffenden Expositionszeit für die Platte angibt und aus dieser Kurve kann für jede Schwärzung des Absorptionsspektrums die zugehörige durchgelassene Intensität abgelesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **87**. 599—618. 19/5. [3/3.] Physik. Inst. d. Univ. u. Chem. Lab. Bayr. Akad. d. Wissensch. München.) BLOCH.

Alfred Eckert, *Zur Kenntnis des β-Anthrachinonaldehyds.* Ursprünglicher Zweck der Arbeit war, den Indigo des Anthrachinons darzustellen. Aus dem β-Anthrachinonaldehyd wurde nach den üblichen Methoden *β-Anthrachinoylacrylsäure* = I. erhalten, die nach der BAEYERschen Indigosynthese weiter verarbeitet werden sollte; mit HNO_3 entstand jedoch kein Nitroderivat der S., sondern *1-Nitroanthrachinon-6-aldehyd*, identisch mit dem durch direkte Nitrierung von β-Anthrachinonaldehyd entstehenden Nitroaldehyd.

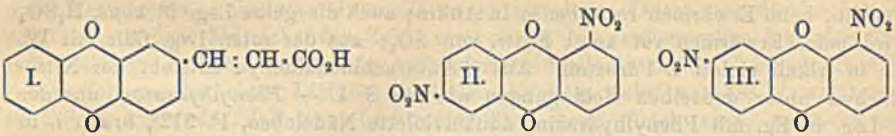
Experimenteller Teil. Zur Darst. der *β-Anthrachinoylacrylsäure* = I. kocht man 5 g β-Anthrachinonaldehyd mit Natriumacetat in Essigsäureanhydrid 1—1½ Stdn.; Ausbeute 3,8 g. Schwachgelbe Nädelchen (aus Nitro- oder Chlorbenzol), F. 335°, wl. in den gebräuchlichen Mitteln. Entsteht auch direkt aus ω-Dibrommethylanthrachinon durch Kochen mit Eg. und Kaliumacetat, aber in wenig zufriedenstellender Ausbeute. Die alkal. Lsg. gibt mit $KMnO_4$ β-Anthrachinonaldehyd. — Na-Salz, gelbliche Nädelchen, wl. in W. u. A. — Durch Zusatz

einer Mischung gleicher Teile HNO_3 und H_2SO_4 zu einer Lsg. der S. I. in H_2SO_4 unter Kühlung und 2-stünd. Stehen bei Zimmertemp. entsteht unter Entw. von CO_2 *1-Nitroanthrachinon-6-aldehyd*, $C_{14}H_6O_2(NO_2)(CHO)$; schwachgelbe Nadeln (aus Eg.), F. 268°, unl. in W. und Alkalien, ll. in h. Eg. und Chlorbenzol, gelb in k. Pyridin, beim Erwärmen rot, ebenso in Anilin; auch die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erwärmen rot unter Entw. von SO_2; aus der roten Lsg. fällt mit W. ein in Alkali violett l. Farbstoff. Aus β-Anthrachinonaldehyd entsteht der Nitroaldehyd unter denselben Bedingungen wie aus S. I. — *Phenylhydrazon*, aus der k. Lsg. in Eg. mit Phenylhydrazin; dunkelviolette Nädelchen, F. 312°, braun l. in konz. H_2SO_4, beim Erwärmen hellgelb. — *Azin*, hellgelbe Krystalle (aus Nitro- oder Chlorbenzol), grüngelb l. in konz. H_2SO_4. — *Bisulfitverb.*, durch Erwärmen des in W. suspendierten Aldehyds mit Bisulfitlsg.; krystallisierter, schwachgelber Nd., bei längerem Erwärmen der wss. Lsg. rötlich unter teilweiser Reduktion.

Nitroanthroesäure, $C_{14}H_6O_2(NO_2)(CO_2H)$, aus dem 1-Nitroanthrachinon-6-aldehyd mit CrO_3 und H_2SO_4 in Eg. auf dem Wasserbade (2 Stde.); gelbliche Nadeln, ll. in h. Toluol, Chlorbenzol u. Eg., gelb in konz. H_2SO_4. Na-Salz, gelbliche Nadeln. Die Nitrogruppe der S. ist leicht austauschbar; schon bei längerem Kochen mit wss. Lauge erfolgt Ersatz durch OH unter gleichzeitiger B. von Nitrit. Beim Erwärmen mit Anilin l. sich die S. mit gelber Farbe, bei längerem Kochen violett unter B. einer Anilinocarbonsäure. — *Methoxyanthroesäure*, $C_{14}H_6O_2(OCH_3)(CO_2H)$, durch 8-stünd. Kochen der Nitroanthroesäure mit methylalkoh. NaOH; gelbe Nädelchen (aus Eg.), F. 279°, ll. in Eg. — *Aminoanthroesäure*, $C_{14}H_6O_2(NH_2)(CO_2H)$, aus der Nitrosäure mit Na_2S oder alkal. Zinnchlorürlsg.; braunrote, an der Luft verwitternde Nädelchen (aus verd. Essigsäure), F. 338°, ll. in Aceton und Eg. — Das durch Erwärmen mit Thionylchlorid entstehende Chlorid der Nitroanthroesäure gibt, in Bzl. suspendiert, bei 2-stünd. Stehen mit NH_3 in der Kälte das *Amid* (Schüppchen aus Eg. oder Nitrobenzol, F. 330°), das durch wss. Lauge nur sehr schwer angegriffen wird und zum Abbau durch Fällen der Lsg. in Eg. mit Wasser in fein verteilte Form zu bringen ist; mit Bromlauge entsteht dann beim Schütteln in der Kälte, dann 1-stünd. Erwärmen auf dem Wasserbad *1-Nitro-6-aminoanthrachinon*, $C_{14}H_6O_2(NH_2)(NO_2)$; rotorange Schüppchen (sublimiert, dann aus Nitrobenzol), F. 274°; zll. in Nitro- und Chlorbenzol, etwas schwerer in Eg. — Gibt mit Na_2S *1,6-Diaminoanthrachinon*, $C_{14}H_6O_2(NH_2)_2$; rote Nadeln (sublimiert, dann aus Eg.), F. 292°.

Zur Identifizierung der obigen Nitro- und Aminoanthrachinone wurden die Prodd. der *Nitrierung des Anthrachinons* studiert. Man versetzt eine Lsg. von 100 g Anthrachinon in 1 kg Monohydrat ohne Kühlung portionsweise mit einem Gemisch von 230 g HNO_3 (D. 1,5) und 230 g Monohydrat, wobei die Temp. auf ca. 70—80° steigt, und erwärmt noch ca. 3 Stdn. auf dem Wasserbad. Der entstehende Nd. besteht im wesentlichen aus 1,5-Dinitroanthrachinon, enthält aber auch die Hauptmenge des gebildeten 1,8-Dinitroanthrachinons; die anderen Isomeren finden sich in der abgesaugten Mutterlauge und werden aus derselben am besten so ausgeschieden, daß man sie in flachen Gefäßen längere Zeit feuchter Luft aussetzt. Man erhält bei dieser Arbeitsweise ca. 75% *1,5-*, 10% *1,6-*, 5% *1,8-* und 5% *1,7-Dinitroanthrachinon;* der Rest entfällt zum größten Teil auf gebildete saure Verunreinigungen und auf nicht isolierte β,β-(2,6- u. 2,7-)Dinitroanthrachinone. — *1,6-Dinitroanthrachinon* = II., fast weiße Nädelchen (aus Eg.), F. 257—259°, zll. in Eg., sll. in Nitrobenzol, beim Reiben stark elektrisch. Gibt mit rauchender H_2SO_4 und Säure keine Hexaoxyanthrachinonsulfosäure, sondern einen bedeutend trüber färbenden, noch stickstoffhaltigen Farbstoff. — *1,7-Dinitroanthrachinon* = III., lichtgelbe Nädelchen (aus Chlorbenzol), F. 295°; zll. in Chlorbenzol; verhält sich beim Behandeln mit Oleum wie 1,6-Dinitroanthrachinon. — Das durch Reduk-

tion des 1,6-Dinitroanthrachinons mit Na_2S erhältliche *1,6-Diaminoanthrachinon*, identisch mit dem Prod. aus Nitroanthrachinonaldehyd (s. o.), gibt beim Diazotieren mit festem Nitrit in konz. H_2SO_4, Verdünnung u. Kochen des Filtrats *1,6-Dioxyanthrachinon*, gelbe Nadeln (aus Eg.), F. 269°.



Anhang. Wendet man bei der Bromierung des β-Methylanthrachinons einen großen Überschuß von Br an, so erhält man *ω-Tribrommethylanthrachinon* (vgl. DRP. 216715; C. **1910**. I. 213); gelbliche Schuppen (aus Nitrobenzol oder Xylol), F. 281°, zwl. in Nitrobenzol und Xylol. Gibt mit Kalkmilch bei 180° β-Anthrachinoncarbonsäure, mit Kupferpulver in sd. Nitrobenzol (2 Stdn.) *2,2-Diphthaloyltolan*, F. 348—350° (aus Nitrobenzol). (Monatshefte f. Chemie **35**. 289—300. 14/4. 1914. [4/12.* 1913.] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

Em. Bourquelot und **Alex. Ludwig**, *Biochemische Synthese des Anisylglucosids (β,p-Methoxybenzylglucosids)*. (Vgl. S. 1953.) In analoger Weise ließ sich aus Anisalkohol, Glucose und Emulsin in Ggw. von wss. Aceton das *β-Anisylglucosid* darstellen, wobei festgestellt wurde, daß bei Verwendung von Aceton als Lösungsmittel die gleiche Gesetzmäßigkeit wie in wss. Lsg. herrscht; die Menge an gebundener Glucose nimmt mit steigendem Gehalt an Anisalkohol zu. Farb- und geruchlose, 1 Mol. Krystallwasser enthaltende Nadeln aus sl. Essigester, l. in W., schwerer l. in Essigester als das o-Isomere, besitzt einen weit weniger bitteren Geschmack als letzteres. F. in wasserhaltigem Zustande 70—80°, in wasserfreiem Zustande 137—138° (MAQUENNEscher Block), $[\alpha]_D = -53° 33'$ (0,2500 g wasserfreies Prod. gel. in 25 ccm W.). Reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht, wird durch verd. h. H_2SO_4, rascher durch Emulsin hydrolysiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1377—79. [11/5.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] **9**. 542—47. 1/6.) DÜSTERB.

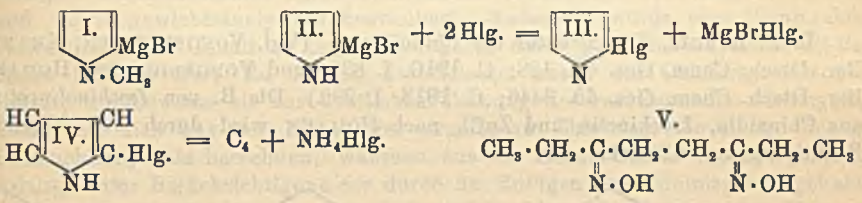
J. Riban, *Über das Ambrain*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **11**. 754—57. 1912. — C. **1912**. II. 606.) DÜSTERBEHN.

Kurt Heß und **Friedrich Wissing**, *Über neue Umsetzungen in der Pyrrolreihe*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 3125; C. **1913**. II. 1989.) Vff. haben Verss. angestellt zur Entscheidung der Frage, ob bei der Einw. von GRIGNARDschem Reaktiv auf den Pyrrolkern das N-Atom an der Umsetzung beteiligt ist oder nicht. Bringt man N-Methylpyrrol mit Äthylmagnesiumbromid zusammen, so entweicht bei äußerst lebhafter Rk. Äthan. Durch Einw. von Acetylbenzoylchlorid etc. auf das entstandene Pyrrolmagnesiumsalz wurden in α-Stellung substituierte Pyrrolabkömmlinge in guter Ausbeute erhalten. Eine Diagnose zur Unterscheidung des sekundären Pyrrols von dem tertiären Methylpyrrol mit Hilfe von GRIEGNARDschem Reagens ist also unzulässig. In allen erwähnten Rkk. muß das C-Derivat des N-Methylpyrrolmagnesiumsalzes (I.) in Umsetzung getreten sein, denn man konnte schon vor Zugabe der zweiten Komponente eine äquimolekulare Menge Äthan auffangen. Da diese Erscheinung auch das Pyrrol zeigt, dürften die Verhältnisse bei dem sekundären Amin genau so liegen. Für die Auffassung des Pyrrolmagnesiumsalzes als einer C-Metallverb. spricht auch der Vergleich mit einem wirklichen Iminsalz des Pyrrols, dem Pyrrolkalium.

Während dieses beim Umsatz mit Halogenalkylen unter gleichen Bedingungen

fast ausschließlich N-Alkylderivate liefert und erst bei höherer Temp. Gemische von N- und C-Abkömmlingen ergibt, konnten bisher in keinem Falle bei der Umsetzung des Mg-Salzes N-Derivate gewonnen werden. Auch ließ sich, im Gegensatz zu Pyrrolkalium, das Pyrrolmagnesiumbromid nicht mit Chlf. umsetzen. Ein weiteres Beispiel für die große Verschiedenheit beider Pyrrolsalze bildet ihr verschiedenartiges Verhalten Halogenen gegenüber. — Bromäthyl u. Pyrrolmagnesiumbromid setzen sich bei längerem Sieden in Ä. um unter B. von α-Äthyl- u. α,α'-Diäthylpyrrol. — Bei Einw. von Bromäthyl auf 2,3,5-Trimethylpyrrolmagnesiumbromid in Ä. erhielt man statt des erwarteten Phyllopyrrols ein basisches, einheitliches Öl der Zus. $C_8H_{13}N$. Vff. sprechen diesem Körper unter Vorbehalt als Trimethyldihydropyridin an; es handelt sich hier um einen glatten Übergang aus der Pyrrolin die Pyridinreihe.

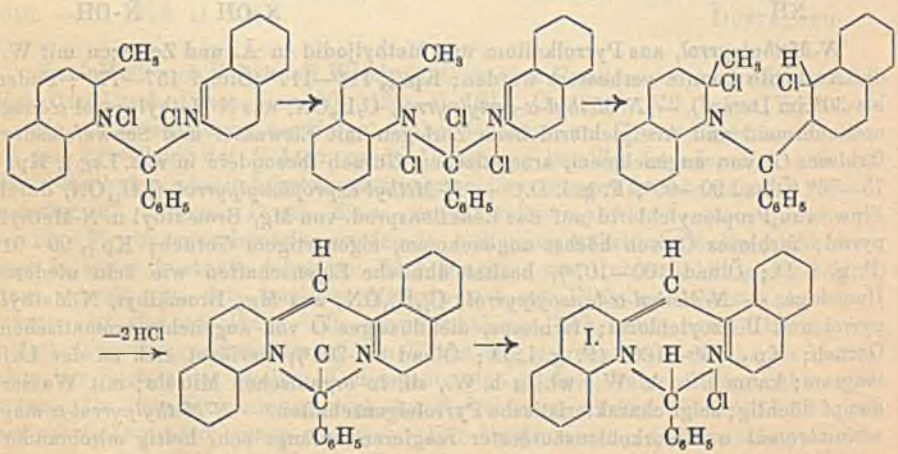
Ganz anders als Pyrrolkalium reagiert Pyrrolmagnesiumbromid mit Halogen. Während im ersten Falle tetrahalogeniertes Pyrrol entsteht, werden α-Monohalogenpyrrole gebildet, wenn man die Halogene in Ä. unter starker Abkühlung zum Mg-Salz des Pyrrols in Ä. zutropfen läßt. Die äußerst heftige Rk. verläuft nach II., III. Bei —40 bis —50° gelingt es, eine verhältnismäßig glatte Umsetzung zu erzielen. Beim Abtreiben mit Wasserdampf gewinnt man die Halogenpyrrole als farblose, schwere Öle von süßlichem, stark an Chlf. erinnerndem Geruch. Schon Chlorpyrrol zers. sich mit explosionsartiger Geschwindigkeit, noch heftiger zerfallen das Brom- und das Jodderivat. Eine im geschlossenen Röhrchen befindliche Probe reinsten Brompyrrols explodierte mit äußerster Heftigkeit. Diese eigentümliche Eigenschaft der Monohalogenpyrrole scheint auf der glatt verlaufenden Umsetzung (IV.) zu beruhen. α-Monohalogenpyrrol, im Reagensrohr in die Nähe der Flamme gebracht, verpufft heftig und liefert dabei neben kohliger M., Halogenwasserstoffsäure, bezw. Joddampf viel Halogenammonium.



N-Methylpyrrol, aus Pyrrolkalium und Methyljodid in Ä. und Zerlegen mit W.; die Ausbeute konnte verbessert werden; $Kp._{749}$ 114—117° (Ölbad 157—170°; Faden bis 30° im Dampf). — *N-Methyl-α-acetylpyrrol*, C_7H_9ON, aus N-Methylpyrrol-α-magnesiumbromid und Acetylchlorid beim Zerlegen mit Eiswasser und Schwefelsäure; farbloses Öl von angenehmem, aromatischem Geruch (besonders in wss. Lsg.); $Kp._{15}$ 75—76° (Ölbad 90—95°; F. g. i. D.). — *N-Methyl-α-propionylpyrrol*, $C_8H_{11}ON$, durch Einw. von Propionylchlorid auf das Reaktionsprod. von Mg, Bromäthyl u. N-Methylpyrrol; farbloses Öl von höchst angenehmem, eigenartigem Geruch; $Kp._{12}$ 90—91° (F. g. i. D.; Ölbad 100—107°); besitzt ähnliche Eigenschaften wie sein niederes Homologe. — *N-Methyl-α-benzoylpyrrol*, $C_{12}H_{11}ON$, aus Mg, Bromäthyl, N-Methylpyrrol und Benzoylchlorid; farbloses, dickflüssiges Ö von angenehm aromatischem Geruch; $Kp._{10}$ 159—160° (F. g. i. D.; Ölbad ca. 200°); verfärbt sich an der Luft langsam; kaum l. in k. W.; wl. in h. W., sll. in organischen Mitteln; mit Wasserdampf flüchtig; zeigt charakteristische Pyrroleigenschaften. — *N-Methylpyrrol-α-magnesiumbromid* u. Chlorkohlensäureester reagieren anfangs sehr heftig miteinander; es ergibt sich ein Prod. vom $Kp._{17}$ 135—138°. Trotz wiederholten Fraktionierens lieferte es nur Analysenzahlen, die zwischen N-Methylpyrrol-α-carbonsäureäthylester und N-Methylpyrrol-α,α'-dicarbonsäureäthylester lagen.

Kocht man eine äth. Lsg. von Pyrrolmagnesiumbromid mit Bromäthyl, zerlegt mit Eiswasser und unterwirft der Dampfdest., so ergeben sich zwei einheitliche Fraktionen, *α-Äthylpyrrol*, C_6H_9N, Kp.$_{15}$ 59—60° (Ölbad 75—80°) und *α,α'-Diäthylpyrrol*, $C_8H_{13}N$, Kp.$_{16}$ 82—85° (Ölbad 115—120°). Wahrscheinlich ist ersteres identisch mit den früher von CIAMICIAN, ZANETTI und von DENNSTEDT erhaltenen Prodd. Indessen ist nicht sicher, ob das *α,α'*-Diäthylpyrrol mit dem C-Diäthylpyrrol DENNSTEDTs identisch ist. Um festzustellen, ob das Diäthylpyrrol ein *α,α'*-Derivat ist, wurde es nach CIAMICIAN, ZANETTI mit Hydroxylamin aufgespalten; es entstand hierbei *3,6Dioximinooctan* (V.), Krystalle aus Bzl.; F. 169° (korr.); ähnelt in Eigenschaften, Löslichkeit etc. sehr dem Dioxim des Acetonylacetons. Demnach ist die Konstitution eines *α,α'*-Dimethylpyrrols anzunehmen. Auch durch Erhitzen von N-Methylpyrrol mit Na-Äthylat in A. im Rohr auf 210° entsteht *α,α'*-Diäthylpyrrol; Kp.$_{17-18}$ 83—85°. — Bei der Einw. von Bromäthyl auf *2,3,5-Trimethylpyrrolmagnesiumbromid* entsteht nach dem Zerlegen mit Eis in der Hauptsache eine basische *Verb.* $C_8H_{13}N$; Öl; Kp.$_{737}$ 184—185°; wird nach längerem Stehen an Licht und Luft gelb. — Pikrat, gelbe, derbe, spießige Nadeln, beginnt bei 130° zu sintern; F. 138°. — *α-Chlorpyrrol*, C_4H_4NCl, man läßt bei —50° (Ä.-CO_2-Mischung) in eine äth. Pyrrolmagnesiumbromidlsg. unter starkem Turbinieren in dünnem Strahl eine Lsg. von Chlor in absol. Ä. einfließen; nach dem Zerlegen mit Eiswasser wird sofort mit Wasserdampf übergetrieben. Helles, schweres Öl; fast unl. in W., spielend l. in allen organischen Mitteln. Doch sind diese Lsgg. meistens nicht lange haltbar und verfärben sich schnell, mit Ausnahme der Lsg. in Lg. und PAe., die man zur Aufbewahrung größerer Mengen des Präparates benutzen kann. Die reine Substanz zers. sich meist unter starkem Verpuffen im Verlauf weniger Stdn. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1416—28. 9/5. [11/5.] Freiburg i. B. Chem. Inst. d. naturw.-math. Fak. d. Univ.) JOST.

L. P. Krantz, *Die Struktur des Chinolinrots.* (Vgl. VONGERICHTEN, KRANTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 128; C. **1910**. I. 839, und VONGERICHTEN, HOMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3446; C. **1913**. I. 298.) Die B. von *Isochinolinrot* (I.) aus Chinaldin, Isochinolin und $ZnCl_2$ nach HOMANN wird durch den folgenden Reaktionsgang erläutert:



(Chemisch Weekblad **11**. 364—67. 18/4. Vortrag im Leidenschen Chem. Verein.) SCHÖNFELD.

N. Tarugi, *Über einige Koeffizienten der Fällbarkeit von Chininsalzen in Salzlösungen verschiedener Konzentration.* I. Mitteilung. Vf. hat die Löslichkeit von Chininsalzen in Lsgg. anorganischer Salze von verschiedener Konzentration im Hinblick auf ihre praktische Verwendbarkeit zu analytischen Reaktionen untersucht und berichtet in der vorliegenden Mitteilung zunächst über die mit dem *basischen Chininchlorhydrat* gewonnenen Resultate. Die erhaltenen Werte sind zwar nicht die wirklichen Koeffizienten der Löslichkeit, sondern vielmehr die Koeffizienten der Fällbarkeit, aber beide Zahlen weichen, wie Vf. sich überzeugen konnte, nur wenig voneinander ab. Das benutzte basische Chininchlorhydrat wurde mehrmals aus W. umkrystallisiert. Bei 100° getrocknet ergab es einen Gewichtsverlust von 9,2%; beim Glühen im Platintiegel hinterließ es keinen Rückstand. Im W. von 15° war es im Verhältnis 1 : 34 l. Die gewichtsanalytische Cl-Best. ergab auf die Formel $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ stimmende Zahlen. Die maßanalytische Cl-Best. erwies sich im Gegensatz zu den Angaben von Koroczynski (Die Methoden der exakten quantitativen Bestimmung der Alkaloide, Berlin, Verlag von Gebrüder Borntraeger, 1913) als nicht anwendbar. Die Körnersche Probe fiel negativ aus, ein Zeichen für die Freiheit des Prod. von Cinchonin, Cinchonidin und Chinidin. Zur Best. der in der betr. Salzlsg. gel. Chininmenge ergab die direkte Best. des Chinins bei den geringen Chininmengen keine zuverlässigen Resultate. Desgleichen erwies sich die Best. des im Chininsalz enthaltenen Cl nur in den Fällen als brauchbar, wo es sich nicht um Salzlsgg. von Chloriden handelte. In einigen Fällen ließ sich durch Verdampfen einer bestimmten Menge der Chininsalz enthaltenden Lsg., Trocknen des Rückstandes bei 100° und Vergleichen mit dem aus derselben Menge der reinen Salzlsg. erhaltenen Rückstände eine Löslichkeitsbest. ausführen, doch diente diese Methode nur als Kontrollmittel. Die in allen Fällen angewendete Methode war folgende: Die Konzentration der Salzlösungen wurde bestimmt durch Dichtebeststs. mittels der Westphalschen Wage und wurde gewichtsanalytisch kontrolliert. Außerdem wurde eine Chininsalzlsg. verwendet, deren Gehalt an Chininchlorhydrat durch gewichtsanalytische Cl-Best. genau bekannt war. Zu 10 ccm der Salzlsg. wurde die Chininlsg. aus einer Bürette tropfenweise bis zur deutlichen Trübung der resultierenden Fl. zugefügt. Dann ließ sich aus der Menge der zugefügten Chininlsg. die Menge des gel. Chininchlorhydrats berechnen, während aus der Konzentration der anorganischen Salzlsg. unter Berücksichtigung der durch das Zufügen der Chininlsg. stattgehabten Verdünnung der Gehalt an anorganischem Salz folgt. In einer zweiten Versuchsreihe wurden von ccm zu ccm fallende Mengen der anorganischen Salzlsg. benutzt und mit W. jedesmal auf 10 ccm ergänzt. Dieses Verf. ergab die Werte für die Fällbarkeit des Chininchlorhydrats in Salzlsgg. hoher Konzentration. Für Salzlsgg. niedriger Konzentration wurde umgekehrt zu einer gemessenen Menge Chininsalzlsg. aus der Bürette von der anorganischen Salzlsg. bis zur Trübung zugefügt und auch hier das Verf. mit von ccm zu ccm abnehmenden Mengen der Chininsalzlsg., die mit dest. W. wieder auf 10 ccm gebracht wurden, wiederholt. Die Verss. wurden durchgehends bei einer Temp. von 16° angestellt. Als Salzlsgg. wurden verwendet: NaCl-Lsg. von 18% und der D. 1,135, bezw. 26,39% und D. 1,402; $NaNO_3$-Lsg. von 18% (D. 1,126) und 46% (D. 1,375); KCl-Lsg. von 18% (D. 1,121) und 23% (D. 1,158) und $CaCl_2$-Lsg. 32,49% (D. 1,300). Die erhaltenen Werte sind in Tabellen mitgeteilt, betreffs derer auf das Original verwiesen werden muß. Aus dem in der letzten Spalte dieser Tabb. aufgeführten Prod. Koeffizient mal Konzentration geht hervor, daß der Koeffizient (mit anderen Worten die Löslichkeit) zwar von der Konzentration der Salzlsg. abhängig ist, daß aber nur bei der Chlorcalciumlsg. Proportionalität herrscht, indem hier der Wert Koeffizient mal Konzentration ziemlich konstant

ist und im Mittel 6,43 beträgt. Da direkte Löslichkeitsbestst. des Chininchlorhydrats (durch Verdampfen einer bestimmten Menge der bei 16° mit dem Chininsalz gesättigten Salzlösung und Bestimmen des bei 110° getrockneten Rückstandes) stets zu niedrige Werte geliefert hatten, glaubt Vf., daß in den gemischten Lsgg. eine Kombination des Chininchlorhydrats mit einem oder mehreren Molekülen Salz vorhanden sei, worauf auch schon die beim Mischen der Lsgg. beobachtete Temperaturerhöhung hindeutet. Da für die Chlorcalciumlsg. das Prod. Koeffizient mal Konzentration mit ziemlicher Annäherung eine Konstante (im Mittel = 6,43) ist, so läßt sich aus dem Verhältnis 6,43 : C der Gehalt an Chininchlorhydrat berechnen $\left(\text{er ist gleich } \frac{6{,}43}{C}\right)$, wobei C, die Konzentration der Lsg. an $CaCl_2$, experimentell zu bestimmen ist. Für die Lsgg. der anderen anorganischen Salze ist das Prod. Fällbarkeitskoeffizient mal Konzentration nicht konstant. Doch läßt sich auch in diesem Falle mit einer etwas komplizierteren Formel arbeiten:

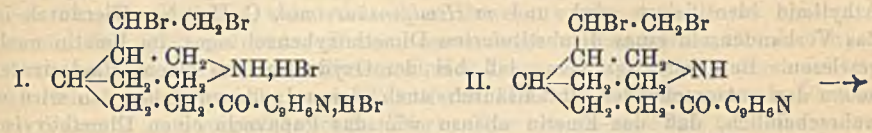
$$C = \frac{(x \cdot x' \cdot x'')\,100}{10 \cdot x}.$$

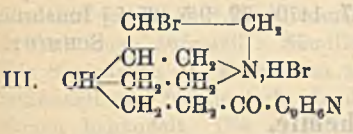
Darin bedeutet x die Zahl der ccm der anorganischen Salzlsg., x' die Dichte der Salzlsg. und x'' das Gewicht der in 1 ccm der Lsg. enthaltenen Salzmenge. Allerdings sind die so erhaltenen Resultate viel ungenauer als die mit $CaCl_2$-Lsg. erhaltenen, doch erlaubt die Methode, wenigstens in dem Chininchlorhydrat, eine Verunreinigung bis 3% von Cinchonin und Cinchonidin nachzuweisen, da die Koeffizienten dieser Salze viel größer sind als derjenige des entsprechenden Chininsalzes. Die *Gehaltsbest. einer Lsg. an Chininchlorhydrat* mittels $CaCl_2$-Lsg. wird folgendermaßen ausgeführt: Zu 10 ccm einer $CaCl_2$-Lsg. von bekannter Dichte, also auch bekanntem Gehalt, wird die Chininsalzlsg. aus einer Bürette bis zur bleibenden Trübung zugegeben. Dadurch wird die ursprüngliche $CaCl_2$-Lsg. verdünnt, und man muß zur Berechnung von C natürlich diese Verdünnung berücksichtigen. Der so gefundene Wert in die erste Gleichung eingesetzt, ergibt den gesuchten Proz.-Gehalt der Chininsalzlsg. (Gazz. chim. ital. **44.** I. 131—51. 18/2. Pisa. Chem.-Pharm. Inst. der Univ.) CZENSNY.

P. Golubew, *Zur Charakteristik des Doppelsalzes von Chinin und Harnstoff.* Die *Verb.* $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HBr \cdot CH_4N_2O \cdot HBr \cdot 3H_2O$, aus Chinindibromhydrat und Harnstoff in wss. Lsg.; Prismen aus W.; F. 70—75°; verliert W. bei 80°; zersetzt sich bei 130—140° in Chininbromhydrat, Ammoniumbromid, CO_2, NH_3 und W. — Für das entsprechende salzsaure Salz, das nach Literaturangaben mit 5 Mol. H_2O krystallisieren soll, stellt Vf. fest, daß auch hier die analoge *Verb.* $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot HCl \cdot CH_4N_2O \cdot HCl \cdot 3H_2O$ vorliegt und ebenso wie oben hergestellt werden kann; verliert bei 80° sein W.; zersetzt sich analog bei 130—140°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46.** 190—93. 1/4. 1914. [Dezember 1913.] Petersburg. Pharm. Lab. d. Militärmediz. Akad.) FRÖHLICH.

G. Rohde und **St. Meißner**, *Über die Anlagerung von Brom an Cinchotoxin.* (Vgl. die Dissertationen von R. KÖNIG u. R. BARTZ, München 1901, bezw. 1909.) Löst man *Cinchotoxin* in HBr u. gibt unter Eiskühlung eine Lsg. der berechneten Menge Brom zu, so erhält man neben wenig gelbbraunem, harzigem Perbromid ein Gemisch zweier zweifachbromwasserstoffsaurer Salze, die nach B. und Zus. beide der Formel (I.) entsprechen sollten u. dann stereoisomer wären. Durch Umkrystallisieren des Gemisches aus verd. HBr kann man die Salze voneinander trennen. Das eine bildet lange, weiße, zu lockeren Büscheln und Warzen vereinigte Nadeln; schm. von ca. 124° ab zu einer gelblichen, bläschenerfüllten Fl.,

die bei weiterem Erhitzen sich zers. Das andere Salz besteht aus derberen, gelbstichigen Nadeln die zu großen, kompakten Warzen vereinigt sind; schm. wechselnd unscharf zwischen 120 und ca. 125°; die Schmelzfl. ist dunkler gelb als beim weißen Salz; etwas oberhalb des F. erfolgt Zers. Beide Salze haben die Zus. $C_{19}H_{22}ON_2Br_2,2HBr + 2H_2O$; das Wasser entweicht im Exsiccator oder im Toluolbad. Hierbei werden die Salze intensiv gelb und schm. dann bei 151° (ursprünglich weißes Salz), bezw. 162° (gelbes Salz). Beim Liegen an der Luft werden sie unter Wasseraufnahme wieder hell.





etc.

Beim Umlösen aus W. erleiden die Salze eine teilweise Dissoziation in HBr und einsäurige Salze, in denen die S., der größeren Basizität des Piperidin-N entsprechend, an diesen gebunden angenommen werden muß. Vollständig erfolgt die Umwandlung in Ggw. von überschüssigem Pyridin oder durch Einw. der berechnete Mengen Soda. — Das dem gelben Salz entsprechende basische Salz $C_{19}H_{22}ON_2Br_2,HBr$, ist weiß; es bildet aus viel sd. W. büschel- oder sternförmig vereinigte Nädelchen oder Stäbchen; schm. unter Braunfärbung und Zers. gegen 178° (bei raschem Erhitzen bis 190°). Wird durch Umlösen aus verd. HBr in das gelbe Salz zurückverwandelt. — Das zweite basische Salz, $C_{19}H_{22}ON_2Br_2;HBr$, bildet aus h. W. kleine, weiße Wärzchen; beginnt bei etwa 155° gelb zu werden und schm. wechselnd gegen 168° unter Braunfärbung und folgender Zers. Liefert, aus verd. HBr umgelöst, die weißen Nadeln des zugehörigen n. Salzes zurück.

Bisher konnte nur die dem gelben Normalsalz zugrunde liegende Base isoliert werden. Aus dem andern Salzpaar erhielt man eine bitertiäre Base, bei deren B. wohl primär gebildete n. Base unter Anlagerung einer der beiden bromierten Gruppen der Äthylseitenkette an den Piperidin-N in ein HBr-Salz übergeht, das dann in Ggw. von überschüssigem Alkali die betreffende Base gibt (II. ⟶ III.). Die auf diesem Wege sich bildende *Base* entsteht; wenn man eine wss. Lsg. des weißen Normalsalzes in überschüssige Sodalösung einträgt. Sie hat die Zus. $C_{19}H_{21}ON_2Br$; farblose Krystalle von rhomboedrischem Habitus aus; F. 124—125° (Bartz: 128°). Diese bitertiäre Base liefert mit Jodmethyl ein Jodmethylat; weiße, aus Täfelchen gebildete Wärzchen; F. 216°. — Die von Bartz noch beschriebene isomere Base vom F. 90° konnten Vff. nicht gewinnen; stets erhielten sie ein nicht erstarrendes Öl. Dagegen erhielten sie bei einer bestimmten Arbeitsmethode aus dem basischen Salz vom F. 178° eine krystallisierte Base, die ihrer Zus. und ihrem Verhalten nach zweifellos das entsprechende Cinchotoxindibromid ist, dessen Isomeres aus dem andern Salzpaar bis jetzt noch nicht erhalten wurde. Die *Base* $C_{19}H_{22}ON_2Br_2$ bildet feine, weiße Nadeln aus Ä.; beginnt gegen 95° zu sintern und ist bei ca. 105° zu einer bräunlichen, Bläschen enthaltenden Fl. geschmolzen, sll. in Chlf. — Beim Umlösen wird die Base leicht verändert. In h. Bzl. geht zunächst alles in Lsg., dann erhält man einen Nd. des basischen HBr-Salzes der Base; ebenso wirkt W. und Chlf. Die B. dieses Salzes kann nur so zustande kommen, daß ein Teil der Base auf einen anderen wirkt und ihm HBr entzieht. Mit HBr bildete die Base das gelbe Normalsalz zurück; mit dinitrothiophenhaltigem Nitrobenzol liefert sie Purpurfärbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1507—15. 9/5. [24/4.] München. Org.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) Jost.

A. Windaus und **L. Hermanns**, *Untersuchungen über Emetin. I.* Das *Emetin*, dem die Formel: $C_{15}H_{21}O_2N$ oder $C_{30}H_{42}O_4N_2$ zukommt, wurde teils aus der Wurzel der Rioipecacuanha, teils aus dem Emetinum purum der Firma E. MERCK dargestellt. Zur Entfernung des Cephaelins aus dem Rohemetin wurde die äth. Lsg. der Base mit 5%ig. KOH ausgeschüttelt u. nach dem Trocknen des Ä. das Emetin mit Salzsäuregas als Emetinhydrochlorid ausgefällt. Trägt man die wss. Lsg. des salzsauren Salzes in eine auf dem Wasserbade erhitzte, 4%ig. $KMnO_4$-Lsg. ein, so erhält man *m-Hemipinsäure*, $C_{10}H_{10}O_6$, die durch Überführung in ihr Anhydrid u. Äthylimid identifiziert wird, und *m-Hemipinsäureimid*, $C_{10}H_9O_4N$. Hierdurch ist das Vorhandensein eines disubstituierten Dimethoxybenzolringes im Emetin nachgewiesen. Berücksichtigt man, daß bei der Oxydation von Isochinolinderivaten neben den entsprechenden Phthalsäuren auch deren Imide entstehen, so wird es wahrscheinlich, daß das Emetin ebenso wie das Papaverin einen Dimethoxyisochinolinring enthält. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1470—72. 9/5. [25/4.] Innsbruck. Inst. f. angew. med. Chem.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

Ed. Rud. Kobert, *Über neue Stoffe der Futter- und Zuckerrübenpflanze und deren biologischen Nachweis.* (Kurzes Ref. nach S. 1962.) Nachzutragen ist: Da die Saponine diffusionsunfähig sind, hindern sie die von ihnen umgebenen Zuckermassen der Wurzelzellen am Entweichen. Dadurch wird auch die Auslaugung der Rübenschnitzel in der *Zuckerfabrik* wesentlich erschwert. Der zur Verarbeitung kommende Saft enthält die Hauptmenge nicht nur des wasserlöslichen *neutralen Saponins*, sondern auch des an sich in W. unl., aber durch das neutrale in Pseudolsg. gehaltene *saure Saponin*. Auf die Anwesenheit von Saponinen weist schon das enorme Schäumen beim Einleiten der Kohlensäure in den Saft hin. Der Saponingehalt ist auch der Grund der *Giftigkeit der Abwässer der Zuckerfabriken* für Fische. Das saure Zuckerrübensaponin betäubt noch bei 160—170000-facher Verdünnung Fische (Leuciscus) und bringt sie bei längerer Einw. zum Absterben.

Beim energischen Zerkochen des sauren Saponins entsteht Glucuronsäure (TOLLENSsche Rk. mit Naphthoresorcin). SMOLENSKI erhielt 1911 bei der Hydrolyse einer aus Abfallprodd. von Petersburger Zuckerfabriken isolierten Substanz ebenfalls Glucuronsäure. Es handelt sich sowohl bei dem sauren Saponin, als auch bei der SMOLENSKIschen Substanz, die dieser als Glucuronoid bezeichnet, um eine *gepaarte Glucuronsäure*. Das *Glucuronoid*, $C_{28}H_{44}O_8$, ist mikrokrystallinisch, schm. bei 214—216°, ist l. in absol. A., unl. in Ä. und in W. Es hat den Charakter einer S., deren Alkalisalze in W. l., während die Erdalkalisalze und die Schwermetallsalze darin unl. sind. Sowohl das Glucuronoid, als die daraus abgespaltene freie Glucuronsäure drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts. Die Menge des bei der Spaltung entstehenden *Aglykons* beträgt 60—65%. Die nach SMOLENSKI mit dem *Aglykon*, $C_{22}H_{36}O_2$, identische *Rübenharzsäure* ist ein echtes Endsaponin und unterscheidet sich von dem entsprechenden Gliede der Sapogenolreihe $C_{22}H_{38}O_2$ nur um 2 H-Atome. Das neben dem Glucuronoid in der Zuckerrübenknolle vorhandene neutrale Saponin liefert bei der Hydrolyse keine Glucuronsäure. — Auch in den Samen, Wurzeln und Blättern des Mangolds sind Saponine enthalten.

Der Vf. spricht die Ansicht aus, daß die *Nahrungsmittelsaponine* im Sinne der Gewürze die Funktionen des Magendarmkanals anregen u. dadurch die Verdauung der betreffenden Nahrungsmittel, z. B. des Spinats, erleichtern. Weiter dürften

die Nahrungssaponine die Blutbildung anregen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1914.** 381—96. Mai. [23/2.*] Inst. f. Pharmakol. u. physiol. Chemie. Univ. Rostock.) BLOCH.

Walter Halle und **Ernst Pribram**, *Zur Chemie des Tabaks. Die ätherischen Öle des Tabaks (Tabakaroma).* Die Mitteilung von TRAETTA-MOSCA (S. 272) veranlaßt die Vff., über einige Resultate von Unterss. über die äth. Öle des Tabaks zu berichten. Als Ausgangsmaterial diente ein Tabakextrakt, der durch Ausziehen von ungarischem Tabak mittlerer Sorte mit einem organischen Lösungsmittel in der Wärme gewonnen war. Aus dem Extrakt wurde nach einem später mitzuteilendem Verf. ein stickstofffreies, sauer reagierendes, gelbes Öl erhalten, das stark nach Tabak roch. Aus diesem wurden die sauren Bestandteile durch Schütteln der äth. Lsg. mit Sodalsg. und W. entfernt. Das restierende, neutrale Öl wurde im Vakuum im Stickstoffstrom destilliert. Das von 77—100° (26 mm) übergehende Destillat wurde in 8 Fraktionen, das zwischen 100—133° (22 mm) übergehende in 4 Fraktionen aufgeteilt. Sämtliche Fraktionen reagieren nach kurzer Zeit sauer. Die 8 niedriger sd. Fraktionen wurden vereinigt, nochmals in äth. Lsg. mit Soda behandelt und fraktioniert. In der gleichen Weise wurden die 4 höher sd. Fraktionen behandelt. Die einzelnen Fraktionen waren wasserhelle Öle, reagierten neutral und wurden durch Best. der D.D., der Brechungsindices u. der optischen Aktivität charakterisiert. Die 8 niedriger sd. Fraktionen reagierten mit Na unter geringer Gasentw. ohne Verharzung, die 4 höher sd. damit stürmisch unter schneller Verharzung. Erstere sind demnach sauerstofffrei, letztere enthalten sauerstoffhaltige Verbb. Diese Beobachtung wurde durch die Elementaranalysen bestätigt. Die Beobachtung der nachträglichen Säurebildung wurde an allen Fraktionen wieder gemacht. Durch wiederholte Behandlung mit Soda u. nachfolgende Fraktionierung wurde schließlich eine zwischen 72° und 89° (18 mm) sd. Fraktion erhalten, die bei längerem Stehen nicht mehr sauer wurde und mit Na nicht mehr reagierte. Dagegen reagierten die zwischen 95° und 140° (25 mm) sd. Ölanteile nach einigem Stehen stets sauer. Aus den zur Ausschüttlung benutzten Sodalsgg. wurde *Isovaleriansäure* isoliert, die spontan aus der bei 95—140° (25 mm) sd. Ölfraktion zu entstehen scheint, deren V. in den niedriger sd. Fraktionen auf Beimengungen höher sd. Anteile zurückzuführen ist. Isovaleriansäure ließ sich auch aus dem als Ausgangsmaterial dienenden Extrakt isolieren. Durch Dest. des zwischen 72—82° (18 mm) sd. Anteils mittels einer Kolonne wurde ein konstant bei 73—76° (20 mm) sd. Öl erhalten. Diesem kommt nach der Elementaranalyse, Molekulargewichtsbest., Dampfdichtebest. und Molekularrefraktionsberechnung die Formel $C_{11}H_{20}$ zu. Vielleicht liegt auch ein KW-stoff $C_{10}H_{18}$ oder ein Gemisch der beiden KW-stoffe vor. Der KW-stoff entfärbt sodaalkal. Permanganatlsg. und addiert Br in Eg., scheint also entweder einen hydrierten Benzolkern oder eine Doppelbindung zu enthalten. Bei der Oxydation des KW-stoffs mittels $KMnO_4$ in wss.-alkal. Lsg. entstand ein in Chlf. unl. Prod., in dem Terephthalsäure vorzuliegen scheint, u. ein in Chlf. l. Prod., das bei ca. 40—42° schm., stark nach Schweiß riecht u. nach der Analyse des Ca-Salzes vielleicht Isobutylessigsäure ist. Die gleichen Prodd. wurden bei der Oxydation des sauerstoffhaltigen, höher sd. Ölanteiles unter gleichen Bedingungen, aber in noch schlechterer Ausbeute, als aus dem obigen KW-stoff, erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 1394—98. 9/5. [15/4.] Wien. Serotherapeut. Inst., Chem. Abt.) SCHMIDT.

W. Lubimenko, *Untersuchungen über die Pigmente der Chromoleuciten.* (Vgl. Bull. Acad. St. Pétersbourg **1913.** 1105; C. **1914.** I. 1093 und frühere.) Auf Grund der in gemeinsamen Unterss. mit N. MONTEVERDÉ gefundenen Resultate schlägt Vf. für die gefundenen Pigmente, die zur Gruppe des Lycopins u. Rhodoxanthins gehören, vorläufig den gemeinsamen Namen „*Lycopinoide*" vor. Sie lassen sich

nach ihren Haupteigenschaften nach dem Spektrum in vier Serien einteilen, zu denen eine größere Anzahl gehört, u. die in den verschiedensten Pflanzen gefunden werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 510—13. 16/2.) FRÖHLICH.

N. Tanzew, *Über die Einwirkung der Lipase aus Ricinus auf Fette.* Vf. bezweckte, die näheren Beziehungen zwischen der Lipase und der Säure, seinem Aktivator, in Ggw. des Substrates u. der Reaktionsprodd. zu erklären. Die *Lipase* wurde aus Ricinussamen auf folgende Weise hergestellt. Die entschälten, zerkleinerten Samen wurden mit Ricinusöl verrieben und zentrifugiert, bis der Nd. aus zwei Schichten bestand, von denen der mehr lockere Teil durch Behandeln mit reinem Äther abgeschlämmt wird; nach dem Filtrieren dieser Emulsion hinterbleibt die Lipase als weißes Pulver, dessen Aktivität schon in 2 Wochen beträchtlich geringer wird. Die Unterss. wurden so ausgeführt, daß bestimmte Mengen von Olivenöl mit bestimmten Mengen sehr verd. S. und Lipase versetzt wurden, u. der Verlauf der Rk. durch Titration bestimmt wurde. — Aus den Unterss. geht hervor: 1. Daß die Beziehung der Lipase zum Aktivator von der Menge des Substrates abhängt, 2. denselben Einfluß haben die Reaktionsprodd., die mit der Lipase eine chemische Verb. einzugehen scheinen, gewissermaßen Zwischenprod. bilden, 3. die Zwischenprodd. zerfallen schneller in Ggw. geringerer Mengen S., als in Ggw. größerer Mengen, 4. in Ggw. größerer Mengen von S., Substrat u. Reaktionsprodd. gehen nichtumkehrbare Rkk. vor sich. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 333 bis 343. 1/4. Moskau. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

F. A. Coombs und **A. H. Dettmann**, *Bemerkungen über australische Fichtenrinden.* Es wurden die Rinden von Callitris calcarata und glauca auf ihren Gehalt an Gerbstoff und ihre Eignung als Gerbmaterial untersucht. Der *Tanningehalt* von C. calcarata war 20,87%, von C. glauca 12,33%. Danach erscheinen die Rinden geeignet für die Verarbeitung auf Gerbextrakte. Da der Gerbstoff zur Catecholgruppe gehört, können die Rinden mit nordamerikanischer Hemlockrinde (8—10% Gerbstoff), südamerikanischem Quebrachoholz (20% Gerbstoff) u. Mangroverinde (30—38% Gerbstoff) verglichen werden. Die Gerbstoffe der Rinden wurden nach den von STIASNY u. WILKINSON (Journ. Soc. Chem. Ind. **30**. 1172; Collegium **1911**. 318; C. **1911**. II. 1384) angegebenen Rkk. geprüft. Die Unters. von 11 Proben C. calcarata und 6 Proben C. glauca ergab im Mittel %:

	Tannin	Nichtgerbstoffe	Unlösliches	Wasser
11 Proben	20,87	6,63	60,00	12,5
6 Proben	12,33	5,93	69,24	12,5

(Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 232—34. 16/3. 1914. [10/12.* 1913.].) RÜHLE.

F. Plate, *Untersuchungen über die Einwirkung bestimmter Nitrate auf die Keimungsperiode von Avena sativa.* IV. Mitteilung. (III. Mitteilung vgl. S. 1288.) Fortsetzung der Verss. mit den Nitraten des Cr, U, Mn, Fe, Co u. Ni. Es ergab sich, daß Uranylnitrat auf alle Pflanzen tödlich wirkte, Mn und Cr wirkten in höheren Verdünnungen wachstumsfördernd, und zwar Cr stärker als Mn. $Fe(NO_3)_3$ war ohne Wrkg., desgleichen die Nitrate des Ni und Co. Zum Schlusse bringt Vf. noch eine tabellarische Zusammenstellung der Resultate aller Mitteilungen, geordnet nach dem periodischen Systeme der Elemente. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **23**. I. 506—12. 5/4. Rom. Botan. Inst.) GRIMME.

Walther Löb, *Glykolaldehyd als Assimilationsprodukt.* (Vgl. FINCKE, S. 1288 und 1891.) Der Vf. hat schon früher die mögliche Rolle des Glykolaldehyds bei

pflanzlichen Assimilationsvorgängen und bei Zuckerspaltungen eingehend erörtert (vgl. Landw. Jahrbb. **35**. 541; C. **1906**. II. 692). Es wird der experimentelle Ausgangspunkt für diese Überlegungen hervorgehoben, und werden die Grenzen für seine Verwertbarkeit zur Aufstellung einer Assimilationsformulierung gezogen. (Biochem. Ztschr. **63**. 93—94. 18/5. [19/4.] Chem. Abt. VIRCHOW-Krankenhaus Berlin.) BLOCH.

A. Azadian, *Die Bestimmung des Hämatins im Blute.* In frischen Blutproben verschiedener Tiere wurde der Hämatingehalt nach STRZYZOWSKI ermittelt. In einem Liter Blut waren folgende Hämatinmengen enthalten: *Rind:* 5,84 g, 6,0 g, 5,96 g, 5,28 g; *Kalb:* 3,72 g, 3,86 g; *Stier:* 7,25 g; *Hammel:* 2,56 g, 3,28 g; *Ziege:* 1,45 g, 1,728 g; *Pferd:* 6,48 g, 5,85 g; *Maultier:* 6,42 g, 7,7 g; *Kamel:* 4,82 g. (Bull. Soc. Chim. Belgique **28**. 91—94. April. [6/3.].) SCHÖNFELD.

K. George Falk, *Studien über Enzymwirkungen.* Teil X. *Die lipolytischen Eigenschaften des Inhaltes des Zwölffingerdarms.* (Teil IX siehe S. 399.) Die lipolytische Aktivität des Inhaltes des menschlichen *Zwölffingerdarms* ist unter verschiedenen Bedingungen untersucht worden. Es sind zwei Lipasen vorhanden. Die eine wird in der Regel nach der Aufnahme von Speisen gefunden und verhält sich unter bestimmten experimentellen Bedingungen aktiver gegen Glycerintriacetat als gegen Äthylbutyrat, die andere Lipase wird gefunden, wenn keine Nahrungsaufnahme stattgefunden hat, und verhält sich dieselbe gegen Äthylbutyrat aktiver als gegen Glycerintriacetat. Die Wichtigkeit dieser beiden Lipasen für diagnostische Zwecke ist ausgeführt. Lipasen, bei deren Einw. auf die beiden Ester ähnliche Unterschiede konstatiert sind, sind in Ricinussamen vorhanden. LOEVENHART (Journ. of Biol. Ch. **2**. 429; C. **1907**. I. 1209) beschreibt ähnliche Lipasen, die in Extrakten der Bauchspeicheldrüse und Leber enthalten sind. Die molaren Lsgg. der Kalium- und Natriumhaloide üben einen ausgesprochen hemmenden Einfluß aus. Die Hemmung wächst in der Reihe Chlorid, Bromid, Fluorid, Jodid in bezug auf beide Ester. Lsgg. von 0,05-mol. $MgSO_4$ und 0,005-mol. $MnSO_4$ üben ebenfalls eine ausgesprochene Verlangsamung der Wrkg. auf die zwei untersuchten Ester aus. Verss. sind auch angestellt unter Verwendung von 0,1-mol. und 1,0-mol. Lsgg. von A. und Methylalkohol. Mit Ausnahme eines Patienten, bei dem starke Beschleunigung gegenüber den beiden Estern bemerkbar ist, ist eine Verlangsamung der Lipolyse konstatiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 1047—57. Mai. [27/2.] New York. HARRIMAN Research Lab. ROOSEVELT Hospital.) STEINHORST.

M. Cloetta und **E. Anderes**, *Besitzen die Lungen Vasomotoren?* Plethysmographische Messungen des Lungenvolumens, Messungen des Blutdruckes in der Carotis und in der Pulmonalis an Kaninchen, Katzen, Hunden nach Verabreichung verschiedener gefäßkrontrahierender bezw. — dilatierender Mittel — *β-Imidazolyläthylamin, Adrenalin, Alkohol,* — führten zur Erkenntnis, daß die Lungengefäße Vasomotoren besitsen, welche durch *β*-Imidazolyläthylamin kräftig erregt werden, was sich im gleichzeitigen Steigen des Pulmonaldruckes und Volumverkleinerung der Lunge äußert, bei gleichbleibenden Verhältnissen im großen Kreislauf. Die Leitung zu diesen Vasokonstriktoren verläuft nicht im Vagus, da weder Durchschneidung, noch große Atropindosen imstande sind, die Imidowrkg. aufzuheben. — Adrenalin besitzt auf die Lungengefäße keinen verengenden Einfluß. — A. wirkt auf die Lungengefäße ungleichmäßig, meist erweiternd, seltener verengend, ein spezifischer Vasodilatator ist er nicht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **76**. 125—48. 21/4. Zürich. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Masakadzu Hashimoto und **Ernst P. Pick**, *Über den intravitalen Eiweißabbau in der Leber sensibilisierter Tiere und dessen Beeinflussung durch die Milz.*

Mit Rücksicht auf die Möglichkeit, daß in der Leber eiweißsensibilisierter Tiere proteolytische Vorgänge sich abspielen, die in der Norm entweder überhaupt nicht oder nur in beschränktem Maße stattfinden, wurden Meerschweinchen mit 0,5 ccm nativem Pferdeserum subcutan injiziert u. die Organe — Leber, Milz, Niere, Blut — 3—68 Tage nach dieser Vorbehandlung auf Gesamt-N und unkoagulablen N-Gehalt analysiert und die Werte mit denen normaler Tiere verglichen. Die normale Meerschweinchenleber enthält im Durchschnitt ca. 3,47 % Gesamt-N und 0,28 % N nicht koagulabler Körper, also ca. 8 % des Gesamt-N. In der Leber vorbehandelter Tiere steigt der unkoagulable N auf ca. 22 % des Gesamt-N. Da dieser Anstieg auch bei Vorbehandlung mit nur 0,001 ccm Pferdeserum und ca. 0,00008 g Eiweiß erfolgte, so können die in der Leber eiweißvorbehandelter Tiere nicht von dem zur Vorbehandlung benutzten artfremden Eiweiß abstammen, sondern müssen durch Zerfall des arteigenen Eiweißes unter der Einwrkg. der Eiweißvorbehandlung entstanden sein.

Beststt. des „unkoagulablen" N in Nieren, Milz, Gehirn und Blut ergeben in diesen Organen keine, gegenüber den normalen, nennenswerte Änderung der N-Verteilung als Folge der Eiweißvorbehandlung. Es scheint demnach, daß die Leber ausschließlich oder doch in hervorragendstem Maße den durch die Eiweißsensibilisierung hervorgerufenen Abbau des Körpereiweißes besorgt. Die infolge der Sensibilisierung eintretende Zunahme der nicht koagulablen Leber-N erfolgt vom 3. Tage an in einer aufsteigenden Kurve bis zum 14. Tage, eine Vermehrung der Abbauprodukte ist aber noch 68 Tage nach der Eiweißinjektion nachweisbar.

Bei den wiederholt mit Eiweiß vorbehandelten Meerschweinchen tritt eine sehr deutliche Hemmung der sonst nach einmaliger Eiweißinjektion gesteigerten intravitalen Leberautolyse ein, ein Verhalten, das in auffallender Analogie zu dem sog. antianaphylaktischen Zustand steht. Entmilzte sensiblisierte Tiere verhalten sich in bezug auf intravitalen Leberabbau wie normale, nicht sensibilisierte Tiere; der Milz fällt demnach für diesen Vorgang offenbar eine maßgebende Rolle zu. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **76**. 89—117. 21/4. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

G. Buglia, *Bestimmungen des formoltitrierbaren Stickstoffs in der Durchspülungsflüssigkeit des überlebenden Säugetierherzens. Beitrag zur Untersuchung des Stickstoffwechsels des Muskelgewebes.* Das isolierte Säugetierherz (Kaninchen, Katze) vermag die der Durchspülungsflüssigkeit zugesetzten *Aminosäuren* — Glykokoll, Alanin, Tyrosin, Asparaginsäure, Asparagin, Glutaminsäure, Glutamin, — nicht in nachweisbarer Menge zu verbrauchen. Die durch ein isoliertes totes oder lebendes Säugetierherz geströmte Durchspülungsflüssigkeit enthält nach einiger Zeit formoltitrierbaren N, dessen Menge mit der Dauer der Durchströmung zunimmt, und der aus den im Gewebe des Herzens enthaltenen freien Animosäuren stammte. Nach 3—4 Stdn. beträgt seine Quantität ungefähr die Hälfte des formoltitrierbaren „Extraktiv"-N des Herzens. (Arch. d. Farmacol. sperim. **17**. 277—88. 15/3. Pisa. Physiol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Otto Riesser, *Weitere Beiträge zur Frage der Kreatinbildung aus Cholin und Betain.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **86**. 415; C. **1913**. II. 1500.) An einem Kaninchen wurde während eines Zeitraumes von $^1/_2$ Jahr die *Kreatinin- u. Kreatinausscheidung* bei stets gleicher Fütterung (Hafer und Heu) verfolgt u. der Einfluß von Injektionen sowohl von *Betain*, wie von *Cholin* untersucht. Die durchschnittliche Menge des Harnkreatinins, in 48-stdg. Perioden bestimmt, betrug während der Monate Mai—Juli 0,240 g bei einem Gewicht des Tieres von 3300—3800 g. Kreatin wurde nicht ausgeschieden. Auf Injektion von 1,5 g mit HCl neutralisierten Cholins in 3 Dosen zu 0,5 g stieg die Kreatininausscheidung auf 0,360 g, u. gleich-

zeitig erschienen 0,033 g Kreatin, als Kreatinin ausgedrückt, im Harn. Beim Einsetzen einer Periode sexueller Erregung im August nahm die Kreatininausscheidung sprunghaft zu und erhöhte sich auf durchschnittlich 0,365 g in je 48 Stdn., während das Gewicht des Tieres von 3860 auf 3550 g sank. Der Kreatininkoeffizient (Verhältnis des Gesamtkreatinin-N in mg zum Gewicht des Tieres in g), der vorher um 12,3 schwankte, stieg in dieser Periode auf 18,6 an; eine erneute Cholininjektion blieb ohne Wrkg.

Die Anfang Oktober fortgesetzte Untersuchung ergab bei einem nunmehr auf ca. 4300 g gestiegenen Gewicht des Tieres eine durchschnittliche 48-stdg. Kreatininausscheidung von 0,360 g bei fehlender Kreatinausscheidung und einem durchschnittlichen Kreatininkoeffizienten von 16,1. Die Injektion von 1,0 g Cholin ergab ein Ansteigen auf 0,420 g und das Erscheinen von 0,015 g Kreatin, als Kreatinin ausgedrückt. Der Kreatininkoeffizient stieg auf 20,6. Injektion von mit NaOH neutralisiertem Betainchlorid in Mengen von 1,5—5 g ergab in mehreren Verss. eine prompte Vermehrung des ausgeschiedenen Kreatinins, die, mitunter remittierend, 8—14 Tage lang anhielt und allmählich absank. Die Werte überstiegen 0,4 g, um dann wieder zum normalen Wert herabzugehen; gleichzeitig trat Kreatin im Harn auf. Der Kreatininkoeffizient stieg auf 17,3—18,8.

Von insgesamt 3 Verss. mit Cholin ergaben 2 eine Vermehrung; einer, in die Erregungsperiode fallend, in der die Kreatininausscheidung sowieso maximal war, verlief negativ. Von 6 Versuchen mit Betain waren 5 positiv, einer negativ. Vf. glaubt, daß auch diese Verss. geeignet sind, seine Hypothese von einer Kreatinbildung aus Cholin oder Betain zu stützen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **90.** 221—35. 11/4. [22/2.] Königsberg i. Pr. Inst. f. med. Chemie u. experiment. Pharmakol.)
RIESSER.

Friedrich Jahn, *Über Jodosobenzoesäure.* Die pharmakologische Wrkg. der *o-Jodobenzoesäure* wurde mit Hinblick auf das *Entgiftungsvermögen von Oxydationsmitteln gegenüber Toxinen* (vgl. SIEBER, Ztschr. f. physiol. Ch. **32.** 573; C. **1901.** II. 494), an verschiedenen Testobjekten studiert und mit den entsprechenden Wrkg. von *Jodbenzoesäure* verglichen. Hierbei wurden folgende Resultate erhalten. Jodosobenzoesäure hat nicht die Fähigkeit, die agglutinierende Wrkg. des Abrins aufzuheben, das Wachstum von Bact. coli wird bis zu einer Konzentration 1 : 10 000 gehemmt, die Dosis letalis für den Frosch beträgt 15—17 mg auf 100 g Tier, die Wrkg. auf das isolierte Froschherz ist eine negativ-inotrope und negativ-chronotrope, irreversibel und wird durch Blutzusatz abgeschwächt (Pharmakodynamischer Grenzwert bei ca. 0,001%). Die Erregbarkeit des isolierten Froschmuskels wird nach längerer Zeit unter gleichzeitiger maximaler Verkürzung und Starre in irreverslebler Weise aufgehoben. Die Erregbarkeit des isolierten Froschnerven wird nicht beeinflußt. Am Kaninchen ist die intravenöse letale Dosis 0,15—0,2 g pro kg. Während der Infusion traten Krämpfe und kurzdauernde Atempausen auf. Exstirpation der Schilddrüse äußerte keinen Einfluß auf die Symptome während der Infusion. Jodbenzoesäure wirkt an den genannten Testobjekten 10—100 mal schwächer als Jodosobenzoesäure.

Im Harn wurde nach Eingabe von Jodosobenzoesäure Jod in organischer und organischer Bindung gefunden. Letztere entsteht wahrscheinlich durch einen hydrolytischen Prozeß aus Jodbenzoesäure unter gleichzeitiger B. von Salicylsäure. Im Menschenharn vollzieht sich diese Spaltung nicht. Es wird für möglich erachtet, daß im Kaninchenharn ein die Jodbenzoesäure hydrolysierendes Ferment enthalten ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **76.** 16—39. 26/3. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Italo Simon, *Pharmakologische Untersuchungen über Acetyl-p-jodguajacol (Acetyl-*

guajadol). (Vgl. S. 166.) Das oral verabreichte *Acetyl-p-jodguajacol* bringt am Kaninchen in Dosen von 1,17 g pro kg u. am Hund in Dosen von 0,64 g pro kg keine toxische Wrkg. hervor. 0,59 g bewirken am Menschen keine Störung. Im Darm wird es größtenteils resorbiert, der Rest wird mit den Faeces ausgeschieden. Nach Verabreichung kleiner Gaben (0,1 g pro kg) erscheint das Präparat im Harn vorzugsweise an H_2SO_4 gekuppelt, nach größeren Gaben (0,64 g) an H_2SO_4 und Glucuronsäure. Die Ausscheidung erfolgt innerhalb kurzer Zeit, 80—90% in den ersten 24 Stdn. (Arch. d. Farmacol. sperim. **17**. 263—76. 15/3. Padua. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Ernst Frey, *Findet im Körper eine Zerstörung des Adrenalins durch Jod statt?* In Verss. an Kaninchen ließ sich eine Bindung von Jod an Adrenalin intra vitam, kenntlich am Unwirksamwerden einer sonst wirksamen Adrenalinmenge auf Blutdruck, Glucosurie oder Froschpupille, nach Zufuhr von Jod oder Jodsalzen nicht nachweisen. Jod kann also nicht durch Adrenalinzerstörung wirken. Selbst freies J bindet im Kreislauf kein Adrenalin. In vitro wird Adrenalin im Serum erst durch hohe Jodkonzentrationen zerstört. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **76**. 65 bis 88. 26/3. Marburg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Alexander Kossowicz, *Nitritassimilation durch Schimmelpilze.* 2. Mitteilung. Alle untersuchten Schimmelpilze — es waren die gleichen wie bei den früheren Verss. (Ztschr. f. Gärungsphysiol., allg., landw. u. techn. Mykologie **2**. 55; C. **1913**. I. 640) — zeigen in Nährlsgg., welche Nitrit (KNO_2) als alleinige Stickstoffquelle enthalten, gute Entw.; sie vermögen Nitrit zu assimilieren. Manche von den Schimmelpilzen bilden, aber erst nach längerer Versuchsdauer und inzwischen eingetretener kräftiger Entw., in Nitritnährlsgg. Ammoniak. Zu Beginn der Pilzentw. läßt sich eine solche *Ammoniakbildung* (am deutlichsten zeigt sich dies in Nährlsgg. mit Mannit als Kohlenstoffquelle) nicht beobachten. Andere gut entwickelte Pilze zeigen auch nach längerer Versuchsdauer (4—6 Wochen) keine Ammoniakbildung in Nitritnährlsgg.; bei diesen Pilzen konnte auch mikrochemisch im Mycel kein NH_3 nachgewiesen werden. — Schimmelpilze können danach das Nitrition auch direkt (ohne vorhergehende Ammoniakbildung) assimilieren. Das in Nitritnährlsgg. entstehende Ammoniak ist wahrscheinlich teils als ein Prod. der erhöhten Reduktionsfähigkeit gut entwickelter (fruktifizierender), älterer Schimmelpilze, teils als ein sekundäres, durch Zers. N-haltiger, organischer Substanzen entstehendes Prod. anzusehen. — Ein Ausbleiben der Rk. mit NESZLERschem Reagens ist wohl ein Beweis für das Nichtvorhandensein von Ammoniak in einer Nährlsg. zu einem bestimmten Zeitpunkte. — Die zur Kontrolle eingeimpften Schimmelpilze zeigten auch nach längerer Zeit entweder gar keine Entw. oder nur eine sehr geringfügige Flockenbildung, welche mit der deutlichen Entw. in den Nitritnährlsgg. (auch bei den schwächstentwickelten Pilzen) nicht zu vergleichen war. Das Wachstum der Schimmelpilze erfolgte also tatsächlich auf Kosten des Nitrits. (Ztschr. f. Gärungsphysiol., allg., landw. u. techn. Mykologie **3**. 321—26. 1913. Wien. Sep. vom Vf.) BLOCH.

W. Palladin, *Über die Bedeutung des Wassers bei den Prozessen der alkoholischen Gärung und der Atmung der Pflanzen.* Verss., bei der *Vergärung von Saccharose, bezw. Glucose durch Zymin, Hefanol usw.* bei der *Entfärbung von Methylenblau* durch Hefanol, *Zers. der Brenztraubensäure*, das *Wasser* durch andere Lösungsmittel (Glycerin, Äthylenglykol, Formamid, Pyridin, A.) zu ersetzen, ergaben

folgendes: Die Arbeit der Zymase, Carboxylase und Reduktase (Reduktion des Methylenblau: diese vollzieht sich glatt in wss. Lsg. und versagt bei Zusatz der genannten organischen Solvenzien) wird stark gehemmt oder sogar ganz aufgehoben. Ohne W. wird sowohl die Arbeit der Fermente der alkoh. Gärung wie auch derjenigen des anaeroben Stadiums der Atmung unmöglich gemacht.

Der Vf. entwickelt ein allgemeines Bild von dem Atmungsvorgange bei den Pflanzen. Ebenso, wie bei der *alkoh. Gärung*, findet auch bei der *Atmung* eine Wanderung des O vom H zum C statt. Der zur Oxydation der *Glucose* nicht ausreichende O wird bei diesen Prozessen dem W. entnommen. Der frei werdende H wird durch *Wasserstoffacceptoren* oder *Atmungspigmente* (R) gebunden:

$$\text{I.}\quad C_6H_{12}O_6 + 6H_2O + 12R = 6CO_2 + 12RH_2.$$

Es erfolgt demnach während der Atmung der Pflanzen eine *Assimilation von Wasser*. Das assimilierte Wasser wird bei der anaeroben Oxydation der Glucose verausgabt. Diese Oxydation erfolgt zur Hälfte auf Kosten des O der Glucose ($C_6H_{12}O_6 = 2CO_2 + C_2H_6$), zur Hälfte auf Kosten des während der Atmung assimilierten Wassers. Die gesamte, während der Atmung ausgeschiedene CO_2 ist anaeroben Ursprungs. Die Oxydation der Glucose durch W. findet unter B. von Hydraten statt, welch letztere allmählich zu durch W. leichter oxydierbaren Zwischenprodd. der Spaltung der Glucose führen. Während der Atmung bei Luftzutritt folgt auf das anaerobe Stadium (Formel I.) das aerobe: $12RH_2 + 6O_2 = 12H_2O + 12R$; der während der Atmung der höheren Pflanzen infolge der anaeroben Spaltung der Glucose gebildete H wird zeitweilig durch die Wasserstoffacceptoren aufgenommen. Der gesamte während der Atmung aufgenommene O wird ausschließlich für die Oxydation des durch die H-Acceptoren gebundenen H verwendet. Das während der Atmung gebildete W. ist aeroben Ursprungs. — Die im Zellsaft der Pflanzen enthaltenen Pigmente, die *Anthocyane*, nehmen keinen unmittelbaren Anteil an dem Atmungsprozeß. — Die Oxydation des durch die Atmungspigmente gebundenen H zu H_2O auf Kosten des O der Luft geht bei Anteilnahme der Peroxydase vor sich. Die *Peroxydasen* stellen also wasserbildende und fermentbildende Fermente dar. Die Atmungspigmente stellen Vermittler dar zwischen den Prodd. der anaeroben Spaltung der Glucose und den Peroxydasen, indem letzere nur aromatische Verbb. von bestimmtem Baue oxydieren können; die oxydierende Eigenschaft der Peroxydase ist eine sehr geringe. — Die vegetabilischen Chromogene werden nur in Gegenwart von W. oxydiert, und zwar ist die Geschwindigkeit der Oxydation von der Wassermenge abhängig. Die Oxydation der Chromogene mit Hilfe der Peroxydasen verläuft nach dem Schema der „nassen Oxydation" (vgl. TRAUBE, „Theorie der Fermentwirkungen"). Der während der Atmung aufgenommene O funktioniert nur als H-Acceptor. Die meisten (wenn nicht alle) gegenwärtig angenommenen Fälle der Assimilation des O der Luft lassen sich auf eine Assimilation des O des W. zurückführen. (Biochem. Ztschr. **60**. 171—201. 27/2.) SCHÖNFELD.

W. Palladin, N. Gromow und **N. Monteverde**, *Über Carboxylase.* Die Eigenschaften der *Carboxylase* wurden an verschiedenen *Hefepräparaten*, wie Zymin, Hefanol etc. untersucht. Freie *Brenztraubensäure* ist für Zymin ein gärungshemmendes Gift. Das Vermögen der Trockenhefepräparate, freie Brenztraubensäure zu vergären, ist sehr gering. Die HARDENsche Erklärung der Gärung des brenztraubensauren Kaliums (Biochem. Journ. **7**. 214; C. **1913**. II. 1888) in Ggw. von Phosphaten ist nicht zutreffend. Die bei der Vergärung von Brenztraubensäure bei Ggw. von Saccharose erhaltenen Resultate sprechen zugunsten der Beteiligung der Carboxylase an der alkoh. Gärung. Die Art der Wrkg. der Zymase

und der Carboxylase ist hier sehr verschieden; während das Gärungsmaximum bei Zymase nach einigen Stdn. erreicht wurde, beginnt die Wrkg. der Carboxylase mit einem Maximum, worauf schon NEUBERG hingewiesen hat (Biochem. Ztschr. **51**. 128; C. **1913**. II. 57). In Übereinstimmung mit NEUBERG fanden die Vff., daß altes Zymin, welches nicht mehr imstande ist, Saccharose zu vergären, diese Fähigkeit gegenüber Brenztraubensäure beibehält.

Über den Einfluß des zum Sieden gebrachten Saftes von Hefe, von Fermenten und Lipoiden wird folgendes mitgeteilt: Die Carboxylase wird durch zum Sieden gebrachten Takadiastasesaft nicht stimuliert und durch Hefanolsaft nur in geringem Maße. Takadiastaselsgg., sowohl gekochte wie ungekochte, üben auf die Gärung der Brenztraubensäure oder ihres K-Salzes keinen Einfluß aus. Durch Takadiastasesaft werden alte Zymin und Hefanolpräparate nicht angeregt. Gekochter Hefepreßsaft ist zu einer solchen Stimulation wohl befähigt. Die Extraktion des Hefanols mit Methylalkohol vernichtet dessen Fähigkeit, Saccharose zu vergären, hemmt aber die Arbeit der Carboxylase nur in sehr untergeordnetem Maße. Daraus folgt, daß es sich zur Unters. der Wrkg. der Carboxylase auf Salze empfiehlt, die Objekte mit CH_3OH zu behandeln. Auf die Gärung der Brenztraubensäure ist die Extraktion des Hefanols mit CH_3OH oder Toluol ohne Einfluß. Durch Autolyse wird die Carboxylase mit der gleichen Geschwindigkeit zerstört, wie die Zymase. Durch konz. Glycerin wird die Arbeit der Carboxylase fast gänzlich lahmgelegt. — *H_2O_2* zers. Brenztraubensäure mit der gleichen Geschwindigkeit wie Carboxylase. Zusatz von Peroxydase zeigt keinen Einfluß auf den Abbau der Brenztraubensäure durch H_2O_2. Dies gilt als ein neuer Beweis dafür, daß Peroxydase nur aromatische Verbb. zu oxydieren befähigt ist. Gleichzeitiger Zusatz von Peroxydase und Brenzcatechin bringt die Zers. der Brenztraubensäure durch H_2O_2 zum Stillstand, weil die Wrkg. des H_2O_2 durch die Peroxydase auf das Brenzcatechin übertragen wird. Folglich dient das System Peroxydase-Atmungschromogen zur Entfernung von H ($C_6H_6O_2 + O = C_6H_4O_2 + H_2O$), worauf in einer früheren Arbeit hingewiesen wurde. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1914**. 297—315. 14/3. 1914. [5/12. 1913.]; Biochem. Ztschr. **62**. 137—56. 7/5.)

SCHÖNFELD.

Sergius Lwow, *Hefegärung und Wasserstoff.* (Vgl. PALLADIN, LWOW, Ztschr. f. Gärungsphysiologie **2**. 326; C. **1913**. I. 2057.) Zahlreiche Verss. über die Wrkg. der *Chromogene*, über die *Vergärung des Zuckers* und *Selbstgärung der Hefe* führten zu folgenden Ergebnissen: Die Analogie zwischen der Wrkg. des *Methylenblau* u. der Wrkg. der *pflanzlichen Pigmente* auf die Alkoholgärung ist eine sehr weitgehende. Die untersuchten pflanzlichen Pigmente sind Körper, welche wahrscheinlich eine Doppelbindung enthalten, an deren Stelle 2 H-Atome treten können unter B. einer Leukoverb. Molekularer H ist nicht imstande, die Doppelbindung zu lösen; der Prozeß geht jedoch mit Leichtigkeit vor sich unter Einw. der spezifischen H-Aktivatoren, z. B. der *Hefereduktase.* In der Leukoverb., im Chromogen, ist der H locker gebunden u. wird durch molekularen O unter Beihilfe von Oxydase zu H_2O verbrannt. — 1 Grammol. Methylenblau entzieht dem gärenden Medium 1 Grammol. H_2 und inaktiviert dadurch 1 Grammol. *Hexose*, welches auf diese Weise von der weiteren Spaltung in A. und CO_2 bewahrt wird. Das erste Stadium der alkoh. Gärung ist die Aktivierung zweier H-Atome unter Mitwrkg. der Reduktase: $C_6H_{12}O_6 +$ Reduktase $= (C_6H_{12}O_6 - H_2) +$ Red.$<^{H}_{H}$. Dieser H ist jedoch zum normalen Verlauf der Gärung notwendig. Zwischen der Reduktions- und Gärungsenergie der Hefe besteht ein strenger Parallelismus.

Die Verss. über die *Selbstgärung der Hefe* führen zu folgenden Schlüssen: 1 Grammol. Methylenblau ruft, indem es bei der Selbstgärung 2 H entzieht, die B.

eines Überschusses an CO_2 (1 Grammol.) hervor, d. h. im gärenden Medium befindet sich eine Substanz, welche bei Abwesenheit von Zucker 1 Mol. CO_2 abspaltet, wobei aus der Substanz 2 H-Atome entfernt werden. Es ist dies ein enzymatischer Vorgang: werden die Fermente durch Erwärmen zerstört, so bleibt er stillstehen. Dieses CO_2 ist vermutlich ein Ergebnis der Vergärung von Aminosäuren unter paralleler B. von Aldehyden. — Die *Reduktase* spielt in den Gärungsvorgängen die wichtigste Rolle, indem sie den H aktiviert. (Ztschr. f. Gärungsphysiologie 3. 289—320. November 1913. Pflanzenphysiol. Inst. d. K. Univ. St. Petersburg. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

O. Durieux, *Über eine thermostabile Form des Invertins.* Durch Verss., ausgeführt mit verschiedenen *Trockenhefe*präparaten, wurde nachgewiesen, daß manche Filtrate von Trockenhefeextrakten, selbst wenn letztere bis zum Siedepunkt erhitzt wurden, noch ein bemerkenswertes *Inversionsvermögen* besitzen. In manchen Fällen war dieses Vermögen noch größer, als bei Extrakten, welche bloß auf 70° erhitzt wurden. Es folgt aus den Verss., daß, wenn ein Hefenextrakt zum Sieden erhitzt wird, ein Teil der *Sucrase* nicht getötet wird; dieser wird durch die koagulierten Albuminoide adsorbiert und wird beim Behandeln der Albuminoide mit W. auf 100° in der Lsg. wieder hergestellt u. behält so sein Inversionsvermögen gegen Saccharose. Die Acidität gegen Phenolphthalein und die Alkalität gegen Methylorange eines von koagulierten Albuminen befreiten Hefenextraktes weichen sehr wenig von nichterhitzten Extrakten ab; es liegt also kein Grund vor, das Inversionsvermögen der zum Sieden erhitzten Extrakte den sauren Salzen der koagulierten Albumine, welche in das W. übergegangen sind, zuzuschreiben. (Bull. Soc. Chim. Belgique **28**. 99—101. April. [30/3.].) SCHÖNFELD.

Th. Bokorny, *Bindung von Metallsalzen durch die Hefe; Nachweis derselben durch chemische Reaktionen.* (Vgl. S. 1363.) Wie früher nachgewiesen, werden bestimmte Mengen SS., Basen etc. durch die Hefe gebunden. Diese Stoffe lassen sich in der Hefe nachweisen; naturgemäß ist dieser Nachweis durch die chemische Bindung erschwert; er gelingt jedoch, wenn der betreffende Stoff durch energische Reagenzien von der Hefe losgelöst wird Metallsalze, namentlich *Schwermetallsalze*, werden gleichfalls durch das Hefenprotein gebunden. Das Metallsalz wurde innerhalb der *Hefe* nachgewiesen. Die Resultate werden folgendermaßen zusammengefaßt:

Kupfersulfat: 20 g Preßhefe binden aus 100 ccm einer 1%ig. Lösung nach 14 Tagen 0,25 g $CuSO_4$; letale Dosis 0,002—0,005 g auf 20 g Hefe von 30% Trockensubstanz; sie ist weit geringer als die gebundene Höchstmenge des Giftes. Daß das $CuSO_4$ chemisch gebunden ist, geht aus dem Versagen verschiedener Cu-Rkk. hervor. Mit Ferrocyankalium gibt jedoch die Kupfervitrolhefe eine positive Rk. — *Ferrosulfat:* Eisenvitriolhefe gibt keine Rkk. mit K_2S, Ferro- und Ferricyankalium; das Fe ist also chemisch gebunden. Erst nach Auskochen mit HCl erhält man die Fe-Rkk. — *Eisenchlorid:* Auch bei der Eisenchloridhefe versagen die meisten Rkk.; die $(NH_4)_2S$-Rk. gelingt jedoch ohne weiteres. — *Kobaltnitrat:* Die meisten Rkk. versagen; das Co ist demnach chemisch gebunden. — *Nickelsulfat:* In der „Nickelvitriolhefe" ist das Ni unvollständig gebunden an das Protein. 0,2 g reichen zur Tötung von 10 g Hefe nicht aus; 0,05—0,1% hemmt das Wachstum der Hefe, 0,5% hindert es. Bakterien wachsen noch bei 0,1%; Infusorien sterben bei 0,1% Ni nach 24 Stunden. — *Bleizucker:* Pb ist chemisch gebunden (Rk. mit K_2CrO_4 versagt). Letale Dosis: 0,1%. — *Mangansulfat:* Da 1%ig. Lsg. für die Hefe nicht schädlich war, so ist anzunehmen, daß keine Bindung stattfindet. Gegen Mn-Salze ist Hefe sehr unempfindlich. — *Queck-*

silbernitrat: Nur die Rk. mit $(NH_4)_2S$ gelingt; das Hg-Salz ist chemisch gebunden. Giftigkeit geringer als bei $HgCl_2$. — *Mercuronitrat:* vermutlich ist chemische Bindung eingetreten; durch $(NH_4)_2S$ Schwarzfärbung der Hefe. — *Natriumbisulfit:* Die gut ausgewaschene Hefe entwickelt mit verd. H_2SO_4 SO_2-Geruch; es tritt Bindung an die Aldehyde des aktiven Proteins der Hefe ein. — *Sublimat:* Alle Rkk., mit Ausnahme von $(NH_4)_2S$, versagen; $HgCl_2$ ist also chemisch gebunden (selbstverständlich erfolgen diese, wie die obigen Rkk., welche bei direkter Prüfung versagen, nach Sprengung der Metall-Protein-Verbindung). Da $HgCl_2$ noch in sehr großer Verdünnung giftig ist, so ist anzunehmen, daß es sich auch bei dieser Verdünnung mit dem Plasmaprotein verbindet. (Allgem. Brauer- u. Hopfenztg. **54.** 1155—58. 2/5. 1173—75. 4/5.) SCHÖNFELD.

Auguste Lumière und **Jean Chevrotier**, *Einige neue Beobachtungen über die Kultur der Gonokokken.* (Vgl. S. 1210.) Vereinzelte Mißerfolge bei der Kultur der Gonokokken nach der l. c. angegebenen Arbeitsweise haben zu folgenden neuen Beobachtungen geführt. Die Bierwürze darf außer Gerstenmalz und eventuell Hopfen keine anderen Kohlenhydrate und keine chemischen Prodd. irgend welcher Art enthalten. Verdünnungen von Bierwürze, welche pro l 22,5—55 g reduzierende Zucker enthalten, sind für die Kultur am geeignetsten. Die Rk. des Milieus muß alkal. sein. Von Eiweißkörpern ist Eselserum in einer Menge von 10% als Zusatz zu empfehlen. Schließlich ist die Nährlsg. kräftig mit den Gonokokken (ein oder mehrere Tropfen Eiter) zu impfen. — Die Gonokokken lassen sich entgegen der bisherigen Ansicht auch im Vakuum gut kultivieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158.** 1287—88. [4/5.*].) DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

K. Charitschkow, *Material zur Frage des Zusammenhanges zwischen Struktur und Zusammensetzung organischer Verbindungen und ihren antiseptischen Eigenschaften.* Vf. hatte die Aufgabe, aus der Naphtha ein Prod. zu gewinnen, das sich beim Tränken von Eisenbahnschwellen günstig erweist. Die Unterss. wurden am Penicillium glaucum ausgeführt. Das Resultat einer Zusammenstellung antiseptischer Eigenschaften organischer Verbb. ist, daß dieselben nur dann antiseptisch sind, wenn sie eine ausgesprochene chemische Funktion besitzen. Vergleichbare Zahlen wurden erhalten durch Beobachtung der Zeitdauer, nach welcher die Entw. des Pilzes in Ggw. bestimmter Antiseptica beginnt. Als Einheit wurde reines Phenol gewählt. — Russische Naphtha ist, abgesehen von eventuellen Beimengungen phenolartiger Körper z. B., nicht antiseptisch, dagegen sind die durch Oxydation aus Naphtha entstehenden Naphthensäuren äußerst wirksam, ebenso ihre Salze (Zn, Cu), was, nach Ansicht des Vfs., mit der Anwesenheit eines fünfgliedrigen Ringes in den Naphthensäuren zusammenhängt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46.** 70—76. 24/2.) FRÖHLICH.

C. Cervello und **F. Girgenti**, *Qualitativer und quantitativer Nachweis des Acetons. Physiologische Acetonurie. Einfluß einiger Arzneimittel auf die Hungeracetonurie.* II. Teil (I. Teil S. 1298). Es wurde bestimmt, welche Veränderungen die sog. Sparstoffe, *Kaffein, Cocain,* auf die Acetonurie ausüben. Es zeigte sich, daß die Menge des im Harn ausgeschiedenen Acetons bedeutend herabgesetzt wird. Dies besagt, daß bei den hungernden Tieren unter dem Einfluß des Kaffeins oder Cocains die Verluste bedeutend zurückgehen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **76.** 118—24. 21/4. Palermo. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

L. Gózony, *Die Abderhaldensche Reaktion bei protozoischer und metazoischer Parasiteninfektion.* Mit der Dialysiermethode nach ABDERHALDEN ließen sich bei Benutzung von reichlich Trypanosomen enthaltenden Organen als Abbauorgan Fermente nachweisen, die für trypanosomkranke Tiere trypanosomenspezifischer Art waren. Die Rk. war eine Gruppenrk., die nicht spezifisch für die verschiedenen Trypanosomen als solche sich herausstellte. Vf. zählt noch andere Krankheiten dieser Art auf, für welche die Rk. spezifisch war. Bei Distomiasis ist dieselbe nicht spezifisch. Von trichinösen Tieren stammende Kaninchen- und Rattensera bauten Muskelgewebe ab, und zwar trichinöse Muskel im stärkeren Grade. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **73.** 345—49. 30/3. Budapest. Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankh. Hamburg.) PROSKAUER.

O. Klauber, *Der Nachschmerz nach Lokalanästhesie und seine Verhütung.* Den Schmerz, welche freiliegende Wundflächen verursachen, vermeidet Vf. mit Erfolg durch Aufstreuen von *Cycloform* allein oder in Verb. mit einem Antisepticum. (Zentralblatt f. Chirurgie **41.** Nr. 10. 3 SS. Prag. Sep.) DÜSTERBEHN.

Pharmazeutische Chemie.

S. Rabow, *Übersicht der im Laufe des Jahres 1913 bekannt gewordenen therapeutischen Neuheiten einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel.* (Vgl. Chem.-Ztg. **37.** 413; C. **1913.** II. 533.) Nach einigen einleitenden Bemerkungen über die bei der Benennung der Neuheiten sich ergebenden Mißstände, über die Behandlung der bösartigen Geschwüre mit Radium u. Mesothorium, der Tuberkulose mit dem FRIEDMANNschen Heilmittel u. die Theorie des Dr. GAGEY über die Ursache der Blinddarmentzündung bringt Vf., wie im Vorjahre, zunächst eine nach der angeblichen Wrkg. angeordnete Übersicht der neuen Mittel und dann eine kurze Beschreibung derselben in alphabetischer Reihenfolge. Wiedergegeben werden hier nur die im C. noch nicht a. a. O. erwähnten Mittel. — *Acetocaustin* ist die Bezeichnung für ein fl., sauer schmeckendes, angeblich ungiftiges Ätzmittel zum Zerstören von Warzen, Hühneraugen, Leberflecken etc. — *Adamon* ist Dibromdihydrozimtsäureborneolester, ein Sedativum bei leichten Erregungszuständen etc. — *Aleudrin* ist der Carbaminsäureester des α,α-Dichlorisopropylalkohols, ein brauchbares Sedativum und Einschläferungsmittel. — *Aluminium lacticum* dient in 7%ig. Lsg. als haltbares Ersatzmittel für die essigsaure Tonerde und führt die Bezeichnung *Lacalut.* — *Antiprurit* ist eine Spezialität gegen Pruritus cutaneus, die angeblich 0,6% Allantoin, 0,5% Carbolsäure, 3% Aluminiumacetat, 2% Bleiacetat, 1% Bornylacetat, 0,4% Menthol, 40% Stärkekleister und 52,5% zus. Schweinefett enthält. Das Präparat führt auch die Bezeichnung Ungt. allantoini cpt. — *Arsenhämatose* ist ein arsen-, eisen- und phosphorhaltiger Chinawein. — *Arthigon* ist ein Gonokokkenvaccin zur spezifischen Behandlung der Gonorrhoe u. gonorrhoischen Komplikationen. — *Aurum-Kalium cyanatum* wurde neuerdings in Form von intravenösen Injektionen gegen Lupus u. Lues angewendet. — *Autolax* ist ein neues Abführmittel, dessen Hauptbestandteile Sennesblätter und Rhabarber bilden. — *Bismolan* sind gegen Hämorrhoidalleiden empfohlene Zäpfchen, welche 0,1 g Wismutoxychlorid, 0,15 g ZnO, 0,005 g 1‰ig. Suprareninlsg., 0,05 g Eucainhydrochlorid, 0,05 g Menthol enthalten. — *Boroform*, ein äußeres Desinfektionsmittel, ist eine klare Lsg. von Formaldehyd in glycerinborsaurem Na. — *Bromothymin* ist eine Spezialität gegen Keuchhusten und Emphysem, welche aus 200 g zus. Thymiansirup, 0,5 g Bromoform und je 5 g KBr u. NaBr besteht. — *Cadogel* ist ein gelblichbraunes, aus dem Oleum Cadinum hergestelltes Teerpräparat. —

Calcine ist ein zur Injektion dienendes Calciumpräparat, welches 5% $CaCl_2$ und 10% Gelatine enthält. — *Caviblenstäbchen* sind glatte, starre, dünnwandige, bald nach der Einführung schmelzende Hülsen, die in ihrem Hohlraum die gonokokkentötende Substanz enthalten. — *Cholosan* ist ein Rettigextrakt zur Behandlung von Gallenleiden. — *Citosan* (Unguent. nigrojodicum) ist eine braunrote, Perubalsam und Jodtinktur enthaltende Salbe.

Koagulin (Kocher-Fonio) ist eine zellfreie Lsg. des durch Extraktion aus den Blutplättchen (Säugetierblut) gewonnenen und durch Kochen bei 100° sterilisierten Thrombozyms. Dieser stark gerinnungsfördernde Körper ist in verschiedenen Medien l. und kann auch in Pulverform gewonnen und aufbewahrt werden. — *Cordalen*, ein neues Digitoxinpräparat, stellt, wie das Digalen, ein reines Digitoxin von derselben Konzentration dar; ist angeblich vollkommen wasserl. und reizlos. — *Corvult* ist eine Bezeichnung für getrocknete, durch Befreiung von den Fermenten haltbar gemachte Digitalisblätter. Wird auch *Digitaferm* genannt. — *Cuprase* ist kolloidales Kupferhydroxyd, welches sich zur Krebsbehandlung eignen soll. — *Drosan* enthält die wirksamen Bestandteile der Blätter von Drosera rotundifolia mit Zusatz von 1% NaBr in Form eines Sirups. — *Droserin* nennt sich ein Keuchhustenmittel in Form von Tabletten, angeblich aus dem peptonisierenden Ferment u. den wirksamen Bestandteilen der Droseraceen hergestellt. — *Durandol*, ein Mittel gegen Gallensteine, besteht aus Olivenöl, Terpentinöl und Ä. — *Eisen-Bromocitin* sind Tabletten, die 0,006 g Brom und 0,0015 g Fe in anorgan. Bindung und 0,0425 g Lecithin enthalten. Eisen-Bromocitin cum Arseno enthält außerdem 0,0002 g As_2O_3. — *Elbon* ist Cinnamoyl-p-oxyphenylharnstoff, weiße, geruch- und geschmacklose, in W. unl. Nadeln, F. 204°; bildet ein mildes Antipyreticum und Antisepticum. — *En-Semori*, früher Eu-Semori genannt, sind Tabletten, welche außer den in den Semoritabletten befindlichen Substanzen angeblich noch Formaldehyd, Thymol, Resorcin etc. enthalten; soll als Antikonzipiens dienen. — *Episan* ist eine „mit Borax, Zinkoxyd u. Baldriansäureamylester hergestellte Bromverb.". Soll gegen Epilepsie Anwendung finden. — *Erystipticum*-ROCHE ist eine Verb. von Secacornin, Hydrastisextrakt und synth. Hydrastinin; bräunliche Fl., wirkt blutstillend.

Eubomenth nennt sich ein in Tuben erhältliches Schnupfenmittel, bestehend aus Menthol, Adrenalin, Chloreton, Borsäure, Thymol und Hamamelisextrakt. — *Exibards abyssinisches Räucherpulver und Zigaretten* enthalten als wirksamen Bestandteil Atropin. — *Ferrescasan* ist ein Gemisch von Eisensaccharat mit Salzen der Glycerophosphorsäure und kleinen Mengen von Kakodylsäure. — *Friedmanns Tuberkulosemittel* besteht aus lebenden, avirulenten Schildkrötentuberkelbacillen, die durch lange fortgesetztes Umzüchtungs-, bezw. Passageverf. hergestellt sind. — *Galeol* nach Dr. CAMPHAUSEN besteht in der Hauptsache aus Stärke, Zucker und Guajacharz (Zernik]. — *Gonargin* ist ein neues Vaccinpräparat zur Behandlung gonorrhoischer Komplikationen. — *Gynesan* ist ein gelbliches Pulver, welches die Hauptmineralbestandteile der Frauenmilch im natürlichen Mengenverhältnis enthält und als physiologisches Nährzalz dienen soll. — *Hämorrhosan*, auch *Extr. hamamelidis comp.* genannt, soll ein Extrakt aus Arnica montana, Hamamelis virginica u. Chamomilla vulgaris sein und in Form von Zäpfchen, Salbe und Pillen gegen Hämorrhoiden Anwendung finden. — *Histopin* ist ein aus lebenden Staphylokokken bereiteter Extrakt, welcher völlig steril ist, keine lebenden Staphylokokken mehr enthält u. die Fähigkeit besitzen soll, das Weiterschreiten u. Rezidivieren mancher durch Staphylokokken verursachten Krankheiten der Haut zu verhüten. — *Jodointabletten* soll ein halbarer Ersatz der Jodtinktur in fester Form sein; es sind 2 Tabletten, die in W. zu lösen sind, von denen die eine NaJ (?), die andere etwas Weinsäure enthält. — *Camphenol* soll eine durch Sublimation von Carbolsäure mit

in A. gel. Campher gewonnene, stark antiseptisch wirkende Verb. sein, welche die ätzenden Eigenschaften der Carbolsäure nicht mehr besitzt. Wasserhelle, wenig nach Phenol, stark nach Campher riechende Fl., wl. in W., ll. in A. und Ä. — *Kavakavin* ist ein innerliches Antigonorrhoicum und besteht aus ostindischem Sandelholz, Kawaharz und Hexamethylentetramin. — *Kawotal* ist ein Gemenge von dekrystallisiertem Kawa-Kawa und Sandelholzöl. — *Kteinokapseln* enthalten ein Gemisch aus 50% Kawa-Kawa-Fluidextrakt, 40% Cubebenfluidextrakt und 10% Sandelholzöl. — *Leciplasma* ist ein Nähr- u. Kräftigungsmittel, welches als wesentlichen Bestandteil 5% Lecithin neben aromatischen Stoffen enthält. — *Mulgatose* ist eine dünnflüssige, 50% Ricinusöl enthaltende Emulsion. — *Nealpon* ist die neueste Bezeichnung für Opon. — *Optochin hydrochloricum* ist Äthylhydrocuprein hydrochloricum. — *Pelsitintee* besteht aus 78% Bohnen- u. Reishülsen 3,4% Löwenzahn und Hagebutten, 6% Birkenblättern, 4,8% Maisnarben, 3,2% Zinnkraut, 3% Bärentrauben- und Heidelbeerblättern, 1,6% Minze und Bitterklee. — *Phenacodin* ist eine Mischung aus 0,5 g Phenacetin, 0,06 g Kaffein, 0,02 g Kodein und 0,2 g Guarana in Tablettenform. — *Pyocyaneoprotein Houl* ist ein aus Bouillonkulturen des Bacillus pyocyaneus dargestelltes Prod., das einen deutlichen antagonistischen Einfluß auf verschiedene Mikroben, besonders Eiterkokken, ausübt. — *Radiosclerin* nennt sich ein Radiumpräparat zum innerlichen Gebrauch; Radioaktivität einer Tablette = 17,5 Macheeinheiten. — *Reaktol* ist ein aus verschiedenen, den Mineralquellsalzen nachgebildeten Salzen hergestelltes Entfettungsmittel. — *Rheumaform* ist ein aus fettem Öl, Terpentinöl und Ammoniakfl. hergestelltes Liniment. — *Robural* nennt sich ein wohlschmeckendes Nährmittel aus Lecithin, Kalkphosphat und Kakao. — *Sali-Neol* ist eine Mischung von Menthol, Capsicumchloroform und Salicylsäureester, eine weiche, reizlose Seifensalbe. — *Secalan-Golaz* ist der geschützte Name für Secalis cornuti dialysatum Golaz. — *Tameß* ist eine Tamarindenessenz. — *Testiculin* ist ein organotherapeutisches Hodenpräparat. — *Trivalin locale* enthält weniger Morphin und doppelt soviel Kaffein und Cocain, als das Trivalin und außerdem Suprarenin. — *Ulsanin* wird das als Wundheilmittel, Desinfiziens usw. empfohlene Hydrojodoborat genannt. — *Unguentum vitellinum comp. Rino* enthält Wallrat, Wachs, Terpentin, Salicylsäure, Borsäure, Olivenöl u. Eigelb. — *Valobrom* ist ein fl. Baldrianpräparat, welches mit 10% Bromsalzen versetzt ist. — *Vermiculin* ist eine Chinin, Campher und Thymol enthaltende Salbe zur Behandlung der Erkrankung an Oxyuris vermicularis. (Chem.-Ztg. **38**. 305—7. 5/3.; 319. 7/3.; 387—88. 24/3.; 410—11. 28/3.; 427—28. 2/4.; 479—80. 13/4.; 506—7. 18/4.; 540. 25/4.; 547—49. 28/4. Lausanne.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **S. Kroll**, *Kalamax.* Kalamax, ein fl. Haarfärbemittel der „International druggists und chemists laboratories, London, Paris, New York", enthält als Hauptbestandteil Wismuttartrat in einer 0,682% Wismutoxyd entsprechenden Menge. Daneben sind andere weinsaure Salze, insbesondere das Kalium- und Ammoniumsalz, zugesetzt. Die weiteren Bestandteile (Chloride und Eisenverbb.) dürften als Verunreinigen aufzufassen sein. (Apoth.-Ztg. **29**. 309—10. 11/4. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Rudolf Will, *Dotiextrakt.* Dotiextrakt ist im wesentlichen eine gelb gefärbte, mit einem Eau de Cologne ähnlichen Parfüm versetzte Fl., in der 0,36% Essigsäure, 28 Vol.-% A. und 2,32% feste Bestandteile, hauptsächlich Chininchlorhydrat, gel. sind. (Pharmaz. Ztg. **59**. 350. 2/5. Chem. Untersuchungsanstalt der Stadt Leipzig.) DÜSTERBEHN.

E. Rupp und **A. Herrmann**, *Zur Kenntnis von Hydrargyrum benzoicum.* Die Nachprüfung des von GAUCHER, Paris, in den Arzneischatz eingeführten, angeblich

nicht eiweißfällenden Mercuribenzoats ergab folgendes. Die für Injektionszwecke übliche Auflösung des Mercuribenzoats in Kochsalzlsg. besteht in einer Umsetzung zu $HgCl_2$ u. Natriumbenzoat. Auch die Löslichmachung durch Ammoniumbenzoat ist kein einfacher Lösungsvorgang, sondern eine Umsetzung zum Mercuriammonkomplex. Die angebliche Nichtfällbarkeit von Eiweiß durch Mercuribenzoatlsgg. ist dahin richtig zu stellen, daß das Verhalten von Mercuribenzoatlsgg. gegen Eiweiß demjenigen von Sublimat-Kochsalzlsgg. entspricht. Das Mercuribenzoat ist kein Krystallisations-, sondern ein Fällungspräparat. Empfehlenswert ist die Bereitungsvorschrift des französischen Arzneibuches. (Arch. d. Pharm. **252**. 3—9. 2/4. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DUSTERBEHN.

L. van Italllie und **P. J. Weidner**, *Über Terebinthina Laricina.* Die Vff. erhielten bei der Unters. einiger Proben von garantiert reinem *Lärchenterpentin* nach der Vorschrift der Pharmacopöe für die zweite Säurezahl Werte, die mit den Grenzwerten der Pharmacopöe nicht übereinstimmten. Es stellte sich heraus, daß die Abweichungen durch ungenügende Kochdauer bedingt waren. Sie schlagen deshalb vor, die von der Pharmacopöe vorgeschlagene Kochdauer von 15 Min. auf 1 Stde. zu verlängern; es gibt nämlich Terpentinsorten, die erst nach längerem Kochen das Maximum der Kalibindung erreichen. (Pharmaceutisch Weekblad **51**. 249—52. 14/3.; Apoth.-Ztg. **29**. 235—36. 21/3. Leiden.) SCHÖNFELD.

Agrikulturchemie.

Georg Wiegner, *Über die chemische oder physikalische Natur der kolloiden, wasserhaltigen Tonerdesilicate.* In dieser Entgegnung auf die Ausführungen von GANS (S. 286) führt Vf. aus, daß die Gründe, aus denen GANS die FREUNDLICHsche Formel ablehnt, nicht stichhaltig seien. Es müsse sich erst noch zeigen, ob eine mehr chemische Auffassung der Sachlage besser, d. h. mit einfacheren Mitteln gerecht werde, als eine solche von kolloid-physikalischen Gesichtspunkten aus. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1914**. 262—72. 1/5. Zürich.) ETZOLD.

R. Gans, *Über die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen, wasserhaltigen Tonerdesilicate.* Vf. sagt, in seinem Streit mit WIEGNER (siehe vorstehendes Referat) handele es sich 1. um die in äquivalenten Verhältnissen vorsichgehenden Austauschprozesse der Permutite gegen neutrale Salzlsgg. (NH_4Cl) und 2. um den Dissoziationsprozeß des Ammoniumpermutits, den man auch als einen Absorptionsprozeß seitens der S. des Aluminatsilicats gegen Ammoniak betrachten kann. Bei der Annahme WIEGNERS von Absorptions- anstatt Austauschprozessen ergibt sich nun nach Vf.: Die Tatsache, daß die Aluminatsilicate aus einer größeren Konzentration der gleichen Menge des Absorbendums (der Neutralsalze) dieselbe Menge absorbieren wie aus geringerer Konzentration, beweist unzweideutig, daß die Aluminatsilicate nicht Absorptionsverbb., sondern chemische Verbb. sind. Denn sie widerspricht auch der durch die FREUNDLICHsche Formel bedingten Annahme, daß jedem Wechsel der Gleichgewichtskonzentration der NH_4Cl-Lsg. auch eine andere Absorption, resp. Gleichgewichtskonzentration im Permutit entsprechen muß. Zur Feststellung dieser Tatsache bedarf es keiner Umänderung des Absorptionsfaktors, deren Berechtigung und Richtigkeit WIEGNER bezweifelt, hierzu genügen allein die für Absorptionsrkk. festgelegten Gesetze. Vf. hält also an seiner Auffassung, daß die Aluminatsilicate chemische Verbb. sind fest. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1914**. 273—79. 1/5. 299—306. 15/5. Berlin.) ETZOLD.

O. de Vries, *Über die Düngung von Samenbeeten.* Der Vf. berichtet über verschiedene in den Fürstenländern ausgeführte Düngungsversuche. Am geeignetsten erwies sich für die Düngung ein Gemisch von 4 Teilen $(NH_4)_2SO_4$, oder 4 Telle Superphosphat und 1 Teil K_2SO_4. (Proefstation voor Vorstenlandsche Tabak **1913**. 4. 20 Seiten. Sep. v. Vf. Kladen.) SCHÖNFELD.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. W. Foote und **W. M. Bradley**, *Über feste Lösungen in Mineralien. V. Isomorphismus zwischen Calcit und Dolomit.* Vff. wollen feststellen, ob Calcit und Dolomit in beliebigen Verhältnissen mischbar sind, oder jedes nur bestimmte Mengen des anderen aufnehmen kann. Die Temp. muß die Mischbarkeit beeinflussen, doch ist dieser Einfluß bei geringer Mischbarkeit unbedeutend (z. B., wie unten gezeigt wird, mit Dolomit oder Magnesiumcarbonat gesättigter Calcit). Bei einer gegebenen Temp. wird jeder feste Körper das Maximum eines anderen aufnehmen, wenn beide sich gleichzeitig niederschlagen (Eutektika). Ein Beispiel dieses Falles konnte für Calcit und Dolomit nicht aufgefunden werden; dagegen war zu erwarten, daß sich die Zus. dem Grenzwert nähern würde, wo Calcit und Dolomit gegenseitig aufeinander aufgewachsen waren, alsdann wurde das aufsitzende Mineral analysiert u. event. mittels schwerer Lsgg. isoliert. 6 Analysen von auf Dolomit sitzenden Calciten, die von den verschiedensten Fundorten stammten, zeigten, daß der Calcit bei den gewöhnlichen Krystallisationstempp. 1% Magnesiumcarbonat aufzunehmen vermag. Größere Abweichungen von diesem Resultat waren mit Verunreinigungen usw. erklärbar. Bei 3 Analysen von auf Calcit sitzenden Dolomiten zeigte das Verhältnis $CaCO_3$: (Mg, Mn, Fe)CO_3 mit Bezug auf Ca einen überraschenden Überschuß gegenüber dem Dolomitverhältnis (1,349, 1,361, 1,492). Die Schwankungen in dem Verhältnis dürften auf dem Einfluß der Temp. zur Bildungszeit beruhen, doch läßt sich nicht erkennen, welchen Einfluß höhere Temp. auf das Verhältnis ausübt. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **37**. 339—45. April. Sheffield Scientific School of YALE University.) ETZOLD.

O. Hackl, *Der Pyroxensyenit südöstlich von Iglau.* Bezüglich der Analyse und der angewendeten Methoden sei auf das Original verwiesen. Vf. spricht sich dagegen aus, bei Gesteinsanalysen die Elemente anzugeben. Viele Mühe verwendete er darauf, den Pyroxen durch Flußsäure zu isolieren, hatte aber damit keinen Erfolg, so daß die Annahme, die Trennung sei ziemlich leicht, zu verwerfen und damit sehr vielen Pyroxenanalysen Mißtrauen entgegenzubringen ist. Es muß übrigens schon auffallen, daß bei den von HINTZE angeführten Analysen SiO_2 zwischen 45,27 u. 60,31, MgO zwischen 11,20 u. 41,30 schwankt. Auf folgendem Wege erhielt Vf. einmal tatsächlich fast reinen Pyroxen, während ein 2. Vers. ein schlechtes Resultat ergab: Behandlung des Gesteinspulvers mit gleichen Teilen konz. HF u. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. $1^1/_2$ Stdn. lang unter Umrühren, Verdünnung mit dem vierfachen Volumen W. und Stehenlassen über Nacht, 2 Stdn. Erwärmen auf dem Wasserbad, Dekantieren, Behandeln mit HCl (3 : 1H_2O) in der Kälte, gelindes Erwärmen mit verd. H_2SO_4, Aufnehmen mit HCl (1 : 1), Erwärmen, Zusatz der 3-fachen Menge W., Wiedererwärmen, Auswaschen durch Dekantieren. (Verh. geol. Reichsanst. Wien **1913**. 434—37. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

H. Bourget, **Ch. Fabry** und **H. Buisson**, *Über das Atomgewicht des Nebuliums und die Temperatur des Orionnebels.* Die sehr deutliche ultraviolette Doppellinie 3726—3729, welche der *Orionnebel* emittiert, ist auf kein bekanntes Gas zurück-

führbar. Sie gibt noch Interferenzen mit einem Gangunterschied von 5,6 mm (Ordnungszahl 15000); der Grenzwert der Ordnungszahl liegt bei 16500. Nach Folgerungen aus der kinetischen Gastheorie ist dieser Grenzwert N mit dem At.-Gew. m und der absoluten Temp. T eines leuchtenden Gases verbunden durch die Formel $N = 1{,}22 \times 10^6 \sqrt{m/T}$. Für eine und dieselbe Temp. wachsen also die Grenzwerte wie die Quadratwurzeln der At.-Geww. Das unbekannte Gas, dem die ultraviolette Doppellinie zukommt („*Nebulium*"), muß danach ein At.-Gew. haben, das größer ist als das des Wasserstoffs; das At.-Gew. 3 ist am wahrscheinlichsten. — Eine starke, grüne Linie bei λ 5006 ist ebenfalls einem noch unbekannten Gas zuzuschreiben. Diese Linie wird von einem Gas emittiert, dessen At.-Gew. größer als das des H, aber wahrscheinlich kleiner als das des Nebuliums ist. Es scheint, daß diese beiden Gase die in der RYDBERGschen Klassifizierung vorgesehenen Elemente mit den At.-Geww. 2 und 3 sind. — Die *Wasserstoff*linie H_γ (λ 4340) gibt noch Interferenzen mit einem Gangunterschied von 4 mm (Ordnungszahl 9200; Grenzwert ca. 10000). Unter Zugrundelegung der Ordnungszahl 10000 berechnet sich die Temp. des leuchtenden H zu 15000°; dieser Wert ist ein Maximum. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1017—19. [6/4.*].) BUGGE.

H. Bourget, H. Buisson und Ch. Fabry, *Interferenzmessungen von radialen Geschwindigkeiten und Wellenlängen im Orionnebel.* (Vgl. vorst. Ref.) Die von den Vff. benutzte Versuchsanordnung gestattet, durch Interferenzmessungen die Wellenlängen der verschiedenen Strahlungen des Orionnebels zu bestimmen. Durch Vergleich mit irdischen Strahlungsquellen lassen sich die radialen Geschwindigkeiten an verschiedenen Punkten des Sterns ermitteln. Zu den Messungen wurden die Linie H_γ des *Wasserstoffs*, sowie die ultraviolette Liniengruppe des *Nebuliums* herangezogen. Die genauen Werte der Wellenlängen der ultravioletten Doppellinien des Nebuliums sind 3726,100 u. 3728,838. Die erstere Linie hat die größte Intensität. Die Genauigkeit der Messungen beträgt $^1/_{100}$ A.-E. (C. r. d. l'Acad. des sciences **158**. 1269—71. [4/5.*].) BUGGE.

G. Sherburne Rogers, *Vorkommen und Genesis einer durchgehenden Einlagerung in einem Kohlenflöz der Lance-Formation.* Das tertiäre oder cretaceische Kohlenflöz von Tullock Creek, östlich vom Bighorn River, enthält in seinem oberen Drittel eine 0,5—1,25 Zoll starke, auf der ganzen Fläche von 800 engl. Quadratmeilen selbst dort aushaltende Einlagerung, wo die Flözmächtigkeit bis auf 2 Zoll sinkt. Dieselbe besteht aus körnigem, braunem, schwach blätterigem, sandsteinartigem Material mit Wurzeln, Blattabdrücken usw. u. zerfällt an der Luft rasch. Die Körner dieser M. haben nur Härte 1,5 und bestehen in der Hauptsache aus nach der Basis spaltbaren, gekrümmten Krystallen, die denen des Leverrierits sehr ähneln, aber nach WELLS' Analyse die Formel des Kaolins, $H_4Al_2Si_2O_8$, haben. Bezüglich der Genesis kann man an einen umgewandelten Tuff, an das Umwandlungsprod. eines reinen Tones oder auch an einen chemischen Nd. denken. Keine dieser Annahmen befriedigt völlig, am wahrscheinlichsten ist vielleicht die dritte.

SiO_2	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	MgO	CaO	H_2O	Glühverl.	Summe
46,47	37,03	0,44	0,13	nicht best.	15,67	99,74.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **37**. 299—304. April.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

K. Charitschkow, *Über die Farbreaktion organischer Verbindungen mit Trichloressigsäure.* Ähnlich wie das Tetranitromethan, ursprünglich als Reagens

für Cholesterin, eine allgemeine Bedeutung hat zur Erkennung einer doppelten Bindung, wenigstens bei cyclischen Verbb., wurde vom Vf. daraufhin die Trichloressigsäure untersucht, die ja auch mit Cholesterin Färbung gibt. Hierbei zeigt sich ein fast völliger Parallelismus; z. B. tritt Färbung ein mit: Naphtha, Petroleum, Solaröl, Terpentin, Menthen, Terebenthin, Phenanthren, Mesitylen (?), Colophonium, Colophonöl, Ölsäure; abweichend sind nur Benzolkohlenwasserstoffe und niedrigsiedende, ungesättigte Verbb. der Fettreihe. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **46**. 76—78. 24/2.) FRÖHLICH.

F. E. Nottbohm und **H. Weinhausen**, *Über die Bestimmung des Schwefels in Honig und anderen zuckerreichen Substanzen.* Bei der Veraschung zuckerreicher Substanzen, wie *Honig*, *Fruchtsirup* und *Süßwein*, über Leuchtgasflammen bietet die Benutzung einer Quarzmuffel keinen sicheren Schutz gegen den schädlichen Einfluß der Verbrennungsgase. Eine Aufnahme von Schwefelsäure macht sich besonders bemerkbar, wenn die Asche an sich schon stark carbonathaltig ist, bezw. wenn der Substanz vor dem Veraschen noch Natriumcarbonat zugesetzt wird; je größer die Menge des zugesetzten Natriumcarbonats ist, um so mehr Schwefelsäure wird aufgenommen. Es ist daher ratsam, bei Best. der Schwefelsäure in zuckerreichen Substanzen die Veraschung über Spiritusflammen vorzunehmen. — Der auf diese Weise ermittelte Wert entspricht jedoch nicht dem Gesamtschwefel. Die Differenz ist nicht lediglich auf Verluste an organisch gebundenem Schwefel zurückzuführen, denn es geht auch ein Teil des anorganisch gebundenen Schwefels infolge Reduktion durch die glühende Kohle verloren. — Zur *Best. des Gesamtschwefels* in zuckerreichen Substanzen wird folgendes Verf. vorgeschlagen: 20 g Substanz werden in einem Kjeldahlkolben aus Jenenser Hartglas mit 0,2 g reinem Magnesiumcarbonat und 50 ccm HNO_3 (D. 1,4) versetzt. Wenn die erste lebhafte Rk. vorüber ist, wird der Kolben auf einem Sandbade unter Benutzung eines Spiritusbrenners zunächst mäßig, dann stärker erhitzt, bis die Fl. auf nahezu 10 ccm abgeraucht ist. Man wiederholt den Zusatz von HNO_3 in Mengen von ungefähr 25 ccm, bis auf erneutes Zufügen keine weiteren Dämpfe mehr entweichen, was bei Honig im allgemeinen nach Zugabe von 100—125 ccm eintritt. Nach dem Erkalten wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad eingedampft, die HNO_3 durch Abrauchen mit HCl entfernt und die Schwefelsäure in der üblichen Weise bestimmt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 581—87. 15/4. [7/2.] Staatl. Hyg. Inst. Hamburg.) BLOCH.

F. A. Gooch und **H. Isabelle Cole**, *Die Anwendung von Tellursäure bei der Bestimmung von Brom neben Chlor.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 401—6. — C. **1914**. I. 1777.) JUNG.

Harold Schroeder, *Notiz über Nachweis und Bestimmung des Hydroxylamins.* Die ANGELAsche Rk. auf *Hydroxylamin* führt man so aus, daß man zu 2 ccm der neutralisierten Lsg. 1 mg festes Nitroprussidnatrium und 1 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH gibt und schnell unter Schütteln auf 100° erhitzt; bei 0,01% Hydroxylamin entsteht eine fuchsinrote Färbung. Die Rk. kann zur colorimetrischen Best. benutzt werden. (Chem. News **109**. 205. 1/5. Manchester. Univ. FRANKLAND Lab.) FRANZ.

H. Kretzschmar, *Zum Nachweis von Salpetersäure in Fruchtsäften.* Es werden die Erfahrungen von TILLMANS u. SPLITTGERBER (S. 1850) bestätigt, daß es sehr schwer ist, eine vollkommen salpetersäurefreie Schwefelsäure zu erhalten. — Die Redaktion teilt als Nachschrift mit, daß es durch anhaltendes starkes Erhitzen der H_2SO_4 gelingt, diese von der Verunreinigung zu befreien. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **20**. 173. 15/5. [3/4.] Erfurt.) RÜHLE.

E. Schowalter, *Studien zur Kenntnis des Verlaufs der Marshallschen Mangan-reaktion.* Es sollte versucht werden, nachzuweisen, daß die MARSHALLsche Rk. (Chem. News 83. 76) ein katalytischer Vorgang ist, derart, daß die B. der Übermangansäure auf der ständigen Umkehrung der Rk. $2AgNO_3 \rightleftarrows Ag_2O_2$ beruht, u. einen Weg zu finden, auf dem auch verhältnismäßig große Mengen von Manganosalzen quantitativ in Übermangansäure übergeführt werden können, und ferner die in Betracht kommenden Verhältnisse zu studieren. Das Ergebnis der Unters. ist, daß die Rk. ohne Zweifel ein katalytischer Vorgang einfachster Art ist, bei dem Ag_2O_2 als Katalysator wirkt. Die Überführung von Manganosalzen in Übermangansäure gelingt quantitativ auch in verhältnismäßig konz. Lsgg., wenn wie folgt verfahren wird: Es werden 2 Lsgg. hergestellt. Lsg. A enthält in 100 ccm die erforderliche Menge Mn, 30 ccm HNO_3 (D. 1,24) u. wenig Persulfat, um etwaige Verluste an O zu ergänzen; Lsg. B enthält $AgNO_3$, Persulfat, HNO_3 und W. Es ist ein großer Überschuß an Persulfat nötig, und es wird die Rk. durch Konzentration der Persulfatlsg. mehr beschleunigt als durch Konzentration des Ag-Gehaltes. Lsg. B wird auf 50° erwärmt, wobei sie je nach der Konzentration eine bräunliche bis dunkelbraunschwarze Färbung annimmt, beruhend auf der B. von Ag_2O_2. Lsg. A wird in Mengen von je 5 ccm zugefügt und die Temp. während des ganzen Vers. auf 50° gehalten. Es entsteht sofort die bekannte Permanganatfärbung, die Braunfärbung verschwindet, tritt aber nach kurzer Zeit wieder ein, wodurch sich die Lsg. braunrot färbt. Solange der Farbumschlag noch zu beobachten ist, erfolgt der Zusatz neuer 5 ccm der Lsg. A nach Eintritt der Braunrotfärbung, später nach Verlauf von $2^1/_2$ Minuten. Wenn alles zugesetzt ist, wird noch 10 Min. auf 50° gehalten, abgekühlt, auf einen bestimmten Raumteil aufgefüllt und die $HMnO_4$ mit As_2O_3 titriert. Die zwischen dem Zusatz der ersten 5 ccm Lsg. und dem Farbumschlag in Braunrot verflossene Zeit darf 40 Sekunden nicht erreichen, andernfalls treten früher oder später Ausscheidungen ein, und die Rk. verläuft nicht quantitativ. Über die erforderlichen Verhältnisse gibt die Tabelle Aufschluß:

Lösung A.				Lösung B.				Mangan gefunden
Mangan	HNO_3	Ammoniumpersulfat	Raumteile	$^1/_{10}$-n. $AgNO_3$	HNO_3	Ammoniumpersulfat	Wasser	
mg	ccm	g	ccm	ccm	ccm	g	ccm	mg
25	30	0,5	100	3	30	5,0	70	24,96
25	30	0,5	100	2	15	7,5	35	25,05
25	30	1,0	100	4	15	5,0	35	24,96
25	30	0,5	100	4	15	3,5	35	24,96
25	30	0,5	100	10	15	1,0	35	24,96
50	30	1,0	100	8	15	5,0	35	49,81
200	30	3,0	100	13	15	10,0	35	199,4
200	30	3,0	100	10	15	10,0	35	199,4

Bei den beiden letzten Verss. erhielten die ersten 50 ccm der Lsg. A je noch weitere 5 g Persulfat zugesetzt. Bei einem Vers., bei dem die Temp. auf 75° gehalten worden war, wurde nach der Titration eine Ausscheidung beobachtet und ein zu geringes Ergebnis erhalten. Die erhaltene Übermangansäure wird mit arseniger S. titriert, deren Einstellung gegen eine $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$-Lsg. in ähnlicher Weise geschieht, wie die Titration der erhaltenen Lsgg. Der Titer der Arsenitlsg. wechselt erheblich mit der Zus. der Lsgg.; es ist dies hauptsächlich auf die Konzentration des $AgNO_3$ in den Lsgg. zurückzuführen.

Die bei der Rk. sich abspielenden Vorgänge lassen sich durch die von BACH

u. von ENGLER aufgestellte Primär- oder Superoxydtheorie erklären (vgl. MANCHOT, LIEBIGS Ann. **325**. 93; C. **1903**. I. 376). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 553—62. 15/4. [20/1.] Erlangen. Kgl. Unters.-Anst.) RÜHLE.

C. Engler, H. Sieveking und **A. Koenig**, *Die Verwendung des Fontaktoskops zur Messung der Radioaktivität von Quellwässern.* Bezugnehmend auf eine Arbeit von HAMMER u. VOHSEN (Physikal. Ztschr. **14**. 451; C. **1913**. II. 81) wird durch Parallelverss. mit zwei gleichen *Fontaktoskopen* nach ENGLER und SIEVEKING gezeigt, daß die Messungen auf 1—2% genau auszuführen sind; es ist von untergeordneter Bedeutung, ob das Instrument während einer die Zeit einer Stunde nicht übersteigenden Dauer der Messung offen bleibt, oder ob es verschlossen ist, ob das W. nach dem Schütteln im App. verbleibt oder ob es abgelassen wird. Die aufgenommenen Anstiegkurven der Aktivität schließen sich, besonders während der ersten Stunde, der theoretischen Kurve gut an. Mit ausgekochtem Emanationswasser wurden Restaktivitäten gemessen, die 2% oder weniger von der Gesamtaktivität betragen, somit praktisch zu vernachlässigen sind. Es ist demnach möglich, mit dem ENGLER-SIEVEKINGschen Fontaktoskop die Radioaktivität von Emanationswässern ausreichend genau zu bestimmen (vgl. S. 1778. 1779). (Physikal. Ztschr. **15**. 441—47. 1/5. [23/3.].) BUGGE.

M. S. Losanitsch, *Elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers im Knallquecksilber.* Die elektrolytische Best. des Hg im Knallquecksilber nach SSOLONINA (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**. 71; C. **1910**. I. 1699) ist umständlich und zeitraubend. Besser bringt man 0,4—0,5 g bei 75—80° getrockneten Knallquecksilbers in ein angefeuchtetes Glas, versetzt mit 2,5—3,5 ccm HNO_3 (D. 1,40), erwärmt zunächst vorsichtig, schließlich zum gelinden Sieden bis zum Verschwinden der roten Dämpfe, verd. mit W. auf 120 ccm und elektrolysiert mit einer Drahtnetzelektrode nach A. FISCHER in der Kälte, wobei die Stromstärke anfänglich 0,4 Amp. bei 1,9—2,0 Volt, nach ca. $^1/_4$ Stde. ca. 0,25 Amp. bei 2,6 Volt beträgt; nach 6 Stdn. ist das Metall vollständig abgeschieden. Obige Lsg. eignet sich auch ohne weiteres für die elektrolytische Schnellmethode unter Verwendung von FISCHERS Netzelektrode: Vol. 125 ccm, 3,6—4,0 Volt, 4,2 Amp., Temp. erst kalt, zum Schluß 40°, Tourenzahl ca. 800, Dauer 25 Minuten. (Monatshefte f. Chemie **35**. 307—9. 14/4. [5/2.*] Belgrad. I. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

C. Hüttner, *Colorimetrische Bestimmung von Kobalt, Nickel, Eisen und Kupfer.* Die charakteristischen Färbungen, welche Co, Ni, Fe u. Cu in Lsg. mit konz. HCl geben, sind zu colorimetrischen Methoden geeignet. Die Co- und Ni-Färbung ergibt eine Methode, colorimetrisch den geringen Gehalt von Co in Ni und seinen Legierungen zu ermitteln, während die intensive Gelbfärbung, die Fe und Cu in konz. HCl geben, verwendet werden kann, um diese Metalle in den bei der Analyse von Legierungen und Mineralien erhaltenen Ndd. zu bestimmen. (Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 341—57. 5/5. [11/3.] Physikal.-Techn. Reichsanst. Charlottenburg.) JUNG.

William M. Thornthon jr., *Die Anwendung des Ammoniumsalzes von Nitrosophenylhydroxylamin (Kupferron) für die quantitative Trennung des Titans von Eisen.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **86**. 407—12. — C. **1914**. I. 1605.) JUNG.

Arthur P. Tanberg, *Die Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel bei der Bestimmung von Hydroxylgruppen mittels Alkylmagnesiumhaliden.* ZEREWITINOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 2384; C. **1912**. II. 1400) verwendet als Lösungsmittel Pyridin an Stelle des von HIBBERT (Journ. Chem. Soc. London **101**. 328; C. **1912**.

I. 1501) gebrauchten Amyläthers. Vf. fand bei seinen Verss., daß auch mit sorgfältig gereinigtem und getrocknetem Pyridin keine quantitativen Resultate erhalten werden. (Vorstehendes Referat tritt an die Stelle der irrtümlichen Darlegung auf S. 1305. Die Red.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **36**. 335—37. Febr. 1914. [18/12. 1913.] Swarthmore, Pa. Swarthmore College.) STEINHORST.

Charles W. R. Powell, *Bestimmung der Viscosität raffinierter Sirupe und Melassen.* Das von DUNSTAN und STREVENS (Journ. Soc. Chem. Ind. **31**. 1063; C. **1913**. I. 340) benutzte Viscosimeter nach OSTWALD ist für sehr zähflüssige Massen nicht geeignet. Vf. beschreibt an Hand einer Abbildung einen dem vorstehend erwähnten Viscosimeter ähnlichen App., der sich infolge weiterer Abmessungen (innerer Durchmesser der Capillare 2 mm) für den genannten Zweck eignet und für Sirupe und Melassen unter sich gut übereinstimmende Werte für die Zeit des Ausfließens gibt. Die Temperaturkoeffizienten bleiben innerhalb eines Temperaturintervalls von 10° für die Zeit des Ausfließens ziemlich konstant für jede Art von Fll., so daß man bei einer besonders geeigneten Temp. arbeiten u. dann die Viscosität für jede gewünschte Temp. berechnen kann. Die Viscosität des Glycerins erscheint als Vergleichsmaßstab für die der genannten Fll. sehr geeignet. Bei dem beschriebenen App. entfällt die Notwendigkeit, die Dimensionen genau einzuhalten; eine Fl. mit sich gleichbleibender Viscosität zum Vergleich ist allein nötig. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 238—40. 16/3. 1914. [10/12.* 1913.].) RÜHLE.

H. Sprinkmeyer und **A. Diedrichs**, *Über den Nachweis von Talg in Schweinefett nach dem Verfahren von A. Bömer.* Es wurde das Verf. der „Schmelzpunktsdifferenz" von BÖMER (S. 1461) an verschiedenen selbstausgelassenen Fetten, an Fetten des Handels, an selbst hergestellten Gemischen von Schweinefetten mit Rinds-, Hammel- und Preßtalgen und an dem Untersucher unbekannten Gemischen von Schweinefetten und Talg oder gehärtetem Öle erprobt. Es hat sich dabei ergeben, daß das BÖMERsche Verf. wertvolle Anhaltspunkte für die Beurteilung der Reinheit eines Schweinefettes gibt, verhältnismäßig einfach auszuführen und empfindlich ist, da sich damit in den meisten Fällen 5% Talg im Schweinefett nachweisen lassen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 571—81. 15/4. [31/1.] Goch. Staatl. Chem. Unters.-Anst. f. d. Auslandfleischbeschau.) RÜHLE.

A. Behre, *Über die Forderung einer Mindestfettgrenze für Vollmilch.* Vf. bespricht aus Anlaß der Ausführungen MEZGERS (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **42**. 492; C. **1913**. II. 2055) hierüber erneut die einschlägigen Verhältnisse u. hält seine früher (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **19**. 331; C. **1910**. I. 1554) bereits ausgesprochene Ansicht, daß ein Mindestfettgehalt für Vollmilch nicht zu entbehren sei, aufrecht. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **27**. 563—71. 15/4. [20/1.] Chemnitz. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

L. L. Sobel, *Organisch gebundene Phosphorsäure im Bier.* Unter Bezugnahme auf die Einwände BARAGIOLAS (S. 1783) zeigt Vf., daß gerade ADLER, auf den sich BARAGIOLA stützt, bei seinen Arbeiten in verschiedene, sehr schwerwiegende Fehler verfallen ist. Die Berechnung der organisch gebundenen P_2O_5 als Lecithin geschah nur deshalb, um einen wohldefinierten Körper anzugeben, da die organischen Phosphate, die in Betracht kommen, noch zu wenig untersucht sind, um einwandsfrei definiert zu werden. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **52**. 290—92. 14/5. Basel. Öffentl. Lab. von Dr. E. u. L. SOBEL.) GRIMME.

W. I. Baragiola, *Zur Arbeit Sobels: Organisch gebundene Phosphorsäure im Bier.* (Vgl. das vorsteh. Ref.) Vf. weist darauf hin, daß die Anwesenheit von

organischen Phosphorsäureestern in alkoh. Gärungsflüssigkeiten, also auch Bier, schon längere Zeit bekannt ist. Er hat seinerzeit (S. 1783) nur die Behauptung SOBELs zurückweisen wollen, daß genannte Verbb. Lecithin sind. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **52**. 292. 14/5.) GRIMME.

Beuttner, *Sobels quantitativer Nachweis von Aceton im Harn.* Die Methode SOBELs zur quantitativen Acetonbest. durch Umsetzung des gebildeten CHJ_3 mit $AgNO_3$ (S. 1025) ist schon vor mehr wie 20 Jahren von GRESHOFF mitgeteilt worden. Sie findet in Ggw. von W. den von SOBEL angegebenen Verlauf, aber nicht in Ggw. von HNO_3, wie fälschlich behauptet wird. Hierbei geht vielmehr das Jodid in Jodat über. Da Silberjodat in HNO_3-haltigem W. nicht unbeträchtlich l. ist, so bringt das Auswaschen des Nd. Verluste mit sich. Die Doppelfällung nach dem Lösen in NH_3 (AgJ praktisch unl., $AgJO_3$ l.) verdoppelt den Verlust. Desgleichen verursacht das nachfolgende Glühen des Nd. Jodidverluste. Da auch die von SOBEL angegebenen Faktoren falsch sind: AgJ : CHJ_3 0,558 statt, wie angegeben, 0,5445, CHJ_3 : Aceton 0,147 statt 0,1925, AgJ : Aceton 0,082 statt 0,1171, so kommt Vf. zu dem Schlusse, daß SOBELs Methode auf ganz falschen Voraussetzungen basiert, ganz unrichtige Resultate gibt und daher völlig wertlos und unbrauchbar ist. (Schweiz. Apoth.-Ztg. **52**. 293—94. 14/5.) GRIMME.

K. Dieterich, *Weitere Beiträge zur Kenntnis des Perubalsams.* (Vgl. S. 1027.) Vf. hat 6 kg reinen Perubalsam der Wasserdampfdest. unter 1,5 Atm. Druck unterworfen u. in 5 Tagen 300 g = 5% eines gelben Öles von perubalsamartigem Geruch, SZ. 13,80, VZ. 233,48, Jodzahl 44,08, erhalten, welches weder die DIETERICHsche Zonenreaktion, noch die blaue MÜLLERsche Farbenreaktion gab. (Siehe folgendes Referat.) Der Destillationsrückstand zeigte dem Ausgangsmaterial gegenüber keine sehr großen Unterschiede; die SZ. und Jodzahl war etwas gefallen, die VZ. etwas gestiegen, die Cinnameinmenge war dieselbe geblieben. Dieser Destillationsrückstand gab bei der Salpetersäurereaktion keine goldgelbe, sondern eine blaugrüne Färbung u. eine weniger scharfe MÜLLERsche Rk., aber die gleiche DIETERICHsche Zonenreaktion. — Die Unters. eines fast 50 Jahre alten Perubalsams ergab normale Werte, nur zeigte der Balsam bei der Salpetersäureprobe keine rein gelbe Farbe, und bei der Zonenreaktion in der oberen Zone eine anfänglich grünliche, sehr bald in Braunrot übergehende Färbung. Eine rasch vorübergehende anormale Färbung bei der Zonenreaktion und Salpetersäureprobe ist vielleicht auf die Art der Behandlung, bezw. der Erhitzung des Balsams bei dessen Gewinnung zurückzuführen u. jedenfalls nicht als Beweis einer stattgefundenen Verfälschung aufzufassen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **24**. 225—32. [6/3.] Helfenberg.) DÜSTERBEHN.

A. W. Sortell, *Über die Zusammensetzung des durch Destillation aus Perubalsam mit Wasserdämpfen gewonnenen ätherischen Öles.* Die Verseifung des im vorsteh. Ref. erwähnten gelben Öles, $D.^{17}$ 1,0869, VZ. 245,7, $[\alpha]_D^{20} = +1,876$, mit alkoh. Kalilauge lieferte einerseits Benzylalkohol und ein Peruviol enthaltendes Prod., andererseits Benzoesäure u. Zimtsäure, wobei die erstere S. bei weitem vorherrschte. Bei der Wasserdampfdest. des Perubalsams geht also mit den Wasserdämpfen *Cinnamein* über. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **24**. 233—34. [2/4.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Rupp, *Zur Extraktivstoffbestimmung in Arzneibuchpräparaten.* Vf. weist darauf hin, daß das kürzlich (S. 2122) von A. MÜLLER u. KROPAT ausgearbeitete beschleunigte Verf. zur Fettbest. in Käse, Rahm und Butter, bei welchem die wss. Schicht durch Tragant verquollen wird, in gleicher Weise auf eine Reihe von

Äther- u. Chloroformextraktbestst. des Arzneibuches anwendbar sein wird. So hat z. B. WENDE nach diesem Verf. sehr brauchbare Resultate bei der Best. des Cinnameins im Perubalsam und des Hydrastins im Hydrastisextrakt erhalten. (Apoth.-Ztg. **29**. 427. 16/5. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DUSTERBEHN.

Komittee für Kautschukisolierungen, *Vorschläge für die analytische Prüfung von Isolierungsmaterial mit einem Gehalt von 30% Heveakautschuk.* (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 75—82. Januar 1914. [Oktober 1913].) ALEXANDER.

John Morris Weiss, *„Freier Kohlenstoff", seine Natur und Best. in Teerprodukten.* Der in h. Bzl. unl., gewöhnlich als *„freier Kohlenstoff"* bezeichnete Teil von *Teeren* etc. ist nicht reiner elementarer C, sondern eine Mischung desselben mit unl. KW-stoffen und anderen Verbb. von hohem Kohlenstoffgehalt. Vf. fand folgende Durchschnittszusammensetzung: 89,85% C, 3,30% H, 1,10% N, 3,13% O (aus Diff.), 1,28% S, 1,34% mineralische Asche. Im allgemeinen enthält ein Teer um so mehr freien C, je höher die Destillationstemp. war. — Ein normaler Koksofenteer hinterließ bei der Extraktion mit k., dann h. Chlf. 5,36%, mit Toluol + Bzl. nach der unten beschriebenen Methode 5,54% freien C; der Abdampfrückstand der Chloroformlsg., der also jetzt vom „freien Kohlenstoff" befreiten Teer vorstellen sollte, gab aber bei nochmaliger Behandlung mit Toluol + Bzl. 10,05%, mit Chlf. 0,88% Rückstand. Diese Erscheinung wird dadurch verursacht, daß Bestandteile des Teers mit Chlf. beim Stehen Verbb. eingehen, die in Bzl. unl. sind; im Gegensatz zu dem tiefschwarzen, unschmelzbaren „freien Kohlenstoff" zeigen diese Prodd. beträchtlichen Glanz, sintern bei vorsichtigem Erhitzen und erscheinen u. Mk. krystallinisch. — In gleicher Weise mit Bzl. von „freiem C" vermeintlich befreiter Teer hinterließ bei nochmaliger Behandlung mit Toluol + Bzl. 4,71%, mit Bzl. allein 4,67%, mit Chlf. 2,17% eines braunen, amorphen, beim Erhitzen unter Zers. schm. Rückstandes. Demnach gibt Bzl. mit bestimmten Teerbestandteilen ähnliche unl. Verbb. wie Chlf.; ein analoges Verhalten zeigen Schwefelkohlenstoff u. Toluol. Je länger ein Teer mit dem Lösungsmittel in Berührung ist, um so mehr von der unl. Verb. entsteht; Ggw. eines großen Überschusses beschleunigt die Rk.; mit den geringen Mengen Bzl., die an sich schon im Teer vorhanden sind, verläuft sie vermutlich sehr langsam. — Pyridin u. Anilin eignen sich nicht zur Extraktion von Teeren.

Zwecks Ausarbeitung einer Standardmethode zur *Best. des freien C* wurde eine Reihe von Teerpechen, Asphalten etc. nach 4 verschiedenen Methoden (k. CS_2, h. Toluol + Bzl., k. CCl_4, k. + h. CCl_4) extrahiert, wobei die Extraktion mit h. Toluol + Bzl. durchweg die zuverlässigsten Resultate lieferte. Bei Asphalten bewährt sich auch die Extraktion mit k. CS_2 nach GOOCH, während bei Teeren und Pechen k. Lösungsmittel besser zu vermeiden sind. Für die Extraktion mit Toluol + Bzl. gibt Vf. eine detaillierte Vorschrift. Man behandelt 5—10 g des Materials nicht länger als 30 Minuten mit Toluol auf dem Wasserbad, dekantiert, wäscht mit h. Toluol und extrahiert mit Bzl. in einem App., der im Prinzip dem von CARY-CURR (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **4**. 535; C. **1912**. II. 1889) angegebenen ähnlich ist; der App. ist im Original abgebildet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 279—85. April. [26/1.] New York. Vers.-Lab. d. BARRETT Manif. Co.) HÖHN.

Technische Chemie.

P. W. Uhlmann, *Norwegischer und spanischer Kies.* Weitere Bemerkungen über die Qualität dieser Erze im Anschluß an KEPPELER (vgl. S. 1379). (Chem.-Ztg. **38**. 597—98. 9/5. Berlin.) BLOCH.

M. Desmarets, *Die Gewinnung des Ammoniaks aus Gasen durch die Verfahren der direkten und halbdirekten Sulfatation.* Es werden die Verff. zur Entfernung des Ammoniaks aus Kohlendestillations- u. anderen Gasen durch direktes Durchleiten der h. Gase durch Schwefelsäure einerseits und durch Waschen der Gase mit W. u. nachherige Sulfatation andererseits beschrieben. (Revue générale de Chimie pure et appl. **17**. 115—22. 12/4. 126—29. 26/4.) BLOCH.

Oskar Simmersbach, *Die Verhüttung titanhaltiger Eisenerze im Hochofen.* Die bei der Verhüttung von Titaneisenerzen eintretenden erheblichen Ofenstörungen im Betriebe, wenn der Hochofen mit diesem Erze allein beschickt wird, werden vermieden, wenn man im Möller einen Titaneisenerzgehalt hat, der einem Titansäuregehalt von *unter 2%* in der Schlacke entspricht. Bei höherem Gehalt an Titansäure wird die Schlacke schwer schmelzbar und bildet Ansätze und Ablagerungen in den Öfen. Um die Schmelztemp. dieser Schlacke zu erniedrigen, dürften nach dem Vf. barythaltige Eisenerze anzuwenden sein. Tabellen von Erzanalysen und Betriebsresultaten im Original. (Stahl u. Eisen **34**. 672—74. 16/4. Breslau.) PFLÜCKE.

Eug. Prost, *Versuche über die Korrosion von Zinkproben verschiedener Zusammensetzung.* Es wurde untersucht, inwiefern fremde Elemente die Resistenz des Zinks gegen chemische Eingriffe abschwächen. Es wurde der Einfluß von HCl, H_2SO_4 und NaCl-Lsg. auf verschiedene Zn-Kompositionen festgestellt. Die Resultate sind tabellarisch zusammengefaßt. Werden die gewöhnlichen Verunreinigungen des gewalzten Zn (Pb, Cd, Fe) erhöht, so gibt sich das in der Erhöhung der Korrosion durch *verd.* H_2SO_4 *oder HCl* sofort zu erkennen. Pb übt den geringsten Einfluß aus. Beträgt der Cd-Gehalt 0,32—0,51%, so wurden die doppelten bis dreifachen Mengen Zn durch die verd. SS. aufgelöst, als bei „normalem" Zn. Analog verhält sich Fe. In sehr charakteristischer Weise wird die Korrosion des Zn durch minimale Mengen *As* und *Sb* erhöht. Cu wirkt weniger energisch ein. Sn übt eine schädliche Wrkg. aus; jedoch konnte eine Erhöhung der Korrosion mit steigendem Sn-Gehalt nicht festgestellt werden. — Bei der Einw. von *NaCl-Lösung* wurden keine Regelmäßigkeiten festgestellt. Möglicherweise beruht das auf der B. einer Zinkhydratschicht an der Oberfläche der Zinklamellen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **28**. 94—99. [20/3.] April.) SCHÖNFELD.

Junien, *Die Fabrikation von Äthylalkohol aus Sägespänen* (in Frankreich 1909). Zu den früher (S. 924) erwähnten Nachteilen von Verzuckerern aus blankem Stahlblech kommen noch hinzu: 1. das gebildete Ferrosulfat wirkt bei der Best. des Zuckers in der verzuckerten M. reduzierend auf die Cu-Lsg., so daß ein falsches Ergebnis erhalten wird. Wird dieselbe M. nach $1^1/_2$ Monaten nochmals untersucht, so wird infolge der inzwischen eingetreten Oxydation des Sulfats ein geringeres, aber richtigeres Ergebnis erhalten. Es wurden Unterschiede von 25% und mehr beobachtet. — 2. Es ist nötig, einen Überschuß an S. zu verwenden, da ein guter Teil davon durch die Einw. auf den App. verloren geht. — 3. Das Ferrosulfat wirkt giftig auf die Hefe und vermindert dadurch die Ausbeute an Alkohol. — Die weiteren Ausführungen betreffen technische Fragen, insbesondere den Schutz der App. vor der Einw. der S. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **31**. 583—85. Februar.) RÜHLE.

Dietrich Wiegmann, *Der Hopfenkochprozeß* (vgl. S. 1029). Erläuterung des Prozesses unter besonderer Berücksichtigung der Praxis. (Allgem. Brauer- und Hopfenztg. **54**. 955—57. 11/4. Lab. der Allgem. Brauer- u. Hopfenztg.) SCHÖNFELD.

J. Marcusson und G. Meyerheim, *Die unverseifbaren Bestandteile natürlicher und gehärteter Fette.* Zu der vorliegenden Unters. wurden die Vfl. durch eine „Rindertalg" bezeichnete Probe veranlaßt, welche eine sehr hohe JZ. (64,8) zeigte. Aus dem Fett wurde durch Behandeln mit Digitonin (vgl. MARCUSSON, SCHILLING, Chem.-Ztg. **37.** 1001; C. **1913.** II. 1256) reines Cholesterin isoliert, so daß das Fett tierischen Ursprungs war. Die innere JZ. des Fettes war 111. Die innere JZ. einer Talgolprobe war 107. Aus der Höhe der letzteren ist zu schließen, daß die Härtung nicht ausgesprochen stufenweise verläuft derart, daß die am stärksten ungesättigten SS. zunächst reduziert werden. In der folgenden Tabelle ist der Steringehalt und andere Konstanten einer Reihe natürlicher und gehärteter Fette zusammengestellt:

Material	Gesamt-Unverseifbares		Sterin %, ber. aus Digitonid	Sterinfreie unverseifbare Anteile			
	%	α_D		%	α_D	JZ.	
Tran, technischer	1,8	+ 1,9	0,15	1,6	± 0	64,6	
Waltran, hell	0,9	— 4,6	0,13	0,7	+ 1,6	58,0	
Rindertalg	0,3	—12	0,03	0,2	— 12	—	
Erdnußöl	0,3	— 7,3	0,11	0,16	+ 8	77,5	
Rüböl	0,4	—17,8	0,22	0,15	+ 4,8	58,6	
Sesamöl	1,2	+52	0,42	0,6	+102	54,5	
Cottonöl	0,7	± 0	0,23	0,4	+ 28,3	—	
Sojabohnenöl	0,6	—11,5	0,25	0,22	+ 9	71,8	
Leinöl	1,0	+ 1,0	0,38	0,6	+ 14,1	56,5	
Ricinusöl	0,3	—15,8	0,13	0,13	+ 5,7	—	
Gehärtete Fette:							
Talgol	0,9	— 1,9	0,10	0,7	+ 1,3	56,1	tierische
Talgol extra	0,9	— 3,3	0,07	0,7	—	—	tierische
Candelite	0,8	+ 4,7	0,05	0,7	+ 4,8	—	tierische
Candelite extra	0,7	+ 1,4	0,024	0,64	+ 2,8	—	tierische
Cottonöl, E. 32°	0,7	— 5,8	0,22	0,4	+ 6,8	—	pflanzliche
„ E. 38°	0,6	± 0	0,14	0,4	+ 8,1	—	pflanzliche
Leinöl, gehärtet	1,0	+19,5	0,21	0,7	+ 19	85,0	pflanzliche
Ricinusöl, gehärtet . . .	0,3	—10,1	0,13	0,19	+ 5,2	—	pflanzliche

Die von Sterinen befreiten unverseifbaren Anteile der natürlichen Fette waren dickölig bis salbenartig. Sie bestanden im wesentlichen aus ungesättigten, meistens rechtsdrehenden Alkoholen und kleinen Mengen KW-stoffen. Die gehärteten Fette waren durch geringeren Steringehalt gekennzeichnet, und zwar nimmt der Gehalt an *Sterin* mit dem Grade der Härtung ab. Die sterinfreien unverseifbaren Bestandteile der Hartfette waren hellgelb, dünn- bis dicksalbig, α_D positiv; durch Behandeln mit Bzn. ließ sich aus den tierischen Hartfetten ein *Alkohol*, vermutlich *Octadecylalkohol*, isolieren; F. 59,3—59,8°; $D.^{100}$ 1,4268; reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid oder H_2SO_4. Beim Hydrieren der Fette werden demnach die Sterine verändert. Bei der Behandlung der Digitonidniederschläge mit Xylol nach WINDAUS wurden auf dem Wasserbade schmelzende gelbe Massen von erheblich niedrigerem α_D, als diejenigen von natürlichen Fetten, isoliert; die letzteren sind wenig gefärbt und schmelzen nicht auf dem Wasserbade. Aus gehärtetem Leinöl war kein Phytosterin abscheidbar. Durch Umlösen aus 96%ig. A. wurde ein *Alkohol*, F. 75°, isoliert, der keine Cholesterinrk. gab; wahrscheinlich liegt hier ein *Hydrophytosterin* vor. Das Härtungsverf. ist für die Beschaffenheit des Unverseifbaren von wesentlicher Bedeutung. Wird *Cholesterin* nach ADAMLA bei 195° in Ggw.

von Ni hydriert, so erhält man ein farbloses Prod., $\alpha_D = +4,7^0$. Durch Behandeln mit lsd. Bzn. wurde hochschmelzendes *Dihydrocholesterin* abgeschieden. Die in Bzn. unl. Teile waren harzig. Wird die Härtung bei 250° vorgenommen, so erhält man eine harzartige M., welche keine Cholesterinrk. gibt. — *Phytosterin* blieb bei der gleichen Behandlung bei 200° unverändert; bei 250° erhält man ein gelbbraunes Prod., $\alpha_D = +24,6^0$. Aus den mit Digitonin nicht fällbaren Anteilen wurden durch Umkrystallisieren aus 96%ig. A. drusenförmige Krystalle, F. 102 bis 103°, isoliert; $\alpha_D = +48^0$; schwache Cholesterinrk., keine Rk. mit Essigsäureanhydrid. Die Verb. ist wahrscheinlich *der dem Phytosterin zu Grunde liegende KW-stoff*. Phytosterin erweist sich demnach bei der Reduktion weit beständiger, als Cholesterin. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 201—3. 7/4. Kgl. Materialprüfungsamt, Berlin-Lichterfelde-West.) SCHÖNFELD.

M. Margolis, *Kontakt*. Der Vf. berichtet über einen neuen *Fettspalter*, mit dem sich in kurzer Zeit ein sehr hoher Spaltungsgrad erreichen läßt. (Seifenfabrikant **34**. 437. 29/4. Lodz.) SCHÖNFELD.

Julius Hübner, *Ein Beitrag zu der Geschichte des Färbens mit besonderer Berücksichtigung von Schottland*. Fortführung der historischen Betrachtungen von S. 1033 unter Benutzung von zum großen Teil durch R. JENKINS gesammeltem Material. (Journ. Soc. Chem. Ind. **33**. 452—66. 15/5. [24/4.*].) HÖHN.

R. Haller, *Die Alizarinrotfärberei*. Vf. untersucht die verschiedenen Stadien der Alizarinrotfärberei vom kolloidchemischen Standpunkt aus. — Die wichtigsten Operationen sind Ölen, Beizen, Degummieren (Fixieren der Beize), Färben und Dämpfen. — Bei der Fixierung des Türkischrotöls auf der Baumwollfaser handelt es sich um einen Adsorptionsvorgang. — Beim Beizen mit essigsaurer Tonerde wird die damit imprägnierte Ware bei verhältnismäßig niedriger Temp. getrocknet, wobei die Essigsäure fast vollständig entweicht, und auf der Faser kolloidale Tonerde zurückbleibt, die mit Alizarinsuspension schon bei gewöhnlicher Temp., rascher beim Erwärmen, Alizarat bildet (vgl. Färber-Ztg. **23**. 489. 523; C. **1913**. I. 928). Die B. kolloidaler Tonerde erklärt auch, warum der nach dem Beizvorgang übliche Fixierungsprozeß mit Kreide, bezw. phosphorsaurem Na, bei Anwendung von reiner essigsaurer Tonerde nutzlos, bei essigschwefelsaurer Tonerde aber nicht zu umgehen ist; im letzteren Fall würde beim Färben ohne Fixierbad ein Teil der Tonerde von der Faser gelöst ins Färbebad gelangen und dort durch B. von Alizarat einen Teil des Farbstoffs seinem eigentlichen Zweck entziehen.

Die Vorgänge beim Dämpfen sieht Vf. im Gegensatz zu KORNFELD (Chem.-Ztg. **36**. 29. 42. 58; C. **1912**. I. 1262) hauptsächlich als physikalische an. Nach der Präparation in Türkischrotöllsg. und dem darauffolgenden Trocknen wird sich, wenn die Ware in diesem Zustand bis zum Beizen in Tonerde einige Tage liegen bleibt, auf der Faser ein Gemisch von verändertem (B. von Ricinolsäure, Polyricinolsäure, vielleicht auch etwas Dioxystearinsäure) und unzers. Türkischrotöl befinden; nach dem Beizen in Tonerde wird sich fettsaure Tonerde neben adsorbierter und durch einfache mechanische Ablagerung auf der Faser befestigte Tonerde vorfinden; vermutlich verhindert während der Operation die sich im Beizbad sofort bildende fettsaure Tonerde das weitere Vordringen der Tonerdesalze. Durch das Dämpfen bei einer 100° übersteigenden Temp. schm. die auf der Faser fixierten Prodd. der Zers. des Türkischrotöls u. lösen das in grober Form fixierte Calciumaluminiumalizarat, wodurch der Dispersionsgrad desselben außerordentlich erhöht und damit erst das leuchtende Rot der Färbung verursacht wird. — Calcium- und Aluminiumalizarat lösen sich für sich beim Erwärmen mit Ricinolsäure klar mit

gelboranger, bezw. hellroter Farbe, während ein Gemisch der beiden eine intensiv blaurote Lsg. gibt, identisch mit der aus fertigem Calciumaluminiumalizarat und Ricinolsäure erhältlichen. (Kolloid-Zeitschrift 13. 255—64. Nov. 1913. Traun.)

HÖHN.

Rudolf Ditmar, *Einiges über Faktis.* Zur *Prüfung der Elastizität von Faktissorten* benutzt Vf. den in Fig. 60 wiedergegebenen App. In ein Gefäß *a* wird der zu prüfende Faktis locker, ohne ihn zu drücken, eingefüllt. Auf die Oberfläche wird ein Kolben *bd* aufgesetzt. Die obere Scheibe *d* läuft an einem Maßstabe *e* entlang und kann durch ein Gewicht *c* beschwert werden. Bei dem vom Vf. benutzten App. war das Gefäß *a* 8,5 cm hoch, der Kolbendurchmesser betrug 3 cm, die Länge der Kolbenstange 12,5 cm. Für jede Prüfung wurden 14,5 g Faktis eingefüllt. Die Gesamtbelastung mit Einschluß des Kolbengewichts betrug 5415 g. Sofort nach dem Niedersinken wurde der Stand des zusammengepreßten Faktis an dem seitlichen Maßstabe abgelesen, das Belastungsgewicht entfernt und genau nach 1 Minute der Auftrieb ermittelt. Die Methode gibt für die Prüfung der Elastizität genügend genaue Vergleichswerte.

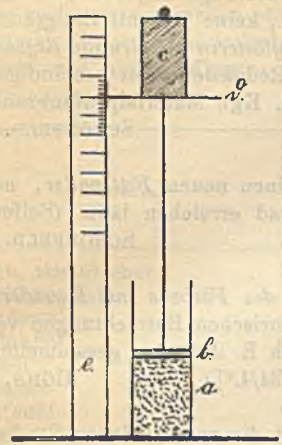


Fig. 60.

Vf. berichtet sodann über Verss. zur *Darst. von Faktis* aus unoxydiertem und aus oxydiertem Rüböl durch Erhitzen mit wechselnden Mengen Schwefel. Weitere Versuchsreihen wurden ausgeführt zur Ermittlung des Einflusses, den der Zusatz von Mineralöl oder von Paraffin auf die Faktisbildung ausübt. Für jeden Vers. wurden 50 g Rüböl mit Schwefel und den entsprechenden Zusätzen in einer flachen Porzellanschale auf dem Luftbade unter ständigem Rühren erhitzt, bis das Auftreten von Schaumblasen das Eintreten der Rk. zu erkennen gab. Der Reaktionsbeginn liegt zwischen 195 und 200°. Die Temp. steigt dann sofort auf 220—230°. Ein genaues Einhalten der Temp. war nicht möglich. Die noch heiße M. wurde auf einer Glasplatte abkühlen gelassen, und nach ungefähr 24 Stdn. wurden das Aussehen und das Verhalten beim Zerkrümmeln geprüft. Bei der Versuchsreihe mit unoxydiertem Rüböl und Schwefel wurde mit 32% Schwefel (auf das Gewicht des Öles berechnet) das qualitativ beste Prod. erzielt. Bei der Verwendung von Öl, das durch 5 Stdn. langes Einblasen von Luft bei 250° oxydiert worden war, wurde bereits mit 18% S (15,2% des Gemisches) ein guter Faktis erzielt, das beste Prod. mit 22% (= 16,6% des Gemisches). Bei den Verss. mit Mineralölzusatz zeigte sich, daß zu dem oxydierten Öle weit größere Mengen Mineralöl (bis zu 35%) zugesetzt werden konnten, ohne daß klebrige Prodd. erhalten wurden. Beim unoxydierten Öl führte bereits ein Zusatz von 15% Mineralöl zur B. eines dauernd klebrigen Prod. Paraffin kann oxydiertem Rüböl in einer Menge von 5 bis 10% zugesetzt werden, ohne daß die B. eines guten Faktis verhindert wird. Unoxydiertes Öl zeigte bei den verschiedenen Verss. ein wechselndes Verhalten. Bei einigen Verss. wurde mit 5—10% Paraffin noch ein guter Faktis erhalten, bei anderen Verss. dagegen nicht.

Bei den analytischen Prüfungen wurde in den aus unoxydiertem Rüböl hergestellten Faktissorten durchweg weniger Gesamtschwefel und mehr freier Schwefel gefunden als bei den aus oxydiertem Öle dargestellten. Nach der üblichen Auffassung der Faktisbildung sollte gerade das Gegenteil der Fall sein, da sich an die durch Sauerstoff gesättigten Doppelbindungen kein Schwefel mehr anlagern

kann. Vf. läßt es dahingestellt, ob aus diesem auffallenden Befunde auf die Unrichtigkeit der bisherigen Vorstellungen über die Faktisbildung geschlossen werden muß, oder ob er sich durch die Annahme erklären läßt, daß die fertige Faktismasse ein Schutzkolloid für das Öl bildet. (Gummi-Ztg. **28**. 998—1000. 27/3. 1032 bis 1034. 3/4. 1074—77. 10/4.) ALEXANDER.

W. Dudetzki, *Die Bestimmung des Koeffizienten der inneren Reibung für Asphalt aus der homogenen Verschiebung.* Vf. bestimmte nach der modifizierten Methode von SEGEL (vgl. Physikal. Ztschr. **4**. 493) auf Veranlassung von B. WEINBERG die innere *Reibung von Asphalt* zu (8,07 $\pm$ 0,03) 10^{10}. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. Phys. Tl. **45**. 519—32. April. Tomsk. Physikal. Lab. d. Technol. Inst.) FISCHER.

Philip P. Sharples, *Die Beziehung zwischen dem Schmelzpunkt und der Viscosität gereinigter Teere.* Die Viscosität von Teeren der gleichen Zus. steigt und fällt mit dem Schmelzpunkt, aber nicht in direkter Proportionalität. Bei Teeren von gleichem F., aber verschiedenem Gehalt an freiem Kohlenstoff steigt die Viscosität mit dem Kohlenstoffgehalt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **6**. 285—86. April. [Jan.] Boston, BARRETT Manuf. Co.) HÖHN.

Karl Dieterich, *Die Chemie der modernen Motorbetriebsstoffe Benzin und Benzol.* Zusammenfassender Vortrag, gehalten in der österreichisch. pharmazeutischen Gesellschaft in Wien. (Pharm. Post **47**. 183—88. 8/4. [4/4.] Helfenberg.) PFLÜCKE.

C. H. Borrmann, *Über die Explosion von Nitrokörpern und ihre Verhütung.* Explosionen bei Nitrierungen, Destillationen u. ähnlichen Operationen lassen sich am besten durch Verwendung von kontinuierlich arbeitenden Apparaten vermeiden, weil bei diesen die Mengen der reagierenden, bezw. erhitzten Fll. am geringsten sind. (Chem.-Ztg. **38**. 537—38. 25/4. Essen.) HÖHN.

Chr. Zahn, *Explosivstoffe und Zündstoffe.* Fortschrittsbericht für 1913. (Ztschr. f. angew. Ch. **27**. 257—71. 12/5. [23/3.].) HÖHN.

J. H. Schulte, *Die Sulfitcelluloseablauge als Gerbmittel und ihr Nachweis im Leder.* Gegenüber den Ausführungen MOELLERS (S. 1861 und nachf. Ref.) wird die Brauchbarkeit reiner Celluloscextrakte, insbesondere des Excelsiorextraktes, zum Gerben hervorgehoben, die durch praktische Verss. im Großbetriebe erwiesen ist. Laboratoriumsverss. sind für diese Feststellung nicht geeignet. Wenn es MOELLER (l. c.) nicht gelang, mit der PROCTER-HIRSTschen Rk. die Verwendung solcher Extrakte beim Gerben nachzuweisen, so beweist dies, daß die Ligninsulfosäuren mit der Hautsubstanz eine unl. Verb. eingehen, worauf eben die gerbende Wrkg. dieser Substanz beruht. (Collegium **1914**. 312—18. 2/5. [25/4.] Köln-Ehrenfeld.) RÜHLE.

W. Moeller, *Die Pseudogerbstoffe der Sulfitcelluloseextrakte.* Vf. hält gegenüber SCHULTE (vgl. vorsteh. Ref.) seine früheren Ausführungen aufrecht. (Collegium **1914**. 319—24. 2/5. [2/5.] Hamburg.) RÜHLE.

A. Gansser, *Zum Sulfitcelluloseabfallaugenachweis.* Wenn es MOELLER (S. 1861) und LOVELAND nicht gelungen ist, Sulfitcelluloseabfallauge im Leder nachzuweisen, entgegen dem Befunde Vfs. (Collegium **1912**. 479; C. **1912**. II. 1404), so muß angenommen werden, daß es Abfallaugen gibt, die die Rk. nicht geben. Zu den vom Vf. bereits genannten Stoffen, die die PROCTER-HIRSTsche Rk. geben (Collegium **1913**. 247), tritt noch Quebrachoholz, das bei Abschluß von Luft u. Licht in Ggw.

von Schimmelpilzen vermoderte. (Vgl. vorst. Reff.) (Collegium **1914**. 324—25. 2/5. [27/4.] Garessio.) RÜHLE.

E. O. Sommerhoff, *Zur Theorie des Färbens, Beizens und Gerbens.* Forts. II. *Chinhydronbildung und photoelektrische Ketten.* I. Pikrylchlorid. Wird eine Haut mit einer feinen Suspension von swl. weißem *Pikrylchlorid* im Schüttelapp. behandelt, so zieht Pikrylchlorid zuerst farblos auf, färbt am Licht die Haut allmählig gelb und erweist sich nach dem Trocknen der Haut als ein etwas besserer Gerbstoff als Pikrinsäure (vgl. S. 1861). Auf Wolle zieht Pikrylchlorid in essigsaurer Lsg. in der Hitze bei Lichtabschluß mit gelber Farbe, bei Einw. von Licht mit orangeroter Farbe. Pykrylchlorid wird also wie AgCl vom Licht leicht reduziert, u. zwar wahrscheinlich zu einem Azoxybenzolabkömmling. Der photochemisch orangerot fixierte Farbstoff blutet mit h. W. fast gar nicht ab, sehr stark dagegen der im Dunkeln fixierte gelbe. Luft u. Licht sind also zum Fixieren eines Farbstoffes von großer Wichtigkeit. Der Gerbvorgang auf Haut mit Stoffen wie Pikrinsäure, Pikrylchlorid, Methylenblau unterscheidet sich von einem echten chemischen Färbvorgange auf tierischer Faser grundsätzlich gar nicht. Bei beiden Vorgängen wird dem Hautalbumin, der Wolle oder Seide chemisch gebundenes Hydratwasser durch photochemische Wasserzersetzung ($2H_2O = H_2 + H_2O_2$) in zwei rasch aufeinander folgenden Reduktions- u. Oxydationsvorgängen entzogen. Bei der photochemischen Zers. des an das Hautalbumin gebundenen W. dient bei dem Pikrylchlorid und der Pikrinsäure die durch die elektronegative parasländige Cl- oder OH-Gruppe gelockerte Nitrogruppe als Wasserstoffacceptor. Bei unrichtiger Arbeitsweise oder sehr ungünstigen photoelektrischen Verhältnissen ist der Färb- u. Gerbvorgang nur ein rein physikalischer Diffusionsvorgang. Bei den heutigen in den Färbereien geübten Schnellverff. werden solche Diffusionsfärbvorgänge vorherrschen; in der Gerberei, die mehr Zeit gebraucht, findet überwiegend eine echte chemische Gerbung und Färbung statt. Die weiteren theoretischen Betrachtungen betreffen das Problem des Überganges eines farblosen Benzolabkömmlings in einen gefärbten unter der Annahme, daß das *Benzol* selbst als eine geschlossene photoelektrische Kette aufzufassen ist u. die Wiedergabe der räumlichen LADENBURGschen Prismenform des Bzl. als Doppelprisma für Körper wie *Chinhydron*, *Azobenzol* usw. Es ist zu überlegen, ob diese Auffassung nicht auch für einkernige Benzolabkömmlinge berechtigt wäre, da Bzl. sowohl nach der Oszillationsformel als auch nach der Anschauung abwechselnd verteilter photoelektrischer Ladungen stets zwei Formeln entspricht; letztere Anschauung findet eine weitere Stütze in der asymmetrischen Reduktion des Chinons zu Chinhydron.

II. Chlorsilber und Gelatine. Theoretische Betrachtungen über die Veränderung, die weißes, kolloidales AgCl durch das Licht erleidet, auf Grund der vorstehend abgeleiteten Vorstellungen und der Annahme, daß Ag wie C die ausgesprochene Fähigkeit hat, elektropositive und elektronegative Elektronen an sich zu ketten. Es wird angenommen, daß kolloidales AgCl aus einem Komplex von 6 Mol. AgCl besteht, die durch Einw. von Lichtenergie symmetrisch nach Art des Benzolkernes gerichtet sind. W. wird primär eine hydrolytische Spaltung in $(AgOH)_6$ hervorrufen, das mit einem zweiten Komplex $(AgCl)_6$ ein sehr starkes photoelektrisches Element (beide Bestandteile durch eine freie Gelatineschicht getrennt gedacht) bildet und W. in Ggw. von Licht sofort zersetzt. Der H reduziert dann an der Kathode AgOH zu Ag und das H_2O_2 oxydiert an der Anode das AgCl zu Silberperoxyd, das mit HCl sofort zu Ag u. Cl zerfällt. (Collegium **1914**. 325 bis 332. 2/5. [24/4.] Turin.) RÜHLE.

Schluß der Redaktion: den 15. Juni 1914.